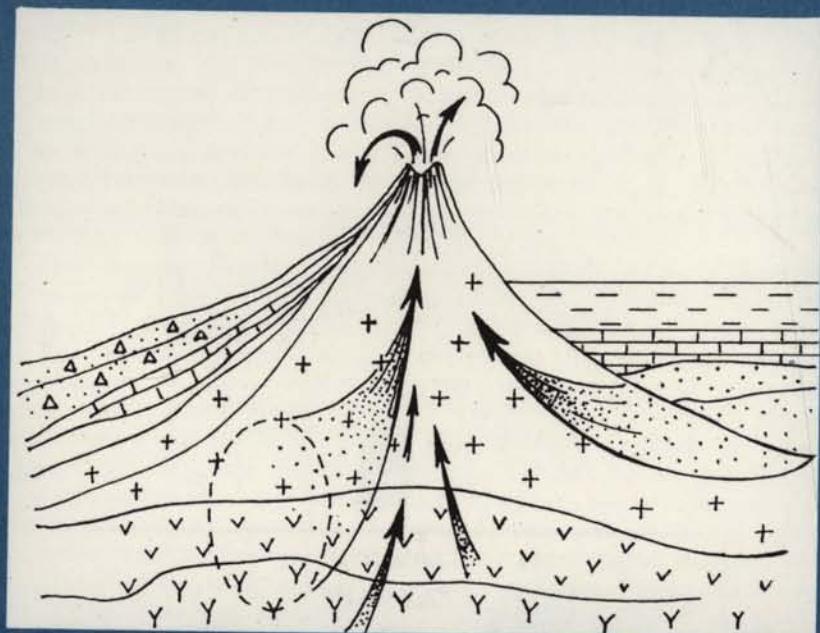




В. Н. Кулешов

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГЛУБИННЫХ КАРБОНАТОВ



• НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.Н. КУЛЕШОВ

ИЗОТОПНЫЙ
СОСТАВ
И ПРОИСХОЖДЕНИЕ
ГЛУБИННЫХ
КАРБОНАТОВ

Труды, вып. 405



МОСКВА
"НАУКА"
1986

Academy of Sciences of the USSR
Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

V.N. Kuleshov
**ISOTOPE COMPOSITION
AND ORIGIN OF DEEP-SEATED CARBONATES**

Transactions, vol. 405

Кулешов В.Н. Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов. — М.: Наука, 1986 (Труды ГИН АН СССР; Вып. 405).

Работа посвящена выяснению происхождения и источника вещества глубинных карбонатов на основании изучения их изотопного состава углерода и кислорода. Полученные изотопные данные и характер их распределения позволяют утверждать, что эндогенные карбонаты представляют собой линию смешения карбонатного вещества из двух источников с разным исходным изотопным составом. Одним из них служит углекислота циклического происхождения, которая заимствуется из осадочных карбонатов вмещающего разреза. Изотопный состав второго изотопически легкого источника углекислоты должен характеризоваться низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (не выше $-12 \div -10^\circ/\text{‰}$), что гораздо ниже ныне принимаемых для углерода мантии ($-7^\circ/\text{‰}$). Наиболее вероятным ее источником служат нижние горизонты земной коры.

Значения $\delta^{13}\text{C}$, близкие к $-7^\circ/\text{‰}$, которые сегодня считаются характерными для мантии, не являются однозначным критерием мантийности углеродного вещества.

Табл. 23, ил. 47, библиогр. 255 назв.

Рецензенты: А.Д. Есиков, А.В. Щербаков

Редакционная коллегия:

академик А.В. Пейве (главный редактор),
член-корреспондент АН СССР П.П. Тимофеев,
В.Г. Гербова, В.А. Крашенинников

Ответственные редакторы

член-корреспондент АН СССР П.П. Тимофеев,
доктор геолого-минералогических наук В.И. Виноградов

Reviewers: A.D. Esikov, A.V. Scherbakov

Editorial Board:

Academician A.V. Peive (Editor-in-Chief)
Corresponding Member of the USSR Academy of Sciences
P.P. Timofeev, V.G. Gerbova, V.A. Krashennnikov

Responsible editors:

Corresponding Member of the USSR
Academy of Sciences P.P. Timofeev,
doctor of geological and mineralogical sciences V.I. Vinogradov

ВВЕДЕНИЕ

При решении вопросов происхождения и источников вещества карбонатов эндогенного генезиса широко используются изотопные данные. К настоящему времени накопился достаточно большой фактический материал по изотопному составу углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) для алмазов, карбонатитов, карбонатов магматического, метаморфического и другого происхождения. Эти данные позволили выявить изотопные критерии отличия эндогенных карбонатов от карбонатного вещества, прошедшего экзогенный цикл осадочного карбонатообразования.

Большинство изученных высокотемпературных карбонатов, не взирая на достаточно широкий спектр изотопных отношений в них, в целом по изотопному составу близки друг к другу и характеризуются средними значениями $\delta^{13}\text{C}$, близкими к $-8 \div -6\text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -7\text{‰}$). Это обстоятельство позволило большинству исследователей считать значение $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$ критерием мантийности карбонатного вещества. Это представление бытует и по сей день.

Практически все генетические построения сегодня основываются на средних величинах всей совокупности изотопных отношений. При этом не принимаются во внимание крайние значения, наиболее удаленные от средних, хотя именно последние несут наиболее ценную генетическую информацию. Именно с этих позиций и построены все логические рассуждения в настоящей работе.

При детальном изучении изотопного состава углерода и кислорода в эндогенных карбонатах мы видим, что часть из них характеризуется крайне высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, свойственными углекислоте циклического происхождения. Этот факт однозначно свидетельствует о широком участии корового вещества в процессе эндогенного карбонатообразования, которое заимствуется из первично-осадочных морских карбонатов, причем это заимствование может происходить не только из непосредственного разреза вмещающих пород, но и из достаточно удаленных геологических объектов. Кроме того, в некоторых случаях отсутствие исходно-осадочных карбонатов на уровне современного эрозионного среза не означает их отсутствия в более глубоких горизонтах земной коры.

В то же время высокотемпературные карбонаты с наиболее низкими величинами изотопного состава образованы, по-видимому, за счет другого глубинного источника. Поэтому можно полагать, что весь наблюдаемый спектр изотопных отношений для глубинных карбонатов представляет собой линию смещения карбонатного вещества из двух независимых источников с разным исходным изотопным составом. Приняв эту точку зрения, становится возможным оценить изотопный состав изотопически легкой (условно называемой глубинной) углекислоты.

В настоящей работе была сделана попытка показать на достаточно большом фактическом материале роль углекислоты циклического происхождения в процессе эндогенного карбонатообразования, и в первую очередь карбонатитообразования, и оценить изотопный состав углекислоты так называемого глубинного происхождения. С этой целью был изучен каменный материал, представляющий различные группы эндогенных карбонатов. Кроме собственного материала, автор использовал коллекции метаморфических карбонатов Алданского щита, представ-

ленные М.А. Лицаревым (ИГЕМ АН СССР) и А. М. Лейтесом (ГИН АН СССР), карбонатных включений в кимберлитах Сибири — И.П. Илупиным (ЦНИГРИ), карбонатитов Тувы — Р.М. Яшиной (ИГЕМ АН СССР), Монголии — В. Кононовой, В.П. Первовым и В.А. Баскиной (ИГЕМ АН СССР), эффузивных карбонатитов Юго-Восточной Африки — А.А. Красновым (ИГЕМ АН СССР).

Работа выполнена в лаборатории абсолютного возраста и геохимии изотопов Геологического института АН СССР под руководством доктора геолого-минералогических наук В.И. Виноградова. Своему научному руководителю и всем коллегам, принимавшим непосредственное участие в отборе проб и обсуждении полученных результатов, автор выражает сердечную признательность. Особую благодарность хотелось бы выразить коллегам Л.Н. Бородину и А.В. Лапину (ИМГРЭ АН СССР), В.А. Гриненко (ГЕОХИ АН СССР) и А.В. Щербакову (ГИН АН СССР), взявшим на себя труд ознакомиться с монографией и высказать ряд ценных замечаний.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ПРОБЛЕМЫ

С давних пор карбонатные породы глубинного происхождения у геологов вызывают повышенный интерес. Это обусловлено прежде всего тем, что с высокотемпературными карбонатами связаны различные месторождения цветных и черных металлов, редкоземельных элементов, апатита, флогопита и других рудных и нерудных полезных ископаемых. Необходимость изучения карбонатного вещества этих пород вызвана еще и тем, что выяснение генезиса карбонатов может пролить свет и на происхождение самих полезных ископаемых.

При выяснении источника вещества высокотемпературных карбонатов большое значение имеет изучение и других форм глубинного углерода и в первую очередь алмазов.

Типичный представитель карбонатов глубинного происхождения — карбонатиты. Относительно происхождения и источника их вещества существуют разные точки зрения [Гинзбург и др., 1958; Кухаренко, Донцова, 1962; Фролов, 1975]. Одни исследователи вслед за Р. Дэли [Daly, 1910, 1918] и С. Шэндом [Shand, 1930, 1945] причину тесной геологической ассоциации карбонатитов со щелочными, ультраосновными и основными породами видят в глубинной ассимиляции силикатной магмы карбонатного материала, который заимствуется из разреза вмещающих пород (в общем случае мраморов и известняков). Другие — А. Холмс [Holmes, 1950], Е.А. Штраус, Ф.Ц. Трутер [Strauss, Truter, 1951] и их последователи считают углекислоту карбонатитов ювенильной, поступившей в силикатный расплав в момент формирования щелочных магм в подкоровых условиях. И наконец, некоторые исследователи [Eckermann, 1948] не касаются вопроса об ее источнике. Они исходят из представления о первичной обогащенности углекислотой щелочно-ультраосновных магм того или иного состава.

Казалось бы, гипотеза контаминации осадочного вещества магматическим расплавом наиболее просто объясняет причину приуроченности карбонатитов к комплексам ультраосновных щелочных пород. Однако приложение этой гипотезы непосредственно к конкретным объектам часто наталкивается на определенные трудности. Главная из них заключается в обычном отсутствии осадочных карбонатных пород именно в тех районах, в которых распространены щелочные интрузивы и карбонатиты, и, в частности, на древних кристаллических щитах, в разрезе которых часто почти полностью отсутствуют карбонатные отложения. В подобных случаях сторонники этой гипотезы обычно предполагают наличие карбонатных пород в более глубоких сечениях [Brögger, 1921]. Такие допущения вполне возможны. Действительно, отсутствие карбонатных пород в разрезах глубокого докембрия на уровне современного эрозионного среза не опровергает их наличие в более раннем геологическом прошлом и их присутствие сегодня в нижних горизонтах разреза земной коры.

Исследования последних лет показали [Сидоренко и др., 1973, 1976а, 1978; Гиммельфарб, 1975], что распространенность карбонатных отложений в раннедокембрийское время была значительно большей, и тот объем карбонатных пород, который мы видим сегодня, представляет собой ничтожные остатки некогда существовавших мощнейших карбонатных толщ.

Большинство геологов принимают гипотезу об ювенильном источнике карбонатного вещества в карбонатитах, так как она содержит меньше внутренних противоречий. Одним из серьезных доводов в пользу этого предположения служит то, что глубинные породы, например кимберлиты, в мантийном происхождении которых даже сегодня мало кто сомневается, содержат довольно существенное количество углерода (карбонаты, CO_2 , графит, алмазы). Кроме того, обнаруженные в 50-х годах современные излияния карбонатитовых лав в Африке, а также экспериментальные исследования П. Дж. Уайли и О.Ф. Таттла [1963] позволили с большей степенью достоверности говорить о существовании в природе карбонатитовых магм глубинного происхождения. Однако часто забывается, что эта гипотеза заранее предполагает мантийное происхождение карбонатного вещества, и сегодня нет способов ни доказать, ни опровергнуть это предположение из-за отсутствия меток, однозначно указывающих на мантийную природу глубинного вещества.

В попытке решить эту альтернативу уже давно использовались изотопные методы. Первые систематические измерения в этом направлении были проведены Г. Крейгом еще в начале 50-х годов [Крейг, 1954]. Были выявлены основные закономерности в распределении изотопов углерода (рис. 1). Оказалось, что в природе существует естественная система разделения изотопов между различными внешними сферами земной коры: биосферой, атмосферой, гидросферой, осадками. В левой части этого ряда концентрируется легкий изотоп углерода (^{12}C). Наиболее сильно им обогащено органическое вещество биогенного происхождения, которое характеризуется наиболее низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$. В то же время морские осадочные карбонаты представляют крайний противоположный член этого ряда. Здесь скапливаются тяжелые изотопы углерода (^{13}C), и карбонатные осадки, как правило, характеризуются наиболее высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$. Углерод практически всех остальных групп земного вещества по изотопному составу попадает в промежуточный интервал. Основываясь на этих данных, Г. Крейг уже тогда пришел к выводу, что изотопный состав углерода не может быть однозначным критерием мантийности углеродного вещества, поскольку все полученные значения для углерода глубинных пород можно объяснить участием вещества из двух источников циклического углерода (биогенное органическое вещество и осадочные карбонаты). Он пишет, что "совершенно нет доказательств того, что алмазы или графиты вообще образовались из первичного земного углерода" [Крейг, 1954, с. 486]. Аналогичная точка зрения была высказана К. Ранкамой относительно магматических кальцитов [Крейг, 1954].

В это же время наиболее интенсивному изучению изотопного состава углерода и кислорода подвергаются осадочные карбонаты. Установлено, что при отложении карбонатов из воды происходит разделение изотопов кислорода с соответствующими температурами коэффициентами фракционирования. Поэтому, изучая изотопный состав кислорода карбонатов, можно установить палеотемпературы их образования. Широкому развитию исследований в этом направлении послужили работы С.Эпштейна, Г.Юри и их коллег. Была составлена первая палеотемпературная изотопная шкала [Epstein et al., 1953], которая используется при палеотемпературных реконструкциях и по сей день.

Первые исследования в области изучения изотопного состава углерода высокотемпературных карбонатов, в том числе и собственно карбонатитов, позволили установить, что значение $\delta^{13}\text{C}$ для них в целом характеризуется узким пределом вариаций. Основное количество определений попадает в интервал $-8 \div -6\text{‰}$ [Eckermann et al., 1952; Ранкама, 1956; Taylor et al., 1967; Виноградов и др., 1967] и совпадает с изотопным составом углерода алмазов. Последующие работы советских и зарубежных исследователей на более обширном материале подтвердили полученные выводы об узком интервале значений $\delta^{13}\text{C}$. Это позволило заключить, что карбонатное вещество карбонатитов имеет мантийное происхождение,

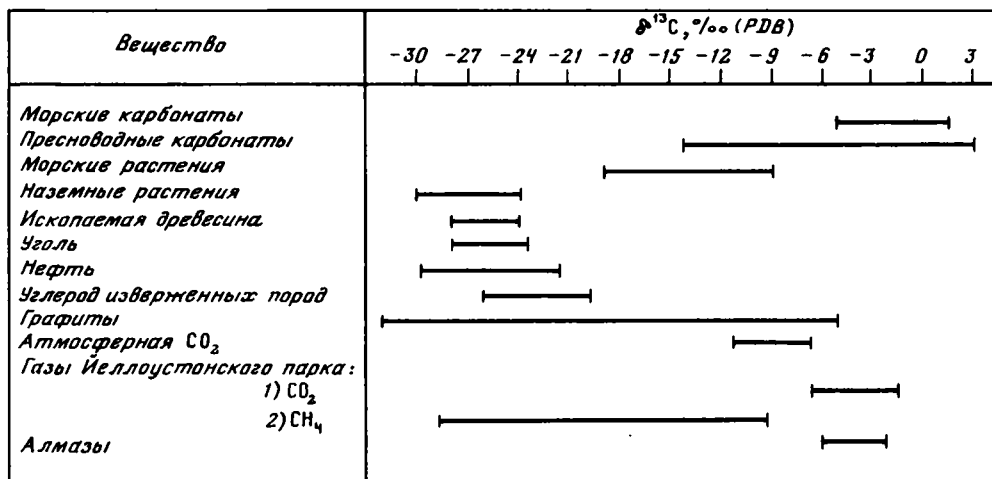


Рис. 1. Изотопный состав углерода в различных породах Земли [Крейг, 1954]

а наиболее часто встречающиеся величины $-8 \div -6\text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -7\text{‰}$) характеризуют углерод мантии и служат по сей день критерием мантийности углеродного вещества.

Изотопный состав кислорода карбонатов также характеризуется узким пределом вариаций ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ср}} = 6 \div 9\text{‰}$). Значение $\delta^{18}\text{O}$ для них целиком определяется кислородом высокотемпературных флюидов, участвующих в их образовании, и кислородным фоном окружающих силикатных пород, с которыми они находятся в изотопном равновесии (или близки к нему).

Только в последние годы, когда накопилось большое количество аналитического материала, в карбонатах удалось установить довольно широкий диапазон вариаций изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от -2 до -9‰) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ от 6 до 25‰), хотя основное количество определений по-прежнему попадает в те же самые узкие интервалы: $-8 \div -6\text{‰}$ для $\delta^{13}\text{C}$ и $6 \div 9\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$. Этот реально наблюдаемый довольно большой разброс изотопных данных трудно объяснить исходя из единого значения изотопного состава мантийного углерода и кислорода. Поэтому П. Дейнес и Д. Голд [Deines, Gold, 1973] предположили существование изотопной неоднородности мантийного углерода. Они признали, что эта неоднородность лежит как раз в тех пределах ($-8 \div -2\text{‰}$), в которых изменяется изотопный состав углерода в карбонатах. Очевидно, что при таком подходе к результатам исследования теряется возможность генетической интерпретации изотопных данных.

В некоторых случаях высокотемпературные карбонаты характеризуются очень высокими значениями изотопного состава углерода и кислорода, близкими (или совпадающими) к значениям для нормально-осадочных морских карбонатов ($\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 25 \div 30\text{‰}$). Это означает возможность участия последних в процессе карбонатитообразования. Такая возможность ранее уже была показана, например, для карбонатитоподобных пород Тувы. Э.М. Галимов с соавторами [1974] считают, что карбонатный углерод в этих породах с высокими значениями изотопного состава имеет экзогенную природу, хотя в целом карбонатиты имеют мантийное происхождение.

Основываясь на большом литературном материале и собственных данных [Виноградов, Кулешов, 1976; Виноградов и др., 1978; Кулешов, Виноградов, 1981], автор также неоднократно приходил к выводу о значительной роли осадочного вещества в процессе глубинного карбонатообразования. Было показано, что практически все проявления глубинного карбонатообразования следует

интерпретировать с позиции смещения карбонатного вещества из двух разных источников: с одной стороны, углекислоты, заимствующейся из первично-осадочных карбонатов, с другой — углекислоты глубинного происхождения, которая характеризуется более низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$, чем принимаемые сегодня для мантийного углерода.

Другим классическим примером пород глубинного происхождения служат кимберлиты. Практически по сей день считается, что они имеют мантийное происхождение, и их углеродное вещество, в первую очередь алмазы, несет информацию об изотопном составе углерода мантии.

В 50—60-х годах получены первые данные по изотопному составу углерода в алмазах [Craig, 1953; Wickman, 1956; Виноградов и др., 1965, 1967]. Наибольшее количество результатов измерений лежит в интервале значений $\delta^{13}\text{C}$ от -8 до $-6^\circ/\infty$, т.е. попадает в те же самые пределы, которые характерны и для большинства карбонатитов. Это обстоятельство позволило заключить, что мантийный углерод характеризуется именно такими величинами $\delta^{13}\text{C}$.

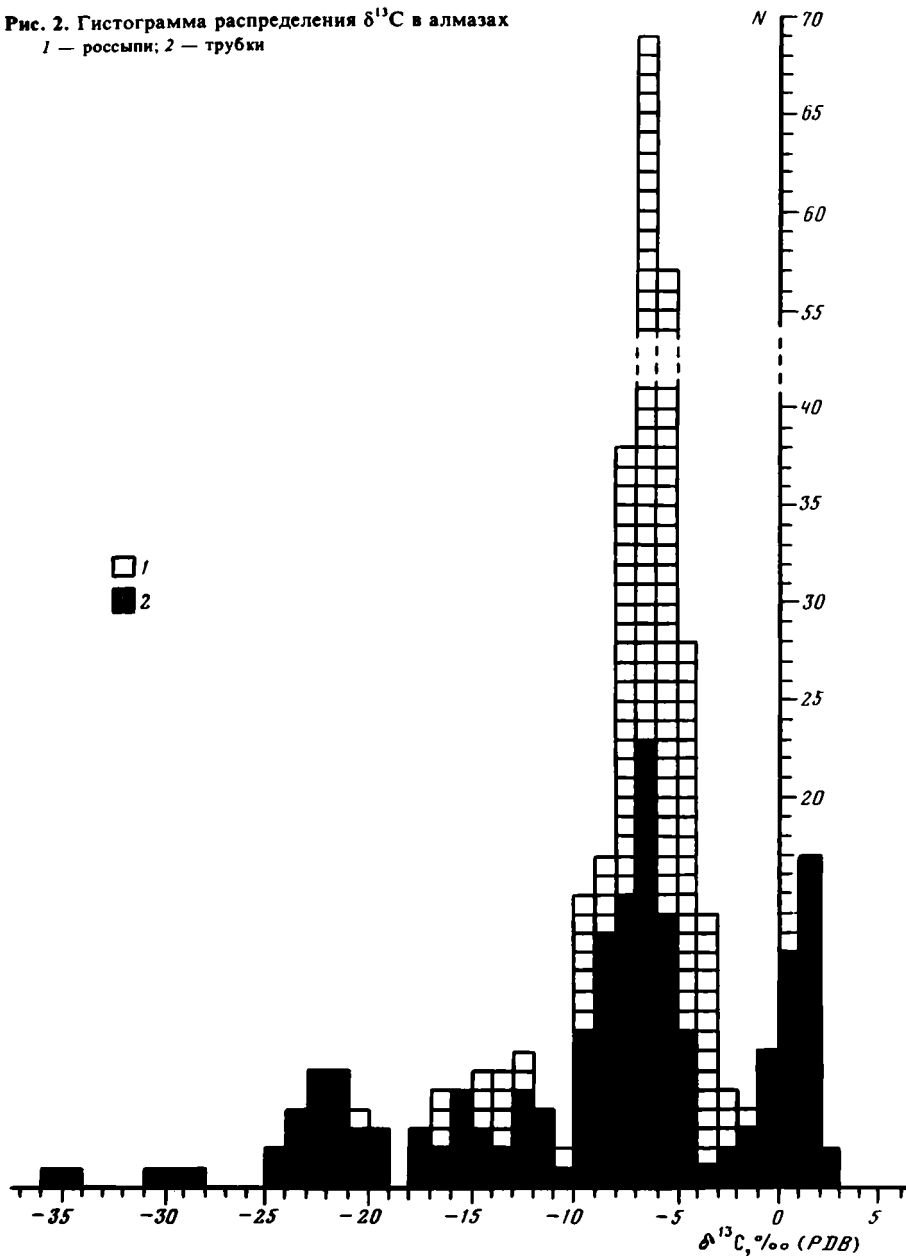
Последующие работы в этом направлении позволили выявить очень широкий интервал значений $\delta^{13}\text{C}$ в алмазах. В результате появились и разные точки зрения относительно происхождения алмазов. Наиболее ранним является представление [Соболев, 1960; Петров, Никитин, 1962] об образовании алмазов за счет углерода карбонатных пород, входящих в состав кимберлитов. Кроме того, существует представление о происхождении алмазов за счет органического вещества биогенного генезиса [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 принимает участие в алмазообразовании, но играет в этом процессе второстепенную роль. Допускается возможность также и изотопного фракционирования углерода в процессе природного алмазообразования [Вдовыкин, 1970].

Существование различных точек зрения на природу источника углерода алмазов говорит о сложности их образования. Однако в любом случае можно утверждать, что алмазы кимберлитовых трубок являются глубинными образованиями, возникшими в условиях высоких температур и давлений в пределах верхней мантии или в экстремальных условиях в породах земной коры.

На раннем этапе изучения алмазов анализировались лишь чистые разновидности кристаллов. Все полученные данные по изотопному составу для них заключены в интервале $-8,8 \div -2,8^\circ/\infty$ [Craig, 1953; Голубчина, Рабинович, 1958; Виноградов и др., 1965—1967], т.е. аналогичном для карбонатитов. Это обстоятельство позволило сделать заключение об устойчивости изотопного состава углерода мантии. Однако последующие изотопные исследования алмазов из различных районов мира и различного генезиса, морфологии и окраски [Галимов, 1972, 1978; Кравцов и др., 1975; Каминский и др., 1977, 1978; Зезин и др., 1978; Ивановская и др., 1978; Галимов и др., 1980; Соболев и др., 1981] позволили расширить интервал значений изотопного состава (вплоть до величин $\delta^{13}\text{C} = -32,3^\circ/\infty$). На рис. 2 приведена гистограмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ в различных алмазах, которая взята из работы Э.М. Галимова с соавторами [1980] и дополнена новыми данными [Соболев и др., 1981]. Из гистограммы следует, что общий разброс значений изотопного состава углерода перекрывает очень широкий интервал, включающий по сути дела все известные углеродные группы земной коры. Для исследованных алмазов из кимберлитовых трубок характерны значения $\delta^{13}\text{C}$ в пределах от -10 до $-3^\circ/\infty$; максимум приходится на величины $-7 \div -5^\circ/\infty$. Это хорошо согласуется с теми результатами, которые были получены на раннем этапе их изучения. Можно думать, что алмазы именно с такими значениями ($-7 \div -5^\circ/\infty$) могут характеризовать углерод глубинного (мантийного) происхождения.

В области более низких величин $\delta^{13}\text{C}$ на этой гистограмме можно выделить

Рис. 2. Гистограмма распределения $\delta^{13}\text{C}$ в алмазах
1 — россыпи; 2 — трубки



также определенные группы, что обусловлено, по-видимому, гетерогенностью источника углеродного вещества в алмазах.

Основываясь на этих данных, Э.М. Галимов [1978] приходит к выводу, что без привлечения корового вещества нельзя объяснить наблюдаемый разброс значений изотопного состава углерода в алмазах. Механизм такого вовлечения неясен и требует специального изучения. Таким образом, мы снова приходим к тем представлениям, которые были высказаны Г.Крейгом еще в начале 50-х годов.

Из приведенного краткого литературного обзора можно видеть, что на

сегодняшний день у нас нет надежных ни геологических, ни изотопных критериев ювенильности вещества высокотемпературных карбонатов. Но в то же время есть все признаки участия в их образовании вещества корового происхождения.

Тем не менее большинство геологов и по сей день считают, что карбонатное вещество карбонатитов и кимберлитов ювенильно, т.е. было вынесено из глубоких мантийных источников впервые за время существования Земли. Часто в подтверждение таких взглядов приводятся изотопные данные. Однако обнаруживаемый разброс изотопных отношений делает такие ссылки неубедительными. Следует признать, что широкий предел вариаций $\delta^{13}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для высокотемпературных карбонатов может быть либо следствием первичной неоднородности изотопного вещества мантии и тогда нам заранее следует отказаться от попыток использовать изотопные данные для генетических построений, либо наблюдаемый разброс изотопных отношений следует рассматривать как признак влияния на состав высокотемпературных карбонатов пород осадочной оболочки Земли. В предлагаемой работе обосновывается именно это последнее положение.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ И ПРЕОБРАЗОВАНИИ КАРБОНАТОВ

В основе геологических процессов, приводящих к образованию тех или иных горных пород и минералов, лежат физико-химические процессы, сопровождающиеся, как правило, разделением изотопов. Поэтому при интерпретации изотопных данных необходимо учитывать прежде всего возможность изотопного фракционирования (в нашем случае — углерода и кислорода) в процессе становления изучаемых образований.

Теоретические основы разделения изотопов в физико-химических процессах нашли свое отражение в специальных трудах Г. Юри [Urey, 1947], Дж. Бигеляйзена и М. Майера [Bigeleisen, Mayer, 1947], А.И. Бродского [1952, 1957], С.В. Рогинского [1956], М. Шемля, Ж. Перье [1980] и других исследователей. В современной отечественной литературе этому вопросу посвящены работы Э.М. Галимова [1968, 1973]. В основе этих работ лежат квантово-механические представления об энергетическом состоянии атомов и молекул. Установлено, что энергетическое состояние молекулы определяет ее реакционную способность и поведение в обменных процессах, зависит от массы и неодинаково у аналогичных молекул с разным изотопным составом.

Среди множества физико-химических процессов разделения изотопов в эндогенном карбонатообразовании и в процессах высокотемпературного преобразования осадочных карбонатов в глубинных условиях основная роль принадлежит термодинамическому и кинетическому изотопным эффектам.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

Термодинамический изотопный эффект осуществляется в ходе равновесных обменных реакций. Под реакцией изотопного обмена понимают такую химическую реакцию, при которой изотопы одного элемента обмениваются местами между двумя или большим числом молекул. "Такое перераспределение изотопов представляет собой обратимую химическую реакцию с определенной кинетикой и константой равновесия" [Бродский, 1957, с. 283].

Рассмотрим реакцию изотопного обмена в общем виде



В этой реакции атомы A и A^* обмениваются между собой и через некоторое время достигается изотопное равновесие с определенной константой K :

$$K = \{ [A^*C] [AB] \} / \{ [A^*B] [AC] \}. \quad (2)$$

Чаще изотопное равновесие характеризуется коэффициентом разделения (фракционирования) α

$$\alpha = (A/A^*)_{AC} (A^*/A)_{AB}. \quad (3)$$

Оно представляет собой отношение относительных содержаний изотопов элемента A в обоих обменивающихся веществах AB и AC . В рассматриваемом случае $\alpha = K$. Для более сложных обменных реакций, где молекулы содержат более одного способного к обмену атома A :

$$mA_n^*B + nA_mC = mA_nB + nA_m^*C. \quad (4)$$

В этом случае выражение α остается тем же (уравнение 3), но не равно K , а связано с ним определенным соотношением. В этом общем уравнении константа равновесия (K) будет равна

$$K = \{ [A_nB]^m [A_m^*C]^n \} / \{ [A_n^*B]^m [A_mC]^n \}, \quad (5)$$

а коэффициент обмена находится с константой равновесия в следующей зависимости [Бродский, 1957, с. 345]:

$$\alpha = (K/K_0)^{1/mn}, \quad (6)$$

где m, n — общее число атомов элемента A , участвующих в обмене; K_0 — предельное значение константы равновесия.

Коэффициент разделения при изотопном обмене легко вычислить, определив экспериментально изотопный состав компонентов обменной системы. Логарифмируя выражение (3), можно получить

$$\ln \alpha_{AB} = \ln [1 + (\delta_A/1000)] - \ln [1 + (\delta_B/1000)], \quad (7)$$

где $\delta_{A,B}$ — изотопный состав веществ A и B .

Учитывая, что $\ln(1 + \epsilon)$ при $\epsilon \ll 1$, получаем приближенное соотношение

$$1000 \ln \alpha_{AB} \approx \delta_A - \delta_B. \quad (8)$$

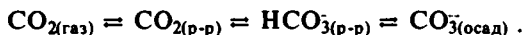
Эта аппроксимация хорошо выполняется для $\delta \leq 10$. При этом коэффициенты разделения изотопов вычисляются путем простого вычитания величин δ интересующих нас минеральных фаз. Однако при больших масштабах изотопного фракционирования, которое характерно, например, для изотопов водорода, подобный метод может привести к ошибкам. В этих случаях для обеспечения точности коэффициент разделения необходимо вычислять в соответствии с указанной формулой (7).

Константа равновесия и коэффициент обмена представляют собой функцию температуры, т.е. их значения зависят от температуры протекания реакции. Г. Юри [Urey, 1947], Дж. Бигеляйзен и М. Майер [Bigeleisen, Mayer, 1947] показали, что величина $\ln \alpha$ реакций изотопного обмена между идеальными газами пропорциональна зависимости $1/T^2$ в широком интервале температур и должна приближаться к нулю в области высоких температур. Температурная зависимость изотопного фракционирования для многих систем, например минерал—вода, также аппроксимируется выражением $1/T^2$, поэтому соответствующие данные представляются в виде графиков в координатах $1000 \ln \alpha - (10^6/T^2)$, либо $1000 \ln \alpha - T^\circ C(K)$.

Таким образом, на конечный изотопный состав продуктов изотопно-обменного процесса, кроме исходного состава исследуемого элемента, существенное влияние оказывают состояние изотопного равновесия системы, температуры

протекания обменных реакций и величины коэффициента разделения (фракционирования) α .

Карбонатное минерало- и породообразование в геологических процессах (осадочный, гидротермальный, метасоматический и др.) обычно протекает в водной среде либо так или иначе связано с флюидами. Поэтому в основе разделения изотопов при образовании карбонатов лежит равновесная система



Она характеризуется определенными коэффициентами фракционирования, связанными с переходом вещества из одного состояния в другое. В природных условиях могут происходить процессы, соответствующие как отдельным звеньям этого ряда, так и охватывающие полностью весь этот ряд. Очевидно, что при гидротермальном, метасоматическом и других подобных процессах, связанных с флюидами, преобладают, по-видимому, процессы, характеризующиеся обменными реакциями правой части этого ряда, т.е. бикарбонатный ион раствора превращается в карбонатный, который фиксируется в выпавшем в осадок карбонатном веществе. Примером процесса, охватывающего весь приведенный равновесный ряд, служит хемогенное образование морских (океанических) карбонатных осадков. В этом случае определяющим будет являться равновесие и обмен следующих углеродных резервуаров: атмосфера—гидросфера—осадок.

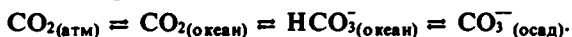
Изотопный обмен далеко не всегда совершается путем непосредственного обмена местами изотопных атомов между соприкасающимися молекулами уже сформированных минеральных систем (например, кальцит и доломит). Чаше он происходит в результате химических реакций, в которых исследуемый элемент (в данном случае углерод и кислород) находится в разных химических соединениях. Примером такой реакции в процессе преобразования осадочных карбонатов в эндогенных условиях может служить метасоматическая реакция дедоломитизации



При условии полного протекания этой реакции в закрытых условиях и равновесности этой системы изотопный состав углеродно-кислородных соединений в продуктах реакции будет отличаться друг от друга в соответствии с коэффициентом разделения при данной температуре.

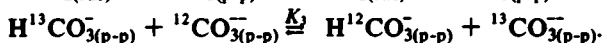
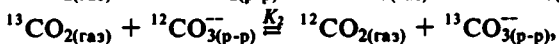
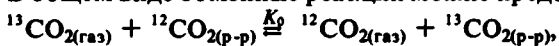
Изотопно-обменная система при образовании морских карбонатов

В основе образования осадочных морских карбонатов лежит равновесная система



На каждом этапе этого равновесия происходит разделение изотопов со своей константой изотопного обмена для данной температуры.

В общем виде обменные реакции можно представить следующим образом (рис. 3):



При интерпретации изотопных данных необходимо знать константы обмена приведенных равновесных систем. В табл. 1, составленной по данным различных авторов, приведены экспериментально полученные константы разделения изотопов углерода при температурах, близких к комнатной. Из таблицы следует, что в целом контакты близки и хорошо согласуются между собой. Можно видеть, что это карбонатное равновесие направлено таким образом, что выпадающий

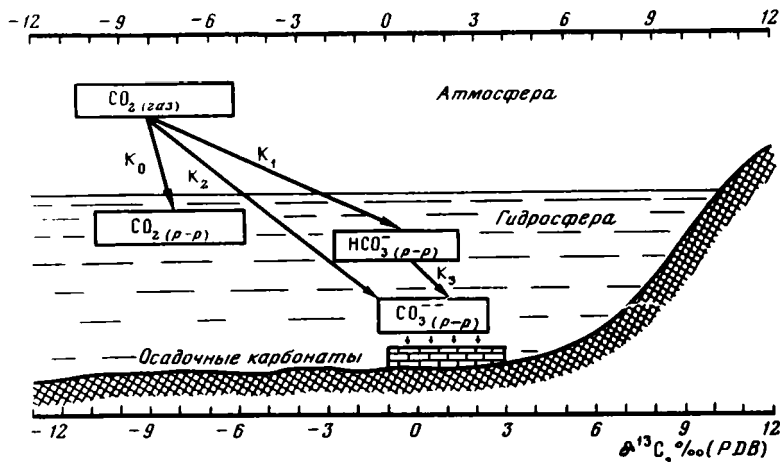


Рис. 3. Принципиальная схема разделения изотопов углерода в природной системе атмосфера—гидросфера—осадок

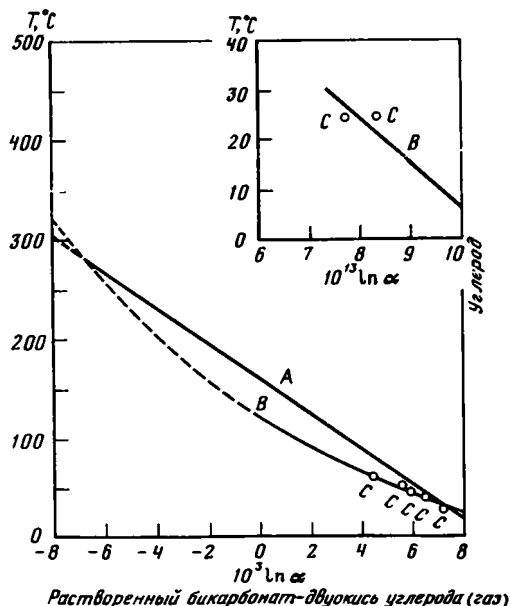


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения изотопов углерода от температуры в системе бикарбонат—двуокись углерода (газ) [Friedman, O'Neil, 1977]

Данные авторов: А — С.Д. Малинина и др. [1967]; В — [Mook et al., 1974]; С — [Ehrlich et al., 1970]

из системы в равновесных условиях в форме осадка карбонат обогащается тяжелым изотопом ^{13}C .

С увеличением температуры величина изотопного фракционирования уменьшается и константа равновесия стремится к 1. Температурная зависимость величины K_1 была изучена С.Д. Малининым с соавторами [1967] в интервале температур 23—286°С и приведена на графике рис. 4. Она показывает, что при низких температурах происходит накопление изотопа ^{13}C в HCO_3^- , а легкий изотоп ^{12}C концентрируется в газовой фазе CO_2 . При температуре, близкой к 150°С, происходит инверсия. Это означает, что при температурах выше 150°С в соединении HCO_3^- накапливается уже легкий изотоп ^{12}C , а тяжелый ^{13}C — в газообразной CO_2 . Подобную закономерность получили Мук и др. [Mook et al., 1974], изучавшие это равновесие в интервале температур 25—125°С (см. рис. 1).

На графике рис. 5 приведена кривая зависимости K_2 от температуры, составленная Г.К. Тодом с соавторами [Thode et al., 1965]. Ее поведение подобно температурной зависимости K_1 , но с некоторым смещением. Так, при температуре

Т а б л и ц а 1

Константы фракционирования изотопов углерода
(по данным разных авторов)

Тип равновесия	Температура, °C	Константа	Литературный источник
K_0	25	1,0009	Abelson, Hoering, 1960
	25	1,0008	Thode et al., 1965
	25	1,0083	Abelson, Hoering, 1960
	25	1,0077	Thode et al., 1965
K_1	23	1,0075	Малинин и др., 1967
	25	1,0079	Mook et al., 1974
	20	1,00849	Mook et al., 1974
	25	1,012	Urey, Griff, 1935
	25	1,012	Reid, Urey, 1943
	25	1,012	Крейг, 1954
K_2	25	1,0083	Abelson, Hoering, 1960
	25	1,013(теор.)	Thode et al., 1965
	25,1	1,0127	Малинин и др., 1967
	25	1,0038	McCrea, 1950
K_3	0	1,0042	McCrea, 1950

130°С в системе $\text{CO}_2\text{—CO}_3^{2-}$ константа равновесия K_2 равна 1, и термодинамический изотопный эффект отсутствует. При более высоких температурах происходит инверсия, в результате чего тяжелый изотоп ^{13}C концентрируется уже не в карбонатном ионе, а в газообразной CO_2 . Максимум инверсии K_2 приходится на температуру 425°С.

Таким образом, с повышением температуры в распределении изотопов растворенных соединений углерода происходит инверсия. Естественно, она может происходить при карбонатообразовании только лишь в высокотемпературных геологических процессах. Но в диапазоне температур, характерных для естественной системы атмосфера—гидросфера—осадок, эти коэффициенты (K_1 и K_2) всегда больше 1.

В указанной системе карбонатообразования наблюдается разделение и изотопов кислорода. Между водой и углеродно-кислородными соединениями осуществляется изотопно-кислородный обмен с соответствующими температуре коэффициентами фракционирования. Так, для системы $\text{CO}_{2(\text{газ})}\text{—H}_2\text{O}$ эта зависимость приобретает вид кривых, показанных на графике рис. 6. Здесь линией *A* показана зависимость, составленная по данным И. Боттинга [Bottinga, 1968], линией *B* — по данным Дж.Р.О'Нейла и Х.Х. Адами [O'Neil, Adami, 1969]. Точки соответствуют отдельным экспериментальным данным И. Боттинга и Г. Крейга [Bottinga, Craig, 1969]. Из графиков видно, что при обычных температурах кислород CO_2 атмосферы должен характеризоваться изотопным составом, близким к $+40 \div +42^\circ/\infty$ (SMOW).

При выпадении карбонатного вещества из раствора в осадок также происходит разделение изотопов кислорода с коэффициентами фракционирования, зависящими от температуры. Уже с первых шагов применения изотопного метода в геологии это явление начало широко использоваться для определения палеотемператур образования карбонатных осадков (палеотемпературный метод). В настоящее время существует несколько палеотемпературных изотопных шкал. Две основные из них приведены на графиках рис. 7 (значения $\delta^{13}\text{C}$ приведены относительно стандарта *PDB*): зависимость, показанная линией *A*, составлена С. Эпштейном с соавторами [Epstein et al., 1953], а пунктирной линией *B* — Г. Крейгом [Craig, 1965]. Из графиков видно, что выпадающий в осадок карбонат при температуре 15—20°С имеет изотопный состав кислорода, близкий к $+30^\circ/\infty$ (SMOW).

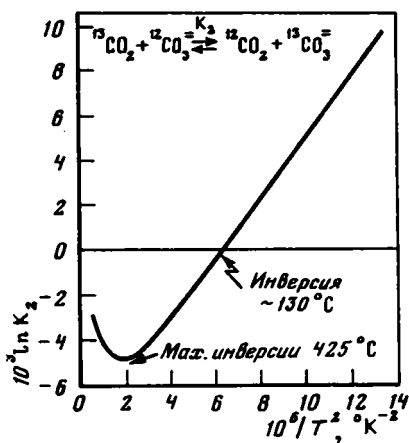


Рис. 5. Зависимость коэффициента разделения изотопов углерода от температуры в системе двуокись углерода—карбонат-ион [Thode et al., 1965]

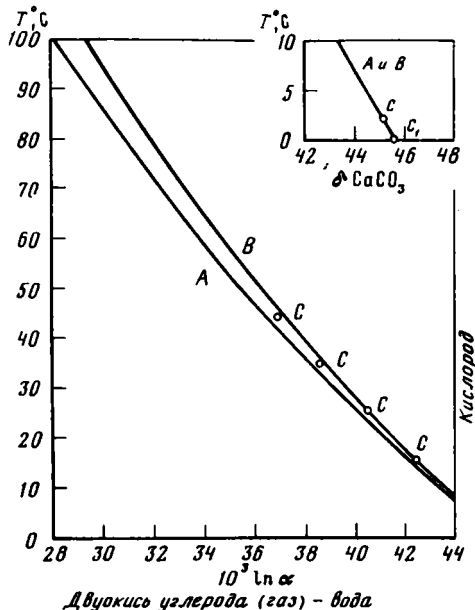


Рис. 6. Зависимость коэффициента разделения изотопов кислорода от температуры в системе двуокись углерода (газ)—вода [Friedman, O'Neil, 1977]

Данные авторов: A — [Bottinga, 1968]; B — [O'Neil, Adami, 1969]; C — [Bottinga, Craig, 1969]

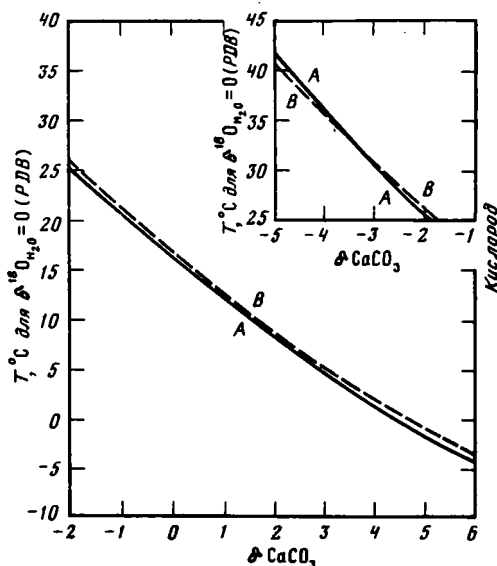


Рис. 7. Зависимость коэффициента разделения изотопов кислорода от температуры в системе карбонат—вода (величина δ приведена относительно стандарта PDB) [Friedman, O'Neil, 1977]

Данные авторов: A — [Epstein et al., 1953]; B — [Craig, 1963]

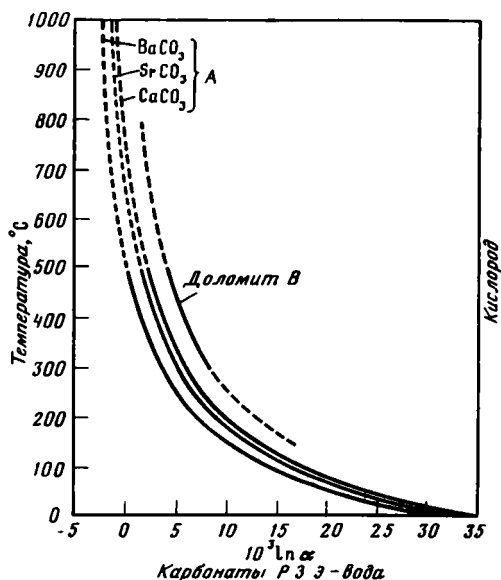
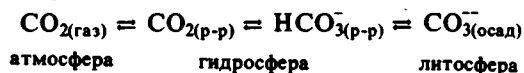


Рис. 8. Зависимость коэффициента разделения изотопов кислорода от температуры в системе карбонат (двухвалентных металлов)—вода [Friedman, O'Neil, 1977]

Данные авторов: A — [O'Neil et al., 1969]; B — [Northrop, Clayton, 1966]

На графике рис. 8 показаны кривые зависимости коэффициента фракционирования от температуры для карбонатов некоторых двухвалентных металлов (Ba, Sr, Ca, Ca—Mg) в широком температурном интервале. Линии А, построенные Дж.Р.О'Нейлом с соавторами [O'Neil et al., 1969], показывают зависимость коэффициента фракционирования от температуры для BaCO_3 , SrCO_3 и CaCO_3 , а кривая В, построенная Д.А. Нортропом и Р.Н. Клейтоном [Northrop, Clayton, 1966] — для $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Таким образом, основываясь на приведенном выше экспериментальном материале можно заключить, что внутри рассматриваемой природной углеродно-кислородной системы



в формировании изотопного состава углерода и кислорода осадочных морских карбонатов определяющими являются изотопно-обменные процессы с соответствующими температура коэффициентами обмена (фракционирования).

Остановимся подробнее на основных природных углеродно-кислородных резервуарах этой системы.

А т м о с ф е р а

Углекислый газ атмосферы вовлекается в сложнейшие геохимические и биохимические процессы, участвует в различных циклах круговорота углерода [Галимов, 1968; Golubig et al., 1979]. Атмосферная углекислота является основным источником углерода для биохимического синтеза в органическом цикле, который связан с биологической деятельностью организмов и растений. Кроме того, CO_2 атмосферы представляет собой крайний член единой физико-химической равновесной системы (неорганический, карбонатный цикл): $\text{CO}_{2(\text{атм})} = \text{CO}_{2(\text{океан})} = \text{HCO}_{3(\text{океан})}^- = \text{HCO}_{3(\text{осад})}^{--}$. Теоретические основы разделения изотопов в ней были рассмотрены выше. Компоненты систем находятся в непрерывном взаимодействии и между ними постоянно происходит изотопный обмен. Парциальное давление CO_2 атмосферы в рассматриваемой системе отвечает равновесному. Ее концентрация поддерживается на постоянном уровне за счет углекислотного резерва гидросферы. Относительное содержание CO_2 в атмосфере невелико, оно составляет около 0,03% [Keeling, 1958].

Таким образом, атмосферная CO_2 представляет собой связующее звено органического и неорганического углеродных циклов земной коры. Этим двум ветвям соответствуют два наиболее важных природных процесса разделения изотопов углерода. В первом случае при биологическом фракционировании происходит существенное обогащение органического вещества легким изотопом ^{12}C по отношению к атмосферной CO_2 . Во втором процессе происходит термодинамическая дифференциация изотопов в системе атмосфера—гидросфера—осадок. Причем, согласно коэффициентам фракционирования, тяжелый изотоп ^{13}C накапливается в карбонатном анионе осадка. В результате этого процесса осадочные морские карбонаты имеют самые высокие значения $\delta^{13}\text{C}$, соответствующие повышенным концентрациям изотопа ^{13}C , а органическое вещество приобретает самые низкие значения, характеризующиеся повышенными концентрациями легкого изотопа ^{12}C .

Несмотря на "активную жизнь" атмосферной углекислоты, ее изотопный состав характеризуется удивительным постоянством. В табл. 2, составленной по данным различных авторов, приведены средние значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ атмосферной CO_2 для различных географических районов и ландшафтов. Из таблицы видно, что колебания изотопного состава углерода и кислорода происходят в довольно узком интервале: $\delta^{13}\text{C}$ меняется от $-6,86$ до $-10,90$ ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ — от $+40,89$ до $+42,53$ ‰.

Т а б л и ц а 2

Изотопный состав углерода и кислорода атмосферной CO_2 (по данным разных авторов)

Проба	Место отбора	Количество анализов	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW) ¹	Литератур- ный источник
Горный воздух	Йосемитский национальный парк	2	-7,12	+41,87	Keeling, 1961
	Горы Инко, Калифорния	11	-7,02	+41,75	"
	То же	29	-7,13	+41,28	"
Морской воздух	Хантингтонский пляж, Калифорния	2	-7,35	+41,79	"
	Олимпийский национальный пляж, Вашингтон	2	-6,87	+41,38	"
	Южный берег, Калифорния	3	-7,03	+40,81	"
Пустынный воздух	Долина Борегго, Калифорния	10	-7,21	+41,04	"
	Пустыня "Органых кактусов", Аризона	2	-7,28	+41,65	"
Лесной воздух	Большой парк штата Калифорния	7	-8,21	+42,53	"
	Каньон урочища Биг Сур, Калифорния	7	-9,50	+41,70	"
	Оттер Крик, Индиана	2	-9,06	+40,79	"
	Хвойный лес, Подмосковье	2	-10,85	—	Галимов, 1966
	Смешанный лес, Подмосковье	1	-10,9	—	То же
Городской воздух	Чикаго	5	-8,54	—	Крейг, 1954

¹ Приведенные в таблице данные $\delta^{18}\text{O}$ были пересчитаны автором настоящей работы относительно стандарта SMOW с использованием констант, предложенных Фридманом и О'Нейлом [Friedman, O'Neil, 1977].

Наиболее низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны для обильной растительностью местности ($\delta^{13}\text{C}$ лесного воздуха $-8,21 \div -10,9$ ‰). Ч.Д. Килингом были выявлены незначительные суточные и годовичные колебания изотопного состава углерода и концентрации CO_2 в атмосфере. Они объясняются вариациями жизненной активности организмов и растений в природе [Keeling, 1961; Галимов, 1968].

Несмотря на определенную неоднородность изотопного состава углерода атмосферной CO_2 , вполне естественно предполагать, что ее средний изотопный состав должен характеризоваться значениями $\delta^{13}\text{C}$, близкими к CO_2 морского воздуха, т.е. должен отвечать величине, равной примерно $-7,1$ ‰ [Keeling, 1961].

Изотопный состав кислорода атмосферной CO_2 также довольно постоянен ($+40,89 \div +42,53$ ‰). Он задается изотопным составом океанической воды, с которой находится в изотопном равновесии и определяется коэффициентом фракционирования в системе океаническая вода—атмосферная CO_2 .

Г и д р о с ф е р а

Гидросфера является крупнейшим резервуаром неорганического и органического углерода земной коры. Неорганический углерод находится в ней в виде растворенного углекислого газа, бикарбонат-иона, карбонат-иона, угольной кислоты и различных комплексных неорганических соединений. Роль последних в распределении изотопов углерода в гидросфере пока еще не выяснена. Между углеродом указанных соединений происходит непрерывный изотопный обмен с соответствующими температура коэффициентами фракционирования. Эти обменные процессы контролируются реакциями, приведенными выше.

По данным Крейга [Craig, 1954], бикарбонат морской воды имеет среднее значение $\delta^{13}\text{C} = -2,0\text{‰}$ с пределами изменений $-1,3 \div -2,9\text{‰}$. Эти данные приведены в табл. 3.

П. Крупником с соавторами [Kroopnick et al., 1970] был изучен изотопный состав углерода, растворенного неорганического углерода по разрезу 4-километровой толщи воды в северной части Тихого океана. Оказалось, что максимальные значения $\delta^{13}\text{C}$ ($+2,26\text{‰}$) приходятся на поверхностные слои океана (до 200 м), в то время как с глубиной $\delta^{13}\text{C}$ понижаются минимальные — на глубинах

Т а б л и ц а 3

Изотопный состав углерода бикарбоната морской воды [Craig, 1954]

Акватория	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰ (PDB)}$
Атлантический океан	-2,2
"	-2,9
"	-1,3
Средиземное море	-2,0

около 900 м ($-0,45\text{‰}$), а примерно с глубины 2,5 км и глубже $\delta^{13}\text{C}$ приближаются к "0" (рис. 9).

Из приведенного разреза следует, что в поверхностных слоях океана в системе $\text{CO}_{2(\text{газ})} = \text{HCO}_{3(\text{р-р})}$ достигается изотопное равновесие, соответствующее экспериментально установленному. В то же время с глубиной это равновесие не достигается, и растворенный неорганический углерод оказывается обогащенным легким изотопом ^{12}C . При этом оказывается неучтенным фактор влияния растворенной в морской воде изотопически более легкой CO_2 биогенного происхождения.

Осадочные морские карбонаты

Карбонатные породы составляют около 20% всех осадочных образований земной коры. Большей частью они аутигенны в отличие от других осадочных пород (часть глин, песчаники, брекчин и т.д.), представляющих собой аллотигенные образования. Процессы, вызывающие отложение, перетопление и растворение карбонатных минералов, в настоящее время изучены довольно хорошо. Их знание весьма важно для выяснения условий образования и преобразования карбонатного вещества в различных геологических процессах. В решении вопроса о происхождении карбонатных пород большая роль принадлежит изучению их изотопного состава углерода и кислорода, который является зачастую основным генетическим критерием.

Осаждение карбоната кальция из морской воды может происходить как хемогенным путем, так и с помощью морских организмов. Разные исследователи по-разному оценивают их роль в процессе карбонатообразования. Большинство авторов считают, что CaCO_3 в море может осаждаться неорганическим путем, т.е. любое изменение условий среды, вызывающее удаление CO_2 , увеличение температуры, усиление перемешивания или аэрации

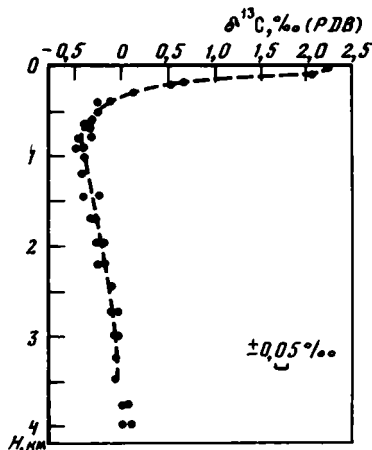


Рис. 9. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ растворенного неорганического углерода в зависимости от глубины (северная часть Тихого океана) [Kroopnick et al., 1970]

воды, а также увеличение парциального давления CO_2 в атмосфере за счет действия биогенных или неорганических факторов, ведущих к увеличению рН среды, способствует осаждению карбонатов. Другие полагают, что в морской воде, даже пересыщенной CaCO_3 , невозможно спонтанное образование арагонита или кальцита. Это и связано с присутствием магния, который препятствует образованию центров кристаллизации CaCO_3 . В морских условиях карбонат кальция отлагается, по мнению сторонников этой точки зрения, с помощью организмов, которые в процессе своей жизнедеятельности и образуют кальцит, арагонит или оба минерала. Самопроизвольное отложение карбоната кальция из насыщенной морской воды, не связанное с жизнедеятельностью морских организмов, сомнительно.

Положение дела коренным образом меняется в неординарных физико-химических обстановках, связанных с экстремальными условиями химической садки солей, в том числе и карбонатов. К ним можно отнести замкнутые эвапоритовые бассейны, отложение CaCO_3 при резкой смене физико-химических условий и т.д.

Таким образом, морские осадочные карбонаты в своем большинстве отлагались с помощью живых организмов. Наряду с таким карбонатообразованием может происходить, по-видимому, отложение CaCO_3 из морской воды и химическим путем. Однако для нас важно, что, каким бы способом ни происходило отложение карбоната кальция из растворенного в морской воде бикарбоната, изотопный состав углерода и кислорода должен подчиняться закономерности, обусловленной в первую очередь достижением изотопного равновесия $\text{CO}_{2(p-p)} = \text{HCO}_{3(p-p)} = \text{CO}_{3(\text{осад})}$.

В рассматриваемой системе: атмосфера—океан—осадок при обсуждении вопроса о фракционировании изотопов углерода и кислорода принимаются нормальные условия морского карбонатообразования. Изменения в условиях осадконакопления, таких, как соленость, рН, Eh, концентрация отдельных элементов и т.д., приводящих к сдвигу изотопное равновесие [Thode et al., 1965], в силу их ограниченности и специфичности в природе в настоящей работе не рассматриваются.

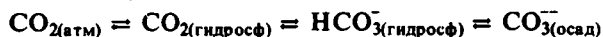
К настоящему времени существует огромное количество определений изотопного состава углерода и кислорода морских карбонатов разного возраста — от раннедокембрийских до современных карбонатных илов дна океанов [Baertschi, 1957; Degens, Epstein, 1962, 1964; Compston, 1960; Keith, Weber, 1964; Деренс, 1967, 1971; Галимов, 1968; Weber, Woodhead, 1969; Veizer, Hoefs, 1976; Hudson, 1977]. Их изотопный состав в первом приближении довольно однороден. По данным М.Дж. Кейта и Дж.Н. Вебера [Keith, Weber, 1964], средний изотопный состав углерода для 321 пробы морских фанерозойских карбонатов составляет около $-0,13^\circ/\infty$ со средним отклонением $\pm 2,61^\circ/\infty$, а для кислорода оно равно $-5,58^\circ/\infty$ (PDB) со средним отклонением $\pm 3,60^\circ/\infty$. На графике рис. 10, построенном по данным сводных работ [Keith, Weber, 1964; Veizer, Hoefs, 1976] и нашим данным [Виноградов, Кулешов, 1976; Кулешов, Волохин, 1980; Виноградов и др., 1981], показано распределение значений изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных породах различного возраста. Из него видно, что изотопный состав карбонатов в докембрии несколько облегчен по отношению к фанерозойским. Это обогащение легким изотопом ^{12}C представляет собой, по-видимому, результат обмена углерода осадочных морских карбонатов с изотопически более легкой CO_2 растворов, участвующих в метаморфизме (в частном случае — метасоматозе) древнейших образований земной коры [Baertschi, 1957]. В некоторых случаях это облегчение может быть связано с первичными условиями карбонатного осадконакопления, отличными от нормально-осадочных. Некоторые исследователи [Сидоренко и др., 1974; Сидоренко, Борщевский, 1977; Щербак, Луговая, 1978] наблюдаемый разброс изотопного состава углерода полностью связывают с палеообстановкой древнего карбонатообразования.

Обогащение древних карбонатов легкими изотопами ^{16}O обычно также связывают с последующими процессами обмена кислорода карбонатов с более

легким кислородом воды растворов, участвующих в процессе регионального метаморфизма и метасоматоза. Учитывая большую степень переработки вещества раннего докембрия и участие карбонатного кислорода в обменных процессах с кислородом силикатных минералов, воды и, естественно, углекислоты метасоматических растворов, трудно ожидать, чтобы изотопный состав кислорода архейских карбонатов мог нести достоверную информацию о первичных условиях их накопления. Изотопный состав углерода в этом отношении более показателен.

Анализируя распределение значений изотопного состава углерода на протяжении длительного геологического времени и основываясь на незначительных его вариациях, можно заключить, что, начиная уже с появления первых карбонатных отложений в разрезе древнейших пород земной коры, изотопный состав углерода морских карбонатов остается примерно на одном уровне и характеризуется средним значением $\delta^{13}\text{C}$, близким к 0. Этот факт позволяет предположить, что начиная уже с рубежа 3,5—3,7 млрд лет в системе атмосфера—гидросфера—осадок установилось близкое к современному изотопное равновесие [Schidlowski et al., 1975; Сидоренко, Борщевский, 1976; Виноградов, Кулешов, 1976; Сидоренко, Борщевский, 1977; Кулешов, 1978].

Таким образом, приведенные данные показывают, что в системе



происходит разделение изотопов, при котором выпадающий в осадок карбонат кальция обогащается тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{18}O . Величина изотопного сдвига для углерода в этой системе составляет $7\text{--}8^0/\text{‰}$. Однако экспериментально установленные константы фракционирования при температурах природного карбонатобразования гораздо выше, чем наблюдаемые реально. Экспериментальная величина K_2 принимается равной 1,012—1,014 (что соответствует $12\text{--}14^0/\text{‰}$). Это расхождение между экспериментально установленной и реальной величиной значений $\delta^{13}\text{C}$ объясняется по-разному. Одни исследователи считают, что наблюдаемая "недосыщенность" тяжелым изотопом ^{13}C морских карбонатов по сравнению с теоретическим представляет собой результат биогенного отложения CaCO_3 , при котором в образовании кальцита вовлекается изотопически более легкая углекислота органического происхождения. Рассматривая это несоответствие, В.А. Гриненко и Э.М. Галимов [1965] предложили понятие квазиравновесной естественной системы, которая должна характеризоваться коэффициентом фракционирования изотопов углерода $K_2 = 1,0084$. Эта величина была вычислена путем сопоставления значений $\delta^{13}\text{C}$ атмосферы, принимаемой ими равной $-7^0/\text{‰}$, и среднего изотопного состава карбонатов, осаждающихся в благоприятных для достижения изотопного равновесия условиях. К последним они отнесли образование некоторых рифовых известняков, характеризующихся $\delta^{13}\text{C} = +1,4^0/\text{‰}$. При этом авторы не исключают возможности осаждения морских известняков с коэффициентами разделения изотопов, близкими к экспериментально полученным. К таким условиям, по их мнению, могут относиться зоны повышенного перемешивания на мелководных участках бассейнов — отмелях, где при постоянном воздействии приливов и отливов, течений и волн происходит энергичный химический и изотопный обмен углеродом атмосферной CO_2 и карбонатом. Примером образований в таких условиях они считают оолитовые отложения Багамской отмели, для которых значения изотопного состава углерода составляют в среднем около $+4,5^0/\text{‰}$ с отклонением в отдельных образцах всего около $1^0/\text{‰}$ [Lowenstam, Epstein, 1957]. Эти выводы подтверждены последующими работами и других исследователей [Гольдберг и др., 1982; Игнатьев и др., 1982].

Поскольку количество углекислоты, поступающей в воду, определяется интенсивностью газообмена последней с атмосферой, т.е. зависит от тех же факторов, от которых зависит и скорость изотопного обмена углерода, понятие квазиравновесной системы позволяет сопоставить изотопный состав углерода карбо-

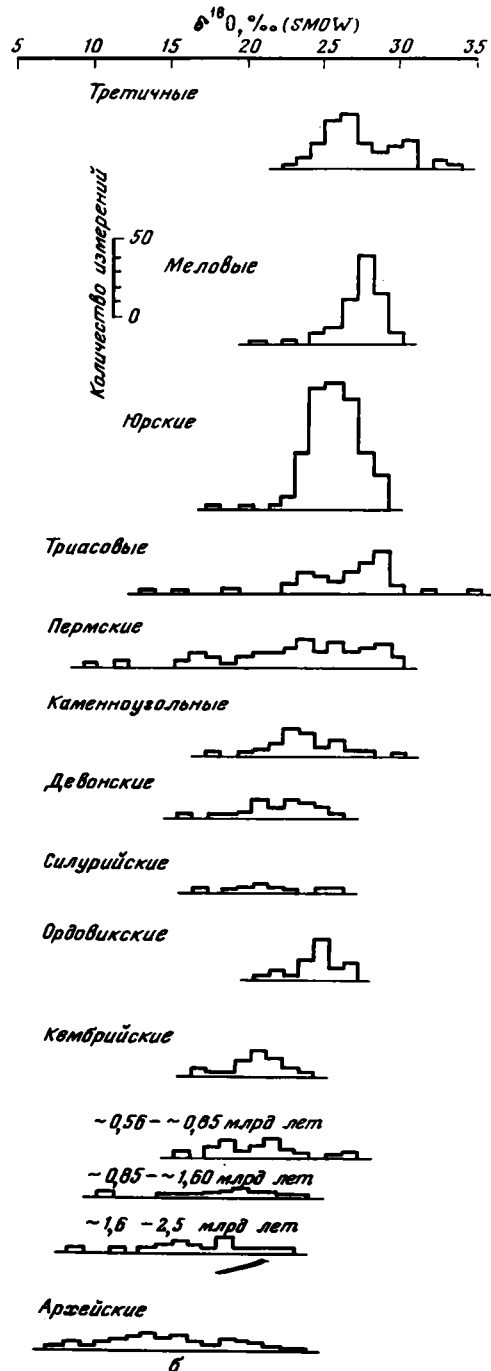
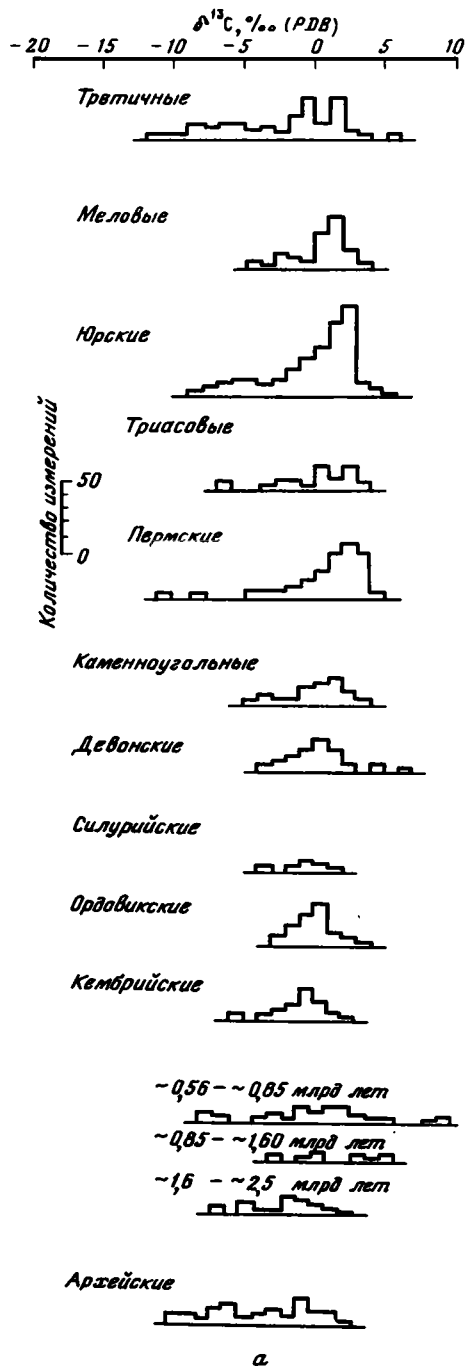
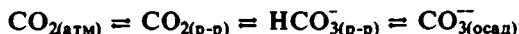


Рис. 10. Гистограмма вариаций $\delta^{13}\text{C}$ (а) и $\delta^{18}\text{O}$ (б) для карбонатов различного возраста

натов с окислительно-восстановительными условиями их осаждения. Так, значения $\delta^{13}\text{C}$ известняков, близкие к $+1,4^0/\infty$ и выше, являются показателем окислительной обстановки, а отрицательные значения характеризуют вялость процессов газового и изотопного обмена в системе и указывают на сдвиг морского режима в сторону более восстановительных условий [Галимов, 1968].

При формировании изотопного состава углеродных соединений в рассматриваемой системе



в пресноводных бассейнах будут происходить те же физико-химические процессы, что и при морском карбонатакопчении. Однако, кроме рассмотренных выше изотопно-обменных процессов, при отложении осадков в этих условиях огромная роль принадлежит изотопически более легкой CO_2 биогенного происхождения. В силу этого конечный изотопный состав углерода пресноводных карбонатов показывается облегченным по отношению к морским и зависит в первую очередь от изотопного состава и степени участия последней в их образовании [Vogel, 1959; Keith, Weber, 1964; Галимов, 1966; Дегенс, 1967, 1971]. Подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящей работы.

Изотопно-обменные процессы химических реакций метаморфизма

При интерпретации изотопных данных углерода и кислорода карбонатов, образовавшихся в эндогенных условиях, необходимо остановиться прежде всего на рассмотрении некоторых сторон процесса преобразования осадочного карбонатного вещества при метаморфизме. Как известно, в большинстве случаев карбонатные породы представляют собой осадочные образования с примесью терригенного материала. В последующем процессе литификации (диагенез, катагенез и т.д.) и метаморфизма в зависимости от степени замкнутости системы происходит преобразование их химического и минерального состава. В условиях высокотемпературного регионального метаморфизма наблюдается перекристаллизация осадочных (диагенетических) карбонатов и образование кальцита второй генерации в результате разложения доломита.

Из всего разнообразия химических реакций, протекающих при метаморфизме, для нас наиболее важной является метаморфическая реакция дедоломитизации. В этом случае при избытке кремнезема, который либо содержится в первичном силикатно-карбонатном осадке, либо привносится с растворами, участвующими в метаморфизме, идет образование кальцита и форстерита в виде следующей реакции:

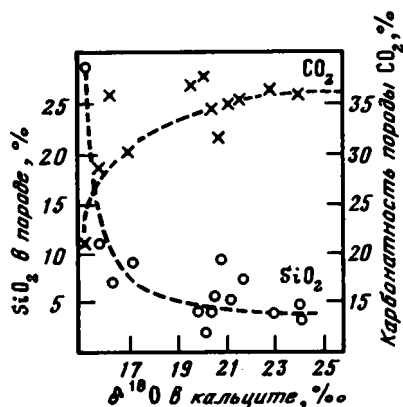


Между образующимися кальцитом и двуокисью углерода происходят процессы обмена изотопами углерода и кислорода. Конечный изотопный состав этих соединений будет зависеть от полноты протекания реакции, температуры и степени замкнутости системы. При условии полного разложения доломитовой молекулы и замкнутости рассматриваемой системы согласно константам термодинамического изотопного равновесия [Bottinga, 1969] в условиях высокотемпературного регионального метаморфизма ($600\text{—}700^\circ\text{C}$) изотопный состав углерода образующейся CO_2 будет обогащен тяжелым изотопом ^{13}C на $2,3\text{—}2,6^0/\infty$ по отношению к вновь образованному CaCO_3 , а изотопом ^{18}O — на $5,7\text{—}6,5^0/\infty$. Доломит, находящийся в изотопном равновесии с кальцитом, при этих же температурах будет также незначительно обогащен (до $0,5\text{—}1,0^0/\infty$) тяжелыми изотопами этих элементов.

Таким образом, изотопный состав образующегося кальцита будет зависеть в первую очередь от полноты протекания метаморфической реакции разложения доломита. Это должно выражаться в корреляции значений $\delta^{13}\text{C}$ с содержанием в породе доломита, кальцита и силикатных минералов.

В природной обстановке трудно ожидать условий, при которых рассматриваемая система является закрытой относительно CO_2 . При региональном метаморфизме растворы, содержащие в существенных количествах растворенную CO_2 , обычно пропитывают практически всю толщу пород разреза зоны метаморфизма. Однако на основании изотопных данных в некоторых случаях мы можем говорить с большой степенью вероятности именно о таких относительно закрытых участках карбонатных пород зон метаморфизма, в которых может устанавливаться равновесие между образующимися CaCO_3 и CO_2 . Примером этого могут служить карбонатные толщи Украинского щита, описанные Н.П. Щербак и И.П. Луговой [1978] и И.П. Луговой с соавторами [1978]. Для силикатных карбонатсодержащих толщ

Рис. 11. Зависимость изотопного состава кислорода в кальците от содержания SiO_2 и карбонатности породы [Щербак, Луговая, 1978]



Приазовья ими установлена корреляционная зависимость величины изотопного состава кислорода в карбонате от содержания силикатов и карбонатных пород (CO_2 , %). Корреляция $\delta^{18}\text{O}_{(\text{карбонат})}$ — содержание SiO_2 — отрицательная, а $\delta^{18}\text{O}_{(\text{карбонат})}$ — карбонатность породы (CO_2 , %) — положительная. Эта зависимость показана на графике рис. 11.

Подобные случаи в природе в условиях регионального метаморфизма очень редки. Обычно система открыта относительно CO_2 и равновесие не достигается. Силикатно-карбонатные породы (кальцифиры) так сильно подвергаются изотопно-обменным процессам, что не наблюдается никакой зависимости изотопного состава от содержания в природе доломита, кальцита и силикатных минералов.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

Исследования последних лет показали, что геологические процессы за редким исключением происходят в условиях незамкнутой (открытой) системы. В этих условиях в происходящих химических реакциях изотопное равновесие обычно не достигается. Поэтому распределение изотопов будет зависеть от полноты протекания той или иной реакции и определяться реакционной способностью молекул с различным изотопным составом. Очевидно, что в конечном продукте реакции будет накапливаться изотоп, с участием которого данная реакция протекает быстрее. Неодинаковая скорость реакций изотопных молекул является причиной кинетического изотопного эффекта.

Обозначив, как обычно, константу скорости реакции для молекул, содержащих тяжелый изотоп K^* , получим для констант скоростей изотопных молекул

$$K/K^* = \sqrt{\mu^*/\mu} \cdot e^{-(E-E^*)/RT}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что отношение K/K^* , определяющее величину кинетического изотопного эффекта, зависит непосредственно от отношения приведенных масс

изотопных молекул и от их энергетического состояния (E), которое неодинаково для изотопных молекул [Бродский, 1952; Галимов, 1968].

Из кинетических уравнений изотопных реакций следует, что

$$d[AB]/d[A^*B] = K/K^* \cdot [AB]/[A^*B], \quad (10)$$

где $[AB]$ и $[A^*B]$ — концентрация изотопных молекул.

После преобразования этого уравнения можно прийти к следующему [Bigeleisen, 1952]:

$$K/K^* = \ln(1 - f)/\ln(1 - fR_B/R_A), \quad (11)$$

где R_A и R_B — изотопный состав (т.е. для углерода и кислорода отношение концентрации $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) исходного вещества и продукта реакции соответственно, f — степень завершенности реакции, равная отношению концентрации продукта реакции к исходному веществу в момент регистрации изотопного состава.

Упрощая это выражение, можно найти, что

$$K/K^* - R_A/R_B \approx 1 + (\delta_A - \delta_B) = \alpha, \quad (12)$$

т.е. кинетический изотопный эффект численно равен выраженной в значениях δ разности изотопного состава исходного вещества и продукта плюс единица.

По описанному выше механизму происходит разделение изотопов при испарении, основанном на разной степени летучести соединения H_2O с разными изотопами. Различие в изотопном составе жидкости и ее пара определяется коэффициентом разделения α :

$$\alpha = R_A/R_B, \quad (13)$$

где R_A и R_B — соответственно изотопный состав жидкости и пара.

Если первоначальный объем жидкости составлял V_0 и ее изотопный состав, выраженный в атомарных долях содержания одного из изотопов, — N_0 (т.е. $R_A = N_0/(1 - N_0)$), а после выпаривания остаток характеризовался соответствующими величинами V и N , то коэффициент разделения изотопов (α) можно связать с этими величинами следующим соотношением:

$$N = N_0 (V_0/V)^{(\alpha - 1)/\alpha}, \quad (14)$$

которое представляет собой приближенную формулу Релея для простого выпаривания [Reyleigh, 1896; Бродский, 1957; Галимов, 1968].

Из приведенных уравнений видно, что кинетический эффект разделения изотопов в отличие от термодинамического происходит практически при любых температурах и зависит в первую очередь от полноты протекания реакции.

Примером кинетического эффекта может служить также реакция декарбонирования. Установлено, что в молекулах органического вещества связь $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ рвется быстрее, чем связь $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$. Следовательно, при его разложении в продуктах реакции должен преобладать легкий изотоп и, наоборот, остаток должен обогащаться тяжелым изотопом ^{13}C [Bigeleisen, 1952].

В условиях регионального и контактового метаморфизма преобразование исходного изотопного состава карбонатных пород может происходить в процессе их разложения (декарбонизации). Разделение изотопов при этом происходит аналогично тому, как и в процессе выпаривания воды, и описывается упрощенной формулой Релея (см. (14)).

Были проведены экспериментальные опыты по термическому разложению карбонатов [Устинов, 1976; Брандт и др., 1980]. Из них следует, что образующаяся CO_2 обогащается тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{18}O , а в находящемся в остатке карбонате скапливаются легкие изотопы ^{12}C и ^{16}O .

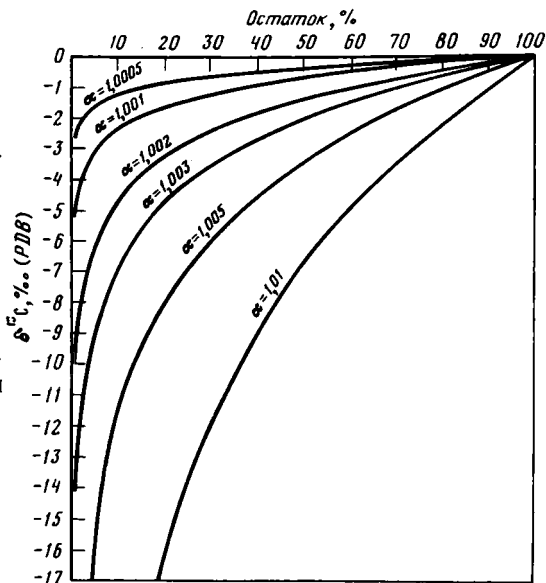
Таким образом, согласно константам термодинамического разделения изотопов [Bottinga, 1969] и экспериментальным данным, при термическом разложении карбонатов образующийся углекислый газ обогащается тяжелым изотопом ^{13}C ,

Рис. 12. Изменение изотопного состава углерода карбоната в процессе декарбонатизации для разных коэффициентов фракционирования (кривые построены по упрощенной формуле Релея)

а остающийся на месте в остатке карбонат — соответственно легким изотопом ^{12}C . На графике рис. 12 приведены кривые соотношения изотопного состава углерода остатка карбоната в зависимости от полноты его разложения (в процентах от исходного количества). Они рассчитаны по приближенной формуле Релея и приведены для разных коэффициентов разделения изотопов α .

В процессе декарбонатизации при метаморфизме мы не можем точно оценить реальную величину коэффициента разделения α . Если принимать, что при разделении изотопов углерода между собой CaCO_3 и CO_2 в процессе декарбонатизации при температурах регионального метаморфизма ($600\text{--}700^\circ\text{C}$) α близка к равновесной, т.е. $\alpha = 0,002$, что соответствует разнице в изотопном составе между ними в 2‰ , то, для того чтобы обогатить карбонат остатка на $9 \div 10\text{‰}$, необходимо разложить примерно 95% исходного количества карбоната. При более низких величинах α для достижения такого изотопного смещения необходимо еще большее его количество и наоборот. Аналогичным в этом процессе будет распределение и изотопов кислорода.

Таким образом, в результате разделения изотопов, обусловленного кинетическими эффектами (процесс типа релеевской дистилляции), в зонах регионального и контактового метаморфизма можно ожидать появления карбонатных пород с практически любыми низкими значениями изотопного состава.



ГЛАВА ТРЕТЬЯ

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ МЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА АЛДАНСКОГО ШИТА

Для выяснения закономерностей изменения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах при их высокотемпературном преобразовании мы обратились к изучению метаморфических карбонатных пород. Для этих целей были отобраны пробы карбонатов из метаморфического комплекса пород Алданского щита.

Алданский кристаллический щит представляет собой выход на дневную поверхность фундамента Сибирской платформы. Он сложен архейскими кристаллическими сланцами и гнейсами высокой степени метаморфизма (амфиболитовой и гранулитовой фациями), включающими в себя прослой глубокометаморфизованных карбонатных пород. Среди этих пород сильно развиты процессы мигматизации, гранитизации, Са-Mg-метасоматоза и т.д.

Геология и вещественный состав пород алданского архея в настоящее время изучены достаточно хорошо. Весь метаморфический комплекс расчленяется на

согласно залегающие толщи по регионально маркирующим горизонтам, т.е. по наиболее устойчивым частям разреза, которые насыщены явными парапородами (мраморы, кварциты и др.). Они почти не меняют свой облик, химический и минеральный состав на больших площадях. Эти стратиграфические подразделения представляют собой непрерывный разрез, и их состав в целом выдержан на значительных расстояниях. Расчленение толщ на свиты и более дробные стратиграфические подразделения проводятся по смене пород одной петрографической группы другой, по типу чередования пород разных петрографических групп.

Среди метаморфических пород сильно развиты вторичные, т.е. образования при метаморфизме, их текстурные признаки — полосчатость, гнейсовидность, сланцеватость и т.д. Большинство исследователей, начиная с Н.В. Фроловой [1945, 1955, 1962], отмечали, что эти текстуры параллельны плоскостям напластования горных пород, т.е. плоскостям соприкосновения слоев резко различного минерального состава. Эти плоскости параллельны первичной горизонтальной слоистости и, следовательно, гнейсовидность метаморфических пород совпадает с первичной горизонтальной слоистостью архейских осадков. В замковых частях складок гнейсовидность параллельна изгибам пластов, т.е. смята в складки согласно общей структуре района, что имеет большое значение при геологическом картировании района.

Первые сведения по стратиграфии Алданского щита получил Д.С. Коржинский. Он дал также широко известную схему стратиграфии алданского архея, которая используется и до настоящего времени. Согласно этой схеме комплекс архейских пород расчленяется на три серии (снизу вверх):

I — иенгскую серию, сложенную пироксен-плагноклазовыми кристаллическими сланцами, гранатовыми и графитсодержащими кристаллическими сланцами и гнейсами, а также мощными пачками кварцитов с подчиненными им амфиболитами.

II — чарнокитовую (тимптонскую) серию, представленную преимущественно гиперстеновыми гнейсами, гиперстен-плагноклазовыми сланцами и пироксеновыми амфиболитами. Среди них в небольшом количестве встречаются линзы перекристаллизованных ультраосновных пород оливинового и пироксен-амфиболового состава.

III — джелтулинскую серию, сложенную пачками известковых кристаллических сланцев, преимущественно диопсид-плагноклазовых кристаллосланцев и гнейсов с пластами мраморов и диопсидовых пород, пачками биотит-гранатовых и гиперстеновых гранулитов, биотит-гранатовых гнейсов, гиперстен-плагноклазовых кристаллосланцев и амфиболитов.

Результатом последующих геологических работ в области стратиграфии явилось более детальное расчленение серий, выделенных Д.С. Коржинским. В настоящее время существует много стратиграфических схем [Фрумкин, 1971]. Они включают одни и те же свиты под разными названиями и различаются между собой включением некоторых "спорных" свит (федоровская, иджакская и др.) к той или иной серии Д.С. Коржинского.

Карбонатные породы в разрезе метаморфического комплекса Алдана начинают появляться довольно рано. Незначительные их количества обнаружены уже в низах иенгской серии (верхнеалданская свита). Однако в значительном объеме в виде хорошо выдержанных горизонтов, составляющих существенную часть разреза, они появляются только начиная с верхов иенгской серии (федоровская свита). В вышележащей тимптонской серии их роль незначительна, и только в завершающей разрез метаморфического комплекса джелтулинской серии карбонатные породы довольно широко распространены.

Карбонаты в составе метаморфических пород Алданского щита представлены в основном в виде линзовидных и пластообразных тел, согласных общей структуре. Эти тела прослеживаются зачастую на значительные расстояния и нередко являются

маркирующими стратиграфическими горизонтами. В этом случае их первично-осадочная природа не подвергается сомнению [Фролова, 1955].

Карбонатные породы при высокотемпературном воздействии в условиях регионального метаморфизма испытывают пластические деформации, будинаж и т.д., вступают в различные химические реакции с окружающими силикатными породами и претерпевают другие изменения, в результате чего часто от бывших мощных карбонатных горизонтов остаются незначительные остатки. В этом случае их исходно-осадочная природа неочевидна.

Кроме этого, значительно распространены также и карбонаты, залегающие среди диопсидовых пород. По поводу их происхождения существуют разные точки зрения. Большинство исследователей относит их к метасоматическим образованиям [Коржинский, 1947, 1955; Маракушев, 1958; Лицарев, 1961; Жариков, 1968; Шабынин, 1973; Михайлов, 1973]. Этому же мнения придерживается и автор [Виноградов и др., 1981]. Однако существуют представления об их нормально-метаморфическом происхождении [Галюк, 1957; Швецов, Механошин, 1962; Родионов, Роненсон, 1972; Петрова и др., 1975; и др.].

Некоторую ясность при выяснении генезиса карбонатных образований, заключенных в метасоматических диопсидовых породах, может дать изучение их изотопного состава.

В настоящее время известно большое количество работ советских и зарубежных исследователей, посвященных изучению изотопного состава углерода и кислорода карбонатов метаморфических и метасоматических пород с целью выяснения их генезиса. Полученные данные позволяют считать, что изотопный состав углерода древнейших докембрийских первичноосадочных карбонатов в момент осадконакопления отвечал составу морских фанерозойских карбонатов [Schiedlowski et al., 1975]. Вместе с тем в результате последующих преобразующих процессов (метаморфических и метасоматических) исходный изотопный состав осадочных карбонатов часто оказывается смещенным в сторону обогащения легкими изотопами ^{12}C и ^{16}O [Baertschi, 1957; Галимов и др., 1968; Deines, Gold, 1969; Shieh, Taylor, 1969; Сидоренко и др., 1974; Донцова и др., 1974, 1975; Салье и др., 1976; Виноградов, Кулешов, 1976; Кулешов, 1978; Виноградов и др., 1981].

Обогащение может быть столь существенным, что исходно-осадочные карбонаты могут приобретать значения изотопного состава, свойственные типичным карбонатам ($\delta^{13}\text{C} = -7^{\circ}/\infty$, $\delta^{18}\text{O} = +8^{\circ}/\infty$).

Причина такого смещения может быть разной. Так, П. Баерчи [Baertschi, 1957] на основании изучения 158 проб метаморфических карбонатов (Западная Европа) пришел к выводу, что это обогащение является следствием изотопного обмена карбонатов с изотопически более легкой CO_2 , привнесенной с растворами, участвующими в процессе метаморфизма. Однако подобные эффекты могут происходить и при высокотемпературном разложении карбонатного вещества, сопровождающегося кинетическими эффектами разделения изотопов. При интерпретации изотопных данных некоторые исследователи [Shieh, Taylor, 1969; и др.] последнему эффекту отводят главную роль. Эти две альтернативные точки зрения равноценны, и на основании имеющихся изотопных данных по метаморфическим карбонатам нельзя отдать предпочтение какой-либо из них.

В настоящей работе была сделана попытка более подробно изучить характер и закономерности распределения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных породах Алдана. Для этих целей была собрана коллекция карбонатов, подвергшихся в разной степени высокотемпературному преобразованию. Предполагалось также, что изученные метаморфические и метасоматические карбонаты могут явиться модельным примером изменения изотопного состава углерода и кислорода первично-осадочных карбонатов в ходе их высокотемпературного преобразования в глубинных условиях, а выявленные закономерности

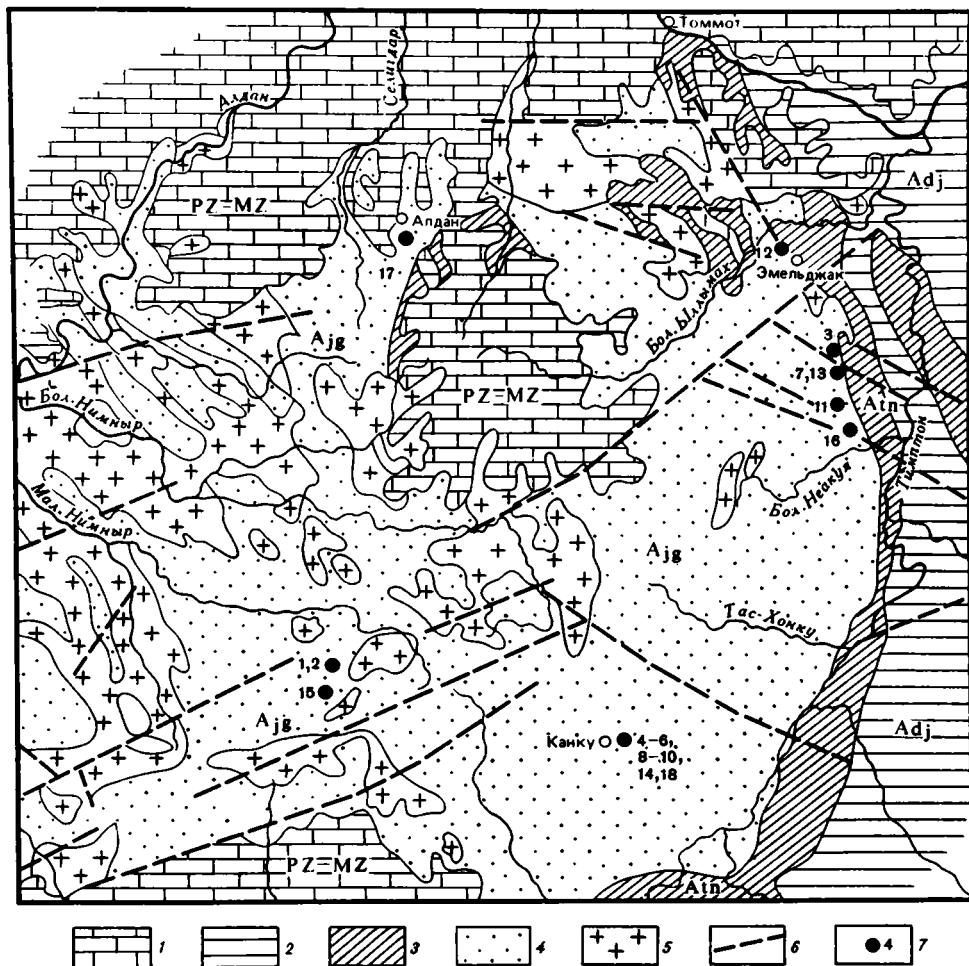


Рис. 13. Схематическая геологическая карта Алданского щита и расположение точек отбора проб на изотопный анализ

1 — породы верхнего структурного яруса (PZ—MZ); кембрийские карбонатные и мергелистые породы, юрская континентальная терригенная толща. Породы архейского фундамента: 2 — желтулинская серия (Aj), гиперстеновые, двупироксеновые, амфиболовые гнейсы и сланцы с линзами кварцитов, мраморов, карбонатно-силикатных пород и амфиболитов; 3 — тимптонская серия (Atn), амфиболовые, гиперстеновые, пироксен-амфиболовые гнейсы, и сланцы, биотит-гранатовые, сидлиманит-гранатовые сланцы и гранулиты; 4 — инггская серия (Aig), основные кристаллические сланцы, амфиболовые, биотит-амфиболовые, пироксен-амфиболовые гнейсы, мраморы, кальцифилы, диопсидиты с залежами магнетитовых руд и флоггипита; 5 — архейские граниты; 6 — тектонические нарушения; 7 — флоггипитовые и железорудные месторождения. Цифры на схеме (1—18); 1 — Тасное, 2 — Пионерка, 3 — Таборное, 4 — Федоровское, 5 — Новонадежное, 6 — Надежное, 7 — Дес (железорудное), 8 — Снежное, 9 — Безымянное, 10 — Леглиер (флоггипитовое), 11 — Тинг (железорудное), 12 — Эмельджаж, 13 — Горелый, 14 — Озерное, 15 — Перекатное, 16 — Каталах, 17 — Колтыкон-1, 18 — Эльконское

могут служить ключом при интерпретации изотопных данных и для других высокотемпературных карбонатных образований и в первую очередь карбонатитов.

Используемый каменный материал был собран на известных флоггипитовых и отчасти железорудных месторождениях Алданского щита (рис. 13): Федоровское, Надежное, Новонадежное, Озерное, Снежное, Леглиерское, Тасное, Эмельджажское, Таборное, Горелое, Каталахское, Колтыкон-1 и др.

Крупнейшая в мире Алданская флогопитоносная провинция, расположенная в Южной Якутии между реками Учур (на востоке) и Чуга (на западе), Алдан (на севере) и Хатыма (на юге), насчитывает более ста месторождений и проявлений флогопита. Месторождения давно разрабатываются (около 40 лет), сравнительно хорошо изучены и достаточно полно освещены в опубликованной литературе. Поэтому представляется целесообразным привести лишь общую их характеристику и показать геологическое положение проб, отобранных для изучения изотопного состава углерода и кислорода кальцитов.

Флогопитовые месторождения Алдана, в том числе и крупные, упоминавшиеся выше, расположены на территории Алданской структурно-фациальной зоны и заключены главным образом в породах федоровской свиты [Черкасов, 1979]. Последние метаморфизованы в условиях гранулитовой фации, интенсивно гранитизированы и мигматизированы. В пределах свиты месторождения приурочены, как правило, к продуктивным на флогопит горизонтам, в состав которых, помимо гнейсов и кристаллических сланцев, входят доломитовые и кальцит-доломитовые мраморы и тесно связанные с ними (пространственно и генетически) флогопитоносные диопсидовые породы.

Месторождения размещаются в участках, интенсивно мигматизированных и гранитизированных метаморфических пород. Они располагаются часто в замках и ядрах складок или в их крыльях и контролируются контактами гранитов или гранитизированных пород с доломитовыми мраморами и другими метаморфическими породами и зонами разрывных нарушений, пересекающих эти контакты. Диопсидовые породы слагают на месторождениях линзовидные и пластообразные протяженные тела мощностью до нескольких десятков метров и залегают согласно общей структуре. Строение тел зональное. Отдельные зоны по составу обычно биминеральны (флогопит-диопсидовые, шпинель-диопсидовые, скаполит-диопсидовые, флогопит-форстеритовые и др.), иногда мономинеральны (диопсидовые, форстеритовые). В них часто присутствуют реликты различных по составу пород. Последовательность зон в телах вполне закономерная; детально она описана в имеющейся литературе. Главные минералы флогопитоносных пород — диопсид, флогопит, скаполит, шпинель, форстерит, паргасит. Кроме того, практически во всех зонах, но в разных количествах, в качестве второстепенного минерала присутствует кальцит.

Основной тип промышленного ослюденения в пластообразных диопсидовых породах Алдана — флогопитоносные зоны, представляющие собой совокупность флогопитовых тел различной формы (гнезда, жилы, линзы и сложные тела типа штокверков), среди которых преобладают гнезда. Размеры гнезд колеблются в широких пределах: от долей метра до 3—5 м по наибольшему измерению.

Контакты флогопитовых тел с вмещающими породами обычно резкие. Минеральный состав этих тел, как правило, идентичен составу вмещающих пород, в них присутствуют флогопит, кальцит, паргасит, скаполит, иногда — апатит. Количественные соотношения, однако, самые разнообразные. Наиболее распространены флогопит-диопсидовые и флогопит-кальцитдиопсидовые тела. Встречаются гнезда и без флогопита.

О возрасте флогопитовых месторождений Алдана у исследователей нет единого мнения. Тем не менее есть все основания утверждать (по опубликованным радиологическим данным), что он не моложе 2 млрд лет [Рудник, Соболевич, 1969; Рудник и др., 1969; Салоп, 1973; Геохронология..., 1968].

Образцы карбонатов для экспериментальных исследований подбирались на месторождениях с таким расчетом, чтобы получить наиболее полные представления об изотопном составе углерода и кислорода в кальцитах различных пород. Прежде всего образцы были взяты из флогопитсодержащих и безфлогопитовых диопсидовых, шпинель-диопсидовых, паргасит-диопсидовых, скаполит-диопсидовых, фор-

Таблица 4

Химическая характеристика карбонатов Алдана, %

Номер образца	CaCO ₃	MgCO ₃	Избыток	MNO*	K ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	Σ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
172	95,52	—	CaO—0,60	2,36	1,08	54,12	—	42,00	99,56
62	95,43	2,97	CO ₂ —0,13	0,76	0,72	53,46	1,42	43,65	100,01
199	92,50	—	CO ₂ —0,52	5,38	0,72	51,82	—	41,20	99,12
239	59,73	34,45	MgO—0,52	3,30	0,66	33,46	16,46	44,25	98,66
55	95,43	2,97	CO ₂ —0,48	0,78	0,72	53,46	1,42	44,00	100,38
235	67,92	11,92	MgO—1,66	14,82	0,58	38,05	7,32	36,05	96,82
223	65,85	11,90	MgO—2,53	5,82	51,54	36,89	4,44	29,95	97,64
218	94,85	1,97	CO ₂ —0,66	1,20	0,72	53,14	0,94	43,40	99,40
234	70,81	9,12	MgO—3,59	13,08	0,54	39,67	7,95	35,90	97,14
211	72,60	4,83	MgO—1,23	17,84	1,18	40,67	3,54	34,45	97,68
197	96,20	—	CaO—0,55	2,46	0,66	54,45	—	42,30	99,87
200	90,75	—	CO ₂ —0,24	6,11	0,80	50,84	—	40,15	97,89
111	83,72	—	CO ₂ —0,58	15,24	0,68	46,90	—	37,40	100,22
132	60,30	1,49	MgO—4,01**	29,52	2,22	33,78	4,72	27,30	97,54
145	95,43	2,17	MgO—0,38	0,64	0,84	53,46	1,42	43,10	99,46
125	90,75	—	CO ₂ —0,04	5,82	1,12	50,84	—	39,95	97,73
189	72,66	—	CaO—0,29	24,46	0,84	41,00	—	31,95	98,25
194	94,62	—	CO ₂ —0,29	4,42	0,56	53,01	—	41,90	99,89
210	98,67	—	CO ₂ —0,16	0,74	0,48	55,28	—	43,55	100,05
107	49,34	3,07	MgO—9,28**	28,92	6,78	27,64	10,75	23,30	97,39
233	65,60	2,68	MgO—5,44	18,90	0,58	36,75	7,72	30,25	94,20
115	60,96	1,42	MgO—6,10	23,90	2,56	34,15	6,78	27,55	94,94
212	62,69	23,72	MgO—0,81	9,76	1,32	35,12	12,15	39,95	98,30
103	84,16	12,63	MgO—0,27	1,30	0,66	47,15	6,31	43,60	99,02
215	69,65	5,40	MgO—3,73	18,00	1,22	39,02	6,31	33,45	98,00
213	97,51	—	CO ₂ —0,12	1,34	0,82	54,69	—	43,00	99,79
205	94,62	3,24	MgO—0,32	1,36	0,76	53,01	1,87	43,30	100,30
134	58,05	2,24	MgO—7,11**	25,28	1,90	32,52	8,18	26,70	94,58
138	95,19	2,85	MgO—0,51	0,70	0,84	53,33	1,87	43,35	100,09
226	44,69	—	CO ₂ —0,20	52,92	2,12	25,04	—	19,85	99,93
74	47,02	2,82	MgO—9,64**	23,02	2,46	26,34	10,99	22,15	84,96
196	95,63	—	CaO—0,73	1,78	0,56	54,31	—	42,05	98,70
116	81,38	8,74	MgO—0,78	7,42	0,88	45,59	4,96	40,35	99,20
232	72,01	10,79	MgO—3,34**	10,36	0,38	40,34	8,50	37,30	96,88
214	94,85	—	—	4,84	0,28	53,14	—	41,70	99,96
238	96,60	—	CO ₂ —0,22	0,44	0,66	54,12	—	42,70	97,22
66	92,50	3,30	MgO—0,54	1,62	0,70	51,82	2,12	42,40	98,66
222	59,73	24,77	MgO—4,6**	6,86	0,52	33,46	16,52	39,20	96,56
146	62,06	3,56	MgO—6,32**	21,74	1,66	34,77	8,02	29,15	99,34
53	55,87	21,04	MgO—0,76	20,82	0,16	31,30	10,82	35,55	98,65
101	90,27	—	CO ₂ —0,55	6,08	0,70	50,57	—	41,25	98,60
104	52,66	43,47	CO ₂ —0,40	1,40	1,64	29,50	20,78	46,25	99,57
108	59,10	36,23	CO ₂ —0,25	1,62	1,22	33,11	17,32	45,15	98,42
110	94,55	—	CO ₂ —0,07	2,46	1,34	52,97	—	41,65	98,42
112	53,67	10,04	CO ₂ —0,26	26,90	2,62	30,07	4,80	29,10	93,49
116	80,70	9,02	MgO—1,11	8,00	0,50	45,21	5,42	40,20	99,33
117	71,18	0,94	CO ₂ —0,26	26,58	1,58	39,88	0,45	32,05	100,54
120	56,21	41,46	CO ₂ —0,29	1,16	0,74	31,49	19,82	46,65	99,86

* МНО — минеральный нерастворимый остаток.

** Избыток MgO обусловлен переходом Mg из флогопита в раствор HCl.

Таблица 4 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
122	58,03	32,25	MgO—0,17	7,16	1,50	32,51	15,59	42,35	99,11
126	75,22	9,43	MgO—0,69	11,12	1,40	42,14	5,20	38,00	97,86
129	58,03	32,25	MgO—0,17	5,40	1,26	32,51	15,59	42,35	97,11
131	51,57	41,23	MgO—0,21	5,16	1,52	28,89	19,92	44,20	99,69
133	55,56	10,48	MgO—2,40	20,92	2,90	31,18	7,41	29,95	91,66
136	53,71	41,53	CO ₂ —0,10	2,70	1,24	30,09	19,85	45,40	99,28
137	72,73	19,96	MgO—0,38	5,08	0,72	40,75	9,92	42,40	98,87
147	82,80	9,58	MgO—0,73	5,40	0,62	46,39	5,41	41,40	99,22
171	89,53	—	CO ₂ —0,13	10,10	9,48	50,16	—	39,50	100,24
395	92,89	—	CO ₂ —0,07	6,06	0,88	52,04	—	41,02	100,00

стеритовых и шпинель-форстеритовых пород, относимых к формации магнезиальных скарнов, а также залегающих в них кальцитовых гнезд и линз с флогопитом (или без него) и другими минералами (24 образца). Значительное количество проб отобрано на месторождениях из карбонатных пород: мраморов (27 образцов) и кальцифиров (40 образцов).

При отнесении карбонатных пород к той или иной петрографической группе автор пользовался классификацией, предложенной П. П. Смолиным [Смолин, 1959; Варлаков, 1961]. Она основана на содержании в породе силикатных минералов — оливина, диопсида, амфибола и флогопита. Согласно этой классификации, к группе мраморов (силикатных мраморов) относятся карбонатные породы, в которых содержание силикатных минералов составляет меньше 10%, а в группе кальцифиров — соответственно больше 10%. В настоящей работе отнесение изученных пород к той или иной группе базировалось на данных химического (карбонатного) анализа, приведенных в табл. 4 (анализы выполнены в химической лаборатории ГИН АН СССР).

Кроме того, собран каменный материал по двум конкретным разрезам, включающим флогопитоносные шпинель-диопсидовые породы, кальцифиры и мраморы.

Первый разрез (8 образцов) вскрыт в северном карьере флогопитового месторождения Колтыкон-1 (Куранахская группа месторождений). В основании разреза обнажены среднезернистые диопсидовые граниты с участками пегматитовидных крупнозернистых ортогнейсов. Выше к ним прилегают шпинель-диопсидовые породы с гнездами кальцита, включающими флогопит и диопсид. Мощность этих пород около 4 м, но по простиранию и падению она меняется и достигает в раздувах 8—10 м и более. От гранитов они отделены маломощной (до 15—20 см) прерывистой зоной пироксен-плаггиоклазовой породы и перекрыты горизонтом мраморов кальцитового и доломит-кальцитового состава (рис. 14, кривые 1—3), видимая мощность которых составляет 5 м (верхний контакт мраморов скрыт под крупноглыбовым элювием). Простирание мраморов и шпинель-диопсидовых пород северо-северо-западное, падение на восток-северо-восток под углом 30—50°.

Второй разрез (15 образцов) взят по керну буровой скв. 187, пройденной на участке Поисковый-2 (Федоровская группа флогопитовых месторождений). Здесь, в интервале глубин 25,2—77,2 м, вскрыты мраморы и кальцифиры, которые и вверх и вниз по разрезу сменяются шпинель-диопсидовыми породами мощностью 5—7 м, прилегающими к гранитам. Доля некарбонатной составляющей мраморов и кальцифиров 2—45, кальцита — 15—90, доломита — 0—85% (см. рис. 14, кривые 4—18).

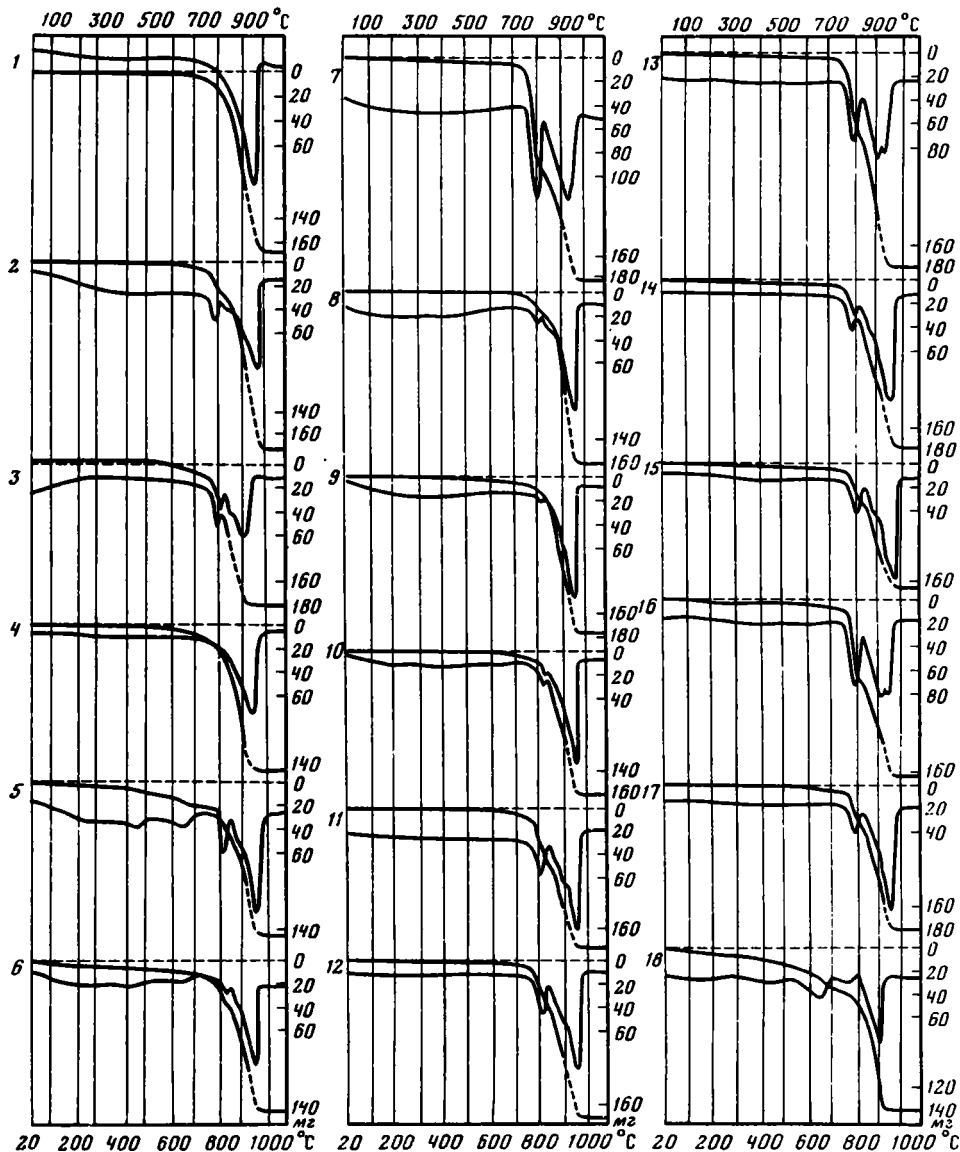


Рис. 14. Дифференциальные кривые нагрева мраморов и кальцифиров

Термограммы: 1—3 — карбонатные породы по разрезу, вскрытому в карьере флогопитового месторождения Колтыков-1; 4—18 — карбонатные породы, вскрытые буровой скв. 187 на участке Понсковый-2 федоровской группы флогопитовых месторождений

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений изотопного состава углерода и кислорода сведены в табл. 5—9 и отражены на рис. 15—17. Они показывают, что в целом значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных кальцитах меняются в широких пределах: от +0,8 до $-9,4^\circ/\infty$ и от +10,7 до $+23,1^\circ/\infty$ соответственно.

В отдельных группах изученных пород разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ сохраняется, но он укладывается в более узких пределах. Так, в мраморах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ варьируют от +0,4 до $-3,7^\circ/\infty$ и от +13,9 до $23,1^\circ/\infty$ при

Таблица 5

Изотопный состав углерода и кислорода кальцита мраморов Центрального Алдана.

Номер рабочий	Номер образца (авторский)	Характеристика образца	Место отбора (месторождение)	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)
125	378	Форстеритовый мрамор	Тасажное	-2,4	+13,9
136	335	Доломит-кальцитовый мрамор	"	-1,4	+19,2
122	318	Форстеритовый мрамор	"	-2,2	+18,1
120	365	То же	"	-0,5	+16,2
129	391	"	"	-2,2	+19,5
147	361	Доломит-кальцитовый мрамор	"	-0,3	+17,2
101	443	Кальцитовый мрамор	Пионерка	-3,2	+20,7
110	446	Диопсидовый мрамор	"	-2,1	+19,5
171	451	То же	"	-3,1	+19,5
214	462	Кальцитовый мрамор с сульфидами	"	-2,8	+20,6
395	464	Кальцитовый мрамор с графитом	"	-3,5	+16,8
137	263	Форстеритовый мрамор	Таборное	-2,8	+17,7
146	262	Шпинель-форстеритовый мрамор	"	-2,3	+16,8
62	779	Кальцитовый мрамор с апатитом	Федоровское	-2,9	+19,5
175	600	Кальцитовый мрамор	Новонадежное	-3,6	+18,0
108	837	Форстеритовый мрамор	Дес (железородный)	-2,8	+14,3
232	622	Доломит-кальцитовый мрамор	Правый берег р. Мегюскен	-2,0	+20,4
233	622a	Форстеритовый мрамор с графитом	"	-2,2	+18,9
234	623	Доломит-кальцитовый мрамор с графитом	"	-1,6	+20,4
235	623a	То же	"	-1,9	+19,2
236	624	"	"	-2,5	+21,1
239	630	"	"	-1,8	+23,1
196	76/74	Кальцитовый мрамор	Левый берег р. Унгра, в 5 км ниже устья р. Чомполо	-1,4	+19,1
197	74/74	"	"	-1,5	+18,3
199	72/74	"	"	-1,6	+20,4
200	71/74	"	"	-0,7	+20,8
189	248/74	"	"	-3,7	+16,5

Примечание. Месторождение Пионерка — железородное, остальные — флогопитовые.

средних значениях $-2,1\text{‰}$ и $+18,4\text{‰}$ соответственно: в кальцификах — от $-0,6$ до $-6,1\text{‰}$ для $\delta^{13}\text{C}$ и от $+11,0$ до $+22,9\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ при средних значениях $-4,0\text{‰}$ и $+15,9\text{‰}$ соответственно; и в метасоматических кальцитах из флогопитоносных диопсидовых пород (магнезиальных скарнов) — от $-3,4$ до $-9,4\text{‰}$ и от $+10,7$ до $+19,5\text{‰}$ при средних $-6,3\text{‰}$ и $+14\text{‰}$ соответственно (табл. 5—7). Из этих данных следует, что с увеличением степени преобразования исходного карбонатного вещества — от мраморов к кальцификам и при переходе к метасоматическим кальцитам — происходит постепенное обогащение легкими изотопами углерода и кислорода.

Как и следовало ожидать, среди изученных мраморов и кальцифиров имеются разности, которые по изотопному составу углерода и кислорода соответствуют осадочным карбонатным породам. Значительная их часть (практически более 50%) характеризуется сравнительно низким, облегченным изотопным составом. Наиболее низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ метасоматических кальцитов опускаются вплоть до величин, свойственных карбонатитам.

Примечателен и тот факт, что все кальциты из магнезиальных скарнов (пластообразных диопсидовых пород с флогопитом и без него) показали низкий

Таблица 6

Изотопный состав углерода и кислорода кальцита из кальцифиров Южной Якутии

Номер анализа	Номер образца (авторский)	Характеристика образца	Место отбора (месторождение)	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)
1	2	3	4	5	6
132	398	Доломит-кальцитовый с форстеритом и флогопитом	Таежное	—6,0	+15,2
226	341	Кальцитовый с пироксеном и форстеритом	"	—4,2	+14,0
210	370	То же	"	—2,9	+18,2
211	376	Доломит-кальцитовый с форстеритом	"	—1,0	+18,8
209	369	Кальцитовый с пироксеном и форстеритом	"	—2,8	+19,5
116	573	Доломит-кальцитовый с форстеритом	"	—4,4	+12,5
212	441	То же	"	—3,8	+15,0
213	444	Кальцитовый с форстеритом и пироксеном	Пионерка	—3,1	+13,4
111	540	Кальцитовый с форстеритом	"	—3,8	+21,8
205	253	Доломит-кальцитовый с форстеритом	Таборное	—5,5	+15,0
169	790	Кальцитовый с диопсидом	Федоровское	—4,1	+15,2
63	956	Диопсид-кальцитовый с форстеритом и флогопитом	Новонадежное	—5,5	+16,2
103	598	Доломит-кальцитовый с форстеритом	"	—3,9	+14,9
55	763	То же	Надежное	—4,7	+13,4
54	769	Доломит-кальцитовый с форстеритом и апатитом	"	—5,4	+15,6
219	766	Доломит-кальцитовый с форстеритом	"	—3,6	+18,4
223	839	Доломит-кальцитовый с форстеритом и флогопитом	Дес	—5,0	+12,4
222	835	То же	"	—3,5	+15,9
238	629	Кальцитовый с паргаситом, диопсидом и сульфидами	Снежное	—5,0	+18,5
115	636	Доломит-кальцитовый с форстеритом и флогопитом	"	—5,3	+17,3
71	644	Доломит-кальцитовый со шпинелью	"	—5,2	+16,2
102	524	Доломит-кальцитовый с форстеритом	Безымянное	—4,2	+12,5
112	540	Доломит-кальцитовый с форстеритом и флогопитом	"	—3,1	+17,0
117	539	Кальцитовый с форстеритом	"	—5,5	+15,6
126	301	Доломит-кальцитовый с форстеритом	"	—6,1	+14,4
133	274	Доломит-кальцитовый с форстеритом и флогопитом	"	—5,1	+17,7
107	622	То же	Леглиерское	—4,0	+13,2
66	623	"	"	—4,5	+12,0
134	929	Доломит-кальцитовый с форстеритом	Тинг	—2,9	+14,7
138	927	Доломит-кальцитовый с флогопитом	"	—5,2	+13,7
145	928	Доломит-кальцитовый с флогопитом и диопсидом			
154	177	Доломит-кальцитовый с диопсидом	Эмельджакское	—0,6	+12,0
202	178	Доломит-кальцитовый с форстеритом	"	—5,3	+22,9
215	508	То же	Горелое	—2,5	+14,8
74	655	Доломит-кальцитовый с форстеритом и флогопитом	Озерное	—5,5	+20,6
61	645	Доломит-кальцитовый с форстеритом	"	—2,9	+19,5

Таблица 6 (окончание)

1	2	3	4	5	6
57	646	То же	"	—5,1	+16,2
83	648	"	"	—5,2	+20,5
179	347	Доломит-кальцитовый с пироксеном	Перекастное	—3,4	+11,0
194	80	Кальцитовый с диопсидом	Левый берег р Унгра, устье р. Чомполо	—4,5	+20,1

Примечания: 1. Месторождение Тасжное — флогопит-железородное; Пионерка, Дес и Тинг — железородные; остальные — флогопитовые; 2. Методика и техника подготовки проб и масс-спектрометрический анализ описаны ранее [Виноградов и др., 1978; Геохимия..., 1983; Кулешов, 1984].

Таблица 7

Изотопный состав углерода и кислорода кальцитов из магнезиальных скарнов Южной Якутии

Номер анализа	Номер образца (авторский)	Место отбора (месторождение)	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰} (PDB)$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰} (SMOW)$
227	602	Арябиловское	—5,9	+15,6
229	602б	"	—9,4	+14,3
230	602в	"	—5,7	+15,5
231	602г	"	—9,0	+12,7
109	454	Пионерка	—6,6	+11,7
118	204	Каталахское	—8,7	+15,0
121	154	Эмельджакское	—5,6	+12,9
144	256	"	—6,9	+13,1
153	178	"	—5,8	+11,9
203	179	"	—6,3	+12,8
204	197	"	—6,5	+13,7
123	165	"	—5,7	+10,7
127	199	"	—4,8	+14,2
224	165а	"	—6,3	+11,8
135	139	Горелое	—6,9	+12,9
141	315	Безымянное	—4,9	+15,5
217	526	"	—5,8	+14,3
62	779	Федоровское	—6,1	+14,9
52	776	"	—5,9	+18,0
51	778	"	—6,3	+16,6
114	805	"	—6,9	+19,5
206	265	Таборное	—6,7	+12,6
82	621	Леглиерское	—7,9	+13,7
216	639	Снежное	—7,1	+13,6

Примечание. Месторождение Пионерка — железородное, все остальные — флогопитовые.

Таблица 8

Изотопный состав углерода и кислорода кальцитов флогопитового месторождения Колтыкон-1

Номер анализа	Номер образца (авторский)	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰} (PDB)$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰} (SMOW)$
1	2	3	4	5
852	243/76	Шпинель-диопсидовый скарн с флогопитом и кальцитом	—6,4	+16,0
853	244/76	То же	—8,2	+14,0
854	245/76	"	—3,4	+14,3
855	246/76	"	—5,2	+12,1

Таблица 8 (окончание)

1	2	3	4	5
856	248/76	Кальцитовый мрамор с флогопитом и диопсидом	—1,9	+15,9
857	249/76	Кальцит-полевошпатовая порода	+0,8	+16,3
858	250/76	Доломит-кальцитовый мрамор с форстеритом и шпинелью	+0,4	+20,9
859	251/76	То же	—0,6	+20,6

Таблица 9

Изотопный состав углерода и кислорода кальцитов из скв. 187 (участок Поисковый-2, Федоровская группа флогопитовых месторождений)

Номер анализа	Номер образца (авторский)	Глубина отбора образца, м	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)
860	10/76	25,2	Кальцитовый кальцифир с форстеритом, диопсидом и флогопитом	—3,6	+14,6
861	11/76	28,0	Доломит-кальцитовый кальцифир с форстеритом и шпинелью	—3,2	+15,2
862	12/76	30,0	То же	—2,9	+14,3
863	13/76	34,0	Кальцит-доломитовый мрамор с форстеритом	—3,0	+16,0
864	14/76	39,6	Доломит-кальцитовый кальцифир с форстеритом и шпинелью	—3,1	+18,6
865	15/76	44,0	Доломит-кальцитовый мрамор с форстеритом и шпинелью	—2,9	+16,2
866	16/76	49,0	Доломит-кальцитовый кальцифир с форстеритом и шпинелью	—3,3	+18,6
867	17/76	54,5	То же	—3,0	+19,2
868	18/76	59,0	Кальцит-доломитовый мрамор с форстеритом и шпинелью	—2,0	+20,0
869	19/76	63,3	То же	—2,9	+19,2
870	20/76	67,0	Доломит-кальцитовый кальцифир с форстеритом и шпинелью	—2,8	+19,5
871	21/76	71,5	Доломит-кальцитовый мрамор с форстеритом и шпинелью	—1,9	+20,1
872	22/76	74,5	Кальцит-доломитовый мрамор с форстеритом и шпинелью	—2,5	+20,6
873	23/76	77,0	Доломит-кальцитовый мрамор с форстеритом и шпинелью	—2,1	+20,0
874	24/76	77,2	Доломит-кальцитовый кальцифир с флогопитом и диопсидом	—2,7	+16,8

изотопный состав углерода и кислорода, свойственный типичным карбонатитам. Среди них не оказалось ни одного образца, изотопный состав которого соответствовал бы карбонатам первично-осадочного морского происхождения.

Таким образом, полученные данные подтверждают подмеченную предыдущими исследователями общую тенденцию смещения изотопного состава углерода и кислорода кальцитов метаморфических пород в сторону обогащения их легкими изотопами ^{12}C и ^{16}O .

Из анализа изотопных данных, приведенных в табл. 5—7 и показанных на рис. 15, следует, что в целом по группам изученных пород относительно

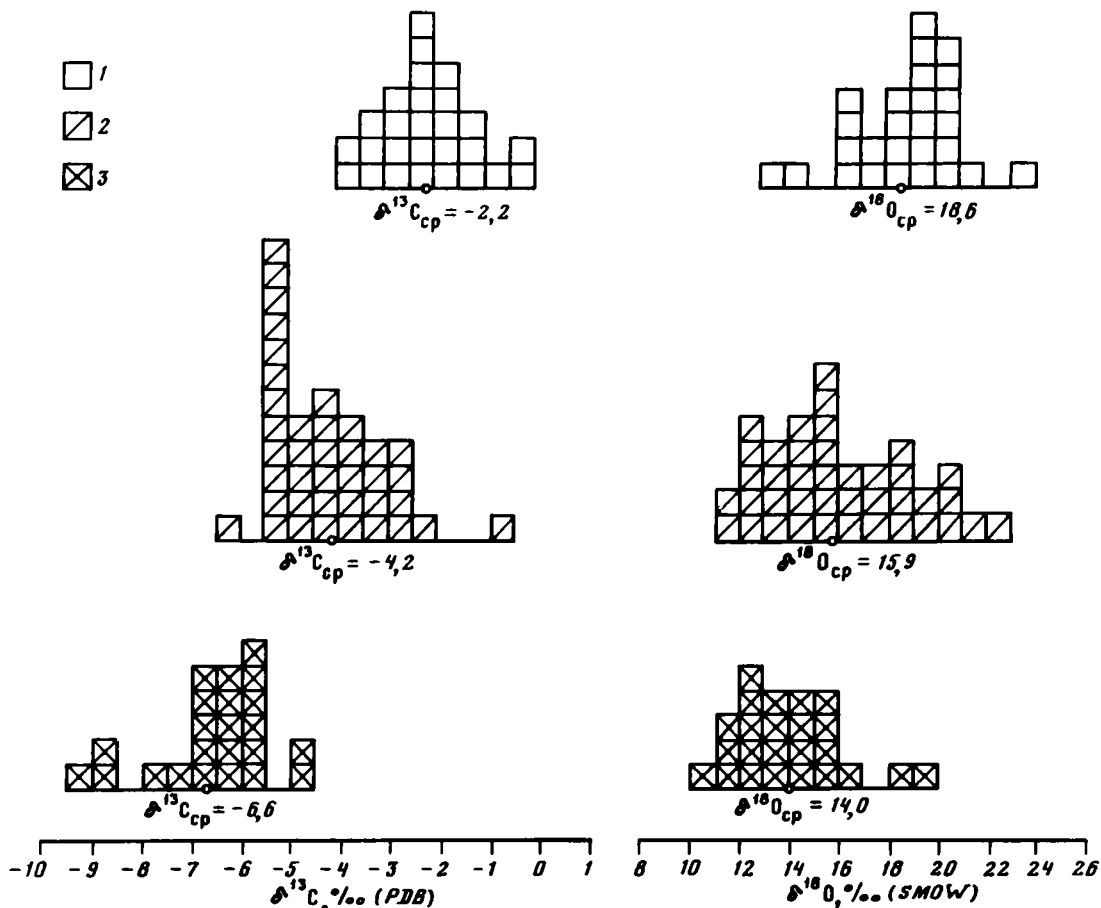


Рис. 15. Гистограмма распределения $\delta^{13}C$ $\delta^{18}O$ в кальцитах мраморов (1), кальцифоров (2) и магниальных скарнов (3) флогопитовых месторождений Алдана

высоким средним значениям $\delta^{13}C$ соответствуют повышенные средние значения $\delta^{18}O$ (максимальные они у мраморов, самые низкие — у кальцитов из магниальных скарнов и флогопитовых тел). Вместе с тем в пределах каждой отдельной группы пород корреляция в изотопном составе углерода и кислорода не устанавливается. Также не наблюдается никакой зависимости изотопного состава от содержания в породе силикатных минералов.

Аналогичная тенденция отмечается и при изучении карбонатного вещества в конкретном разрезе одного из пластов мраморов из флогопитового месторождения Колтыкон-1. Изотопные данные, полученные по восьми образцам из разреза этой карбонатной толщи (см. рис. 16, табл. 8), показали общую тенденцию изменения изотопного состава углерода и в меньшей степени кислорода: от значений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$, свойственных первично-осадочным морским карбонатам — в верхней части разреза, представленной наименее измененными породами (мраморы), до значений, свойственных карбонатам в нижней, состоящей из наиболее преобразованных пород (зона скарнов).

Какова же причина такого тренда изотопного состава? Широкий общий разброс изотопных данных и отмеченные закономерности в распределении $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в карбонатах флогопитовых месторождений заставляют думать, что существуют по крайней мере два процесса, приводящие к наблюдаемому

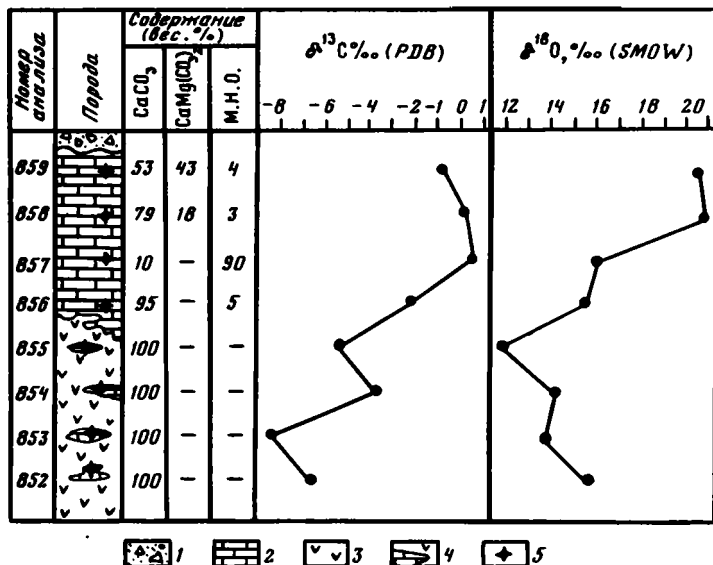


Рис. 16. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в кальцитах мраморов и магнезиальных скарнов, вскрытых в карьере флогопитового месторождения Колтыкон-1

1 — глыбовые развалы; 2 — мраморы; 3 — флогопит-диопсид-амфиболовые породы (скарны); 4 — обособления кальцита в зоне скарнов; 5 — точки отбора проб

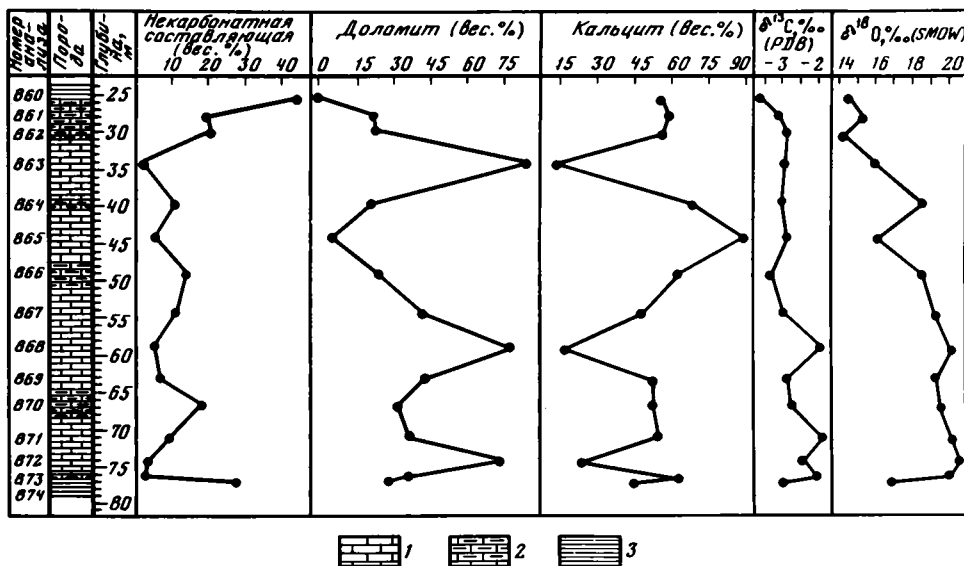


Рис. 17. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в кальцитах мраморов и кальцифил, вскрытых скв. 187 (участок Понсковый-2 федоровской группы флогопитовых месторождений)

1 — мраморы; 2 — кальцифилы; 3 — шпинель-диопсидовые породы

изотопному смещению. Во-первых, это может быть высокотемпературное разложение карбонатов: а) при изотопно-равновесных процессах изохимического метаморфизма и б) в неравновесных условиях, сопровождающихся кинетическими эффектами разделения изотопов. Во-вторых, наблюдаемое обогащение легкими изотопами может быть следствием смещения углекислоты первично осадочных карбонатов с CO_2 иного источника, характеризующейся более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Остановимся более подробно на их рассмотрении. На ряде конкретных геологических примеров было показано [Sharma, Clayton, 1965; O'Neil, Epstein, 1966; Deines, Gold, 1969; Брандт и др., 1980], что при высокотемпературном воздействии магматических пород на прилегающие осадочные карбонаты или при их метасоматическом воздействии может происходить обогащение последних легкими изотопами ^{12}C и ^{16}O вплоть до значений, свойственных карбонатам ($\delta^{13}\text{C} = -7^{\circ}/_{\infty}$, $\delta^{18}\text{O} = +8^{\circ}/_{\infty}$). В основе такого обогащения, по мнению этих исследователей, лежит прежде всего разделение изотопов в результате высокотемпературного разложения карбонатных пород. Освобождающийся при таком разложении углекислый газ обогащается тяжелыми, а остающийся карбонат — легкими изотопами углерода и кислорода [Устинов, 1976; Брандт и др., 1980].

Аналогичным образом можно интерпретировать и полученные нами данные для алданских метаморфических карбонатов. В условиях регионального метаморфизма могут широко происходить процессы декарбонатизации. При этом подвергаются почти полному уничтожению достаточно мощные пласты карбонатов [Сидоренко и др., 1973, 1976a]. Те карбонатные образования, которые мы изучаем сегодня, вполне возможно представляют собой незначительные остатки некогда существовавших мощных карбонатных толщ (или их частей). Если предположить, что обособления метасоматического кальцита из зоны диопсидовых скарнов представляют собой именно такие реликтовые, но уже перекристаллизованные карбонаты, то мы должны были бы видеть для них более широкий спектр значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ по отношению к тому, который мы наблюдаем реально. Предполагая разную степень разложения исходного количества карбонатного вещества, для реликтовых карбонатов мы должны были бы отмечать и сколько угодно низкие значения $\delta^{13}\text{C}$. Во всех же реально наблюдаемых случаях это значение не опускается ниже $-10 \div -9^{\circ}/_{\infty}$.

Это же, бесспорно, следует из расчетных данных по исходному составу метаморфических пород. Так, О.М. Розен с соавторами [1971] на основании изучения колоссального материала докембрийских метаморфических карбонатов Украинского, Балтийского и Алданского щитов приходят к выводу, что при метаморфизме исходно осадочных карбонатных пород действительно может происходить потеря углекислоты, которая зависит от исходной насыщенности породы силикатным материалом. Но в любом случае количество остающегося карбоната не опускается ниже 70—75% от его исходного объема. При этом чистые карбонатные породы при метаморфизме практически полностью сохраняют свое вещество. Если это так, то даже для крайнего случая разложения, т.е. при потере до 30% от исходного количества вещества, мы не можем с помощью известных физико-химических процессов разделения изотопов при декарбонатизации объяснить реально наблюдаемый изотопный сдвиг (до $10^{\circ}/_{\infty}$). В противном случае мы должны будем принимать заведомо нереальные величины коэффициента разделения (подробнее см. гл. 2).

Все это заставляет думать, что ответственным за наблюдаемое изотопное смещение в ходе высокотемпературного преобразования карбонатов является не фракционирование изотопов в ходе их декарбонатизации, а какой-то иной процесс, приводящий к обогащению исходных осадочных карбонатов легкими изотопами углерода вплоть до значений $-10 \div -9^{\circ}/_{\infty}$, а кислорода — до $+10^{\circ}/_{\infty}$.

Разделение изотопов может происходить также и в ходе различных реакций, протекающих в высокотемпературных условиях. Наиболее типичным примером одной из них может служить метасоматическая реакция между доломитом и кварцем с выделением свободной CO_2 (см. гл. 2):



В ходе такой реакции, согласно термодинамическим константам при достижении в этой системе изотопного равновесия в условиях высоких температур (600—800°C) при полном протекании реакции, разница в изотопном составе углерода CO_2 и углерода CaCO_3 должна составлять 2,3—2,6‰ [Bottinga, 1969]. Если же равновесие не достигается, то эта разница будет меньше. Естественно, в случае равновесности системы должна отмечаться зависимость изотопного состава от полноты протекания реакции, т.е. от содержания в породе кальцита и силикатных минералов. Такая корреляция в природных условиях в некоторых случаях действительно отмечается [Shieh, Taylor, 1969; Щербак, Луговая, 1978]. Однако пределы вариаций $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ незначительны и не превышают, например, для кальцифиров Украинского щита $2,5 \div 3\text{‰}$ [Луговая и др., 1978].

Это же можно видеть и на примере пород Алданского щита. В качестве объекта изучения был выбран еще один разрез по карбонатному телу. Оно представлено послыльным чередованием мраморов и кальцифиров. По разрезу в составе изученных пород отмечаются довольно существенные вариации минерального состава — исходного доломита и вновь образованных — кальцита и силикатных минералов. Это тело вскрыто буровой скв. 187 на участке Поисковый-2 (Федоровская группа флогопитовых месторождений). Из него проанализировано 15 образцов (см. табл. 9, рис. 17).

Изотопный состав в целом по карбонатному телу относительно устойчив: $\delta^{13}\text{C}$ меняется от $-3,6$ до $-1,9\text{‰}$, а $\delta^{18}\text{O}$ — от $+14,3$ до $+20,6\text{‰}$. При этом в кальцифиров, содержащих по сравнению с мраморами больше некарбонатной составляющей, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ несколько ниже, чем в мраморах, т.е. отмечается некоторая зависимость изотопного состава углерода и кислорода от минерального состава породы (от содержания доломита, кальцита и силикатных минералов). Однако пределы вариаций $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ незначительны и не превышают $1,5\text{—}2\text{‰}$.

Это позволяет заключить, что метасоматические процессы разложения карбонатного вещества (дедоломитизация) действительно сопровождаются процессами разделения изотопов, но они не являются ответственными за наблюдаемое изотопное смещение в ходе преобразования исходных первично-осадочных карбонатов. Их вклад в общее разделение изотопов при метаморфизме незначителен и не превышает первые промилле.

Последней, наиболее вероятной причиной наблюдаемого изотопного смещения исходных первично-осадочных карбонатов в процессе их глубинного преобразования может быть изотопный обмен и смешение с углекислотой иного происхождения, характеризующейся более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Эта углекислота, по всей видимости, привносится с растворами, которые участвуют в процессе метасоматоза.

Таким образом, полученные изотопные данные по большому числу образцов (свыше 110), материалы других исследований, а также характер распределения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах изученных разрезов позволяют заключить, что разделение изотопов при региональном метаморфизме — процесс реальный, но второстепенный, играющий подчиненную роль. Подтверждением этого предположения служат высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ мраморов и кальцифиров, удаленных от метасоматических образований (флогопитоносных скарнов). Изотопный состав углерода и в меньшей степени кислорода этих пород, как видно из табл. 8, 9 и рис. 16, 17, равны или близки изотопному составу карбонатов первично-осадочного происхождения. На гистограмме (см. рис. 15) подобные мраморы и кальцифиров располагаются правее точек, отражающих средние значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ этих групп пород. Упомянутые мраморы и кальцифиров, очевидно, не были вовлечены в процесс

скарнообразования и сохранили поэтому свой исходный изотопный состав, близкий к составу осадочных морских карбонатов.

Вместе с тем значительная часть изученных мраморов и особенно кальцифиров характеризуется более низким изотопным составом, приближающим их по значениям $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ к кальциту магнезиальных скарнов флогопитовых месторождений. В частности, для некоторой части мраморов получены значения $\delta^{13}\text{C} = -3 \div -4^0/\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = +14 \div +17^0/\text{‰}$, а для кальцифиров — $\delta^{13}\text{C} = -4,5 \div -6,5^0/\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = +11 \div +15^0/\text{‰}$. По-видимому, эти породы с пониженными значениями изотопного состава участвовали в процессе скарнообразования, и поэтому их изотопный состав существенно изменен. Примечательно то, что обогащение кальцифиров легкими изотопами увеличивается в сторону скарнов, при этом самые низкие $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ характерны для кальцифиров, непосредственно прилегающих к скарнам. Аналогичная тенденция облегчения изотопного состава сохраняется и в пределах скарновых тел. Кальциты этих пород отличаются наиболее низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Среди них не встречено ни одного образца, изотопный состав которого отвечал бы первично-осадочному морскому карбонату.

Рассмотренный материал позволяет считать, что главной и наиболее вероятной причиной наблюдаемого изотопного смещения являются, по-видимому, процессы взаимодействия и смещения тяжелой CO_2 первично-осадочных карбонатов с легкой CO_2 иного происхождения (возможно, глубинного), привносимой извне растворами, которые участвуют в образовании флогопитоносных диопсидовых скарнов.

Естественно, что при воздействии легкой углекислоты на карбонаты максимальное облегчение изотопного состава должны испытать кальциты внутренних зон магнезиальных скарнов и в меньшей степени внешних. Из карбонатных пород наибольшему изменению будут подвергнуты кальцифиров и мраморы, прилегающие к скарнам, в то время как удаленные от них могут остаться без изменений и сохранить свой исходный изотопный состав. Примером подобного распределения изотопного состава могут служить скарны и карбонатные породы, вскрытые в карьере флогопитового месторождения Колтыкон-1.

Основываясь на полученных изотопных данных, можно сделать следующие выводы.

1. Изученные метаморфические карбонаты унаследуют изотопные признаки их исходно осадочной природы.

2. В ходе высокотемпературного преобразования первично-осадочных карбонатов в глубинных условиях происходит их обогащение легкими изотопами углерода и кислорода. Общая тенденция изменения изотопного состава сводится к увеличению содержания ^{12}C и ^{16}O в направлении от неизмененных карбонатных пород к флогопитоносным диопсидовым породам. Наиболее обогащены легкими изотопами кальциты внутренних зон залежей диопсидовых пород.

3. Изотопный состав углерода и кислорода кальцифиров служит дополнительным критерием их генезиса. Значительная часть этих пород, прилегающих к скарнам и характеризующихся пониженными значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, относится к метасоматическим образованиям, возникшим за счет доломитов при формировании магнезиальных скарнов.

4. Низкий изотопный состав углерода и кислорода кальцитов из диопсидовых пород с флогопитом и без него и отсутствие среди них образцов с $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, соответствующих метаморфическим карбонатам первично-осадочного происхождения, подтверждают их скарновую природу.

5. Главной причиной изменения изотопного состава первично-осадочных карбонатов в условиях регионального метаморфизма является процесс смещения и взаимодействия их углекислоты с CO_2 , характеризующийся более низкими значе-

ниями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Другие процессы преобразования изотопного состава карбонатов (декарбонатизация, метасоматические реакции) играют подчиненную роль.

6. Легкая CO_2 , привносимая с растворами, участвующими в процессе метасоматоза, и которую мы условно называем глубинной, должна иметь $\delta^{13}\text{C}$ не выше самых низких значений изотопного состава, свойственных кальцитам флогопитоносных пород, т.е. не выше $-10 \div -9^\circ/\text{‰}$.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

КАРБОНАТНОЕ ВЕЩЕСТВО В КИМБЕРЛИТАХ СИБИРИ

В составе вещества кимберлитовых трубок Сибири в значительном количестве присутствуют обломки вмещающих отложений осадочного чехла платформы. Среди них значительная роль принадлежит карбонатам. При попадании в кимберлитовое вещество обломки пород претерпевают вторичные преобразования, часто испытывают химические и минеральные изменения. В отличие от изменения исходно-осадочных пород в условиях регионального метаморфизма в кимберлитах их преобразование протекает более кратковременно, и степень изменения выражена значительно слабее. Поэтому представляло интерес изучить характер и закономерности преобразования исходного изотопного состава углерода и кислорода первично-осадочных карбонатов в кимберлитах.

Изучение кимберлитов имеет не только научное, но и большое народно-хозяйственное значение, поскольку они являются практически единственным источником коренных месторождений алмазов. Вполне естественно, что именно алмазы подверглись более детальному изучению. К настоящему времени их изотопный состав изучен достаточно хорошо, произведены сотни изотопных анализов практически всех разновидностей природных алмазов, вышло в свет большое количество работ, посвященных изучению этого вопроса. Однако при рассмотрении поведения и распределения углерода и его изотопного состава в процессе кимберлитобразования представляют интерес и другие его формы и соединения. Среди них можно выделить в первую очередь восстановленные формы (графит, углерод органических соединений и т.д.) и карбонатное вещество.

Изучению изотопного состава карбонатов до недавних пор отводилась второстепенная роль, хотя они в силу их мобильности могут нести ценную информацию об условиях образования и преобразования кимберлитового вещества. Интересно было проследить характер поведения и распределения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных образованиях кимберлитовых трубок (и в некоторых дайках) Сибири и попытаться выяснить источник их углеродного вещества. Для этой цели была подобрана коллекция образцов из различных кимберлитовых трубок, в которую вошли ксенолиты карбонатных пород осадочного чехла платформы и пробы карбонатного вещества цементирующей массы кимберлитов.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ И СТРОЕНИЯ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК

К настоящему времени геологическое строение и вещество кимберлитовых трубок изучено достаточно хорошо [Алмазные..., 1959; Милашев, Шульгина, 1959; Геология СССР, 1970, 1971; Алексеев, Дьяков, 1961; Меняйлов, 1962; Ковальский, 1963; Милашев, 1965; Соболев, 1974; Анодин, 1961], поэтому ограничимся лишь их кратким описанием.

Большинство известных в настоящее время районов проявления кимберлитово-

го вулканизма находится в северо-восточной части Сибирской платформы: в бассейнах рек Оленека, Анабара, Муны и Мархи. Кроме того, отдельные группы кимберлитовых тел обнаружены в бассейне среднего течения р. Виллой, на Котуй-Маймиченском междуречье, на правом берегу р. Ангары, в бассейне р. Оки и в верховьях р. Алдан.

Кимберлитовые тела располагаются главным образом в поле развития карбонатных отложений синия и нижнего палеозоя. Более молодые отложения каменноугольного и пермского возраста встречаются в пределах алмазоносной провинции в виде незначительных территориально разобщенных участков. В целом мезозойские отложения широко развиты в периферических частях провинции, а в районах развития кимберлитового вулканизма встречаются редко и выступают обычно в роли покровов, нередко сильно затрудняющих обнаружение кимберлитовых тел.

Древнейшие образования, принимающие участие в строении рассматриваемой территории, представлены архейскими и протерозойскими гнейсами и кристаллическими сланцами, которые составляют фундамент Сибирской платформы. Их выходы на современную дневную поверхность известны в районе Анабарского и Алданского щитов и Оленекского сводового поднятия.

Синийские отложения известны на восточном склоне Анабарского щита и на западном склоне Оленекского сводового поднятия. В нижней части разреза они представлены различными песчаниками и гравелитами. Верхняя часть толщи сложена известняками и доломитами с подчиненным развитием полевошпатовых песчаников. Породы кембрийского возраста наиболее широко распространены в северной половине описываемой территории. Они представлены всеми тремя отделами, в разных районах развитыми в разной степени. Отложения нижнего кембрия известны главным образом в низовьях р. Оленек и сложены пестроокрашенными глинистыми и доломитизированными известняками с прослоями доломитов и мергелей, переходящими выше по разрезу в известняково-глинистые черные горючие сланцы и глинистые известняки. Породы среднекембрийского возраста занимают более значительную площадь. Это преимущественно известняки и доломиты с незначительной примесью терригенного материала. Наиболее широко развиты верхнекембрийские отложения. Они весьма однообразны и представлены чередованием пестроцветных глин и мергелей с песчаниками и известняками, изредка доломитами.

Отложения верхнего кембрия постепенно сменяются вверх по разрезу ордовикскими образованиями. Последние почти полностью слагают центральную и южную части алмазоносной провинции. Отложения ордовика представлены в основном карбонатными породами: известняками, доломитами, мергелями с прослоями песчаников и алевролитов. На них согласно залегает толща силурийских карбонатных пород: известняков, доломитизированных известняков, доломитов с прослоями мергелей и аргиллитов. Силурийские отложения наиболее широко развиты в северо-восточном обрамлении Тунгусской синеклизы.

Девонские породы в пределах рассматриваемой провинции имеют весьма ограниченное распространение. Они известны главным образом в бассейнах р. Моркока и других левых притоков Виллой и представлены в основном серыми, иногда битуминозными известняками.

Отложения каменноугольной системы — конгломераты, песчаники, алевролиты, глины с прослоями гипсов и ангидритов, сменяющимися в верхней части разреза известняками, развиты весьма значительно в пределах Анабаро-Оленекской антеклизы.

Пермские отложения встречаются лишь в окраинных частях алмазоносной провинции. Они представлены песчано-глинистыми, местами угленосными осадками.

Пространственное распределение кимберлитов зависит от определенных геотектонических условий. Наиболее общей закономерностью проявления кимберлитово-

го вулканизма является приуроченность его к крупным структурам, характеризующимся длительным, медленным и устойчивым воздыманием [Оффман, 1959; Зведер, Шукин, 1960; Алексеев, Дьяков, 1961; Меняйлов, 1962]. На Сибирской платформе наибольшее количество кимберлитовых тел расположено на склонах Анабарской антеклизы (рис. 18).

Кимберлитовые тела располагаются в основном в виде цепочек вдоль зон глубинных разломов и нередко концентрируются на небольших участках, образуя "поля" кимберлитовых трубок, в пределах которых отмечается от 5—10 до 50 трубок и даек. Подобные кимберлитовые поля занимают площадь от 100 до 5000 км².

В настоящее время для Сибирской платформы выделяется несколько фаз (разными авторами — разное число фаз) магматической деятельности, проявившейся от палеозоя до верхнего мезозоя и приведших к формированию различных пород, обладающих характерными чертами платформенных комплексов. К их числу (в целом для Сибирской платформы) относятся кислые туфы Кемпедийского района, трапповая формация, комплекс ультраосновных и щелочных пород Маймечи-Котуйского района, кимберлиты, ультраосновные породы Чадобецкого поднятия, кислые туфы верховьев рек Мархары и Большого Дьюктали (бассейн р. Вилкой) и андезитовые туфы и лавы Попигайского района.

Возраст кимберлитового вулканизма в пределах Западной Якутии окончательно не установлен. Согласно одной из распространенных точек зрения формирование кимберлитовых трубок Сибири происходило в три этапа: верхнедевонский — нижнепалеозойский, или досреднекарбонный; средне-верхнетриасовый; меловой. Кимберлиты каждого определенного района, по мнению некоторых авторов, относятся к одному этапу [Милашев, Шульгина, 1959; Милашев, 1965].

Формы и размеры кимберлитовых тел изменчивы. Наиболее характерны трубки взрыва, которые представляют собой сильно вытянутые воронкообразные тела, сложенные обычно брекчиями, состоящими из обломков вмещающих пород и цементирующего кимберлитового материала. В плане трубки имеют округлую, изометрическую или овальную форму, нередко с прихотливыми извилистыми границами. Диаметр трубок колеблется от первых десятков до нескольких сот метров. С глубиной площадь поперечного сечения и форма его меняются. Круглые и овальные трубки сужаются, на некотором протяжении имея форму опрокинутого или сдавленного конуса, но все же близкую к цилиндрической. Далее с глубиной они переходят в дайки, являющиеся их подводными каналами. Реже встречаются сплюснутые трубчатые тела, имеющие в поперечном сечении линзовидную форму, и дайки кимберлитов. Последние сложены обычно кимберлитовым веществом, почти лишенным обломочного материала.

По генетическим и морфологическим признакам кимберлитовые тела разделяются на два основных типа: эксплозивные и гипабиссальные. Тела эксплозивного типа (диатремы) представлены собственно трубками взрыва и сплюснуто-трубчатыми телами. К гипабиссальному типу относятся: 1) дайки, служившие подводными каналами для диатрем; 2) дайки и жилы, внедрившиеся в уже застывшие кимберлитовые брекчии и частично во вмещающие трубки породы; 3) дайки, не связанные территориально с диатремами.

Материал, выполняющий кимберлитовые тела, получил собирательное название кимберлитовых пород [Бобриевич и др., 1964]. Содержимое трубок представлено обычно своеобразной брекчией пород с цементом, сложенной тонкозернистой серпентин-карбонатной (иногда с флогопитом) основной массой, в которой заключен целый ряд разнородных объектов: автолитов — включений кимберлита ранних генераций, а также осколков и обломков различных минералов и пород.

Среди последних можно выделить следующие группы: 1) ксенолиты вмещающих карбонатных и терригенных пород осадочного чехла платформы. Особой разновидностью ксенолитов этой группы можно считать обломки отложений, некогда про-

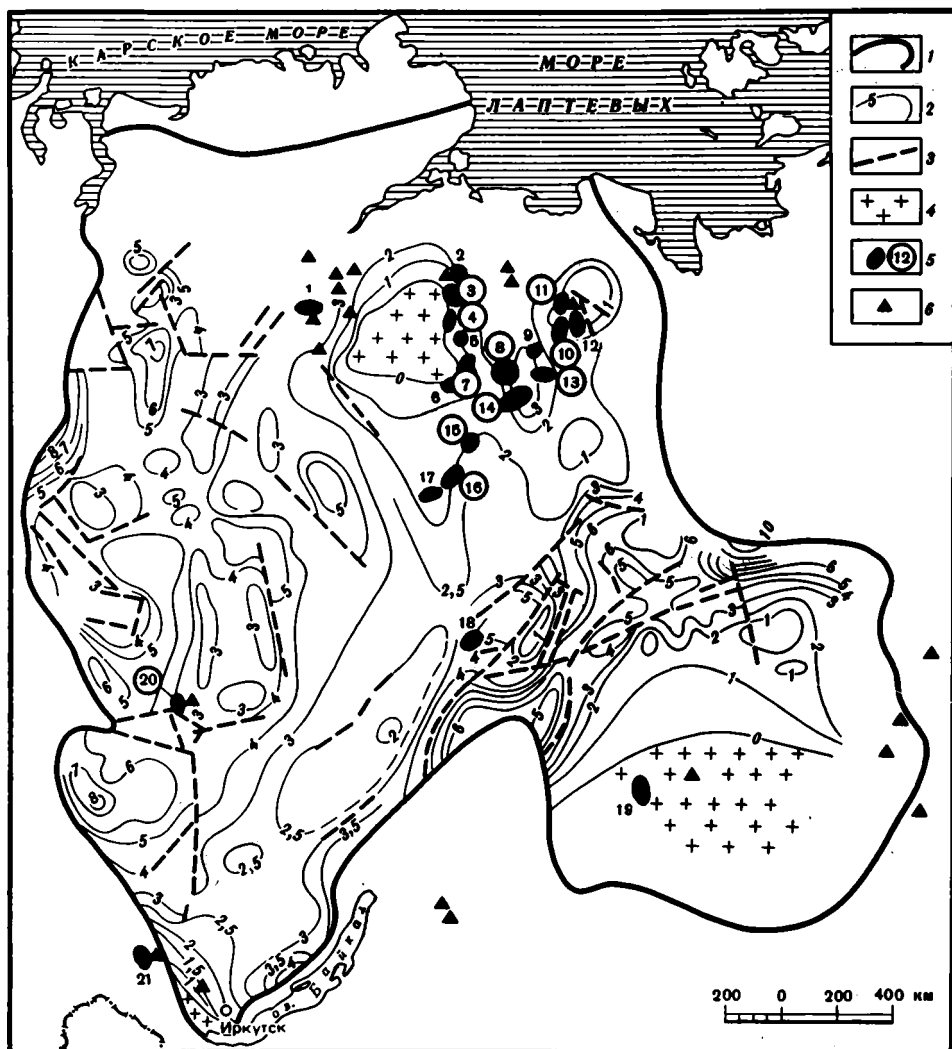


Рис. 18. Схема расположения кимберлитовых полей и глубин залегания фундамента Сибирской платформы [Милашев, 1972]

1 — граница Сибирской платформы; 2 — изобаты поверхности фундамента; 3 — разломы со смещением фундамента; 4 — выходы фундамента на дневную поверхность; 5 — кимберлитовые поля и районы (кругом обведены те поля, из которых были отобраны пробы на изотопный анализ); 6 — массивы ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород. Цифры — кимберлитовые поля и районы: западная ветвь — 1 — Котуй-Маймечинский, 2 — Орто-Ырыгакское, 3 — Нижнекуонамское, 4 — Среднекуонамское, 5 — Джюкенское, 6 — Куранахское, 7 — Лучаканское, 8 — Омонос-Кутугунское; восточная ветвь — 9 — Нижне-Ухукитское, 10 — Мерчимденское, 11 — Куойско-Беемчинское, 12 — Верхне-Молодинское, 13 — Огоньор-Моторчунское; южная ветвь — 14 — Чомурдахское, 15 — Верхнемунский, 16 — Далдынское, 17 — Мархино-Алакитское, 18 — Мало-Батуобинский, 19 — Верхне-Алданский, 20 — Чадобецкий, 21 — Окинский

рванных внедрившимся кимберлитовым материалом, но затем уничтоженных эрозией и ныне сохранившихся только в кимберлитовых трубках; 2) ксенолиты пород трапповой формации; 3) ксенолиты метаморфических пород фундамента платформы, не обнажающиеся, как правило, в районах развития кимберлитов — различные гнейсы, кристаллические сланцы, амфиболиты и т.д.; 4) глубинные ксенолиты, относимые обычно к веществу верхней мантии. Это преимущественно ультраосновные, гораздо реже — основные породы: дуниты, перидотиты, пироксениты, эклогиты, иногда по-

роды, обогащенные слюдой и ильменитом. Многие разности являются гранат-содержащими.

Кроме ксенолитов, в основной массе кимберлитов заключены мономинеральные вкрапленники. Одни из них полностью соответствуют по свойствам и составу аналогичным фазам глубинных ксенолитов и, по мнению многих авторов, попадают в кимберлит при дроблении последних, являясь, таким образом, ксеногенными обломками. Другие — некоторые гранаты, оливин, флогопит и т.д. — не находят аналогов в ксенолитах и имеют, вероятно, самостоятельное происхождение. Вторая группа минералов служит характерным признаком кимберлитового процесса. Среди них могут быть выделены самостоятельные генерации, например оливина [Бобриевич и др., 1964].

ДАННЫЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КАРБОНАТНОГО ВЕЩЕСТВА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Карбонатное вещество кимберлитовых пород представлено обломками (ксенолитами) карбонатов осадочного чехла платформы и собственно карбонатным цементом кимберлитов, имеющим, по последним представлениям, глубинную природу. Кроме упомянутых форм, могут присутствовать обломки вероятных глубинных карбонатов магматического происхождения. Среди опробованных ксенолитов последние не обнаружены.

В опубликованной литературе существует относительно небольшое количество работ, посвященных изучению изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах кимберлитовых пород [Голубчина, Рабинович, 1958; Петров, Никитин, 1962; Виноградов и др., 1965; Мамчур и др., 1980; Борщевский и др., 1981; Зинчук и др., 1981; Deines, Gold, 1973; Sheppard, Dawson, 1973, 1975; Suwa et al., 1975; Kobelski et al., 1979; Кулешов, Илупин, 1978, 1980, 1982].

Большая часть имеющихся литературных данных сведена на рис. 19, где видно, что разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных карбонатах варьирует в довольно широком диапазоне, который перекрывает области, характерные как для нормально осадочных карбонатов с высокими значениями изотопного состава, так и

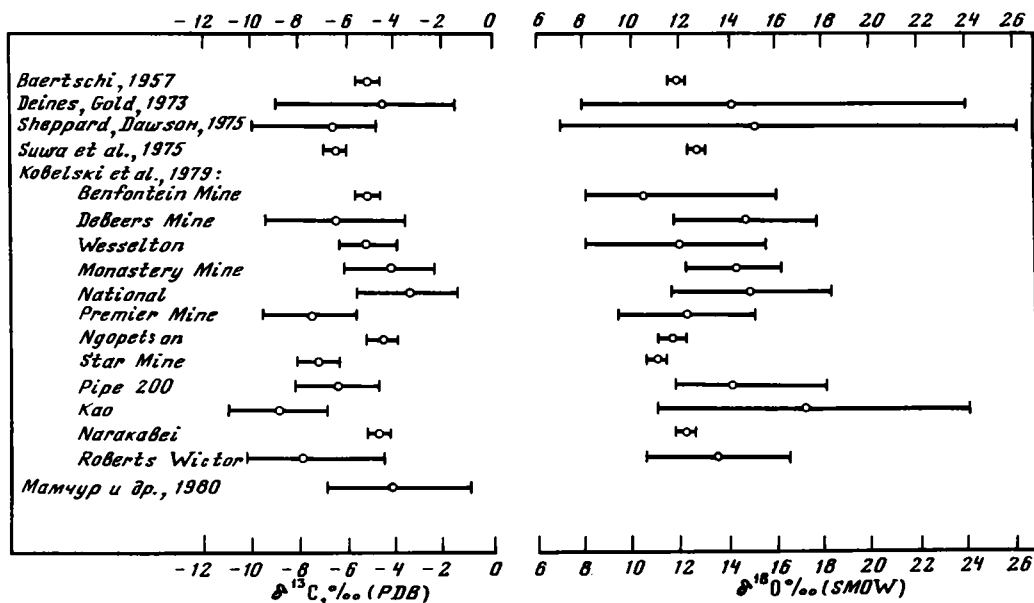


Рис. 19. Вариации $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах из кимберлитовых пород по данным различных авторов

область более низких величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, свойственных карбонатам глубинного происхождения и в первую очередь карбонатитам. Часть проб характеризуется очень низкими величинами изотопного состава вплоть до $-12 \div -10 \text{‰}$ и даже ниже. Однако основная масса значений $\delta^{13}\text{C}$ попадает в интервал $-8 \div -5 \text{‰}$, что соответствует, согласно существующим представлениям, углероду мантии. Это обстоятельство позволило большинству исследователей считать, что карбонатное вещество кимберлитов (исключая, естественно, обломки осадочных карбонатов) имеет мантийное происхождение. При этом широкий разброс изотопных данных для углерода некоторые авторы [Kobelski et al., 1979] обычно связывают с первичной изотопной неоднородностью углерода магматического очага или мантии.

Ксенолиты карбонатных пород осадочного чехла

В объеме кимберлитового материала количество карбонатных ксенолитов изменчиво и может составлять от долей процента иногда до первых десятков процентов. Их размер меняется от долей миллиметра до десятков сантиметров, редко более. Нередко в поперечном срезе крупных обломков отмечается концентрически-зональное строение, обусловленное чередованием полос разной окраски. Внешние зоны ксенолитов обычно осветлены (рис. 20). Это означает, что обломки осадочных карбонатных пород при попадании в вещество кимберлитовой трубки подверглись вторичной переработке. Процессы вторичного преобразования периферических частей ксенолитов были детально рассмотрены В.Г. Зольниковым [1963]. Показано, что при всех этих преобразованиях существенной составной частью ксенолита остается карбонатное вещество.

Представлялось интересным проследить, в каком направлении меняется изотопный состав осадочного карбонатного материала в результате этой вторичной переработки и можно ли уловить на основании изотопных данных роль глубинной углекислоты в преобразовании осадочных и образовании собственно кимберлитовых карбонатов. Предполагалось, что анализ преобразованных карбонатов позволит оценить изотопный состав углерода глубинной углекислоты (связанной с самим источником кимберлитового материала).

Для этих целей было опробовано 7 незональных и 14 зональных ксенолитов карбонатных пород из различных кимберлитовых трубок Сибири (поля: Алакитское, Среднеоленинское, Малокуонамское, Верхнемунское, Чомурдахское, Огоньор-Моторчунское, Мерчимденское и Куронахское).

В зональных ксенолитах пробы на изотопный анализ высверливались твердосплавными бурами по зонам. Кроме этого, анализировался изотопный состав углерода и кислорода из вмещающей эти ксенолиты массы, карбонатный материал которой представлен мелкими обломками (ксенолитами до 2 мм в поперечнике) осадочных пород и карбонатным цементом кимберлитов. В последнем случае карбонатный материал цемента кимберлитов не отделялся от мелких обломков карбонатных ксенолитов. Поэтому данные по изотопному составу вмещающей массы будут отражать какой-то средний изотопный состав углерода и кислорода смеси карбоната цемента и ксенолитов. Результаты минералогического исследования (И.П. Илупин) позволяют утверждать, что отношение карбоната цементирующей массы к карбонату мелких (< 2 мм в поперечнике) ксенолитов, как правило, не опускается ниже 3:1.

Результаты изотопного анализа изученных образцов карбонатных ксенолитов представлены в табл. 10, 11 и на графике рис. 21. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для них перекрывают довольно широкий интервал. Так, для зональных ксенолитов он составляет от $-20,4$ до $-0,3 \text{‰}$ для $\delta^{13}\text{C}$ и от $+15,3$ до $+27,9 \text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$. Незональные ксенолиты характеризуются более узким диапазоном: $\delta^{13}\text{C}$ меняется от $-9,5$ до $-2,7 \text{‰}$, а $\delta^{18}\text{O}$ — $+15,6 \div +19,9 \text{‰}$. Отчетливо видно, что в большинстве зональных ксенолитов

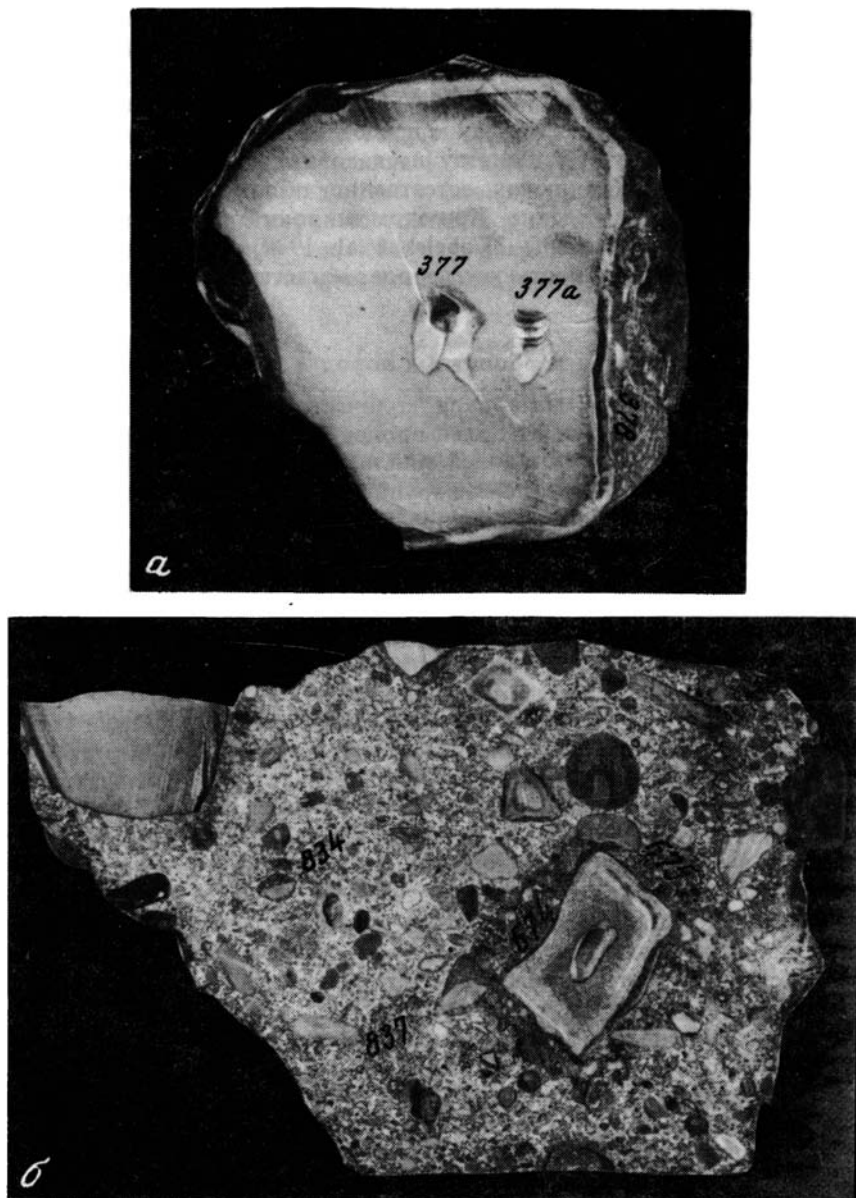


Рис. 20. Типичные образцы зональных карбонатных ксенолитов
 а — образец N 536; б — образец N Ч-3

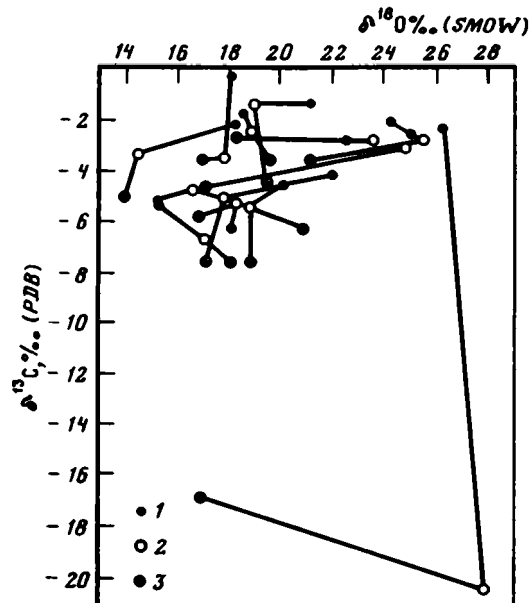
периферические зоны обеднены тяжелым изотопом ^{13}C по сравнению с их центральными частями.

Изотопный состав кислорода также отличается довольно существенным непостоянством, но отметить какое-либо однонаправленное изменение значений $\delta^{18}\text{O}$ не удастся.

Такой же широкий диапазон значений изотопного состава углерода и кислорода характерен и для карбонатов вмещающей эти ксенолиты кимберлитовой массы. Значения $\delta^{13}\text{C}$ меняются в интервале от $-16,9$ до $-2,1$ ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ — от $14,0$ до $25,4$ ‰.

Рис. 21. Распределение изотопного состава углерода и кислорода в зональных карбонатных ксенолитах и вмещающей массе кимберлитовых пород из трубок Сибири

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



Таким образом, изотопный состав углерода и кислорода первично-осадочных карбонатных ксенолитов из кимберлитовых трубок, согласно нашим данным и исследованиям других авторов, очень неоднороден и характеризуется повышенным содержанием легких изотопов ^{12}C и ^{16}O по сравнению с нормально-осадочными морскими карбонатами. Изотопный состав осадочных карбонатов из разреза вмещающих пород нами не определялся. Но по имеющимся литературным данным $\delta^{13}\text{C}$ для них аналогичны составу нормально-осадочных морских карбонатов [Зинчук и др., 1981]. Следовательно, изотопный состав вещества карбонатных ксенолитов не является первичным, а представляет собой результат процессов вторичной переработки.

Основное преобразование карбонатных ксенолитов происходило, по-видимому, в самом веществе кимберлитовой трубки. Степень их переработки разная. Она может затрагивать как периферические зоны ксенолитов (зональные), так и преобразовывать их целиком. Наибольшему изменению подвергаются, очевидно, наиболее мелкие ксенолиты, и в первую очередь карбонат цементирующей массы. В последнем случае изотопный состав карбонатного вещества вмещающей массы будет приближаться к изотопному составу преобразующих углеродных соединений.

Одним из возможных источников таких соединений может быть, очевидно, углекислота глубинного происхождения, поступающая по каналу кимберлитовой трубки. Ее изотопный состав должен быть близким к составу углерода алмазов, т.е. она должна характеризоваться значениями $\delta^{13}\text{C}$, близкими к -7‰ . В этом случае в результате обмена с карбонатом ксенолитов будет происходить наблюдаемое изменение изотопного состава углерода.

С другой стороны, если карбонатный цемент имеет глубинное (мантийное) происхождение и характеризуется, следовательно, значениями $\delta^{13}\text{C}$, свойственными алмазам, тогда при взаимодействии с карбонатом ксенолитов может происходить выравнивание изотопного состава и последние будут обогащаться легким изотопом ^{12}C .

Некоторые образцы ксенолитов и вмещающей массы имеют очень легкий изотопный состав углерода. Объяснить такие значения $\delta^{13}\text{C}$ обменом с глубинной (мантийной) углекислотой не представляется возможным. Здесь, по-видимому, в процессе преобразования кимберлитового материала принимают участие углеводородные газы, характеризующиеся низкими $\delta^{13}\text{C}$. В результате изотопного обмена происходит обогащение карбоната ксенолитов легким изотопом ^{12}C вплоть до значений $\delta^{13}\text{C} = -20,4\text{‰}$. Возможность этого процесса вполне реальна, так как некоторые кимберлитовые трубки прорывают нефтегазоносные горизонты, и часто в них действительно отмечается довольно сильная битуминизация и газопроявление [Кравцов и др., 1975, 1978, 1979; Бобров и др., 1982]. Мы проанализировали четыре образца сильно битуминизированных кальцитов и битумов из некоторых трубок

Таблица 10

Изотопный состав углерода и кислорода зональных карбонатных ксенолитов и вмещающей массы кимберлитовых трубок Сибири

Номер анализа	Номер образца (авторский)	Кимберлитовое поле; трубка	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰ (PDB)}$		
			Ксенолит (части)		
			центральная	внутренняя	
377—378а	536	Средне-Оленекское; Василеостровская	—2,2	—3,1	
		Мало-Куонапское			
379—380а	Снк-Ю, 38-1	Сенко-Южная	—5,2	—	
381—383	Кмр-3451/1	Комарова	—0,3	—1,1	
668—670	Бз	Мерчимденское; Безымянная	—2,1	—	
		Алакитское			
987—990	Оз-171-190	Озерная	—2,6	—	
980—983	Рг	Радиогеодезическая	—4,5	—5,0	
785—788	Ко-31-128,5	Комсомольская	—4,2	—4,4	
		Далдыньское			
984—986	Зн-3	Зимняя	—4,2	—4,3	
977—979	О—17/1	Осенняя	—1,7	—	
789—792	Ф-КП	Фестивальная	—2,8	—	
671—673	КП-N9	Невидимка	—1,3	—	
		Верхнемунское			
825—833	325-7	325 лет Якутин	—2,4	—6,3	
678—680	Зп-4/2	Заполярная	—5,3	—	
		Чомурдахское			
674—677	Ч-3	Чомур	—6,3	—	

Таблица 11

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных ксенолитов и вмещающей массы из различных кимберлитовых трубок Сибири

Номер анализа	Номер образца (авторский)	Кимберлитовое поле Трубка	Ксенолит		Вмещающая масса	
			$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)
Далдыньское поле						
30	РФ-72	Рот-Фронт	—3,2	+19,5	—	—
31—33	А-5 ⁶	Азросъемочная	—4,4	+17,6	—4,5	+19,7
664—665	Мт-т	Малютка	—3,5	+19,9	—5,7	+18,2
666—667	Дл-12	Дальняя	—2,7	+16,0	—3,2	+19,8
25а	01-95	Удачная	—	—	—6,4	+20,8
352	У-66	Удачная-Западная	—	—	—2,1	+25,4
20а	Тэр-46	Зарница	—	—	—1,2	+22,0
Алакитское поле						
15	С-331	Кисмет	—	—	—3,5	+21,8
30а	Мг-3	Магистральная	—	—	—4,0	+20,7
Чомурдахское поле						
675, 677	4-3	Чомур	—9,5	+16,1	—5,8	+16,8
834—836	Ч-3	"	—7,1	+15,6	—6,4	+15,5
835, 837	Ч-3	"	—3,2	+16,8	—6,1	+15,2

Сибири (табл. 12). Как и следовало ожидать, практически все карбонатное вещество обогащено легким изотопом ^{12}C .

Не менее сложно и наблюдаемое распределение изотопов кислорода. Для глубинной углекислоты $\delta^{18}\text{O}$ должно задаваться составом кислорода глубинных силикатных пород. При высокотемпературном обмене в системе CO_2 —силикат

		$\delta^{18}\text{O}, \text{‰ (SMOW)}$			
Ксенолит (части)	Вмещающая масса	Ксенолит (части)			Вмещающая масса
		центральная	внутренняя	краевая	
краевая					
—3,3	—5,1	+18,3	+19,5	+14,5	+14,0
Мало-Куонапское					
—4,8	—6,3	+15,3	—	+16,7	+20,9
—3,5	—3,6	+18,2	+18,5	+17,8	+17,1
—2,8	—3,6	+24,4	—	+25,6	+21,2
Алакитское					
—3,1	—4,7	+25,2	—	+25,0	+17,1
—5,5	—7,7	+20,1	+19,3	+18,7	+18,9
—5,0	—7,7	+21,1	+18,1	+17,8	+17,1
Далдынское					
—4,0	—	+22,5	+22,5	+19,5	—
—2,5	—3,6	+18,6	—	+18,9	+19,6
—2,8	—2,7	+22,6	—	+23,7	+18,3
—1,4	—4,5	+21,2	—	+18,9	+19,5
Верхнемунское					
—20,4	—16,9	+26,4	+29,0	+27,9	+18,2
—6,7	—7,7	+15,4	—	+17,1	+18,1
Чомурдахское					
—5,3—5,8	+18,1	—	+18,3	+16,8	

Таблица 12

Изотопный состав углерода и кислорода битуминозных кальцитов некоторых кимберлитовых трубок Сибири

Номер анализа	Номер образца (авторский)	Кимберлитовое поле Трубка; характеристика	Кальцит		Битум
			$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)
Мало-Батуобинское поле					
26	М-73-1	Мир; цементирующая битуминозная масса	—6,8	+17,4	—
		Мир; верхушка кристалла кальцита	—5,2	+13,8	—
		Мир; основание этого же кристалла	—11,4	+20,1	—
Чомурдахское поле					
354—355	У-4-133	Уральская; ксенолит карбоната, битуминозный	—5,0	+16,4	—28,5
27—28	Бр-1	Дайка Бортовая; битуминозный кальцит	—3,3	+22,0	—33,0
Далдынское поле					
29	РФ-72	Рот-Фронт; битуминозный карбонат основной массы	—12,2	+20,3	—

изотопные смещения обычно незначительны и значения $\delta^{18}\text{O}$ для глубинной CO_2 должны быть близки к $6 \div 8 \text{‰}$. Естественно, что при обработке осадочных карбонатов углекислотой с таким изотопным составом будет происходить их обогащение легкими изотопами ^{16}O .

Если взаимодействие обломков осадочных карбонатов с пропитывающими кимберлитовое вещество углеродными соединениями происходило через водную

фазу, тогда основной фон изотопного состава преобразованных карбонатов при относительном избытке пропитывающих флюидов будет задаваться кислородом воды. Последняя практически всегда характеризуется более низкими по сравнению с осадочными карбонатами значениями $\delta^{18}\text{O}$ (ювенильная вода, или вода, находящаяся в равновесии с глубинными силикатными породами, — $6 \div 8$ ‰, морская вода — 0, метеорные воды в среднем — $15 \div -22$ ‰).

Наблюдаемые в целом высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах из кимберлитов ($14 \div 25$ ‰) свидетельствуют о сохранении во всех изученных случаях изотопной метки кислорода карбонатов первично-осадочного происхождения. Значит и кислород тех флюидов, которые приводили к переработке кимберлитового материала, задавался в основном кислородным фоном пород осадочного платформенного чехла.

Карбонатное вещество цементирующей массы кимберлитов

Для анализа изотопного состава углерода и кислорода карбонатного цемента (как и в предыдущем случае) была подобрана коллекция проб из разных полей Якутии (Сибирской провинции). В коллекцию вошли прежде всего кимберлиты, содержащие минимальное количество ксеногенного материала (ксенолиты вмещающих пород) и наименее измененные вторичными процессами.

В частности, были проанализированы три образца из трубок "Удачная" с крайне слабой степенью серпентинизации оливина и существенно кальцитовый связующий массой. Эта разновидность описана в литературе как пример неизмененного кимберлита [Маршинцев и др., 1976]. В коллекцию вошли пробы с различным содержанием карбоната (содержание CO_2 2—30%).

При подготовке проб к анализу все замеченные ксенолиты карбонатного материала удалялись под бинокляром. Подобным образом анализируемый материал почти полностью был очищен от визуально наблюдаемых обломков осадочного материала. Само собой разумеется, что какая-то незначительная часть осадочных ксенолитов при таком даже самом тщательном их отборе все же может попадать в пробу. Однако в силу незначительного их количества по отношению к цементирующему карбонату эта примесь не будет сказываться на конечном результате при интерпретации изотопных данных.

Подобным образом было подготовлено более 66 проб из различных кимберлитовых трубок и даек Сибири. Результаты изотопного анализа сведены в табл. 13 и показаны на гистограмме рис. 22. Данные для тех кимберлитовых полей, которые опробованы наиболее полно (четыре и более определений: Чомурдахского, Мерчимденского, Куойского, Среднекуонамского, Нижнекуонамского, Омонос-Кутугунского, Лучаканского и Верхнемоторчунского), перенесены на график рис. 23.

В зависимости от географического расположения все изученные кимберлитовые трубки (поля) можно условно разделить на три ветви: западную, южную и восточную. Иногда южную и восточную объединяют в одну — восточную ветвь. Это объединение зачастую оправдано, поскольку по геохимическим и изотопным данным они практически не различаются между собой.

Из полученных данных видно, что в целом по отдельным кимберлитовым полям $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ близки и довольно хорошо согласуются между собой. В то же время среди них можно наметить некоторую изотопную неоднородность. Наиболее низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отличаются карбонаты западной ветви кимберлитовых полей, и в частности Среднекуонамского поля. Исследованные пробы карбоната цемента кимберлитов южной ветви по изотопному составу аналогичны друг другу и на графике рис. 23 занимают область наиболее низких величин $\delta^{13}\text{C}$ и более высоких — $\delta^{18}\text{O}$. Наиболее тяжелым изотопным составом углерода характеризуется карбонатное вещество кимберлитов восточной ветви. Максимальное обогащение изотопом ^{13}C обнаружено в карбонатах Куойского поля. Однако

Таблица 13

Изотопный состав углерода и кислорода кальцита цемента кимберлитовых трубок и даек Сибири

Номер образца	Номер анализа	Кимберлитовое поле Трубка	CaO, %	CO ₂ %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)
1	2	3	4	5	6	7
Алакитское поле						
К-1/1	1071	Коллективная	23,3	17,6	-7,1	19,0
Рг-2/3-К	1210	Радиогеодезическая	4,8	3,4	-5,2	17,5
Эр-5-155	1209	Заря	11,1	8,6	-9,5	20,8
Далдынское поле						
Ус-203-410	1118	Удачная-Восточная	11,5	8,8	-2,2	19,5
Ус-203-410	1120	"	8,2	6,4	-3,8	22,6
Ус-203-410	1119	"	11,2	9,4	-3,7	17,7
П-3	1074	Дальняя	8,3	6,2	-7,9	18,9
Я-23	1211	Якутская	8,1	5,2	-6,9	17,6
Гк-3	1073	Географическая	1,9	2,2	-6,1	18,6
Дл-31	1072	Дальняя	4,4	2,2	-8,9	15,7
Верхнемунское поле						
Эм-4/3	1077	Зимняя	6,2	4,4	-8,2	20,3
Мн-4	1076	Магнитная	8,8	6,6	-4,9	20,8
Нв-4/4	1075	Новинка	8,0	6,3	-5,8	18,1
Пс-6/2-4	1212	Понсковая	3,4	2,8	-7,0	17,1
Чомурдахское поле						
Ур-2	1078	Уральская	9,3	7,0	-8,7	17,4
Сл-71	1079	Светлая	2,0	2,7	-7,8	20,0
Арт-19а	1489	Артык	—	12,0	-5,3	20,4
Сл-76а	1213	Светлая	23,8	17,1	-3,9	17,9
Б-4-1	1080	Бортовая	33,8	30,0	-4,8	21,1
Верхнемоторчунское поле						
246-3/3	1080	Аномалия 246	6,9	5,1	-4,0	20,2
Аг-6/14	1217	Аэрогеодезическая	12,6	9,1	-1,5	18,0
12/4а-1(Аг)	1084	Аномалия 15	13,6	15,0	0	19,9
12-5(Аг)	1083	Аномалия 12	15,5	11,8	-0,4	22,3
Верхнемолодининское поле						
Гнт-17	1086	Гранатовая	7,0	4,0	-5,2	13,4
Унг-м	1087	Унга	33,8	28,8	-2,1	12,7
Млд-918	1214	Молодо	21,7	15,6	+4,9	14,9
Лучаканское поле						
П-01-05	1089	Поздняя	12,5	1,6	-7,4	17,6
Лх-21-05	1215	Лыхчан	10,1	4,4	-3,6	16,5
Лх-18-86	1486	"	—	7,5	-1,7	—
Крс-55-06	1487	Красивая	—	22,0	-4,5	21,6
Среднекуонамское поле						
Кн-1371	1090	Барчимадалах-Южная	12,5	5,9	-7,6	7,6
Ск-Хх-178	1498	Харахта	—	5,7	-3,0	13,6
НзС-1-3	1216	Незабудка	14,8	10,2	-8,1	16,4
Ск-797-К	1499	Чолбан	—	16,2	-6,6	16,1
Ск-ВчК-72	1500	Вечерняя	—	17,4	-9,9	13,9
Нижнекуонамское поле						
Нк-11710	1501	Аномалия 141н	—	6,0	-4,7	17,5
Нк-781-К	1502	Мачала	—	8,9	-4,7	9,7
Нк-173-К	1503	Майская	—	9,4	-2,7	15,2
Нк-Лси	1504	Лесная	—	11,3	-7,7	13,0
Нк-Дт	1505	Дельта	—	14,6	-4,8	12,2

Таблица 13 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Омонос-Кутугунское поле						
Ук-76	1081	Аномалия 46а	10,4	7,6	—3,9	20,8
Ук-202/2	1491	Аномалия 72	—	2,0	—3,7	19,1
Ук-23	1492	Аномалия 48	—	13,0	—4,4	16,4
Уп-272/10	1493	Аномалия 57	—	16,0	—3,9	16,9
Мерчимденское поле						
Бз-1505/3	1085	Безымная	3,0	2,2	—5,2	18,9
Мз-Ксм-IV	1494	Космос IV	—	5,7	—7,5	22,1
Мз-Нл-264	1495	Неуловимая	—	12,0	—4,3	19,6
Мз-6-4а	1496	Дайка (тело N 6)	—	22,7	—2,3	21,5
Мз-7-2/1	1497	Солнечная (тело N 7)	—	24,0	—1,4	22,4
Куойское поле						
Ол-Л-К	1506	Оливниновая	16,0	12,4	—3,4	10,4
Вт-732	1507	Второгодница	12,9	10,2	—5,1	11,6
Р-79-1	1475	Русловая	—	2,0	—4,5	18,0
Квл-173/1	1476	Киевлянка	—	6,7	—2,4	14,9
Снж-251	1478	Снежная	—	20,3	+1,1	17,2
д2-283	1479	Дайка 2-го участка	—	30,6	+3,8	15,8
Приленский район						
Зкт-76	1480	Закат	—	8,7	—1,1	16,3
Хм-13909А	1481	Хмурая	—	14,4	—3,1	14,3
Млд-5	1482	Молодо, шурф 5	—	29,4	+14,0	17,1
Малокуонамское (Куранахское) поле						
Сикс-42	1483	Сенкю-Южная	—	3,0	—6,7	20,2
Мки-3434	1484	Малокуонамская	—	4,0	—6,5	17,6
Кри-3442/2	1485	Куранахская	—	10,0	—4,8	17,2
Е-К-30/17	1471	Эвенкийская	—	—	—7,7	11,4
Е-К-73	1472	Эвенкийская-1	—	—	—3,3	15,8
Е-К-52 ^а	1473	Эклогит-1	—	—	—7,4	11,7
Е-К-1	1474	Дайка Магистральная	—	—	—3,6	15,5

для окончательного утверждения установленных изотопных особенностей в рассмотренных кимберлитовых полях (и трубках) необходимы дополнительные изотопные данные по гораздо большему количеству проб.

Отмеченные различия в изотопном составе углерода и кислорода разных кимберлитовых трубок Сибири не являются исключением. Такая же неоднородность ранее уже была показана на примере кимберлитовых трубок других районов мира. Так, Б.Дж. Кобельский с соавторами [Kobelski et al., 1979] установил это для кимберлитов Южной Африки (см. рис. 19).

Диапазон колебания изотопного состава углерода и кислорода карбонатного цемента кимберлитов достаточно велик. Так, для $\delta^{13}\text{C}$ он составляет от $-9,9$ до $+4,9$ ‰ (исключая пробу 1482), а для $\delta^{18}\text{O}$ — от $+7,6$ до $+22,3$ ‰. Таким образом, часть проб, характеризующихся высокими $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, попадает в область значений, характерных для нормально-осадочных морских карбонатов. Исходя из этого, можно утверждать, что в образовании карбонатного цемента кимберлитов принимала участие коровая углекислота осадочного происхождения. Однако, кроме тяжелой осадочной углекислоты, в их образовании участвует более легкая CO_2 , по-видимому, глубинного происхождения. Степень участия углекислоты из этих двух источников различна. Так, цементирующее карбонатное вещество может либо почти целиком представлять переотложенный карбонат осадочного происхождения (пробы 1983, 1084 и др.), либо заключать незначительную часть или быть его

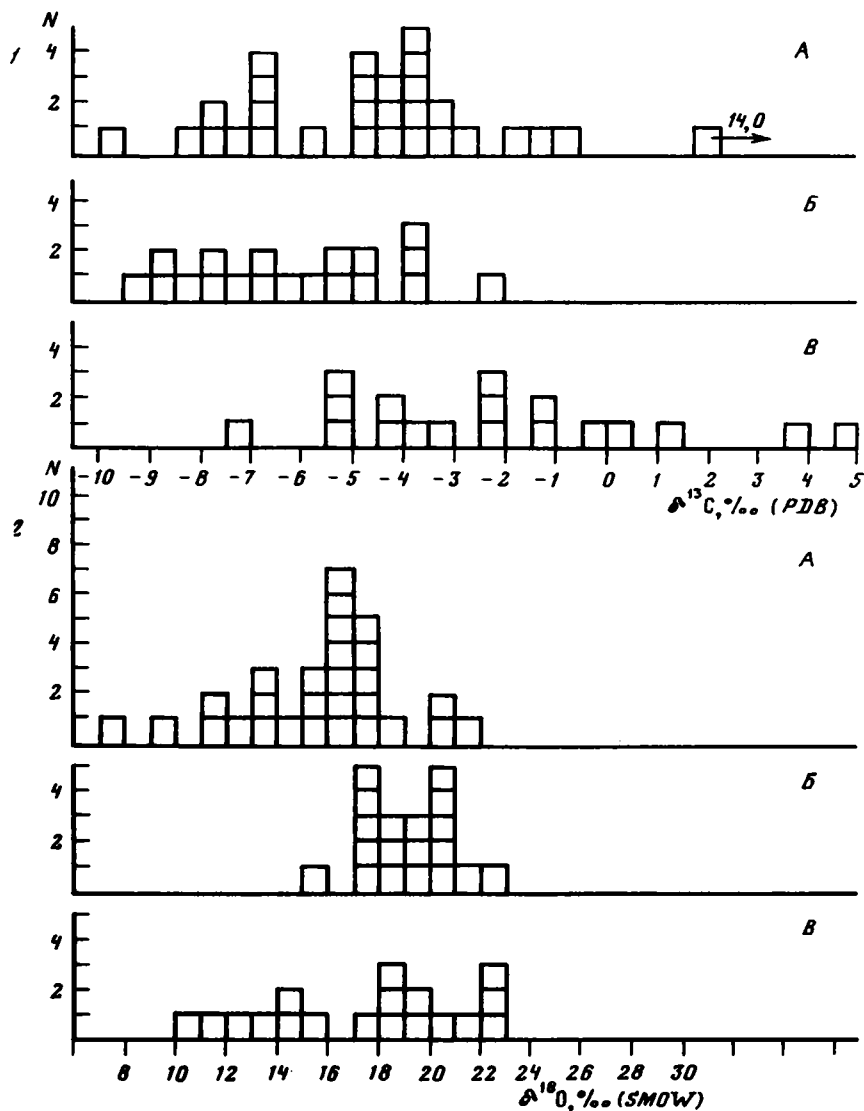


Рис. 22. Гистограмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ (1) и $\delta^{18}\text{O}$ (2) в карбонате цементирующей массы кимберлитов Сибири. N — количество измерений

А—В — ветви: А — западная, Б — южная, В — восточная

почти целиком лишенным (пробы 1072, 1209, 1216 и др.). Следовательно, если происходило смешение, то изотопный состав углерода другого источника — легкой глубинной CO_2 — должен характеризоваться значениями $\delta^{13}\text{C}$ не выше крайних низких значений, свойственных карбонатному веществу цемента, т.е. не выше $-10 \div -9 \text{‰}$.

На рис. 24 показана зависимость изотопного состава углерода от содержания карбоната в цементе породы. Она построена для тех же кимберлитовых полей, что и на графике рис. 23. Можно видеть, что в карбонатном веществе цементирующей массы кимберлитов южной и западной ветвей она прямая, т.е. с увеличением содержания CO_2 в цементе кимберлитового материала увеличивается его значение изотопного состава и, наоборот, образцы с минимальным содержанием карбоната

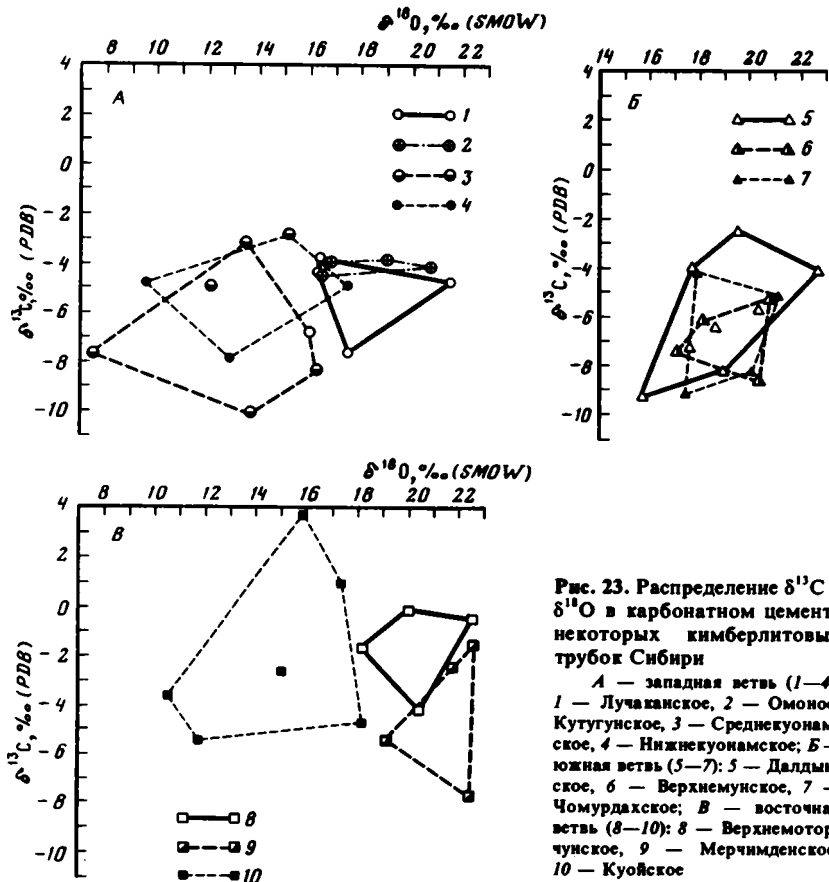


Рис. 23. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном цементе некоторых кимберлитовых трубок Сибири

А — западная ветвь (1—4): 1 — Лучаганское, 2 — Омонос-Кутугунское, 3 — Среднекуонамское, 4 — Нижнекуонамское; Б — южная ветвь (5—7): 5 — Далдинское, 6 — Верхнемуноское, 7 — Чомурдахское; В — восточная ветвь (8—10): 8 — Верхнемоторчунское, 9 — Мерчимденское, 10 — Куойское

характеризуются наиболее низкими $\delta^{13}\text{C}$. Для кимберлитов западной ветви эта зависимость не отмечается. Установленная автором корреляция между содержанием CO_2 в породе и изотопным составом углерода цементирующего карбоната подтверждена работами и других исследователей [Галимов и др., 1982].

Чем же обусловлена корреляция изотопного состава углерода и содержание карбоната в цементе породы? Скорее всего, как уже выше отмечалось, она представляет собой результат смешения коровой CO_2 осадочного происхождения с более легкой углекислотой глубинного генезиса. Можно полагать, что изотопный состав углерода образцов с наименьшим содержанием карбонатного материала в цементе кимберлитов ближе всего соответствует изотопному составу глубинного (мантийного) углерода. И в этом случае мы приходим к значению $\delta^{13}\text{C}$ для углерода мантии не выше $-10 \div -9^\circ/\omega$.

Несмотря на довольно четкую корреляцию изотопного состава углерода с количеством карбонатного вещества в кимберлитовом цементе, не отмечается никакой зависимости изотопного состава (углерода и кислорода) от содержания обломочного материала в породе.

Некоторые проанализированные образцы характеризуются аномально высокими значениями изотопного состава углерода. Например, обр. 1482 (см. табл. 12) имеет значение $\delta^{13}\text{C} = 14,0^\circ/\omega$. Подобными высокими $\delta^{13}\text{C}$ характеризуются и некоторые другие пробы. Например, для верхушки кристалла кальцита пробы 26 (см. табл. 12) $\delta^{13}\text{C} = 5,2^\circ/\omega$.

Аналогичный и даже более тяжелый изотопный состав углерода в карбонатах

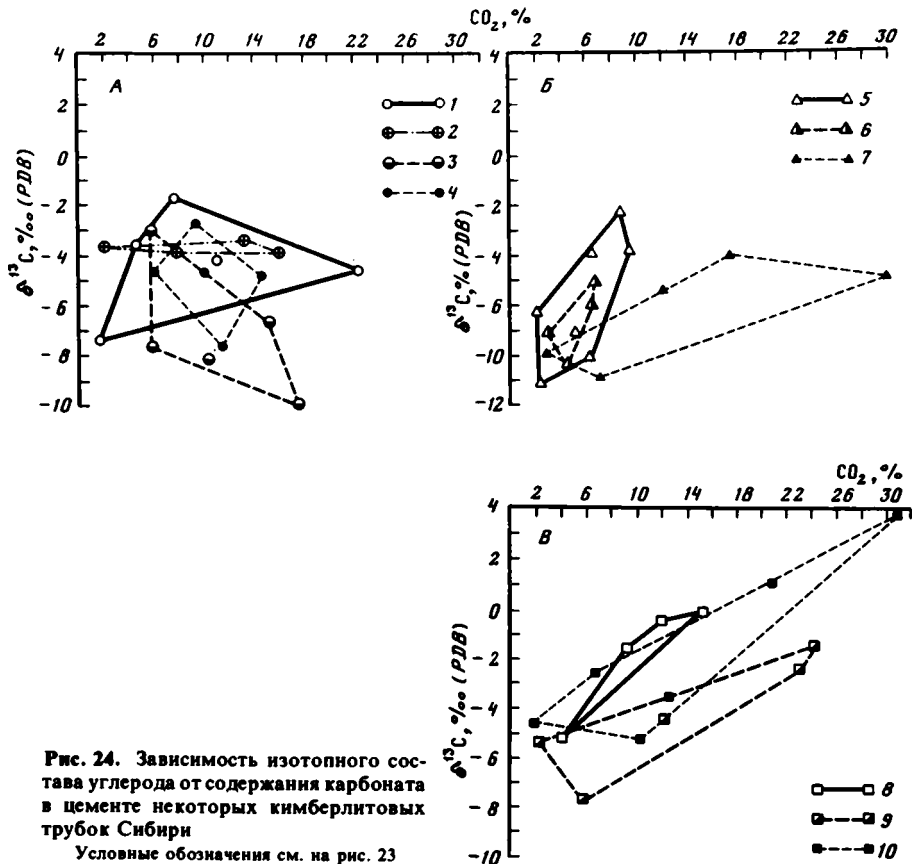


Рис. 24. Зависимость изотопного состава углерода от содержания карбоната в цементе некоторых кимберлитовых трубок Сибири

Условные обозначения см. на рис. 23

кимберлитов отмечен и другими авторами. Так, для кимберлитовых трубок "Удачная-Восточная" и "Удачная-Западная" Г.П. Мамчур с соавторами [1980] и Ю.А. Борщевский с соавторами [1981] обнаружили карбонаты со значениями $\delta^{13}C$ вплоть до 34‰ . По мнению Ю.А. Борщевского и др., образование таких карбонатов может происходить в результате микробильно-эпигенетических процессов.

Не менее сложно обстоит дело и с объяснением распределения значений изотопного состава кислорода. Если предположить, что отложение карбоната цементирующей массы кимберлитов происходило из водной среды, то их изотопный состав кислорода будет зависеть от температуры образования и исходного изотопного состава воды. На основании полученных значений $\delta^{18}O$ нельзя судить о конкретных температурах образования карбонатов, так как не известен точно изотопный состав кислорода воды. Значения $\delta^{18}O$ для нее могут меняться в широком интервале: от $6\div 8\text{‰}$ (кислород глубинного происхождения) до $-15\div -20\text{‰}$ (метеорные воды). Если отложение происходило из воды глубинного происхождения (либо из воды, претерпевшей изотопно-кислородный обмен с силикатным кислородом глубинных пород), то большая часть проанализированных карбонатов, характеризующихся средними значениями $\delta^{18}O = 17\div 18\text{‰}$, образовалась при температуре $170\text{--}200^\circ\text{C}$. Те карбонаты, которые характеризуются более низкими значениями $\delta^{18}O$ (исключая анализ 1090), образовались при температуре не выше 300°C . Если же отложение карбоната происходило из метеорных вод, то температуры будут гораздо ниже (не выше 50°C).

Таким образом, на основании изотопного состава кислорода можно заключить,

что образование карбоната цементирующей массы кимберлитов происходило при относительно низких температурах, не превышающих 200—300°С.

К аналогичному выводу пришли и другие исследователи. Так, в упоминавшейся выше работе Б.Дж. Кобельски с соавторами заключает, что вариации и тренд $\delta^{18}\text{O}$, выраженные в обогащении карбонатов в кимберлитах тяжелыми изотопами ^{18}O по отношению к плутоническим карбонатитам ($6\div 8\text{‰}$) и ультраосновным породам ($3,5\div 7\text{‰}$), позволяют предположить об их взаимодействии с метаморфическими или метеорными водами во время или после их образования. Эту же точку зрения разделяют и другие авторы [Sheppard, Dawson, 1975; Dawson, 1980], полагающие, что метеорная вода была вовлечена в формирование мегакристов кимберлитовых серпентинов, а также флогопитов и серпентинов цементирующей массы. Это же однозначно следует и из данных изотопных отношений водорода (D/H) в кимберлитах Якутии [Девирц и др., 1982].

Отмеченные различия в изотопном составе углерода в породах различных кимберлитовых трубок привели некоторых исследователей [Kobelski et al., 1979] к выводу, что одной из возможных причин этого различия может быть первичная изотопная неоднородность как кимберлитовой магмы, так и углерода мантии. Однако, по мнению автора, это не так. Все зависит от соотношения объемов вовлеченного корового вещества, определяющегося региональными геологическими условиями, и углекислоты глубинного происхождения, принимающей участие в процессе кимберлитообразования или проявляющейся уже после формирования пород. Именно из этого соотношения, на наш взгляд, и складывается та локальная изотопная неоднородность различных кимберлитовых трубок и, естественно, кимберлитовых полей, которая привела некоторых исследователей к представлению о "первичной" неоднородности магматического очага кимберлитовых пород и даже углерода мантии.

Таким образом, приведенные данные по изотопному составу углерода и кислорода однозначно показывают, что в образовании карбонатного вещества кимберлитов принимает участие коровая углекислота первично-осадочного происхождения. При этом практически весь набор изотопных данных (от самых легких до самых тяжелых) можно объяснить влиянием углеродного вещества осадочного чехла Земли.

Это влияние приходится учитывать также при интерпретации изотопных данных для алмазов [Галимов, 1978], хотя механизм вовлечения корового углерода в процесс алмазообразования остается до конца не совсем ясным.

Полученные изотопные данные позволяют сделать следующие выводы.

Во-первых, в эндогенном процессе кимберлитообразования существенная роль принадлежит CO_2 , заимствованной из осадочных карбонатов. Она участвует в строении карбонатного цемента кимберлитов. В отдельных случаях карбонат цемента может возникнуть целиком за счет осадочного карбоната.

Во-вторых, в строении карбонатного вещества кимберлитов видны признаки участия углекислоты с разным изотопным составом. Одним из них служит тяжелая CO_2 , заимствованная из первично-осадочных карбонатов вмещающих отложений. Углекислота другого источника характеризуется низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Судя по изотопным данным, она имеет коровое происхождение. Однако не исключена принципиальная возможность ее привноса из глубины (мантии).

В-третьих, если последнее предположение действительно верно, то значение изотопного состава углерода изотопически легкой глубинной CO_2 должно быть опущено ниже ныне принимаемого. Изотопный состав ее углерода должен соответствовать углероду проб карбоната цементирующей массы кимберлитов, которые характеризуются наименьшим содержанием CO_2 в породе. Это значение $\delta^{13}\text{C}$, исходя из полученных изотопных данных для карбонатов из кимберлитов Сибири, должно быть не выше $-10\div -9\text{‰}$.

ГЛАВА ПЯТАЯ

КАРБОНАТИТЫ

Под термином "карбонаты" понимают самые разнообразные высокотемпературные карбонатные образования, имеющие различный генезис [Гинзбург, Самойлов, 1983]. В силу сложности и многообразности происхождения карбонатных пород, связанного с глубинными процессами, еще не разработана единая система их классификации. Пока нет четких критериев различия между настоящими карбонатами и карбонатитоподобными породами. Все разделение на группы проводится условно, по тем или иным признакам (температура образования, оруденение, минерализация и т.д.). Поэтому в настоящей работе под термином "карбонаты" автор понимает не строго определенную группу эндогенных карбонатных пород, отличающихся четкими признаками от остальных, а широкий круг высокотемпературных карбонатных проявлений, характеризующихся зачастую редкометалльным оруденением часто с апатитом, магнетитом, оливином, слюдой и другими минералами и связанных с высокотемпературными фазами карбонатообразования при формировании щелочных, основных и ультраосновных массивов.

В настоящее время существует большое количество работ, посвященных изучению изотопного состава углерода и кислорода карбонатитов [Eckermann et al., 1952; Taylor et al., 1967; Виноградов и др., 1967, 1970, 1971; Conway, Taylor, 1969; Багдасаров и др., 1969; Deines, 1970; Deines, Gold, 1973; Pineau et al., 1973; Галимов и др., 1974; Kanenori et al., 1975; и др.]. Было показано, что изотопный состав разных карбонатитовых образований довольно близок и характеризуется средней величиной $\delta^{13}\text{C}$, близкой к $-7^\circ/\text{‰}$. Это значение хорошо согласуется с изотопными данными для неокрашенных алмазов из кимберлитовых трубок различных районов мира [Craig, 1953; Wickman, 1956; Виноградов и др., 1965, 1966; Галимов, 1978; и др.]. На основании этого многие исследователи пришли к выводу, что значение $\delta^{13}\text{C} = -7^\circ/\text{‰}$ характеризует изотопный состав глубинного (мантийного) углерода и является главным критерием мантийности углеродного вещества. Однако, несмотря на близкие средние величины изотопного состава углерода, для каждого конкретного массива существует довольно большой их разброс. Причем отклонения в ту или иную сторону от среднего значения больше чем на $2-3^\circ/\text{‰}$ статистически редки. При интерпретации изотопных данных и выяснении генезиса карбонатных пород эти аномальные значения требуют такого же объяснения, как и средние величины, и могут нести ценную информацию об условиях образования и источнике их вещества.

Образование карбонатитов, как правило, связано с завершающими фазами становления интрузивных щелочных массивов основного и ультраосновного состава, которые консолидируются на разных структурных уровнях земной коры (как в пределах осадочного чехла, так и в фундаменте платформ). Поэтому при рассмотрении вопроса о происхождении (источнике) карбонатного вещества, связанного со становлением массивов и его изотопного состава, необходимо принимать во внимание геологическое положение самих массивов и в первую очередь карбонатонасыщенность разреза вмещающих пород. Само собой разумеется, что при наличии во вмещающих отложениях осадочных карбонатов не приходится сомневаться в участии последних в процессе карбонатитообразования. Примером могут быть некоторые массивы Тувы, в которых карбонатный углерод в некоторых случаях имеет экзогенную природу [Галимов и др., 1974].

Целью настоящего исследования ставилось выяснение на основании изотопных данных роли и степени участия осадочных карбонатов в эндогенном процессе карбонатообразования (карбонатитообразования).

Для этих целей были отобраны образцы карбонатных пород из наиболее геологически изученных и представительных массивов и вулканических комплексов. Они характеризуются разным геологическим строением и залегают в породах с разной карбонатонасыщенностью.

Согласно классификации А.И. Гинзбурга и В.С. Самойлова [1983], все изученные в настоящей работе карбонатиты делятся на две группы: 1) связанные с комплексами ультраосновных и щелочных пород; 2) связанные с комплексами калиевых щелочных пород. Типичными представителями первого формационного типа являются карбонатиты Карело-Кольской и Восточно-Африканской (Восточный рифт) провинций.

Среди карбонатитов Карело-Кольской провинции был подробно изучен Ковдорский массив, а Восточно-Африканской — карбонатитовые образования некоторых вулканов Юго-Восточной Африки (Калианго, Керимаси, Олдоиньи-Ленгаи, Макоме, Напак, Козерере). Одна из характерных особенностей геологического строения заключается в том, что в их ближайшем окружении не отмечается существенного количества карбонатных отложений.

Карбонатиты, связанные с комплексами калиевых щелочных пород, в настоящей работе представлены образованиями Южно-Гобийской провинции: вулканический комплекс Мушугай-Худук, относящийся к парагенезу умеренной щелочности, и Улугейский — к парагенезу известково-щелочного типа магматических пород. Улугейский комплекс, как и предыдущие, заключен в практически бескарбонатном разрезе вмещающих пород, а Мушугай-Худук — в породах с существенной карбонатностью.

В качестве примера "нетипичных" карбонатитов были взяты породы Харлинского массива (Тувинская АССР), который залегает почти полностью в доломитовых мраморах. Здесь можно видеть практически все стадии высокотемпературного преобразования исходно-осадочных карбонатов — от контактового до преобразования их ксенолитов в силикатном расплаве и отложения карбонатного материала в виде поздних жил, секущих интрузивный массив. Наиболее высокотемпературные жильные карбонаты часто относят к "карбонатитоподобным".

В то же время все изученные объекты относятся к поверхностным, приповерхностным (до 1,5—2 км) и гипабиссальным (до 4 км) вулканическим комплексам. Собственно глубинные, мезоабиссальные (более 4 км) в настоящей работе изучены не были. Однако можно полагать, что общий ход эволюции карбонатитового вещества аналогичен для всех типов карбонатитов, поскольку общий подход при такой классификации условен и базируется на уровне современного эрозионного среза того или иного вулканического аппарата. И это дает основание считать, что генетические выводы, полученные для изученных типов карбонатитов, в целом могут быть верны и для более глубинных (мезоабиссальных).

Фактор глубинности в происхождении вещества карбонатитов безусловно играет важную роль. Однако в общем балансе карбонатного материала в карбонатитах это может сказываться прежде всего на степени участия (соотношении) того или иного источника углекислоты, но не полного исключения какого-либо из них.

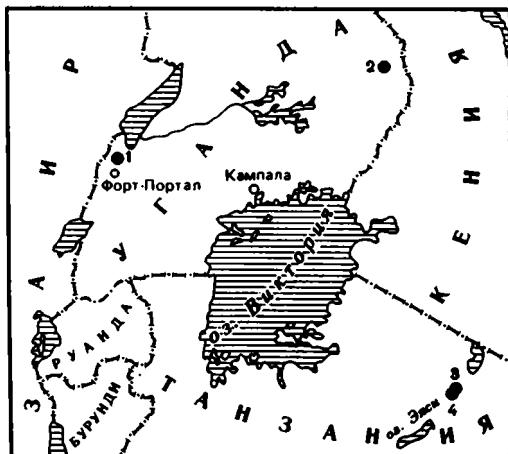
ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ИЗОТОПНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАРБОНАТИТОВ

Карбонатитовые вулканы юго-восточной Африки

По химизму, строению и минеральному составу эффузивные карбонатиты очень многообразны. В объеме магматического расплава их количество может варьировать в широких пределах — от незначительных количеств до чисто карбонатитовых лав различного состава: кальцитовых, калий-натровых (содовые) и их

Рис. 25. Схема расположения изученных карбонатитовых вулканов Юго-Восточной Африки

Цифры на схеме — вулканы: 1 — района г. Форт-Портал (Калианго, Макоме, Казерере); 2 — Напак; 3 — Олдоиньо-Ленгаи; 4 — Керимаси



разновидностей. В коллекцию изученных проб вошли практически все разновидности. Они представлены образцами пеплов, туфов, лав, агломератов и даек различных вулканов Уганды и Танзании (рис. 25).

Вулканисты района г. Форт-Портал (Уганда) представлены образованиями трех вулканов: Калианго — 29 проб, Казерере — 5, Макоме — 1: Из этого же района были изучены три образца из покровного туфового плаща, образование которого достоверно нельзя связать с деятельностью какого-либо определенного вулкана. Кроме того, изучению подвергались карбонатиты вулканов Напак (Уганда) — 5 проб, Керимаси (Танзания) — 8, Олдоиньо-Ленгаи (Танзания) — 4.

Карбонатитовые образования вулканов района Форт-Портал (Уганда). Вулканическое поле района Форт-Портал принадлежит западной ветви Восточно-Африканской рифтовой системы и размещается непосредственно на породах докембрия. Оно представляет собой группу взрывных кратерных воронок и насыпных туфовых колец. Диаметр воронок не превышает обычно первых сотен метров при глубине их в десятки метров. С некоторыми вулканами (Калианго, Макоме, Казерере) связаны потоки карбонатитовых лав, а отдельные вулканы целиком состоят из карбонатитового материала (Калианго — туфы, агломераты, лавы; Макоме — лавы; Казерере — дайки карбонатитов). Свежесть морфологических форм вулканических построек позволяет предположить очень молодой (не древнее голоценового) возраст вулканизма.

Вулкан Калианго располагается у восточного подножья гор Рувензори и к северу от г. Форт-Портал. Он представляет собой невысокий вулканический конус с пологими внешними склонами. На вершине расположены две неглубокие пологие кратерные воронки. Тело вулкана сложено чередованием карбонатитовых лав, шлаков, агломератов и туфов. Трудно говорить о направленности вулканического процесса при формировании вулкана, однако следует отметить, что нижняя часть вскрытого разреза вулкана сложена лавами, в то время как кромка кратера — туфами. Переслаивание горизонтов лав с горизонтами туфов и агломератов, а также наличие двух кратеров на вершине конуса свидетельствуют о чередовании взрывной активности с относительно спокойными излияниями карбонатитовых лав. Чрезвычайно характерной особенностью как туфов, так и лав является наличие в них ксеногенных включений, представленных обычно породами докембрия и реже — карбонатитами. Туфы подчас переполнены обломками эпидотизированных гнейсов докембрия. Образцы, использованные в настоящей работе, подбирались так, чтобы наиболее полно охарактеризовать весь вскрытый разрез вулканического конуса Калианго.

Вся серия образцов 703—731 характеризует вулкан Калианго. Образцы 703—706 взяты с внешнего склона, а 707—731 — на обнаженной части внутренних склонов кратера. Образцы 727—731 характеризуют верхнюю часть разреза кратера, 707—726 — среднюю и нижнюю, обр. 732 взят из лавового купола Макоме. Группа образцов 733—737 взята из купола Казерере, они характеризуют разрез излившегося карбонатитового тела, 733 — шлаковую часть, а 734—736 —

Таблица 14

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатитов Юго-Восточной Африки

Номер анализа	Номер образца (авторский)	Место отбора, характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰} (PDB)$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰} (SMOW)$
1	2	3	4	5
Вулкан Калианго				
703	845	Лава	-8,6	+14,0
704	845-1	"	-8,3	+10,5
705	845-2	Туф	-5,2	+12,5
706	845-3	"	-4,0	+22,5
707	845-A	Лава	-9,8	+17,3
708	845-4a	"	-8,5	+11,5
709	845-4b	"	-8,5	+11,3
710	845-5	"	-9,1	+15,6
712	845-7	"	-9,0	+11,6
713	845-7a	Шлак	-7,2	+17,6
714	845-7b	"	-8,1	+16,5
715	845-8	"	-9,2	+17,1
716	845-9	Агломерат	-5,4	+22,0
717	845-10	"	-8,4	+18,5
719	845-11	Лава	-8,5	+14,6
718	845-11a	"	-8,6	+15,8
720	845-11b	"	-9,8	+11,5
720	845-11b	То же, налет белого кальцита по стенкам пор	-8,6	+25,8
721	845-11b	Лава	-9,2	+12,0
722	845-11г	"	-9,7	+12,0
723	845-11д	"	-5,2	+21,5
724	845-12	Агломерат	-8,0	+17,8
725	845-12b	Лава	-11,1	+14,3
726	845-12b	Агломерат	-9,1	+17,0
727	845-13	"	-7,5	+16,7
728	845-14	Пепел	-7,9	+15,7
729	845-14a	Туф	-4,6	+26,7
730	845-15	Пепел	-7,2	+19,0
731	845-16	Туф	-1,3	+26,7
Вулкан Казерере				
733	847	Пепел	-3,9	+22,0
734	847-1	Дайка	-5,9	+21,1
735	847-2	"	-7,4	+21,8
736	847-3	"	-7,5	+15,7
737	847-4	Туф	-6,7	+22,5
Вулкан Керимаси				
907	778	Лава	-2,5	+19,4
911	778-1	Туфовая брекчия, обломок карбоната	-0,5	+24,6
915	778-1	То же	-1,1	+24,5
916	778-1	"	-3,9	+25,3
913	778-1	То же, цементирующая масса	+0,3	+28,3
914	778-1	То же	-0,4	+27,2
876	778-3	Лава	-2,8	+26,6
906	778-5	"	-2,1	+17,9
Вулкан Напак				
880	841-2	Некк	-3,7	+15,3

Таблица 14 (окончание)

1	2	3	4	5
883	770-9	Содовый карбонатит, кальцит	-6,1	—
884	770-9	То же, сода	-8,5	—
881	773-2	Туф, светло-серое включение существенно кальцитового состава	-5,2	+13,2
882	773-2	То же, цементирующая масса	-1,2	+23,4
908		Вулкан Олдоиньо-Ленган		
		Корки соды с измененным карбонатом. Сода	+2,4	+25,9
909	Д	Содовый карбонатит	-6,8	—
		Карбонат		
910	Д	То же, сода	-8,7	—
878	1а	Пепел. Извержение 9—10 08 1967	-9,2	+18,0
		Вулкан Макоме		
732	846	Лава	-8,6	+16,7
879	851	Покровный туфовый плащ района Форт-Портал, не связанный с каким-либо определенным вулканом	-10,1	+22,2
738	848	То же	-5,3	+18,0
740	849-1	"	-6,4	+15,9

внутренние, менее пузыристые разности, обр. 737 — туф привершинной части туфового кольца. Образцы 738, 740, 879 — туфы, перекрывающие сравнительно маломощным плащом окрестности упомянутых вулканов. Связать эти туфы с деятельностью каких-либо определенных вулканов трудно. Образцы 876, 906, 907 характеризуют карбонатитовые лавы вулкана Керимаси.

Большинство изученных образцов представляет собой карбонатитовые лавы. Это породы пузыристой, миндалекаменной текстуры (до 10—15% пор). Основная карбонатная масса мелко- и тонкозернистая, содержит включения мелких пластинок слюды, кристаллов апатита, пироксена, зерен магнетита (основная масса как бы пропитана ими, что придает породе характерный серый цвет). Содержание карбоната кальция в породе не менее 50%.

Результаты всех измерений изотопного состава углерода и кислорода сведены в табл. 14 и на гистограмме рис. 26, а для вулканов Калианго, Казерере и Макоме показаны на графиках рис. 27, 28. Из таблицы и рисунков видно, что общий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для всех изученных образцов лежит в широких пределах от +2,4 до —11,1‰ и от +10,5 до +28,3‰ соответственно. На рис. 27 можно видеть четкую корреляцию в изотопном составе углерода и кислорода. За очень редким исключением высоким значениям $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ и наоборот. Характерно также, что все наиболее высокие $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ относятся к образцам туфов и агломератов. Образцы лав имеют более низкие значения изотопного состава.

Одной из интереснейших особенностей изученных карбонатитов является удивительно высокая концентрация радиоуглерода в них. Измерения были выполнены Л.Д. Сулержицким. Результаты измерений сведены в табл. 15.

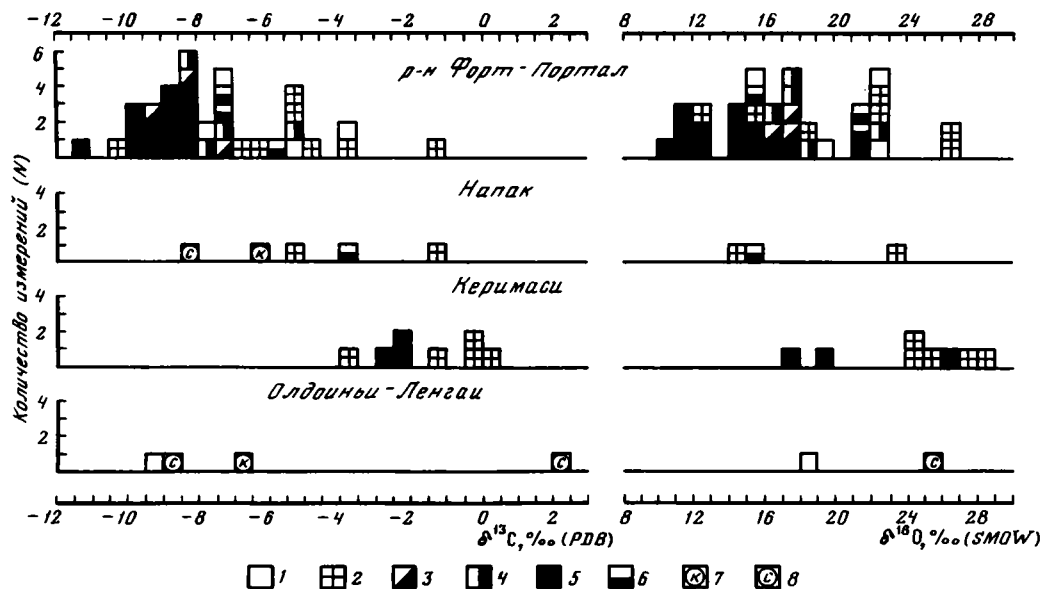


Рис. 26. Гистограмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах вулканов Юго-Восточной Африки

1 — пеплы; 2 — туфы; 3 — шлаки; 4 — агломераты; 5 — лавы; 6 — дайки, некк; 7 — содовый карбонатит, кальцит; 8 — содовый карбонатит, сода

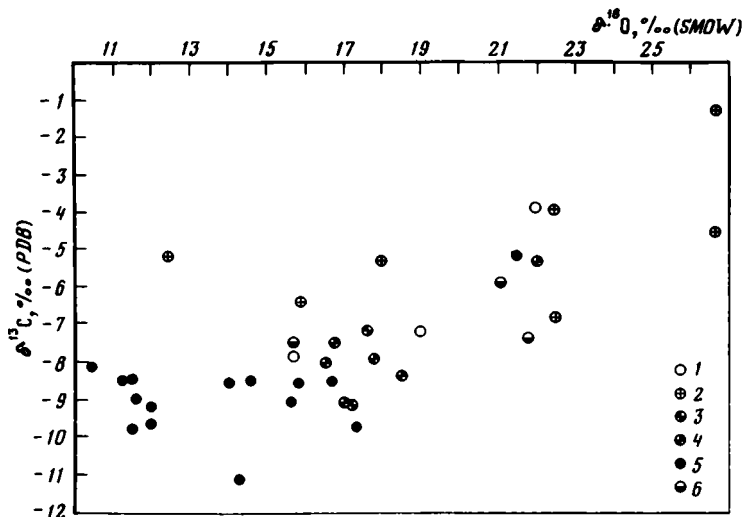


Рис. 27. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатных вулканиках района Форт-Портал
1 — пеплы; 2 — туфы; 3 — шлаки; 4 — агломераты; 5 — лавы; 6 — дайки

Максимальные концентрации радиоуглерода в образце туфа 845—16 отвечают возрасту 6410 ± 100 лет при условии 100%-ного содержания в этом образце атмосферной углекислоты. В остальных образцах карбонатов района вулкана Калианго концентрации ^{14}C ниже, но они все же достаточно высоки даже в некоторых образцах массивных лав. Для сравнения были выполнены измерения концентрации ^{14}C по современным содовым карбонатитам вулкана Олдоиньо-Ленгаи (растворимая в воде часть $5,0 \pm 0,8\%$, нерастворимый остаток $1,7 \pm 0,8\%$) и раннекебрийского карбонатита Сиилинярви в Финляндии ($0,8 \pm 0,8\%$).

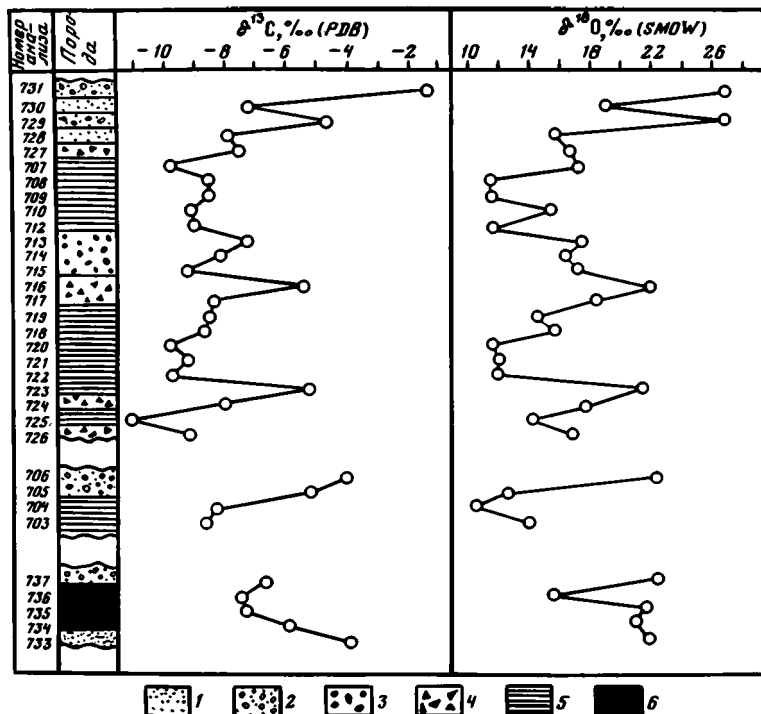


Рис. 28. Зависимость между $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатитовых вулканитах районов Форт-Портал.
1 — пеплы; 2 — туфы; 3 — шлаки; 4 — агломераты; 5 — лавы; 6 — дайки

Отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в изученных карбонатитах достаточно высоки: от 0,70412 до 0,70427 (см. табл. 22), что хорошо согласуется с данными других авторов [Bell et al., 1973].

Карбонатиты вулкана Напак (Уганда). В строении щелочного комплекса Напак принимают участие как эффузивные, так и интрузивные изверженные породы. В современном эрозивном срезе эффузивные слагают остатки вулканического конуса, имевшего первоначальный диаметр в основании свыше 32 км. Они залегают на куполообразном поднятии гнейсов и рассланцованных гранитов комплекса основания. В пределах центральной части района диаметром около 13 км вулканогенные породы полностью эродированы, и положение центрального кратера фиксируется группой холмов, расположенных по окружности диаметром около 2 км.

В строении центрального кратера главная роль принадлежит ийолитам, в центральной части которых располагается небольшой шток карбонатитов. Ийолиты окружены зоной фенитизированных гнейсов основания.

Описание вулканических пород комплекса Напак приводится в работе Б.К. Кинга, Д.С. Сатерленда [1969] и в более ранних работах Б.К. Кинга. Показано, что в общем объеме материала вулканического комплекса на долю лавовых потоков приходится не более 3%; остальной объем сложен пирокластическими породами, главным образом агломератами. Мощность лавовых потоков колеблется в основном от 3 до 9 м. Они представлены почти одними нефелинитами и меланефелинитами, состоящими главным образом из нефелина и пироксена. Отмечаются также разновидности с оливином и (или) мелилитом. Местами встречаются лавовые потоки иного состава, сложенные в основном плагиоклазом, магнетитом, а также хлоритом. Последний, по-видимому, заместил исходный пироксен. В лавах (также как и в агломератах) часто присутствуют миндалевидные

Таблица 15

Результаты измерений концентраций ^{14}C в образцах карбонатитов (данные Л.Д. Сулержинского)

Номер образца (авторский)	Место отбора, характеристика образца	^{14}C , %	Номер образца (авторский)	Место отбора, характеристика образца	^{14}C , %
Вулкан Калианго			Вулкан Казерере		
845-1	Лава	$28,2 \pm 0,7$	847	Шлак	$35,2 \pm 0,7$
845-4	То же	$19,8 \pm 0,6$	847-3	Лава	$22,8 \pm 0,5$
845-7a	Шлак	$32,0 \pm 0,5$	Районы вулканов Калианго и Казерере		
845-116	Лава	$5,1 \pm 1,0$	849-1	Туф	$32,0 \pm 0,4$
845-16	Туф	$45,1 \pm 0,8$			

включения, которые представлены главным образом различными цеолитами и кальцитом. В агломератах преобладают обломки тех же самых лав, которые слагают потоки. Кроме того, в них установлены включения гнейсов из комплекса основания, фенитов, более молодых осадочных пород и некоторых разновидностей ийолитовых пород. Местами туфы из основания вулканического конуса содержат в изобилии обломки полевого шпата.

Центральный интрузивный комплекс сложен породами мельтейгит-ийолит-уртитовой серии. Различия в составе этих пород определяются главным образом соотношением двух ведущих минералов — нефелина и пироксена. К числу других часто встречающихся минералов следует отнести меланит, окислы железа и титана, волластонит, сфен и апатит. Реже встречаются перовскит и биотит. В качестве второстепенных (в виде комплекса замещения) развиты канкринит, пектолит, кальцит и цеолит.

Карбонатиты слагают шток в породах центрального жерла и образуют ряд даек среди ийолитов. Они представлены в основном кальцитовыми севитами. Изредка в них обнаруживаются отдельные зерна сидерита. В переменных количествах встречаются кальцитовые, магнезиальные и натровые карбонатиты. Содержание магнетита обычно существенно. Акцессорные минералы представлены пироксеном и бадделитом. Карбонатиты в отдельных участках брекчированы, а в некоторых местах пересекаются небольшими телами агломератов, состоящих из обломков карбонатитов и железистой связующей массы.

Данные по изотопному составу изученных проб приведены в табл. 14 и показаны на гистограмме рис. 26. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для них $-8,5 \div -1,2\text{‰}$, а $\delta^{18}\text{O}$ — от 13,2 до 23,4 ‰ . При этом наиболее высокими значениями изотопного состава характеризуется цементирующая масса туфа.

Вулканы вулкана Керимаси (Танзания). Вулкан Керимаси внешне представляет собой гору, сложенную лавами и пирокластами и целиком покрытую карбонатитовыми туфами и лавами; в кратер ее внедрились карбонатиты. Эруптивная история Керимаси очень сложна. Устанавливается несколько фаз вулканической активности, при этом каждый вновь образующийся конус накладывался на предыдущий [Гиттинс, 1969].

Гора сложена туфами, агломератами, нефелинитами и оливиновыми нефелинитами. Агломераты содержат блоки ийолит-уртит-биотитовых пироксенитов и вмещающих пород. Внутренний конус целиком располагается в карбонатитах, представленных среднезернистыми серыми карбонатитами с округлыми зернами магнетита, вермикулита и роговой обманки и буровато-серыми рассланцованными карбонатитами с отдельными, более крупными зернами кальцита. Порода содержит в качестве акцессорных минералов перовскит, апатит, сфен, форстерит, бадделит, меланит, эгирин и биотит. Все дно кратера, кроме обнаженных

серых севитов с вертикальной полосчатостью, покрыто слоем полосчатой красно-бурой почвы, в которой присутствуют блоки серых севитов, пемзообразных кремневых севитов, полосчатых бурых севитов с прожилками брекчий и катакластических палевошпат-кальцитовых пород. Стенки кратера состоят из севитовой брекчии и доломитовых и кальцитовых карбонатитовых со сланцеватостью, параллельной внешним очертаниям кратера.

Были изучены образцы карбонатитовых лав и туфовых брекчий. Значения изотопного состава углерода и кислорода для них приведены в табл. 14 и показаны на гистограмме рис. 26. Предел вариаций $\delta^{13}\text{C}$ в изученных пробах составляет от $-3,9$ до $+0,3^0/\infty$, а $\delta^{18}\text{O}$ — от $17,9$ до $28,3^0/\infty$.

Вулканиды вулкана Олдоиньо-Ленгаи (Танзания). Олдоиньо-Ленгаи относится к молодым образованиям неогеновой вулканической провинции в Северной Танзании. Его карбонатитовый конус расположен в 16 км к югу от оз. Натрон и еще обнаруживает признаки активности. В основании он имеет диаметр около 8 км и возвышается над уровнем окружающей равнины почти на 2 тыс. м. Конус пересекается глубокими радиальными ущельями, а в нижних частях склонов имеет небольшие паразитические конусы, взрывчатые кратеры и кольцевые зоны туфов. На вершине горы расположены два кратера: южный потухший и северный действующий. Последний образовался в результате главного извержения в 1917 г. и имеет в первом приближении форму эллипса (450×650 м).

Устанавливается следующий стратиграфический разрез (снизу вверх) [Дэусон, 1969]. 1. Желтые ийолитовые туфы и агломераты с прослоями лав. 2. Серые пирокласты паразитических конусов и кольцевые выходы туфов. 3. Черные нефелинитовые туфы и агломераты. 4. Экструзии меланефелинитов. 5. Разнообразные карбонатные пеплы действующего кратера; осадки натровых пеплов в районе вершины; черные и серые слабобцементированные пеплы

Формирование пород Олдоиньо-Ленгаи; исходная магма которых приблизительно соответствовала по составу натрово-карбонатной, произошло, скорее всего, в результате четырехфазового внедрения карбонатитов.

Фаза I. Внедрение Na—K—Ca-карбонатитовой магмы в породы кристаллического фундамента, сопровождавшееся образованием за счет воздействия щелочных карбонатитов оторочки метасоматических пород, меняющихся по составу от кислых (гранитов) через фениты до мельтейгитов.

Фаза II. Внедрение карбонатитов, заметно обогащенных кальцием (возможно остаточных от карбонатитовой магмы I фазы). Реакция с частично десилицированными породами ранее образовавшейся оторочки приводила к образованию пород с пониженным содержанием кремнезема, извергавшихся в виде черных пирокластических нефелинитов. Более высокое содержание кальция в карбонатитах проявляется в метасоматическом преобразовании ранних пород, приводящем к появлению мономинеральных волластонитовых пород, волластонитовых ийолитов и карбонатизированных уртитов.

Фаза III. Аналогична II фазе, но контаминация проявлена слабо, в результате чего возникают меланефелиниты.

Фаза IV. Внедрение Na—K—Ca-карбонатитовой магмы. Извергается в виде обогащенных натрием карбонатитовых пеплов и лав.

Таким образом, из приведенной последовательности видно, что каждая последующая фаза внедрения оказывалась менее контаминированной кремнистым материалом, чем предыдущая. Считается, что натрово-карбонатные пеплы и лавы приблизительно соответствуют по составу неконтаминированной родоначальной магме субвулканического комплекса.

Из всего многообразия карбонатитовых образований вулкана Олдоиньо-Ленгаи в нашем распоряжении имелись три образца: 1) корка почти чистой соды (с незначительной примесью измененного карбоната); 2) содовый карбонатит, 3) пепел извержения 9—10 августа 1967 г. Данные по изотопному составу приведены

в табл. 14 и на гистограмме рис. 26. Они не выходят за рамки значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\rho^{18}\text{O}$, найденных для карбонатитов других вулканов. Исключение составляет лишь содовая корка, характеризующаяся аномально высокими $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ ($+2,4^0/\infty$ и $+25,9^0/\infty$ соответственно).

Карбонатиты массива Улугей-Хид

В современной тектонической структуре региона Улугейский массив выделяется в составе системы поднятий северо-восточного простирания, расположенной в пределах Восточно-Гобийской депрессии, наложенной на герцинское складчатое основание [Геология МНР, 1973].

В строении массива выделяются палеозойские вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы основного и среднего состава [Геология МНР, 1973] и мезозойские субщелочные породы среднего и кислого состава [Баскина и др., 1977; Моснодз и др., 1978; Первов и др., 1980]. Рассматриваемые карбонатные проявления пространственно и вероятно генетически связаны с серией субщелочных пород, формировавшихся в узком временном интервале около 150 млн лет назад [Первов и др., 1980].

Площадь распространения субщелочных пород охватывает около 1/3 площади Улугейского массива. Вулканические породы распространены в западной части массива и представлены латитами, трахитами и трахидацитами (интервал содержания SiO_2 53—68%). Они слагают серию потоков, даек и экструзивных тел.

Южно-Улугейский массив площадью около 4 км² расположен в юго-восточной части Улугейского массива (рис. 29). Его внутренняя часть сложена преимущественно сиенитами. Здесь же залегают граносиениты, образующие в плане овальное тело, а также серию даек среди сиенитов. Внешняя часть массива сложена кварцсодержащими сиенит-порфирами. В массиве картируются также тела трахитов, дайки сиенит-порфиров, граносиенитов и гранит-аплитов, тела апатит-кальцитовых пород и брекчий с карбонатным цементом, жилы лимонит-кальцит-халцедонового состава. Геологические взаимоотношения пород позволяют наметить следующую последовательность их образования: сиениты кварцсодержащие, сиенит-порфиры — граносиениты — дайковая серия трахитов, сиенит-порфиров — апатит-кальцитовые породы и брекчии с карбонатным цементом — лимонит-кальцит-халцедоновые жилы.

Среди карбонатных пород на основе их минерального состава, структуры и текстуры можно выделить следующие группы: 1) Полосчатые апатит-кальцитовые породы; 2) окремненные апатит-кальцитовые породы; 3) брекчии с карбонатным цементом; 4) безапатитовые карбонатно-силикатные породы; 5) кальцит вулканических пород.

Полосчатые апатит-кальцитовые породы представлены преимущественно среднезернистыми, иногда крупнозернистыми разностями с черным апатитом и белым кальцитом. Полосчатая текстура обусловлена неравномерным распределением минералов. Содержание апатита меняется от 50% практически до нуля. Под микроскопом породы представляют собой аллотриоморфный агрегат кристаллов кальцита (размером около 2 мм) с идиоморфными кристаллами апатита (размером 0,1 — 3 мм), располагающимися по границам кристаллов кальцита. В небольшом количестве присутствует слюда (1—2%).

Окремненные апатит-кальцитовые породы развиты зонами мощностью 0,5—1 м среди полосчатых апатит-кальцитовых пород. Внешние части этих зон сложены апатитом и желтым мелкозернистым (около 0,1 мм) кальцитом. Ближе к внутренним частям карбонат замещается коричневым кремнием вплоть до апатит-кремневых пород. На отдельных участках намечается полосчатое распределение апатита. Окремненные породы содержат реликты овальной формы полосчатых апатит-кальцитовых пород.

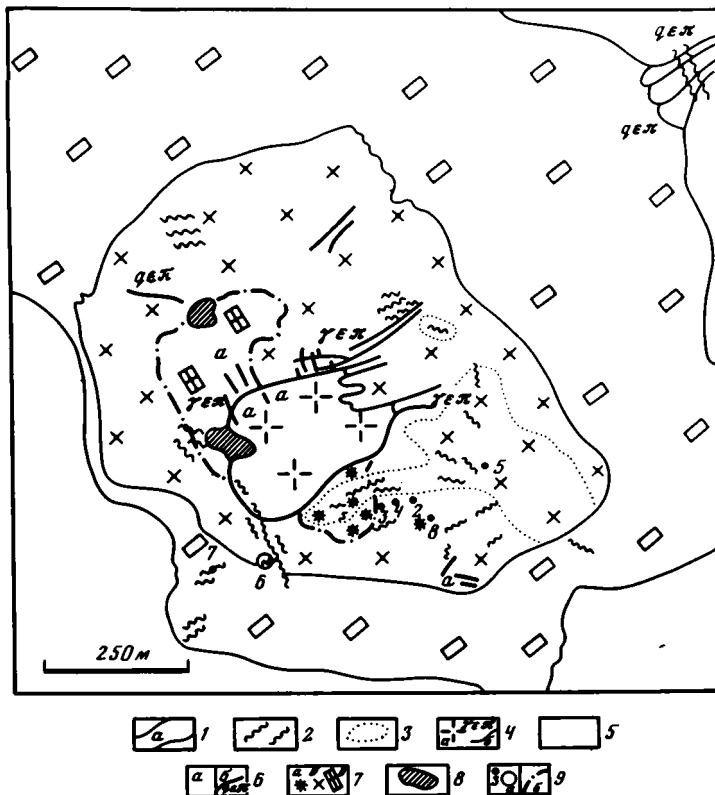


Рис. 29. Схема строения Южно-Улугейского массива (составлена В.А. Кононовой и В.П. Первовым совместно с В.С. Самойловым) [Кулешов, Первов, 1982]

1 — дайки аплитовидных гранитов; 2 — карбонатные жилы и тела; 3 — брекчии по сиенитам с карбонатным цементом; 4 — граносиениты (а — равномерно крупнозернистые, б — порфировидные (дайки)); 5 — вмещающие породы; 6 — кварцевые сиенит-порфиры (а — внешнее кольцевое интрузивное тело, б — дайки); 7 — сиениты (а — мезократовые равномернозернистые, б — лейкократовые равномернозернистые, а — порфировидные); 8 — трахиты; 9а — точки отбора проб (цифрами обозначены анализы: 1—1—10, 13—16, 21; 2—11; 3—12; 4—19—20; 5—23—25; 6 — 17; 7 — 26, 27; 8 — 22); 9, б — фациальные границы

Среди брекчий с карбонатным цементом выделяются три подгруппы пород, различающиеся составом обломочного материала: 1) флогопит-магнетит-апатитовые; 2) апатитовые; 3) брекчии по сиенитам. Кратко охарактеризуем каждую из выделенных разновидностей.

Флогопит-магнетит-апатитовые брекчии представлены преимущественно среднезернистыми разностями, состоящими из мелкозернистого кальцита (0,1—0,2 мм) с пленками гидроокислов железа, обломков кристаллов апатита (около 60%), магнетита (около 10%) и слюды (до 5% объема породы). Наблюдаются также почти мономинеральные апатитовые участки, размеры кристаллов в которых достигают 3—5 см. В зернах минералов видны следы механического воздействия: штриховка внутри кристаллов апатита и отдельные пластинки слюды изогнуты. Апатитовые брекчии состоят из обломков кристаллов апатита размером 0,5—15 см (до 50% объема породы), иногда встречаются обломки сиенитов, полосчатых апатит-кальцитовых пород и отдельные кристаллы измененной слюды. Цементированы обломки зернистым агрегатом кальцита с небольшой примесью гидроокислов железа. Встречаются также отдельные выходы преимущественно карбонатных разностей с содержанием апатита около 5—20% объема породы. Участки брекчирования сиенитов располагаются в юго-восточной части массива.

Таблица 16

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов Улугейского массива (МНР)

Номер анализа	Номер (авторский)	Характеристика пород	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)
Интрузивный массив				
<i>Полосчатые апатит-кальцитовые породы</i>				
1019	184	Среднезернистые, богатые апатитом	-9,3	+12,1
1012	176	То же	-9,9	+8,4
1015	179	"	-9,4	+8,7
1016	179-2	"	-10,5	+8,3
1021	100-м	"	-7,3	+8,4
1195	933/1	"	-10,5	+10,4
1201	935/1	"	-9,7	+10,3
1203	938/2	"	-10,2	+12,8
1017	180	Среднезернистые, обедненные апатитом	-10,3	+8,1
1202	935/2	То же	-11,0	+8,6
1013	177	Крупнозернистый кальцитовый участок	-8,5	+11,8
1026	273	То же, с галенитом	-9,4	+11,4
1198	933/5	Реликт полосчатых апатит-кальцитовых пород среди окремненных пород	-10,8	+9,0
1200	934/2	Ксенолит полосчатых апатит-кальцитовых пород в карбонатных брекчиях	-9,7	+8,9
888а	630-в	Кальцит-апатит-биотитовая порода	-10,2	+9,2
<i>Окремненные апатит-кальцитовые породы</i>				
1196	933/2	Апатит-кальцитовая порода с желтым кальцитом	-5,1	+21,9
1197	933/4	Апатит-кальцит-халцедоновая порода	-5,7	+21,4
1024	268	Окремненная апатит-кальцитовая порода	-14,5	9,9
1032	174	То же	-1,2	+23,0
Брекчии с карбонатным цементом				
<i>Флогопит-магнетит-апатитовые</i>				
1011	170	Крупнозернистый участок	-5,7	+21,2
1014	178	Среднезернистый участок	-5,9	+20,7
<i>Апатитовые</i>				
1199	934/1	Преимущественно апатитовые	-5,7	+20,0
1018	181	Преимущественно карбонатные	-2,1	+21,7
Брекчии по сиенитам				
1001	175	Апатит-кальцитовый цемент	-3,4	+24,4
1002	175/2	То же	-4,0	+24,7
1003	175/3	"	-3,2	+27,7
<i>Безапатитовые карбонатно-силикатные породы</i>				
1023	266	Лимонит-кальцит-халцедоновая	-13,3	+16,0
1025	269	Цеолит-кальцитовая	-3,1	+21,4
<i>Кальцит вулканических пород</i>				
1008	199	Кальцит из миндалин пузыристых лав	-3,7	+19,5
1010	340	То же	-5,9	+17,7
1004	281	Кальцит цементирующей части вулканических агломератов	-5,2	+19,0
1005	330	То же	-4,5	+21,1
1007	196	Кальцит карбонатизированных лав	-6,8	+13,8
1009	338	То же	-0,6	+30,9
1027	331	Кальцит из раскристаллизованных участков в субвулканических трахитах	-7,4	+17,5
887	1288	Сиенит-порфир с карбонатным цементом	-6,2	+17,9

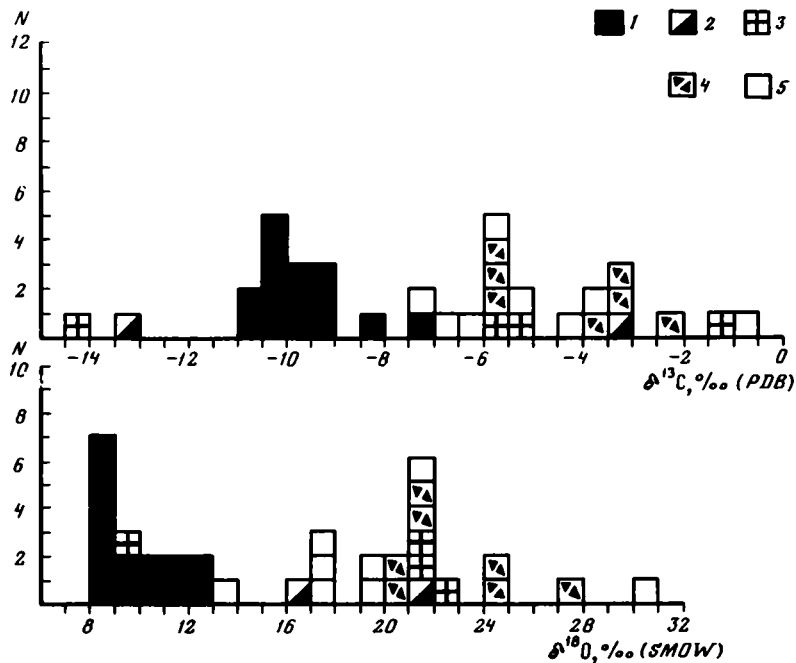


Рис. 30. Гистограмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных породах массива Улугей-Хид
1 — полосчатые апатит-кальцитовые породы; 2 — безапатитовые карбонатно-силикатные породы; 3 — окремненные апатит-кальцитовые породы; 4 — брекчии с карбонатным цементом; 5 — кальцит вулканических пород, N — количество измерений

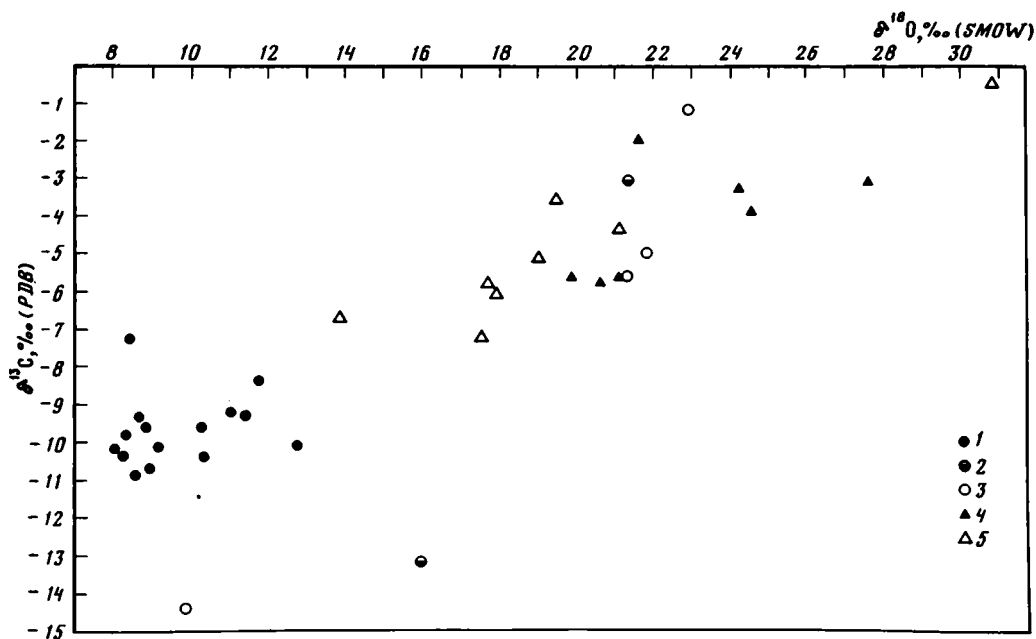


Рис. 31. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных породах массива Улугей-Хид
1 — полосчатые апатит-кальцитовые породы; 2 — безапатитовые карбонатно-силикатные породы; 3 — окремненные апатит-кальцитовые породы; 4 — брекчии с карбонатным цементом; 5 — кальцит вулканических пород

Наблюдаются постепенные переходы от сильно трещиноватых пород без карбоната к участкам, где кальцит с вкрапленностью апатита слагает густую сеть прожилков в сиенитах и, наконец, к брекчиям, в которых угловатые обломки сиенитов составляют около 80% объема породы. В последних цементирующая часть представлена зернистым агрегатом кальцита (размер зерен 0,1—0,5 мм), светло-зеленого апатита (размером около 2—5 мм, от 1—2 до 30—40% объема цемента), гематита (размером около 0,1—0,3 мм, до 5—10% объема цемента), гидроокислов железа, придающих породе бурую окраску, и мелких обломков сиенитов. В отдельных участках брекчий присутствует слюда (до 10% объема цемента), слагающая каймы вокруг мелких обломков кристаллов полевого шпата.

Безапатитовые карбонатно-силикатные породы образуют отдельные жилы мощностью около 0,2—0,5 м и целые зоны карбонатизации, лимонитизации и окремнения во вмещающих силикатных породах. В их минеральном составе преобладают халцедон, кварц и кальцит с примесью гидроокислов железа, иногда присутствуют цеолиты. Характерно наличие обломков измененных силикатных пород.

Кальцит вулканических пород носит более поздний наложенный характер. Он часто встречается в виде мономинеральных жил мощностью до 15 см, заполняет миндалины пузыристых потоков. Иногда в виде тонких прожилков замещает основную массу эффузивов. Характерно развитие вулканических агломератов, которые состоят из обломков и блоков силикатных пород иногда довольно совершенной округлой формы размером до 1,4 м и сцементированы рыхлым силикатно-карбонатным цементом. Они расположены в ассоциации с плотными вулканическими породами. Кальцит был обнаружен также в субвулканических трахитах в более раскристаллизованном участке, где он занимает промежутки между кристаллами полевых шпатов, пироксена и слюды.

Изотопный состав углерода и кислорода изученных пород приведен в табл. 16 и показан на гистограмме рис. 30 и на графике рис. 31. Из полученных данных видно, что разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатного вещества в целом для массива достаточно велик. Так, значения $\delta^{13}\text{C}$ меняются от $-14,5$ до $-0,6^\circ/\infty$, а $\delta^{18}\text{O}$ — от $+8,1$ до $+30,9^\circ/\infty$. Однако несмотря на такой существенный разброс изотопный состав карбонатов отдельных групп довольно однороден. Наиболее обособленную группу составляют полосчатые апатит-кальцитовые породы. Они занимают узкую область наиболее низких значений изотопного состава, меняющегося от $-11,0$ до $-7,3^\circ/\infty$ для $\delta^{13}\text{C}$ и от $+8,3$ до $+12,8^\circ/\infty$ для $\delta^{18}\text{O}$. Остальные группы располагаются в области более высоких значений. Так, кальциты в вулканических и окремненных апатит-кальцитовых породах характеризуются наиболее широким разбросом значений изотопного состава. Диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ для первых составляет от $-7,4$ до $-0,6^\circ/\infty$, $\delta^{18}\text{O}$ — от $+13,8$ до $+30,9^\circ/\infty$, а для вторых — от $-14,5$ до $-1,2^\circ/\infty$ и от $+9,9$ до $+23,0^\circ/\infty$ соответственно. Изотопный состав кальцита брекчий занимает более узкую область, чем предыдущие группы. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для них меняются от $-5,9$ до $-2,1^\circ/\infty$, а кислорода — от $+20,0$ до $+27,7^\circ/\infty$. Из безапатитовых карбонатно-силикатных пород проанализированы кальциты только двух разновидностей: лимонит-кальцит-халцедоновой, для которой $\delta^{13}\text{C} = -13,3^\circ/\infty$, а $\delta^{18}\text{O} = +16,0^\circ/\infty$ и цеолит-кальцитовый с $\delta^{13}\text{C} = -3,1^\circ/\infty$ и $\delta^{18}\text{O} = +21,4^\circ/\infty$.

Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах массива Улугей-Хид (см. табл. 22) достаточно высоко: от 0,70406 до 0,70503.

Карбонатиты щелочного вулканического комплекса Мушугай-Худук

Щелочной комплекс Мушугай-Худук расположен в окрестностях колодца Мушугай-Худук в Центральном-Гобийском аймаке. Он приурочен к южному обрамлению раннекаледонской складчатой зоны и размещается среди палеозойских отложений, представленных рифовыми известняками и терригенными отложениями с прослоями известняков и основных вулканитов и перекрытых предположительно пермской вулканогенной толщей [Баскина, Волчанская, 1976; Коваленко и др., 1976; Баскина и др., 1977].

Изучение приповерхностного комплекса карбонатитовой формации, связанной со щелочным массивом, представляет большой практический интерес, поскольку к ним приурочена редкоземельная апатитовая, магнетитовая, барит-целестиновая и флюоритовая минерализация.

Структурное положение комплекса щелочных вулканитов определяется пересечением глубинных разломов широтного и северо-западного простираний с меридиональной системой сквозных нарушений (рис. 32). В пределах рудного поля локализация магматических и рудных тел контролируется северо-западными и северо-восточными нарушениями.

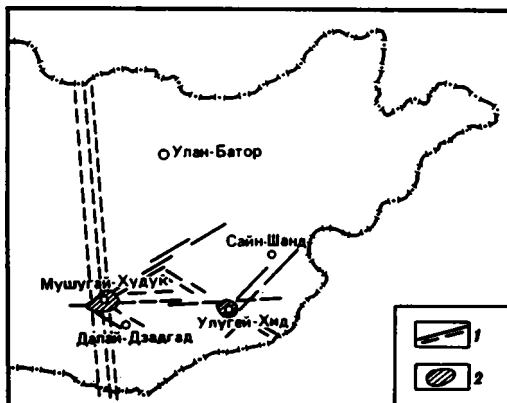
Комплекс пород карбонатитовой формации прорывает стратифицированные вулканогенно-осадочные толщи среднего (зеленосланцевые породы, сланцы, известняки, порфириды) и верхнего (песчаники, алевролиты, конгломераты, туффиты, андезиты, базальты и т.д.) палеозоя. В прослоях известняков среди эффузивных пород карбонатитового комплекса собрана верхнеюрская фауна, что и определяет ее геологический возраст.

Верхнеюрский комплекс пород представлен эффузивной, субвулканической и интрузивной фациями (рис. 33). Эффузивные породы отмечены в следующем разрезе (снизу-вверх): 1) бозаниты и меланефелиниты с отдельными пластами трахитов; 2) алевролиты, конгломераты, туффиты и туфы трахитов, известняки с верхнеюрской фауной; 3) трахиты, переходящие в трахилипариты. Все эти породы прорваны многочисленными мелкими субвулканическими и интрузивными телами трахитов (от лейкократовых до меланократовых типа банакита), трахилипаритов, сиенит-порфиров, автомагматических брекчий. Эффузивные породы пересекаются также более крупными интрузивными массивами среднезернистых и порфировидных сиенитов и граносиенитов. Эффузивные породы комплекса слагают небольшие по размерам прогибы, часто приурочены к субширотным разломам среди палеозойского фундамента, либо слагают краевые части крупной верхнемеловой депрессии, расположенной к востоку от участка.

Завершают формирование данного комплекса жильные и лакколитообразные тела магнетит-apatитовых пород (нередко с флогопитом), карбонатитов (кальцитовых, карбонатно-флюоритовых, карбонатно-кремнистых, флюорито-целестинно-кремнистых с баритом), а также отмечаются минерализованные зоны брекчированных пород. Карбонатиты и связанные с ними жилы перечисленных выше пород часто маркируют кольцевые структуры и жерловые фации в трахитах. Кроме уже упомянутых

Рис. 32. Положение полей распространения мезозойских щелочных вулканитов Монголии [Баскина и др., 1977]

1 — главные линейменты и их системы; 2 — поля распространения мезозойских щелочных вулканитов



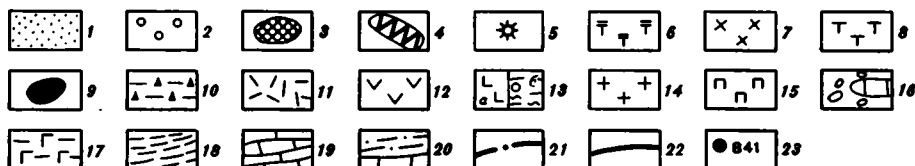


Рис. 33. Геологическая карта Мушугайского района и точки отбора проб на изотопный анализ [Баскина и др., 1978]

1 — четвертичные аллювиальные отложения; 2 — красноцветные песчаники (K₁), суглинки, глины; 3 — площади скопления рудных зон и жил с карбонатно-редкоземельной, стронциевой и флюоритовой минерализацией; 4 — площади наиболее интенсивной минерализации — магнетит-апатитовой, карбонат-флюорит-целестин-баритовой, карбонат-апатитовой и др.; 5 — вулканические жерла с автомагматическими брекчиями трахитов и жилами карбонатитов; 6 — субвулканические и интрузивные трахиты, витрофиты, сиенит-порфиры; 7 — щелочные и нефелиновые сиениты; 8 — трахиты; 9 — меланефелиниты, лейцититы, лейцитовые базаниты; 10 — алевролиты, конгломераты, туффы, туфы, известняки, фауна; 11 — липариты, трахилипариты; 12 — пермские фацииты, андезиты, лавы и туфобрекчии; 13 — нижне-среднепермские: а — базальты, андезито-базальты, б — песчаники, алевролиты, конгломераты; 14 — граниты, гранодиориты, аляскиты, аплиты (C₁); 15 — порфиры (C₂); 16 — таланская свита (C₁) — алевролиты, глинистые сланцы, известняки; 17 — баталхудукская свита (D₂) — зеленокаменные эффузивы, песчаники, алевролиты, 18 — аманская свита и нерасчлененные отложения (D₁₋₂) — алевролиты, песчаники, глинистые сланцы, мраморизованные известняки; 19 — мушугайская свита (S—D₁) — известняки; 20 — мандалобинская свита (S—D) — алевролиты, песчаники, органогенные известняки; разломы: 21 — сбросо-сдвиги, 22 — надвиги; 23 — точки отбора проб на изотопный анализ и их номера

автомагматических брекчий, в жерловых фациях широко развиты карбонатитовые пирокласты, пирокласты с карбонатным цементом и смешанные карбонатно-силикатные туфы.

Магнетит-апатитовые породы и жильные карбонатиты комплекса обогащены редкоземельными элементами, стронцием, барием и фтором (флюорит). Для карбонатных и флюорит-карбонатных пород содержание суммы редкоземельных элементов колеблется от 0,15 до 5,7%.

Оруденение района Мушугай-Худук сосредоточено на площади 10—12 км² в узле пересечения северо-западной и меридиональной систем разломов и представлено протяженными гидротермальными жилами, штокерками, пологими залежами преимущественно карбонат-флюорит-баритовых, флюорит-апатитовых, реже магнетит-апатитовых руд с редкоземельными элементами. В центральной части рудопоявления главная масса рудных тел приурочена к кровле слабо вскрытых

Таблица 17

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных пород вулканического комплекса Мушугай-Худук (МНР)

Номер анализа	Номер (авторский)	Тип карбонатных тел	Состав породы (%)	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$
849	898/75	Дайка мощностью до 2—3 м в биотитовых трахитах	Брекчия, мелко- и среднезернистый кальцит (90), вкрапленники щелочных шпатов, биотита, апатита, обломки мелко- и среднезернистых трахитов (10)	—2,3	+15,2
844	905/1	Дайки и прожилки мощностью от 1—2 до 50 см в пироксеновых трахитах	Полосчатая порода, мелкозернистый кильцит (60—70), скопления флюорита (20), кремнистое вещество и окислы железа (10)	—3,3	+17,9
885	1222/76	Жилы мощностью 2—5 см в лейцитовых базанитах	Полосчатая порода, кальцит (80) флюорит (10), окислы железа (10)	—3,1	+18,6
888	1090/75	Цемент меланефелинита	Микрозернистая масса: нефелин, флогопит, диопсид, глобулы кальцита	—3,1	+9,1
838	B-416/1	Карбонатные жилы (10—80 см) в вулканическом центре, сложенном лавобрекчией стекловатых трахитов	Мелкозернистый кальцит (0,2—0,3 мм), (85—90), остальное — скопление окислов железа	—3,9	+17,1
845	B-340/1	Карбонатная жила в трахите	Карбонат	+0,1	+24,7
840	B-344	То же	Карбонатное вещество (70—80), остальное — гидроокислы железа, кварц	—5,5	+11,5
851	416/3	Карбонатная жила в трахите, зона дробления	Обломки сиенит-порфиров, сцементированные кальцитовой массой с апатитом		
850	B-348/1	Зоны брекчирования и карбонатизации в сиенитах	Обломки кальцита, сцементированные гидроокислами железа	—2,1	+19,1
839	B-441/2	Карбонатные жилы в сиенитах	Карбонатная часть (20): кальцит (5—10), карбонат бария и редкоземельных элементов. Основная масса породы — флюорит (30), кварц	+0,8	+23,4
843	O-198/75	Карбонатно-флюоритовые жилы с баритом, целестином, апатитом	Кальцит (70), гидроокислы железа (20), барит и целестин (10)	—3,2	+20,4
848	O-192/75	То же	Мелкозернистый кальцит (80), гидроокислы железа (20)	—3,4	+16,2
846	O-103/75	"	Кальцит	—3,0	+14,6
847	O-226/75	"	Мелкозернистый кварц (10) флюорит (5—7), остальное — кальцит		
842	O-235/75	Дайка в палеозойских вулканиках кровли щелочного массива	Сфероидальные выделения доломита, немного кальцита (70—80), кремнистые стяжения (20)	+2,4	+18,9
841	917/75	Жила в мраморизованном известняке, экзоконтакт гранитного массива	Среднезернистый кальцит (95), окислы железа (5)	—3,5	+19,5

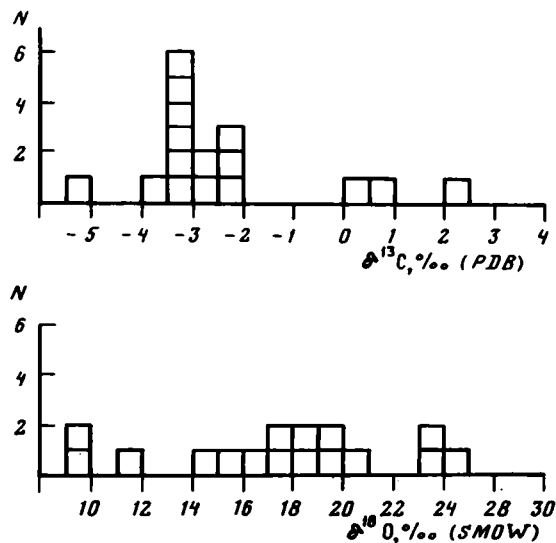


Рис. 34. Гистограмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных породах вулканического комплекса Мушугай-Худук. N — количество измерений

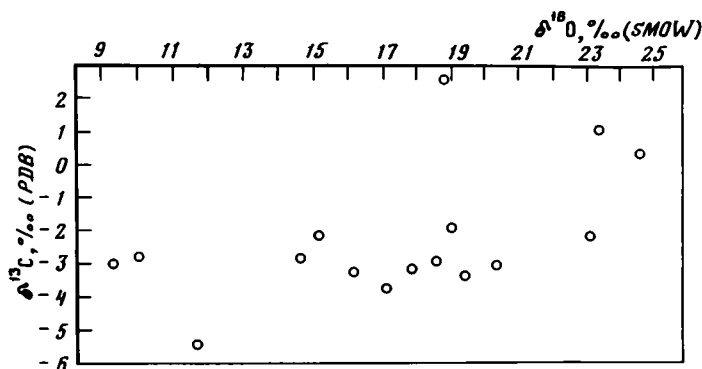


Рис. 35. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатных породах вулканического комплекса Мушугай-Худук

сиенитовых массивов и к эруптивным телам трахитовых порфиров поздней фазы внедрения и размещается вблизи от контактов этих тел с известняками и сланцами.

Были проанализированы карбонаты из жил, зон брекчирования, рудных штоков и пород кровли рассматриваемого вулканического комплекса. Характеристика пород и результаты их изотопного анализа приведены в табл. 17, на гистограмме рис. 34 и на графике рис. 35. Из них видно, что изотопный состав углерода и кислорода характеризуется довольно большим разбросом. Так, значения $\delta^{13}\text{C}$ в исследованных образцах меняются в интервале от $-5,5$ до $+2,4$ ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ — от $+9,1$ до $+24,7$ ‰. При этом не отмечается никакой зависимости изотопного состава от типа карбонатных тел (дайка, жила и т.д.) и их минерализации.

Харлинский щелочной массив находится в бассейне р. Тарбагатай, в долине левого притока ручья Харлы (Тувинская АССР). Он расположен в северо-западной периферической части Сангиленского синклинория, сложенной верхнепротерозойскими мраморами балыктычхемской свиты, дислоцированными в крутые антиклинальные и синклинальные складки. К ядру одной из таких складок, по-видимому, и приурочен Харлинский щелочной массив (рис. 36). Его первичные интрузивные контакты залегают совершенно согласно со слоистой структурой вмещающих мраморов [Яшина, 1982].

Вследствие активного проявления постинтрузивной дизъюнктивной тектоники современный эрозионный срез Харлинского массива не отражает его первичной структуры. Он имеет весьма сложные внешние контуры, которые обусловлены не столько интрузивными контактами, сколько многочисленными тектоническими нарушениями. Последние распространены и в пределах самого щелочного массива.

В современном эрозионном срезе Харлинский массив вытянут в субширотном направлении вдоль правого склона долины ручья Харлы на расстояние 5,8 км. Его ширина колеблется от 0,4 до 1,1 км и достигает минимума в восточной части.

Первичная зональная структура массива, образованная ийолито-малиньто-ювто-сиенитовой ассоциацией щелочных пород, сохранилась только в его западной, юго-западной и южной частях, где первичные взаимоотношения интрузивных нефелиновых сиенитов и эндоконтактных ийолитов с вмещающими доломитосодержащими мраморами не нарушены тектоническими разломами и внедрением более поздних гранитов. Здесь контактная поверхность массива залегает согласно со складчатой структурой карбонатных пород и сохраняет его крутое падение ($70-80^\circ$) и дугообразную форму.

В направлении от вмещающих доломитосодержащих мраморов к интрузивным нефелиновым сиенитам устанавливается следующая последовательность щелочных пород.

1. Экзоконтактная зона мощностью 0,5—25 м силикатно-карбонатных образований (апатито-нефелино-пироксено-кальцитовых, нефелино-пироксено-кальцитовых), сохранивших элементы залегания вмещающих мраморов. В этих кальцифирах наблюдаются многочисленные послойные инъекции замещения, сложенные мелкозернистыми ийолитами и ювитами.

2. Внешняя эндоконтактная зона мелко- и среднезернистых нефелино-пироксеновых пород — ийолитов. Мощность зоны от 10—15 м (в местах ее восточного выклинивания) до 400—550 м (в южном раздуге). Контакт ийолитов с мраморами, как правило, резкий, а контактовая поверхность имеет неровный волнистый характер. Среди ийолитов наблюдаются многочисленные ксенолиты метасоматически измененных вмещающих карбонатных отложений. Нередко они образуют целые ксенолитные полосы, состоящие из пластинообразных тел, следующих друг за другом на расстоянии 1,5 км. Размер поперечных сечений ксенолитов колеблется в значительных пределах от $0,8 \times 1,5$ до 10×50 и 40×175 м. Крупные ксенолиты обычно сохраняют элементы залегания вмещающих мраморов.

3. Внутренняя эндоконтактная зона средне- и крупнозернистых существенно нефелиновых щелочных пород — ювитов — менее выдержана по простираанию, чем эндоконтактная полоса ийолитов. Ее мощностью меняется от первых метров до 60 м. Она связана постепенными переходами с нефелиновыми сиенитами ядерной части массива, но имеет отчетливую границу с ийолитами внешней эндоконтактной зоны.

4. Центральная сеть зонально-кольцевой структуры Харлинского массива сложена трахитоидными нефелиновыми сиенитами, обнаженными как на левом, так и на правом склоне долины р. Харлы.

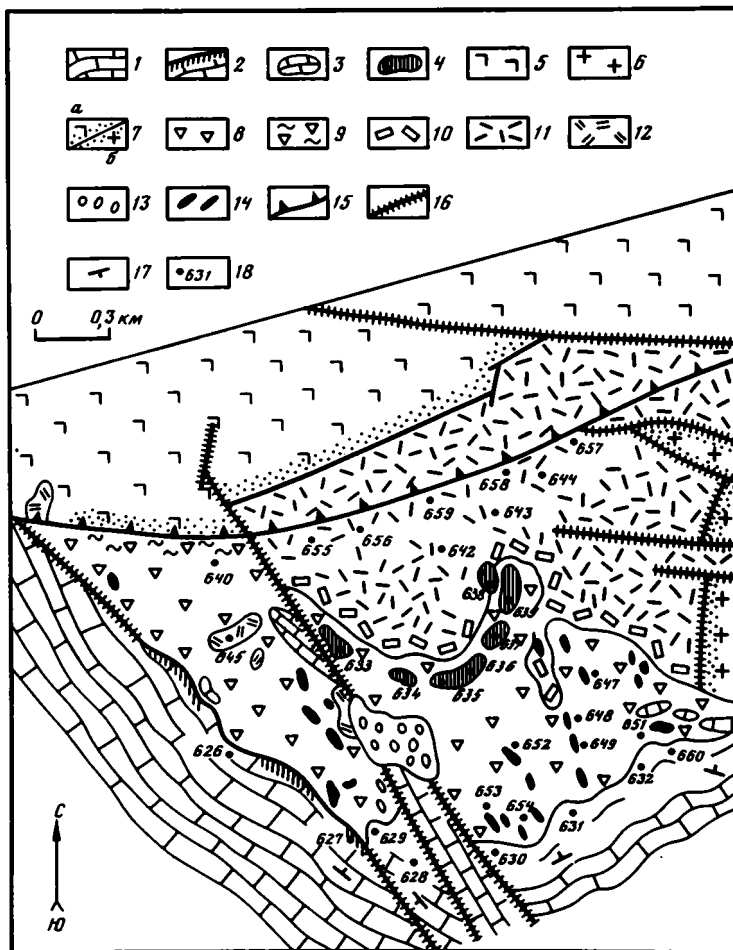


Рис. 36. Схематическая геолого-петрографическая карта Харлинского массива [Яшина, 1982] и точки отбора проб на изотопный анализ

1—7—вмещающие породы: 1—доломитсодержащие мраморизованные известняки верхнего рифея, 2—зона доломитизированных кальцитовых мраморов, 3—ксенолиты мраморов, 4—ксенолиты пироксеновых и пироксен-нефелиновых кальцифиров, 5—нижнепалеозойские гранодиориты, 6—нижнепалеозойские плагнограниты, 7—экзоконтактные фениты (а — образовавшиеся по гранодиоритам, б — по гранитам); 8 — ийолиты и ийолит-уртиты; 9 — зоны скарнированных ийолитов, содержащих гранат, волластонит и геденбергит; 10 — ювиты; 11 — эгирин-геденбергитовые фойяиты; 12 — кальцитизированные и канкринитизированные фойяиты; 13 — нефелин-канкринитовые сиениты; 14 — дайки и жилы карбонатитоподобных пород; 15 — зона глубинного разлома долины ручья Харлы; 16 — постинтрузивные тектонические нарушения; 17 — элементы залегания вмещающих пород; 18 — точки отбора проб на изотопный анализ и их номера

Щелочные породы Харлинского массива сопровождаются разнообразной жильной серией. Среди нефелиновых сиенитов широко распространены сингенетичные шпировидные и жилородные тела нефелино-полевошпатовых пегматитов с роговой обманкой, сфеном и титано-магнетитом. Иногда в них наблюдается вторичный кальцит. С ним вместе появляется железистая слюда и апатит. Здесь же встречаются и более поздние, по-видимому, гидротермальные жилы существенно карбонатного состава. Они иногда секут нефелино-полевошпатовые пегматиты, но чаще образуют самостоятельные жилородные тела, сложенные кальцитом, апатитом, пироксеном, роговой обманкой и биотитом, мощностью от нескольких сантиметров до 5—6 м, залегающие очень круто и простирающиеся по азимутам 150—170 или 185—200°.

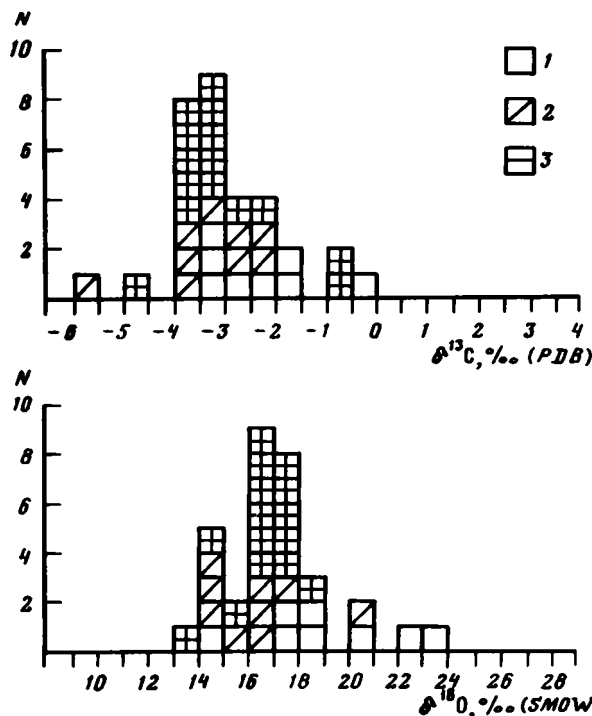


Рис. 37. Гистограмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных породах Харлинского щелочного массива

1 — мраморы; 2 — кальцифиры; 3 — карбонатитоподобные породы. N — количество измерений

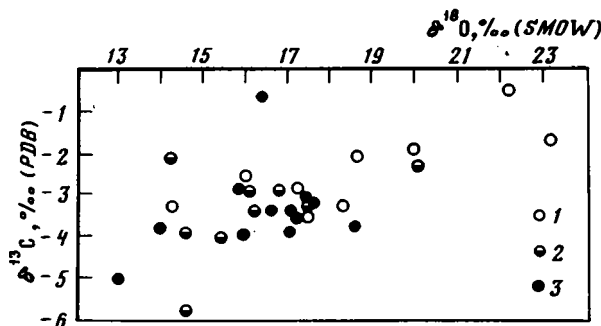


Рис. 38. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных породах Харлинского щелочного массива

1 — мраморы; 2 — кальцифиры; 3 — карбонатитоподобные породы

Все опробованные карбонатные породы условно разделены на три группы. В первую группу вошли вмещающие массив осадочные доломитсодержащие и дедоломитизированные мраморы. Вторую группу составляют силикатно-карбонатные породы — кальцифиры. Эти породы образовались, вероятно, в результате переработки доломитсодержащих мраморов под воздействием магматических растворов, выделившихся из нефелино-сиенитовой интрузии. Третья группа представлена карбонатитоподобными породами (либо карбонатитами). Выделение этой группы носит чисто условный характер (оно основано на слабом оруденении пород). Образование карбонатитоподобных пород связано, очевидно, с активной деятельностью кальциево-углекислых остаточных растворов, завершающих формирование комплекса пород Харлинского массива.

Таблица 18

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных пород Харлинского массива (нагорье Савгиле, Тувинская АССР)

Номер анализа	Номер (авторский)	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$
1	2	3	4	5
Мраморы				
626	497	Дедоломитизированный мрамор. Юго-восточный контакт массива	-1,9	+20,0
627	961	Полосчатый доломитсодержащий мрамор из экзоконтактной зоны	-0,5	+22,3
628	961 ^a	Мрамор с апатитом и пироксеном из экзоконтактной зоны	-2,1	+18,7
629	850	Пятнистый мрамор, ксенолит среди нефелиновых сиенитов	-2,9	+17,3
630	1008	Полосчатый мрамор	-3,3	+18,3
631	1060	Дедоломитизированный мрамор из клина, зажатого между штолитами	-1,7	+23,3
632	1135	Темно-серый мрамор из клина, зажатого в плагиогранитах нижнего палеозоя	-3,3	+14,3
660	1399	Полосчатый мрамор из зоны разлома	-3,5	+17,5
Кальцифиры				
633	488	Фельдшпатизированный мрамор из зоны разлома	-2,3	+20,1
634	957	Апатит-пироксеновый кальцифир из зоны контакта с штолитами	-2,1	+14,2
635	521	Апатит-пироксен-нефелиновый кальцифир из ксенолитовой полосы среди штолитов	-2,8	+16,1
636	1022 ^a	Нефелин-кальцитовая порода из ксенолитной полосы в штолитах	-3,9	+14,6
637	1025	То же	-3,4	+16,2
638	1026	"	-4,0	+15,4
639	1032 ^a	Флогопит-кальцитовая порода из жилы в ксенолитной полосе в штолитах	-2,9	+16,8
640	1032 ^b	Кальцифир из ксенолитной полосы в штолитах	3,6	+17,5
642	1098 ^a	Кальцит из штолита	-5,8	+14,6
Карбонатитоподобные породы				
643	499	Кальцитовая жила с апатитом, магнетитом и слюдой из нефелиновых сиенитов	-3,8	+18,6
644	498	То же	-0,7	+16,4
645	798	Мелкозернистый серый карбонатит из центральной части жилы среди нефелиновых сиенитов	-3,3	+17,6
647	908	Карбонатит с апатитом и магнетитом из жилы среди нефелиновых сиенитов	-3,4	+16,6
648	929	Кальцитовая жила в калишпатизированных нефелиновых сиенитах	-3,1	+17,5
649	971	Жильный карбонатит в кальцитизированных штолитах	-2,5	+16,0
651	1084	Щелочной пегматит с кальцитом из нефелинового сиенита	-5,0	+13,0
652	1179	Силикатно-карбонатный метасоматит из жилы в зоне контакта штолитов с мраморами	-4,0	+16,0
653	1186	Пегматоидный кальцитовый карбонатит с апатитом и слюдой из жилы в штолитах	-3,9	+17,1
654	1190	Полевощпат-карбонатная порода из жилы в калишпатизированных штолитах	-3,8	+14,0
655	1198	Карбонатит с пироксеном, апатитом и слюдой из дайки в штолитах	-3,4	+17,1

Таблица 18 (окончание)

1	2	3	4	5
656	1197	Равномернозернистый пироксеновый карбонатит из жилы в штолитах	-3,6	+17,3
657	1203	Пироксен-карбонатная порода из крупного дайкообразного тела	-0,7	+16,4
658	1220	Жильный карбонатит из альбитизированного нефелинового сиенита	-3,4	+16,6
659	1308	Силикатно-карбонатная порода	-2,9	+15,9

Характеристика изученных карбонатных пород Харлинского массива и результаты их изотопного анализа приведены в табл. 18 и показаны на гистограмме рис. 37 и графике рис. 38. Из группы вмещающих доломитсодержащих мраморов проанализированы восемь образцов. Значения $\delta^{13}\text{C}$ меняются в интервале от $-3,5$ до $-0,5^0/\infty$, а $\delta^{18}\text{O}$ — от $+13,4$ до $+23,3^0/\infty$. Группа кальцифиров представлена девятью образцами. Разброс значений изотопного состава для них несколько шире, чем для предыдущей. Изотопный состав углерода меняется в диапазоне от $-5,8$ до $-2,1^0/\infty$, а кислорода — от $+14,2$ до $+20,1^0/\infty$. Группа карбонатитоподобных пород представлена 15 образцами. Они характеризуются широким диапазоном вариаций изотопного состава углерода, который перекрывает, по сути дела, все значения предыдущих групп: от $-0,7$ до $-5,0^0/\infty$. $\delta^{18}\text{O}$ меняются от $+13,0$ до $+18,6^0/\infty$.

Карбонаты Ковдорского массива (Кольский полуостров)

С момента открытия Ковдорского массива и связанного с ним железорудного месторождения прошло около 50 лет. В течение этого периода геологические исследования на массиве проводились почти непрерывно. К настоящему времени геологическое строение и вещественный состав пород изучены достаточно подробно. Эти вопросы хорошо освещены в опубликованных работах Ц.Г. Златкинда и А.И. Шалимова [1946], Н.А. Волотовской [1958], В.И. Тернового, Б.В. Афанасьева и Б.И. Сулимова [1969], а также других исследователей, проводивших специальные исследования, касающиеся вопросов минералогии, тектоники и т.д.

Ковдорский массив ультраосновных щелочных пород и карбонатитов относится к раннепалеозойским образованиям. Он располагается среди гнейсов и гнейсо-гранитов беломорской серии и имеет с ними рвущие контакты. В тектоническом отношении он приурочен к восточному крылу Енско-Лоухского синклинария.

В плане массив имеет овальную, несколько вытянутую в субмеридиальном направлении форму (рис.39). По большому диаметру его расстояние около 9, по меньшему — 7,5 км, площадь в современном эрозионном срезе составляет $40,5 \text{ км}^2$.

Строение массива кольцевое. Оно обусловлено последовательным внедрением тяготеющих к единому центру различных по составу интрузий и сопровождающими их явлениями метасоматоза. Наряду с интрузивными породами в строении массива участвуют и метасоматические. На долю последних, по мнению некоторых исследователей [Терновой и др., 1969], приходится не менее половины всей площади массива.

Согласно существующим представлениям в процессе формирования массива выделяются два основных этапа: магматический и послемагматический.

Магматический этап. В нем отчетливо проявлены две фазы: оливинитов и щелочных пород. Оливиниты на массиве являются наиболее ранними

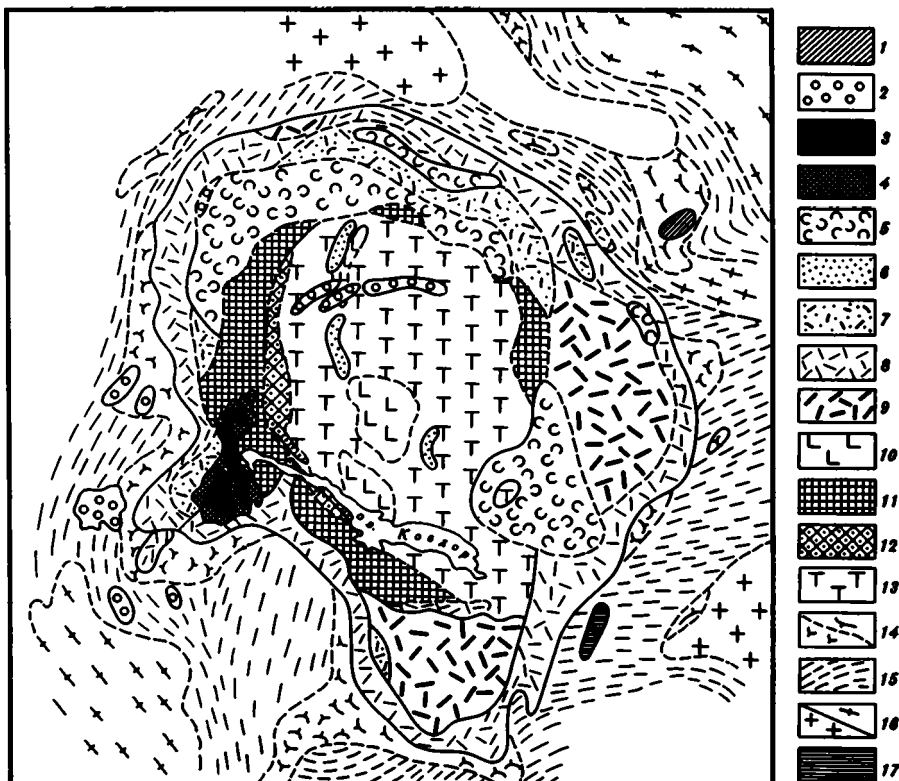


Рис. 39. Геологическая карта Ковдорского массива [Волотовская, 1958]

1 — щелочной комплекс Ковдорского массива; 2 — карбонаты; 3 — магнетитовые руды различного типа; 4 — мелкозернистые апатито-оливиновые породы; 5 — турьянты; 6 — жильные ийолиты, ийолит-мельтейгиты и мельтейгиты; 7 — крупно- и среднезернистые ийолиты, частично ийолит-уртиты; 8 — мелкозернистые ийолиты, ийолит-мельтейгиты, мельтейгиты; 9 — крупнозернистые щелочные пироксениты; 10 — сунгулитизированные оливиниты; 11 — пироксениты; 12 — перидотиты; 13 — оливиниты и метаоливиниты; 14 — фенитизированные гнейсы и гнейсо-граниты архея (частично фениты); 15 — гнейсы архея со слабыми следами щелочного метасоматоза; 16 — олигоклазовые (частично с микроклином) граниты и гнейсо-граниты архея; 17 — амфиболиты архея

образованиями и слагают ядро массива. К настоящему моменту они практически полностью изменены. Реликтовые участки оливинитов размером от первых сантиметров до десятков метров встречаются среди пироксеновых, слюдо-пироксеновых, монтицеллитовых, мелилитовых и других пород, окружающих с периферии оливиниты ядра.

Неизменные оливиниты — однородные, серые и темно-серые среднезернистые породы, массивные, с панидиоморфной или сидеронитовой структурой. Кроме оливина, в их состав входит титано-магнетит, содержание которого обычно составляет 6—10, реже 15—18%.

Щелочные породы образуют почти сплошное, не выдержанное по мощности, периферийное кольцо. Среди них выделяются три разновидности: однородные, массивные, среднезернистые ийолиты и ийолит-мельтейгиты, распространённые главным образом в южной части массива; ийолит-уртиты среднезернистые и крупнозернистые, неоднородные, часто полосчатые с явными следами перекристаллизации; турьянты, которые вместе с ийолит-уртитами в основном располагаются в северной части массива.

Ийолиты, ийолит-мельтейгиты и ийолит-уртиты различаются варьирующим соотношением главных минералов — нефелина и пироксена и акцессорными

примесями. Для первых двух характерны акцессорные сфен, магнетит, редко сульфиды, а для последнего — шорломит, перовскит, магнетит, апатит.

Турьяиты развиты в значительно меньшей степени, чем указанные выше разновидности. Они распространены главным образом в северной части массива, где тяготеют к южной оконечности интрузии ийолит-уртитов. Крупное тело турьяитов встречено на востоке массива, где они также тесно связаны со щелочными породами. Главными минералами турьяитов являются нефелин, меллит и пироксен, акцессорные — те же, что и в ийолит-уртитах.

Для турьяитов характерны тесная перемежаемость и постепенные переходы в ийолит-уртиты. В них изредка встречаются ксенолиты оливинитов с точно такими же зональными флогопит-пироксеновыми оторочками, что и вокруг ксенолитов оливинитов в ийолитах.

Внедрение щелочной интрузии по кольцевому разлому на контакте оливинитов с вмещающими гнейсами сопровождалось мощным метасоматозом тех и других пород. В результате в эндоконтакте образовалась сплошная кольцевая зона апооливининовых метасоматитов, а в экзоконтакте — ореол фенитов.

Мощность зоны апооливининовых метасоматитов 3—4 км. В них почти повсеместно встречаются реликты оливинитов, размеры которых иногда достигают сотен метров. На контакте ийолитов и оливинитов образуется следующая метасоматическая зональность: ийолиты—щелочные пироксениты (якупирангиты)—слюдяно-пироксеновые породы и слюды (железистый флогопит)—пироксениты с флогопитом—пироксенизированные оливиниты с флогопитом—оливиниты. А на контакте ийолит-уртитов с оливинитами: ийолит-уртиты и турьяиты—монтичеллиты—мелилитизированные и монтичеллитизированные оливиниты—оливиниты.

Ширина зоны фенитов и фенитизированных гнейсов, окружающей Ковдорский массив, непостоянна. На юге, где сосредоточена основная масса фенитов, она превышает местами 1,5, а в западной части — не более 0,1—0,4 км. Вдоль северных и восточных границ интрузии вмещающие гнейсы переработаны значительно слабее и подчас почти не изменены.

В строении ореола фенитов устанавливается зональность, обусловленная постепенной сменой минеральных ассоциаций. В наиболее удаленных от контакта гнейсах наблюдается лишь уменьшение основности плагиоклаза, появляются хлорит, серицит, эпидот. Решетчатый микроклин слабо альбитизируется. При этом сохраняется присущий им облик и текстурно-структурные признаки. Ближе к контакту наблюдается повышение щелочности. При этом биотит замещается амфиболом (арфведсонит), исчезает кварц, появляется пироксен. Вблизи массива развиты пироксен-полевошпатовые породы. Кроме перечисленных минералов, в фенитах присутствуют нефелин и флогопит (буро-зеленый). В качестве акцессорных минералов наблюдается апатит, сфен, магнетит, сульфиды. Вторичные представлены цеолитами и канкринитом. Вблизи тел карбонатитов в фенитах появляются альбит, волластонит и кальцит.

Послемагматический этап. Образования этого этапа занимают сравнительно небольшие площади. С ним связаны гранат-амфибол-монтичеллитовые, слюдяно-гранатовые и другие скарноподобные породы, месторождения флогопита, апатито-магнетитовых руд и карбонатитов. Поэтому породы послемагматического этапа представляют повышенный промышленный интерес.

Скарноподобные породы являются наиболее ранними послемагматическими образованиями. Пространственно они приурочены к монтичеллитам и турьяитам. Скарнированию подверглись также и монтичеллиты, ийолиты, различные пироксеновые породы и оливиниты. Процесс скарнирования редко привел к полному замещению исходных пород, и поэтому их реликты всегда присутствуют в изобилии. Характерна зависимость парагенезисов минералов от состава исходных пород. Так, по оливинитам образуются амфибол-монтичеллитовые, часто с гранатом, породы. По мелили-

титам и пироксенитам развивается амфибол-гранатовая ассоциация, по ийолитам и турьянтам — слюдяно-гранатовая.

Флогопитовое месторождение расположено в северной части массива и приурочено к комплексу флогопит-диопсид-оливиновых пород (флогопитовый комплекс), слагающему подковообразную концентрическую зону общей длиной 8 км при ширине 1—1,5 км. Весь комплекс представлен метасоматическими породами, развивающимися преимущественно по слюдяно-пироксеновым породам, мелелититам, гранатовым скарнам и отчасти по слабо измененным оливинитам ядра массива.

Флогопитовый комплекс характеризуется зональным строением. В его центральных частях располагаются оливиновые и флогопит-оливиновые породы, в периферийных — флогопит-диопсидовые. В контактах с турьянтами и гранатовыми скарнами широко распространены и диопсид-амфиболовые породы. Зональность также подчеркивается закономерной сменой структуры метасоматитов: от гигантозернистой и пегматоидной в центре до средне- и мелкозернистой на периферии.

Собственно флогопитовое месторождение приурочено только к флогопит-диопсид-оливиновым породам. Другие флогопитоносные разности пород комплекса хотя и отмечаются высоким содержанием слюды, но представляют интерес только в коре выветривания как вермикулитовое сырье.

Апатит и кальцит являются обычными второстепенными минералами всех разновидностей флогопит-диопсид-оливиновых пород. Апатит представлен мелкими неравномерно рассеянными зернами. Содержание его незначительно и чаще всего он устанавливается микроскопически. Кальцит распространен более широко. Его содержание обычно 5—10%, редко больше. Распределен он довольно неравномерно и выполняет межзерновые участки между оливином, диопсидом и флогопитом.

Весьма существенным фактором, осложняющим строение флогопитового месторождения, являются более поздние наложенные на все породы флогопитового комплекса процессы оливинитизации, апатитизации и карбонатизации. Наиболее интенсивно проявлены первые два. Оливинитизация наиболее широко развита в диопсидовых и флогопит-диопсидовых породах и представлена густой сетью оливиновых жилок небольшой мощности (редко превышают первые сантиметры), отходящих от оливинового ядра залежи. Апатитизация наиболее интенсивно проявлялась в зоне мономинерального флогопита. Апатит замещает крупные кристаллы оливина, диопсида и флогопита. Карбонатизация на месторождении развита значительно слабее, проходит по отдельным трещинам и узким зонам дробления, пересекающим все ранее образованные породы. При пересечении флогопит-диопсидовых пород совместно с кальцитом образуются тремолит-асбест, тетриферрифлогопит, серпентин и гумит. Обычный зеленый флогопит в этих зонах оторачивается каймой красного флогопита.

В целом для флогопитовой залежи и вмещающих ее пород характерны более поздние жилы карбоната мощностью обычно в несколько сантиметров, но иногда до 1 м и более.

Железорудное месторождение (железорудный комплекс) располагается в юго-западной части массива среди пироксенитов и ийолитов и приурочено к крупной вертикальной зоне разлома субмеридионального простираения.

Магнетитовые руды и магнетитсодержащие породы слагают вытянутое в субмеридиональном направлении тело длиной свыше 1,3 км при мощности 150—800 м. Контакты основной рудной залежи с вмещающими породами извилистые и расплывчатые. Западный контакт имеет почти вертикальное падение, восточный наклонен на юго-запад под углом 55—70°. По данным бурения залежь наклоняется в южном направлении под углом порядка 70°.

Среди железных руд выделяются два основных промышленных типа: 1) руды с небольшим содержанием кальцита — апатит-форстерит-магнетитовые и апатит-

магнетитовые; 2) с существенной примесью карбонатов, среди которых также различают две разновидности: а) кальцит-апатит-магнетитовые и кальцит-магнетитовые с зеленым флогопитом, б) с тетраферрифлогопитом. Второстепенные минералы представлены флогопитом (зеленым и красным), доломитом, гумитом, серпентином; аксессуарные — пирротинном, халькопиритом, бадделеитом гатчеттолитом, циркелитом.

Рудная залежь окружена сплошной оторочкой флогопит-апатит-форстеритовых пород мощностью 20—120 м, отделяющей тело магнетитовых руд от вмещающих пироксенитов и ийолитов. Кроме того, эти породы встречаются и внутри залежи в виде полос, пятен, линз. Все типы руд связаны между собой и с флогопит-апатит-форстеритовыми породами постепенными переходами.

Породы железорудного комплекса прорваны многочисленными жилами кальцитовых и доломитовых карбонатитов.

Карбонатиты относятся к наиболее ранним постмагматическим образованиям. Большая часть карбонатитовых тел локализуется по периферии южной половины массива в основном за его пределами. Внутри массива карбонатиты образуют разные по мощности жилы. Они секут практически все ранее описанные типы горных пород. По форме тел, условиям залегания, минеральному составу карбонатиты очень разнообразны. Можно выделить несколько стадий (генераций) их формирования.

I. Эгирин-кальцитовые карбонатиты являются наиболее ранними, они встречаются лишь на крайнем юге массива, где образуют линейно вытянутые в субширотном направлении тела с расплывчатыми очертаниями и постепенными переходами и крайне невыдержанным составом. Помимо пироксена (эгирин-диопсид), для них характерны черно-бурый, почти черный, флогопит и сфен. В незначительном количестве встречаются апатит и магнетит. Эгирин-кальцитовые карбонатиты сформировались в результате замещения якупирангитов, ийолитов, фенитов и изобилуют реликтовыми минералами этих пород. В апофенитовых карбонатитах часто встречается волластонит.

II. Карбонатиты этой генерации распространены несколько шире и по составу более разнообразны. На южном участке развиты флогопит-диопсид-кальцитовые карбонатиты, местами с форстеритом, возникшие зачастую на месте эгирин-кальцитовых. По облику по сравнению с предыдущими они более лейкократовые. К этой же стадии относятся более меланократовые разновидности — кальцит-флогопит-магнетит-апатитовые с диопсидом. Кроме этого, к карбонатитам II генерации относятся также лейкократовые кальцитовые карбонатиты, образующие почти изометрические штоки вдоль западных границ массива, а также линейно вытянутые неполноконические жилы в центре его. В этих породах кальцит составляет не менее 80—90%. Второстепенные минералы: апатит, форстерит, зеленый флогопит, магнетит; аксессуарные — бадделеит. Крупные залежи этих тел разрабатываются в качестве известкового сырья.

III. Удельный вес карбонатитов III генерации невелик, в их составе появляются тетраферрифлогопит, гумит, сульфиды, в значительном количестве — доломит. В качестве аксессуарных присутствуют пироксеноиды, гатчеттолит, иногда циркелит.

IV. Существенно доломитовые и кальцит-доломитовые карбонатиты образуют мелкие жилы мощностью до 1—1,5 м. В пределах массива развиты незначительно. Наиболее часто они встречаются на железорудном месторождении. В качестве второстепенных и аксессуарных минералов в них встречаются тремолит, серпентин, тетраферрифлогопит и циркон.

Из приведенного краткого геологического описания видно, что практически все стадии образования пород Ковдорского массива сопровождаются в той или иной степени карбонатотделениями. Однако их основное количество приходится на завершающие фазы формирования массива.

В строении массива карбонаты играют разную роль. В общем плане можно

наметить следующие их разновидности: 1) сингенетические кальциты, выполняющие межзерновые пространства в силикатных породах (второстепенные); 2) вторичные карбонаты, образованные в процессе карбонатизации, наложенной практически на все типы ранее сформированных пород; 3) карбонатные породы жильного комплекса (карбонатиты).

Из сказанного выше следует, что карбонатиты, и в особенности кальцит, развиты в породах Ковдорского массива на протяжении почти всего времени их формирования. Поэтому изучение карбонатных пород может дать ценную информацию об эволюции как карбонатного вещества, так и связанных с ними пород в ходе становления массива. Исходя именно из этих соображений, а также из попытки оценить роль глубинной (мантийной) углекислоты в этом процессе и каков ее исходный изотопный состав, была подобрана и изучена коллекция практически всех разновидностей карбонатсодержащих и карбонатных пород, распространенных в пределах массива. Пробы отбирались главным образом на карьере железорудного и в шахте флогопитового месторождений. Часть проб была взята в известковом карьере.

Все изученные карбонатные породы можно разделить на следующие группы.

Группа 1 — кальцит из кальцит-волластонитовых обособлений в фенитах. Если считать вслед за В.И. Терновым и др. [1969], что кальциты этих обособлений генетически связаны с карбонатитами III генерации, то по времени образования они не будут самыми ранними из карбонатных образований в пределах массива. Если же предположить, что кальцит-волластонитовые обособления образовались одновременно с фенитами (в какой-то мере на это может указывать наличие волластонита в жилах карбонатитов, секущих фениты), тогда кальцит можно считать одним из наиболее ранних карбонатных образований в породах массива.

Группа 2 — карбонатизированный мелилитит. О времени образования карбоната в этой породе определенно сказать ничего нельзя, поскольку трудно привязать его происхождение к какой-либо стадии карбонатообразования.

Группа 3 — дорудные брекчии. Являются наиболее ранними карбонатными породами в пределах массива. Они развиты в пределах только железорудного месторождения. Иногда эти породы называют также кимберлитоподобными. Они представляют собой конгломератовидные породы с округлыми (эллипсоидными в срезе) обломками, которые сцементированы кальцитом. Кроме того, в цементе много магнетита, встречаются сульфиды. Обломки представлены апатит-диопсидовыми породами.

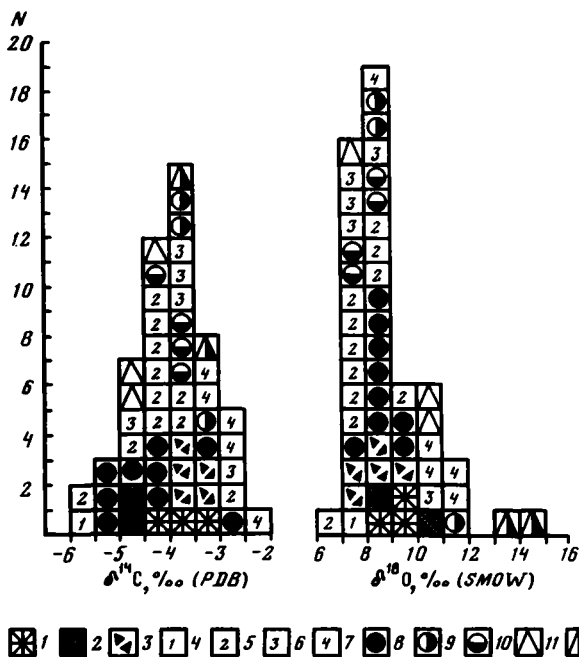
Группа 4 — кальцит-магнетитовые руды и породы. Среди них выделяются следующие разновидности: а) кальцит-магнетитовая порода (руда); б) доломит-кальцит-магнетитовая порода и в) их разновидности с тетраферрифлогопитом (аномальная руда).

Группа 5 — серия жильных карбонатных пород — карбонатиты I—IV генераций.

Группа 6 — карбонатные образования пород флогопитового комплекса. Здесь можно выделить две группы: а) кальциты из флогопитовых пород, которые выполняют межзерновые пространства. Они сингенетичны с флогопитом, диопсидом и другими минералами и в составе породы являются второстепенными; б) вторичные кальциты, образованные в результате наложенных процессов карбонатизации. Это главным образом кальцитовые жилы с тетраферрифлогопитом, что позволяет их соотнести по времени образования с карбонатитами III генерации.

Таким образом, изученный материал характеризует практически все типы и стадии образования карбонатных пород, развитых в пределах массива.

Результаты изучения изотопного состава углерода и кислорода в отобранных пробах приведены в табл. 19 и показаны на гистограмме рис. 40, 41. Они хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. И.П. Луговая с соавторами [1980] показали, что карбонатиты массивов Ковдорский и Вуориярви (Карело-



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Рис. 40. Гистограмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных породах Ковдорского массива
 1 — кальцит-волластонитовые обособления из фенитов; 2 — карбонизированный пироксенит; 3 — дорудные
 брекчии (карбонат цемента); 4—7 — карбонаты: 4 — I генерация, 5 — II генерация, 6 — III генерация, 7 — IV генерация;
 8—10 — магнетитсодержащие породы: 8 — кальцит-магнетитовые породы и их разновидности сапатитом, форстеритом
 и другими минералами, 9 — доломит-кальцит-магнетитовая порода, 10 — аномальная руда (с тетраферрифлогопитом);
 11, 12 — карбонаты из пород флогопитового комплекса: 11 — сингенетические кальциты, 12 — наложенный карбонат.
 N — количество измерений

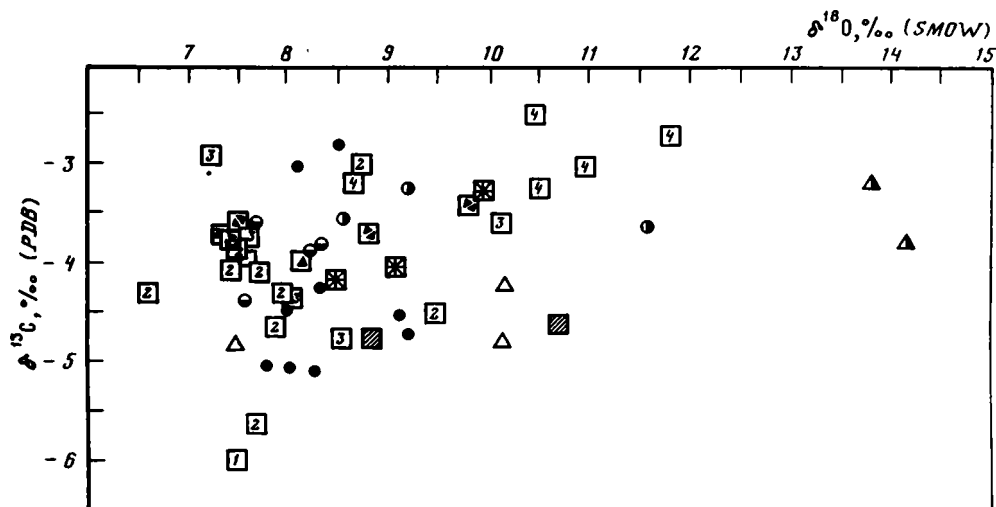


Рис. 41. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в породах Ковдорского массива
 Условные обозначения см. на рис. 40

Т а б л и ц а 19

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных пород и карбонатитов
Ковдорского массива (Кольский полуостров)

Номер анализа	Номер образца	Месторождение, характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$
1	2	3	4	5
1407	969	Железорудное; кальцит-волластонитовое обособление из зоны фенитизации	-3,3	+9,9
1407a	970	То же	-4,0	+9,1
1408	972	"	-4,2	+8,4
1409a	974	Железорудное; карбонатизированный пироксенит	-4,8	+8,8
1410	975	То же	-4,6	+10,8
1337	979	Железорудное; карбонатит I генерации	-6,0	+7,5
1305	934	Железорудное; дорудная брекчия	-3,9	+8,1
1306	934a	То же	-3,7	+8,8
1409	962	"	-3,8	+7,4
1320	949	"	-3,6	+7,5
1321	950	"	-3,4	+9,8
1307	935	Железорудное; кальцит-магнетитовая порода	-3,0	+8,1
1308	936	То же	-4,3	+8,3
1309	937	"	-5,1	+8,0
1329	959	"	-5,1	+7,8
1330	960	"	-4,6	+9,2
1395	1044	"	-4,5	+8,0
1310	938	То же, с апатитом	-4,5	+9,1
1311	939	То же, с апатитом и форстеритом	-2,8	+8,5
1312	940	"	-5,1	+8,3
1316a	945	Железорудное; карбонатит II генерации	-4,3	+8,1
1328	958	То же	-4,1	+7,7
1069	965	"	-3,0	+8,7
1335	966	"	-4,1	+7,4
1336	967	"	-3,8	+7,3
1338	980	"	-5,6	+7,7
1339	981	"	-4,3	+6,7
1340	982	"	-4,6	+7,9
1344	988	Флогопитовое; карбонатит II генерации	-4,5	+9,5
1355	1000	"	-3,8	+7,5
1070	983	Известковый карьер, то же	-4,3	+8,0
1313	941	Железорудное; аномальная руда	-3,8	+8,3
1315	943	То же	-4,4	+7,6
1319	948	"	-3,9	+8,2
1331	961	"	-3,6	+7,7
1332	963	Железорудное; карбонатит III генерации	-4,0	+7,5
1333	964	То же	-3,9	+7,6
1314	942	"	-3,6	+10,1
1316	944	"	-2,9	+7,2
1356	1001	Флогопитовое, карбонатит III генерации	-4,8	+8,5
1317	946	Железорудное; доломит-кальцит-магнетитовая порода	-3,6	+11,6
1318	947	То же	-3,4	+9,2
1324	953	"	-3,6	+8,6
1301	930	Железорудное; карбонатит IV генерации	-3,0	+11,0
1302	931	То же	-2,7	+11,8
1303	932	"	-2,5	+10,5
1304	933	"	-3,2	+10,5
1304	933	"	-3,2	+10,5
1325	954	"	-3,2	+8,7

Таблица 19 (окончание)

1	2	3	4	5
1342	985	Флогопитовое; гнездо кальцита в флогопитовом обособлении	-4,2	+10,2
1346	990	Флогопитовое; гнездо кальцита с тетраферрифлогопитом	-3,7	+14,2
1348	993	Флогопитовое; гнездо кальцита в измененном флогопите	-3,1	+13,8
1349	994	Флогопитовое; обособление кальцита в флогопит-диопсид-форстеритовой породе	-4,8	+10,2
1350	995	То же	-4,8	+7,4

Кольская провинция основных и ультраосновных щелочных массивов и карбонатитов) характеризуются величинами $\delta^{13}\text{C}$ $-4,0 \div -2,3^0/\infty$, а $\delta^{18}\text{O}$ $-9,1 \div 14,9^0/\infty$. Изотопные данные для кальцит-апатит-форстерит-магнетитовых руд не выходят за рамки указанных пределов. Эти результаты совпадают также и с данными других исследователей [Донцова и др., 1977; Коржинский, Мамчур, 1978].

Из полученных результатов изотопного исследования можно видеть, что: 1) изученные породы характеризуются широким пределом вариаций изотопного состава углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C} = -6,0 \div -2,5^0/\infty$; $\delta^{18}\text{O} = 6,7 \div 14,2^0/\infty$). Наибольшее количество измерений $\delta^{13}\text{C}$ (пики гистограмм) приходится на интервал $-4,5 \div -3,5^0/\infty$, а $\delta^{18}\text{O}$ — на интервал $7-9^0/\infty$. В целом для пород величины $\delta^{13}\text{C}$ несколько занижены по отношению к типично карбонатитовым ($-8 \div -6^0/\infty$); 2) не отмечается отчетливой корреляции в распределении значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в целом для пород массива (хотя в первом приближении можно наметить очень слабую тенденцию); 3) практически все разновидности карбонатных пород характеризуются близким изотопным составом, что говорит о едином источнике и близких условиях их образования; 4) из всей совокупности изученных пород несколько отличаются по изотопному составу углерода и кислорода карбонатиты IV генерации (доломитовые), а по составу кислорода — карбонатиты флогопитового комплекса. Первые в целом характеризуются повышенным содержанием тяжелых изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C} = -3,2 \div -2,5^0/\infty$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -3,0^0/\infty$), и кислорода ($\delta^{18}\text{O} = 8,7 \div 11,8^0/\infty$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{ср}} = 10,5^0/\infty$). Кальциты из флогопитовых пород характеризуются лишь повышенными значениями $\delta^{18}\text{O}$ ($7,4 \div 14,2^0/\infty$).

ОБСУЖДЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ

При рассмотрении изотопных данных по карбонатным породам массива Улугей-Хид и африканским изверженным карбонатитам (см. рис. 27, 28, 31) почти повсеместно отмечается удивительно четкая корреляция в изотопном составе углерода и кислорода. Она выражается в том, что наиболее высоким значениям $\delta^{13}\text{C}$ отвечают и наиболее высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ и, наоборот, образцы с низкими значениями изотопного состава углерода характеризуются и низкими значениями изотопного состава кислорода. Для карбонатных пород вулканического комплекса Мушугай-Худук (см. рис. 35) и Харлинского щелочного массива (см. рис. 38) столь четкой корреляции нет, хотя видна слабая тенденция этой зависимости. Это связано, по-видимому, с отличительными особенностями в условиях их образования. Как видно из графиков рис. 27, 28, 31, корреляция в изотопном составе углерода и кислорода столь очевидна, что заставляет думать о существовании единой причины изменения изотопного состава как одного, так и другого элемента. Одной из таких причин может быть в первую очередь процесс смешения карбонатного вещества из двух источников с разным исходным изотопным составом, другой — изменение изотопного состава исходного карбонатного материала в процессе фракционирования изотопов при декарбонатизации (см. гл. 3).

Очевидно, что в случае смешения один из исходных источников карбонатного вещества должен характеризоваться значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, лежащими левее и ниже крайних точек на этих графиках (см. рис. 27, 31), а другой — правее и выше. Это значит, что эти карбонаты должны отвечать реальным значениям $\delta^{13}\text{C} \leq -12 \div -10^0/\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} \leq +8 \div +10^0/\text{‰}$ для одного источника и $\delta^{13}\text{C} \geq -2 \div 0^0/\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} \geq +25 \div +30^0/\text{‰}$ для другого.

Среди исследованных пород область наиболее низких значений изотопного состава углерода занимает группа полосчатых апатит-кальцитовых пород Улугейского массива и карбонатитовые лавы Юго-Восточной Африки. При этом в целом их значения $\delta^{13}\text{C}$ несколько ниже, чем принимаемые ныне для глубинной углекислоты, и опускаются вплоть до величины $-11,1^0/\text{‰}$.

Изотопный состав кислорода углекислоты глубинного происхождения должен задаваться кислородом глубинных силикатных пород и отвечать составу, близкому к $+6 \pm 0,5^0/\text{‰}$ [Taylor, 1968; Anderson et al., 1971].

Таким образом, в качестве одного из возможных источников легкой углекислоты следует принять так называемую глубинную CO_2 , хотя ее истинное происхождение остается неопределенным.

При рассмотрении вопроса о происхождении второго источника карбонатного вещества обращает на себя внимание то обстоятельство, что для всех исследованных массивов часть значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ характеризуется довольно высокими величинами, характерными для нормально осадочных морских карбонатов ($\delta^{13}\text{C} = -2 \pm 2^0/\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +25 \div +30^0/\text{‰}$). Это однозначно указывает на то, что в процессе карбонатитообразования участвует углекислота, заимствованная из осадочных или метаморфогенноосадочных карбонатов разреза вмещающих пород.

Рассматривая другую возможную причину отмеченной корреляции значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и их разброса, приходится обращаться к эффекту изотопного фракционирования при высокотемпературном разложении карбонатов. Как известно, при декарбонатизации происходит разделение изотопов, которое сопровождается обогащением образующейся CO_2 тяжелыми изотопами углерода и кислорода и соответствующим скоплением легких изотопов в оставшемся карбонате. Многие авторы при рассмотрении изотопных данных этому процессу отводят существенную роль. Например, для объяснения разброса значений изотопного состава карбонатитового массива Ока (Канада) П. Дейнес [Deines, 1970] использовал модель релеевской дистилляции.

Если обратиться к графикам рис. 12, то из их анализа следует, что, для того чтобы обогатить остаток карбоната на $10^0/\text{‰}$ при $\alpha = 1,003$ (соответствует коэффициенту фракционирования изотопов углерода в равновесных условиях между CaCO_3 и CO_2 при температуре порядка $600\text{—}800^\circ\text{C}$), нужно разложить практически весь карбонат. Иными словами, в этом случае процесс глубинного карбонатитообразования должен сопровождаться колоссальными выделениями газообразной CO_2 . Оценить реальность этого явления в современных геологических процессах автору не представляется возможным, поскольку в его распоряжении нет сведений о балансе углекислоты газовой фазы и карбонатного остатка.

На основании изотопных данных только по карбонатитам невозможно однозначно отдать предпочтение какому-либо из перечисленных выше процессов. Поэтому приходится обращаться к данным для других (рассмотренных выше) высокотемпературных карбонатных образований.

Мы видим, что для всех изученных случаев высокотемпературных карбонатных проявлений, т.е. как для метасоматических кальцитов и карбонатов кимберлитовых трубок, так и для различных карбонатитов, отмечаются одни и те же пределы вариаций изотопного состава углерода и кислорода и устанавливаются одни и те же закономерности в их распределении. Это позволяет с большой степенью вероятности заключить об едином источнике карбонатного вещества, участвующем в их образовании, и об одном способе их образования.

Можно думать, что в процессе карбонатитообразования, также как и при образовании метасоматических кальцитов и карбонатного цемента в кимберлитах, принимала участие углекислота из двух разных источников, т.е. ответственным за наблюдаемый разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и закономерности их распределения в карбонатах является процесс смешения вещества из двух различных источников с разным исходным изотопным составом. Процессы разделения изотопов при карбонатитообразовании если и происходят, то большой роли не играют. Например, пределы вариаций $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ при изменении температуры карбонатитообразования не превышают нескольких промилле. Следовательно, температурный фактор не может служить главной причиной наблюдаемого широкого спектра изотопных отношений в карбонатах, хотя многие исследователи ему отводят решающую роль [Виноградов и др., 1967; Багдасаров и др., 1969; Плюснин и др., 1980].

Следовательно, основываясь на полученных изотопных данных и наиболее достоверных способах их интерпретации, остается заключить, что в образовании карбонатного вещества Улугейского массива принимала участие углекислота из двух разных источников. Одним из них служит карбонатное вещество первично-осадочного происхождения. За счет CO_2 этого источника образовались породы с наиболее высокими значениями изотопного состава углерода и кислорода. Другим источником является изотопически легкая углекислота. Именно за счет этой CO_2 образовалось карбонатное вещество группы полосчатых апатит-кальцитовых пород. В процессе образования пород этой группы глубинное карбонатное вещество оставалось "стерильным" и менее всего подверглось "загрязнению" карбонатным веществом осадочных пород. В образовании карбонатов остальных групп пород Улугейского массива существенная роль принадлежит углекислоте корового происхождения [Кулешов, Первов, 1982].

Основываясь на полученных изотопных данных для пород Улугейского массива и принимая линию смешения, можно видеть, что изотопный состав углерода легкой (глубинной) CO_2 должен быть не выше самых низких значений, свойственных углероду карбонатов группы апатит-кальцитовых пород, и должен характеризоваться величиной $\delta^{13}\text{C}$ не выше $-12 \div -10^0/\text{‰}$.

Формирование изотопного состава карбонатного вещества карбонатных вулканитов Юго-Восточной Африки происходило, по-видимому, аналогичным образом. Основными источниками карбонатного вещества, как и для пород массива Улугей-Хид, является изотопически легкая глубинная CO_2 и углекислота осадочного происхождения [Виноградов и др., 1978]. Разная степень участия вещества из этих источников в образовании карбонатитов обусловила весь наблюдаемый спектр значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и их корреляционную зависимость, что наглядно видно на графиках (см. рис. 27, 31). Влияние процессов декарбонатизации на формирование конечного изотопного состава карбонатитов, по всей видимости, было незначительным.

Наиболее низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, как уже отмечалось, характеризуются карбонатитовые лавы. На графике рис. 27, составленном для карбонатитовых вулканитов района Форт-Портал, они занимают левую нижнюю область. В области более высоких значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, т.е. в правой верхней части этого же графика, располагаются главным образом пирокластические и обломочные породы (пеплы, туфы и др.). Эта закономерность обусловлена, вероятно, генетическими особенностями их формирования. Так, карбонатитовые лавы своим происхождением обязаны изотопически легкой глубинной углекислоте (ее происхождение будет рассмотрено в гл. 6). Принимая во внимание небольшой разброс изотопных данных, коровая углекислота первично-осадочного происхождения в образовании лав играла, по-видимому, ничтожную роль. В то же время в составе карбонатного вещества пеплов, туфов и агломератов, возникших в эксплозивные стадии вулканизма, ее роль весьма существенна (обр. 731, 847).

Таким образом, если происходило смешение, то, основываясь на изотопных

данных по африканским карбонатам, можно заключить, что глубинная CO_2 должна характеризоваться значениями $\delta^{13}\text{C}$ не выше наиболее низких значений изотопного состава углерода, свойственных карбонатитовым лавам, т.е. не выше $-12 \div -10^0/\infty$.

Это заключение хорошо согласуется с выводами, полученными ранее [Виноградов и др., 1978] на основании интерпретации высоких концентраций радиоуглерода в некоторых образцах карбонатитов вулкана Калианго. Наличие ^{14}C в некоторых карбонатах свидетельствует об участии атмосферной CO_2 в процессе карбонатитообразования (см. табл. 15).

Если принять, что период вулканической деятельности в районе Форт-Портал был непродолжительным и весь разрез карбонатитовых лав и туфов в масштабах времени радиоуглеродного датирования образован почти одновременно, то разная концентрация ^{14}C в образцах будет отвечать различной степени смешения исходной углекислоты карбонатитов и атмосферной CO_2 . Такому смешению отвечает график рис. 42 в координатах концентрации ^{14}C — $\delta^{13}\text{C}$. По ординате слева отложены реально полученные значения активности ^{14}C .

На ординате, помещенной в правой части графика, значения активности пересчитаны в процентные содержания в образцах атмосферной углекислоты. При этом правая шкала отвечает представлениям об истинном возрасте обр. 845-16, равном 6410 годам — 100% содержания атмосферной CO_2 , а левая, — что возраст извержения составляет 4000 лет и тогда содержание атмосферной CO_2 в образце должно быть около 75%.

Точки на этом графике (см. рис. 42) довольно хорошо аппроксимируются прямой линией. Пересечение прямой с осью ординат дает возможность определить изотопный состав углерода, образовавшегося в карбонатах за счет поглощения атмосферной углекислоты. В зависимости от принимаемых граничных значений возраста тяжелый углерод карбонатитов попадает в интервал значений $\delta^{13}\text{C} = -2 \div +2^0/\infty$ (морские карбонаты, находящиеся в равновесии с атмосферной CO_2 , действительно имеют значения $\delta^{13}\text{C}$, близкие к 0).

Углекислота другого источника углерода карбонатитов должна отвечать пониженным, легким значениям $\delta^{13}\text{C}$ и нулевым концентрациям ^{14}C . В этом случае, если наши предположения верны, точка пересечения прямой с осью абсцисс, т.е. значение $\delta^{13}\text{C} = -14,3^0/\infty$, и будет отвечать среднему значению $\delta^{13}\text{C}$ глубинной CO_2 . Насколько достоверно это значение, судить трудно, поскольку реально наблюдаемые величины изотопного состава углерода для высокотемпературных карбонатов, как правило, не опускается ниже $-12 \div -10^0/\infty$.

Форма (в каком виде) и способ вовлечения атмосферной CO_2 в вулканический процесс пока остаются невыясненными. Можно предположить, что одним из возможных путей может быть непосредственный захват исходной (извергающейся) магмой, предположительно недосыщенной по CO_2 , т.е. существенно окисно-кальциевой, газообразной CO_2 прямо из атмосферы во время извержения либо после в уже застывшем виде. По мнению автора, этот процесс маловероятен. Одним из доводов выступающего против этого предположения служат данные по изотопному составу самих карбонатитов. Главные из них следующие. Во-первых, при таком захвате трудно ожидать корреляционную зависимость в распределении значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в разных типах пород. В действительности эта закономерность установлена не только для разных петрографических групп, но отмечается также и в пределах одной группы (например, туфы). Объяснить это явление с позиции какого-либо определенного явления или физико-химического процесса, например разделения изотопов вследствие различной проницаемости пород, не представляется возможным. Во-вторых, приходится признавать, что вовлечение атмосферной CO_2 происходит с довольно существенным разделением изотопов, разным для разных типов пород. Наиболее сильно оно проявлено в пирокластических породах. Например, при образовании туфов значение $\delta^{13}\text{C}$ от исходных величин

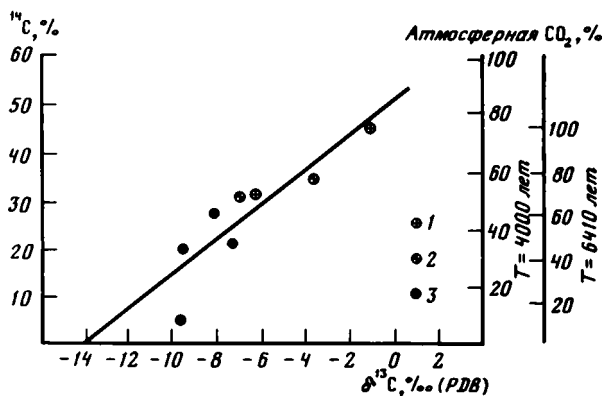


Рис. 42. Соотношение концентраций ^{14}C и $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах вулкана Калианго (объяснения см. в тексте)

$-8 \div -7^\circ/\infty$, свойственных углекислоте атмосферы, поднимается вплоть до нулевых величин, аналогичных карбонатам первично-осадочного происхождения. Аналогичная картина наблюдается и в распределении значений изотопного состава кислорода. Механизм такого разделения трудно себе представить. Если это следствие известных физико-химических процессов разделения изотопов, то тогда не совсем ясны причины и довольно широкого спектра значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в одних петрографических типах пород.

Возможность захвата атмосферной углекислоты застывшей лавой, по мнению автора, также представляется маловероятной. Для проверки этого предположения был проведен опыт, который в первом приближении отражает процесс поглощения атмосферной углекислоты с образованием карбоната кальция. Он заключался в следующем. В три плоских сосуда был насыпан порошок реактива окиси кальция (CaO) и оставлен под открытым небом в течение 15 месяцев (с июня 1977 по сентябрь 1978 г., г. Звенигород Московской области). В первом и втором сосудах дно имело отверстие для свободного протока дождевой воды. В начале опыта во втором и третьем сосудах CaO сразу был залит дождевой водой. По истечении срока опыта в образовавшемся карбонате кальция был проанализирован изотопный состав углерода. Кроме того, было проведено определение $\delta^{13}\text{C}$ в известковом цементе одной из церквей (ул. Большая Полянка г. Москвы). Полученные результаты приведены в табл. 20. Можно видеть, что значения $\delta^{13}\text{C}$ характеризуются более низкими величинами по отношению к исходной атмосферной CO_2 . Следовательно, при захвате углекислоты из воздуха происходит обратный эффект разделения изотопов по сравнению с тем, который мы наблюдаем в вулканических карбонатах.

Другой и наиболее вероятной причиной высоких концентраций радиоуглерода в изученных карбонатах может быть вовлечение в вулканический процесс молодых карбонатных осадков, отлагавшихся в равновесии с атмосферной CO_2 . Это предположение на первый взгляд может показаться абсурдным. Но тем не менее участие первично-осадочных карбонатов в образовании карбонатитов, кроме данных по изотопному составу углерода и кислорода, в какой-то мере подтверждается и единичными определениями изотопного состава сульфатной серы, которая была выделена из некоторых образцов карбонатитов вулкана Калианго. Данные по изотопному составу серы представлены в табл. 21 и показаны на графике рис. 43, построенном в координатах $\delta^{13}\text{C} - \delta^{34}\text{S}$. Значения изотопного состава углерода на графике приведены для тех же образцов, из которых была извлечена сульфатная сера. Можно видеть, что в распределении $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{34}\text{S}$ также намечается корреляционная зависимость, в первом приближении аппроксимируемая прямой линией. Для объяснения этой зависимости, также как и в предыдущих случаях,

Т а б л и ц а 20

Изотопный состав углерода и кислорода в карбонате, полученном во время опыта по гашению окиси кальция (время опыта — с июня 1977 по сентябрь 1978 г., г. Звенигород Московской области)

Номер анализа	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$
1031	Дно сосуда без отверстий. Порошок в начале опыта водой не заливался. Верхняя корка	-16,4	12,7
1032	Тот же образец. Внутренний слой	-13,4	11,1
1033	Дно сосуда с отверстиями. В начале опыта порошок залит водой. Верхняя корка	-15,5	10,4
1033а	Тот же образец. Внутренний слой	-14,7	10,7
1034	Дно сосуда без отверстий. В начале опыта порошок залит водой	-14,3	9,8
1030	Известковый цемент церкви по ул. Большая Полянка (Москва)	-9,9	19,1

Т а б л и ц а 21

Изотопный состав углерода, кислорода и сульфатной серы в некоторых образцах карбонатитов Юго-Восточной Африки

Номер анализа	Номер образца	Характеристика образца; вулкан	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$
881	773-2	Туф, светло-серое включение; Напак	-5,7	12,8	7,8
883	770-9	Содовой карбонатит, кальцит; Напак	-6,3	—	8,3
884	770-9	Содовой карбонатит, сода; Напак	-8,7	—	3,9
713	845-7а	Шлак; Калианго	-7,4	17,2	2,5
731	845-16	Туф; Калианго	-1,5	26,3	18,6

приходится обращаться к процессу смешения карбонатного вещества из двух разных источников. Одним из них могут служить изотопически легкие глубинные карбонаты, заключающие серу с "ювенильными" (близкими к 0) значениями изотопного состава.

Другим источником должны быть карбонаты с высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$, в которых заключена сера, характеризующаяся также высокими $\delta^{34}\text{S}$. Последними могут быть карбонаты только осадочного происхождения ($\delta^{13}\text{C} \approx 0$; $\delta^{34}\text{S} = 20\text{‰}$). Следовательно, для объяснения этой зависимости приходится обращаться к тем же самым источникам карбонатного вещества, что и в случае интерпретации закономерности распределений значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Если принимать в качестве основного поставщика радиоуглерода в карбонатитах осадочные карбонаты, которые, как видно из приведенных данных, несомненно, присутствуют, то они должны быть молодыми (не древнее 50 тыс. лет, что соответствует предельному возрасту радиоуглеродного метода датирования) либо, судя по высоким концентрациям ^{14}C , современными. Таковыми могут быть только карбонатные осадки близрасположенных (или недавно исчезнувших) глубоководных озер. По мнению автора, такая возможность вполне реальна, поскольку породы в зоне разломов Восточно-Африканской рифтовой системы, в пределах которой и располагаются изученные карбонатитовые вулканиты, достаточно проницаемы и могут служить зоной разгрузки глубинных флюидных потоков, в которые может вовлекаться и коровое вещество, в том числе и молодые карбонатные осадки. При таком объяснении возникает ряд вопросов, касающихся механизма этого вовлечения, формы переноса, пути миграции осадочного

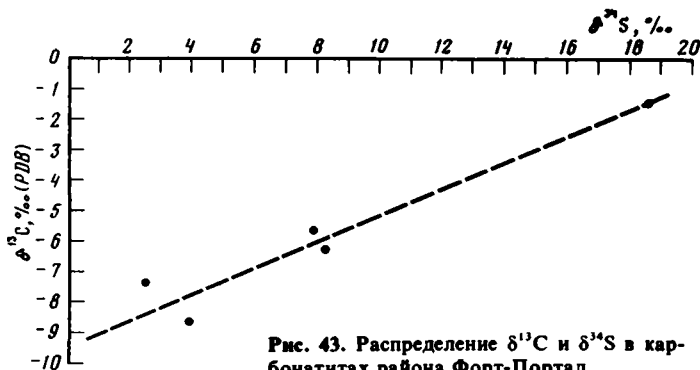


Рис. 43. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{34}\text{S}$ в карбонатах района Форт-Портал

вещества и ряд других вопросов, которые требуют более детального специального изучения и выходят за рамки настоящей работы.

В различных вулканах степень участия того или иного источника карбонатного вещества в процессе карбонатитообразования может быть разной. Это хорошо видно из гистограммы рис. 26. В формировании вулканитов района Форт-Портал главная роль принадлежит углекислоте глубинного происхождения, которая зафиксирована преимущественно в карбонатитовых лавах. Участие тяжелой углекислоты другого источника в строении карбонатитов этого района выражено главным образом в составе пирокластических пород.

Среди изученных вулканитов участие тяжелой исходно-осадочной углекислоты наиболее полно проявлено в карбонатитах вулкана Керимаси. В отличие от Калианго здесь все разновидности пород (туфы, лавы) характеризуются высокими значениями изотопного состава. В некоторых случаях даже можно видеть, что карбонатное вещество, претерпевшее высокотемпературную эволюцию в процессе вулканического карбонатитообразования, сохранило свой исходный изотопный состав и имеет значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, аналогичные составу карбонатов осадочного происхождения (см. обр. 778-1; табл. 14).

Одной из интереснейших особенностей изученных карбонатитовых туфовых брекчий (обр. 773-2, вулкан Напак) является то, что заключенные в них обломки, т.е. ксенолиты карбонатитовых лав, имеющие более светлый облик в отличие от темной цементирующей массы, характеризуются более легкими значениями изотопного состава (см. табл. 14). Отмеченная закономерность, по-видимому, отражает в миниатюре некоторые особенности формирования карбонатитовых образований изученных вулканов. Можно предположить, что во время вулканического взрыва были захвачены обломки ранее образованных лав и захоронены в более позднем карбонатитовом туфе. В образовании последнего существенная роль принадлежит тяжелой углекислоте, по всей видимости заимствованной из осадочных карбонатов. В некоторых случаях карбонатное вещество туфовых брекчий может целиком возникнуть за счет последней, примером чего, как уже отмечалось, может служить подробно изученный образец туфовой брекчий вулкана Керимаси (см. обр. 778-1, табл. 14). Оказалось, что практически все определения изотопного состава в нем характеризуются высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ вплоть до $+0,3\text{‰}$, а $\delta^{18}\text{O}$ — до $28,3\text{‰}$.

Для более подробной характеристики карбонатитового вулканизма каждого отдельного вулкана необходимо более детальное их изучение, которое выходит за рамки настоящей работы.

Кроме кальцитовых карбонатитов, были изучены также и содовые. Они представлены двумя образцами из вулкана Олдоиньи-Ленган и одним — из вулкана Напак. Значения изотопного состава для соды заключены примерно в том же интервале, что и для кальцитовых карбонатитов рассмотренных выше вулканов.

Относительно источника содовой углекислоты в силу незначительного количества их изотопных определений говорить что-либо определенное пока преждевременно. Однако можно полагать, что ее источником может быть углекислота, аналогичная зафиксированной в кальцитовых карбонатах.

Карбонатное вещество массивов Харлинский и Мушугай-Худук в отличие от рассмотренных выше карбонатитов характеризуется повышенными значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Так, для карбонатитов Харлинского массива $\delta^{13}\text{C}$ не опускается ниже $-5,8^0_{\infty}$, а для массива Мушугай-Худук — не ниже $-5,5^0_{\infty}$. Кроме того, в них не отмечается четкой зависимости в распределении значений изотопного состава углерода и кислорода. Подобное резкое отличие кроется, по-видимому, в особенностях условий их образования и главным образом в отличии их геологического положения от рассмотренных выше карбонатитовых образований. Так, массив Улугей-Хид и африканские карбонатиты практически не содержат в разрезе вмещающих пород карбонатное вещество, в то время как Харлинский массив целиком расположен в доломитсодержащих мраморах, а Мушугай-Худук заключен в породах с существенным содержанием осадочных карбонатов.

По аналогии с массивом Улугей-Хид и африканскими карбонатитами можно предположить, что карбонатное вещество массивов Харлинский и Мушугай-Худук своим происхождением обязано тем же источникам, что и в предыдущих, т.е. оно образовано за счет тяжелой коровой углекислоты осадочного происхождения и легкой глубинной CO_2 . Естественно, при значительном содержании карбонатов во вмещающих породах происходит широкое вовлечение последних в процесс карбонатитообразования. При этом ассимилированное карбонатное вещество может преобладать над количеством привнесенной глубинной углекислоты, в силу чего карбонатные образования Харлинского щелочного массива и вулканического комплекса Мушугай-Худук характеризуются высокими значениями изотопного состава углерода и кислорода.

Среди изученных карбонатных пород Харлинского массива наиболее низкими значениями изотопного состава характеризуется группа карбонатитоподобных пород (или карбонатитов). Это обусловлено, очевидно, большим содержанием в их составе легкой глубинной CO_2 . Тем не менее карбонатное вещество некоторых образцов этой группы может быть почти полностью заимствованным из осадочных карбонатов вмещающего разреза (см. обр. 1203, 498; табл. 18).

Наиболее высоким изотопным составом характеризуется группа вмещающих мраморов. Однако наряду с высокими отмечаются и довольно низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Учитывая сильное преобразование исходного карбонатного вещества вмещающих пород (дедоломитизация мраморов), можно предположить, что наблюдаемый разброс изотопного состава может быть обусловлен процессами разделения изотопов при разложении карбонатов, которое произошло во время термической обработки вмещающих мраморов при внедрении интрузии. На графике рис. 44 отдельно показаны значения изотопного состава для группы вмещающих карбонатов. На нем отчетливо видна зависимость в распределении $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Прямая линия, показывающая эту корреляцию, построена по методу наименьших квадратов и имеет наклон $k = 0,29$ (коэффициент корреляции довольно высок, $r = 0,79$). Для теоретической прямой фракционирования в процессе типа релеевской дистилляции этот угол наклона должен быть близким к 0,5. В нашем случае он гораздо ниже.

Группа кальцифиров Харлинского массива характеризуется изотопным составом, аналогичным карбонатам предыдущих групп этого же массива. Источником их углекислоты, как и для групп карбонатитоподобных пород, в основном служат осадочные карбонаты вмещающего разреза. Наиболее низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ кальцифиров обусловлены главным образом незначительной примесью легкой глубинной CO_2 . Однако не исключено, что часть из них может быть результатом фракционирования изотопов в процессе декарбонатизации захваченных вмещающих мраморов.

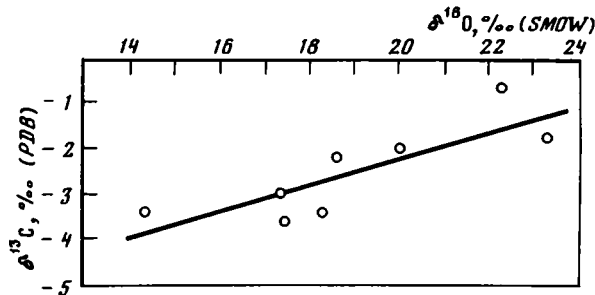


Рис. 44. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ во вмещающих доломитсодержащих и дедоломитизированных мраморах Харлинского массива

Карбонатное вещество пород карбонатитовой формации щелочного вулканического комплекса Мушугай-Худук, как и в предыдущем случае, характеризуется повышенными значениями изотопного состава углерода и кислорода. Это обусловлено теми же генетическими причинами, что и в массиве Харлинский, т.е. карбонатное вещество рассматриваемых карбонатитовых пород образовалось главным образом за счет углекислоты, заимствованной из вмещающих осадочных карбонатов и вовлеченной в эндогенный процесс карбонатообразования.

Гораздо сложнее обстоит дело в карбонатитах изученных геологических объектов с распределением изотопного состава кислорода. Это обусловлено тем, что, кроме рассмотренных выше процессов, на распределении значений $\delta^{18}\text{O}$ могут сказаться и изотопообменные процессы карбонатного кислорода с более легким кислородом силикатов и магматических флюидов, которые приводят к обогащению первично-осадочных карбонатов легким изотопом ^{16}O . Это взаимодействие может нарушать наблюдаемую корреляционную зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Наблюдаемый разброс значений изотопного состава в породах Ковдорского массива также можно интерпретировать с позиции смешения вещества из двух разных источников, поскольку общий ход эволюции карбонатного вещества в пределах массива в целом аналогичен таковому для рассмотренных выше (массивы Улугей-Хид, Мушугай-Худук, Харлинский и вулканы Юго-Восточной Африки).

Отличительной особенностью карбонатитовых пород Ковдорского массива по сравнению с ранее рассмотренными является отсутствие отчетливой корреляционной зависимости в распределении значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, хотя в общем плане намечается слабая тенденция этой зависимости. Это обусловлено тем, что в большинстве случаев изотопный состав кислорода в них целиком определяется составом кислорода ассоциирующих с ними силикатных пород, с которыми они находятся в изотопном равновесии или близки к нему.

В целом заниженные значения изотопного состава углерода для пород Ковдорского массива (пик гистограммы приходится на значение $\delta^{13}\text{C} = -4,5 \div -3,5\text{‰}$) по сравнению с типично карбонатитовыми ($-8 \div -6\text{‰}$) указывают на образование их преимущественно за счет преобразованного вещества первично-осадочного происхождения. Наблюдаемое изотопное смещение относительно исходных (первично-осадочных) и весь спектр значений $\delta^{13}\text{C}$ можно объяснить, как уже отмечалось, смешением преобразованного исходного осадочного вещества с изотопически более легкой, условно нами называемой глубинной CO_2 . Однако при этом не исключена возможность некоторого облегчения изотопного состава осадочных карбонатов в ходе их высокотемпературного преобразования в глубинных условиях в результате процессов декарбонатизации. Оценить степень участия этих двух процессов, приводящих к изотопному облегчению, в формировании конечного изотопного состава карбонатов, участвующих в процессе высокотемпературного карбонатообразования в пределах рассматриваемого массива пока не представляется возможным.

Из всего сказанного выше очевидным является одно — карбонатное вещество, принимающее участие в строении пород Ковдорского массива, заимствовано главным образом из карбонатов первично-осадочного происхождения. Каким образом, откуда (из каких отложений) и другие вопросы пока не решены. Их обсуждение выходит за рамки настоящей работы. Здесь уместно только лишь кратко вспомнить, что подобное заимствование карбонатных пород из вмещающего разреза вполне реально, поскольку на территории Карело-Кольской провинции распространены протерозойские отложения, в составе которых, хотя и ограниченно, присутствуют карбонатные породы.

Незначительная распространенность карбонатов в породах протерозоя и зачастую существенная их удаленность от карбонатитовых массивов многими исследователями рассматриваются как доказательство невозможности их участия в процессе карбонатитообразования. С этим можно было бы согласиться, но ограниченное распространение карбонатов во вмещающих отложениях на уровне современного эрозионного среза еще не является доказательством их отсутствия в более глубоких горизонтах земной коры и тем более их бывшего более широкого распространения в геологическом прошлом. Вполне возможно, что именно остатки вещества этих пород мы видим сегодня в карбонатопоявлениях в пределах рассмотренного массива.

Из всей совокупности изученных карбонатных пород Ковдорского массива отличными по изотопному составу углерода и кислорода являются наиболее поздние образования — карбонатиты IV генерации (доломитовые) и карбонаты в породах флогопитового комплекса. Как уже отмечалось, они обогащены тяжелыми изотопами кислорода (^{18}O), а первые — и углерода (^{13}C). Аналогичная тенденция утяжеления изотопного состава карбонатов поздних генераций характерна также и для других карбонатитовых массивов [Виноградов и др., 1967; Багдасаров и др., 1969; Плюснин и др., 1980; Самойлов, Плюснин, 1982]. Причиной этого обычно считают более низкие температуры их образования. К этому же выводу приходит и И.П. Луговая с соавторами [1980], рассматривая породы Ковдорского массива.

Такое объяснение вполне логично. Действительно, согласно константам термодинамического разделения изотопов, карбонат, выпадающий в осадок при более низких температурах, должен характеризоваться более высокими значениями изотопного состава. Однако, на наш взгляд, помимо этого фактора, на формирование конечного изотопного состава могут оказывать влияние и другие. В распределении изотопов кислорода в карбонатитных породах Ковдорского массива решающим служит то, что в гидротермально-метасоматических процессах завершающих, т.е. более низкотемпературных, стадий все большую роль играет вещество корового происхождения. В данном случае можно думать, что утяжеление изотопного состава кислорода карбонатов поздних генераций обязано участию в их образовании флюидов, претерпевших изотопно-кислородный обмен с вмещающими отложениями ($\delta^{18}\text{O}$ метаморфических силикатных пород находится в пределах $10 \div 15^\circ/\infty$).

Сказанное выше хорошо согласуется с имеющимися данными по изотопному составу стронция. Э.А. Ланда с соавторами [1982] показали, что в породах Ковдорского массива отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ меняется в широких пределах — от 0,7034 до 0,7061. При этом обнаружена зависимость увеличения этого отношения от высокотемпературных карбонатитов (0,7035—0,7046) к более низкотемпературным стадиям карбонатитообразования (0,7060—0,7061). Это однозначно свидетельствует об участии корового вещества в формировании карбонатных пород массива, что наиболее отчетливо видно в образованиях завершающих, более низкотемпературных стадий. Низкие стронциевые отношения в карбонатах ранних генераций ни в коей мере не могут служить противоречием исходно-осадочного происхождения их углекислоты, поскольку $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в них целиком обусловлено фоном этого отношения вмещающих изверженных пород (0,7034).

Резюмируя изложенное выше, можно сказать, что в формировании высокотемпературных карбонатов Ковдорского массива принимает участие преобразованное карбонатное вещество корового первично-осадочного происхождения, причем изотопный состав кислорода и стронция ранних, наиболее высокотемпературных генераций целиком обусловлен составом этих элементов во вмещающих силикатных породах, с которыми они находятся в изотопном равновесии. Изотопный состав углерода претерпел гораздо меньшие изменения и в некоторых случаях сохранил близкие к исходным значения $\delta^{13}\text{C}$, хотя в целом и они занижены относительно нормально-осадочных карбонатов. Наблюдаемое обогащение легким изотопом ^{12}C изученных карбонатов представляет собой, скорее всего, следствие смешения исходной осадочной углекислоты с незначительным количеством поступающей из глубины изотопически более легкой CO_2 . В то же время не исключена возможность некоторого облегчения исходного изотопного состава углерода вследствие процессов декарбонатизации, которые протекают в глубинных условиях и которые могут приводить к разделению изотопов.

Относительно источника легкой CO_2 и ее исходного изотопного состава на основании данных по породам Ковдорского массива определенно сказать ничего нельзя. Если считать, что она имеет мантийное происхождение, тогда принимаемые ныне значения изотопного состава для мантийного углерода ($-7^\circ/\infty$) следует поднять гораздо выше — вплоть до величины $\delta^{13}\text{C} = -14^\circ/\infty$; либо, как это было сделано уже раньше П. Дейнесом и Д. Голдом [Deines, Gold, 1973] на примере эффузивных карбонатитов Юго-Восточной Африки, придется признать неоднородность изотопного состава углерода мантии.

Полученные результаты по изотопному составу карбонатных пород Ковдорского массива, на наш взгляд, еще раз подтверждают, что при обсуждении вопросов, касающихся происхождения изотопически легкой так называемой мантийной углекислоты и изотопного состава углерода мантии, весьма опасно и необоснованно отталкиваться от значений изотопного состава (в том числе и наиболее часто встречающихся) высокотемпературных карбонатов только для определенного (изучаемого) объекта и не учитывать всю совокупность имеющихся изотопных данных для различных карбонатных пород эндогенного генезиса. Именно этот подход вместе со сложностью поставленной задачи и послужил причиной того, что в научной литературе существуют практически все логически возможные варианты решения этого вопроса — от изотопной неоднородности углерода мантии ($\delta^{13}\text{C}$ от -8 до $-2^\circ/\infty$) до неизменности значения $\delta^{13}\text{C} = -7^\circ/\infty$ как критерия мантийности углеродного вещества.

На основании обнаруженного распределения значений изотопного состава углерода и кислорода изученных массивов в образовании их карбонатного вещества можно отметить следующие закономерности.

1. В эндогенный процесс карбонатитообразования широко вовлекается карбонатное вещество вмещающих пород, имеющее первично-осадочное происхождение.

2. Изотопный состав карбонатитов обусловлен в первую очередь карбонатонасыщенностью разреза вмещающих пород. Карбонатное вещество массивов, заключенных в породах с существенным содержанием осадочных карбонатов (в рассмотренных примерах — Харлинский и Мушугай-Худук) характеризуются повышенными значениями изотопного состава углерода и кислорода по отношению к тем, которые заключены в практически бескарбонатных разрезах (Улугей-Хид, африканские карбонатиты). Таким образом, во всех рассмотренных случаях в образовании карбонатитов в той или иной степени принимает участие коровая углекислота первично-осадочного происхождения. Ее источником не обязательно являются непосредственно вмещающие породы, она может быть заимствована из карбонатов близлежащих геологических объектов.

3. На основании закономерностей распределения изотопного состава углерода в карбонатитах, заключенных в бескарбонатных вмещающих породах, можно

оценить, по-видимому, изотопный состав углерода глубинной CO_2 . Поскольку происходит смешение последней с углекислотой осадочного происхождения, то значение $\delta^{13}\text{C}$ для нее должно быть близко к самым низким значениям изотопного состава углерода (карбонатитовые африканские лавы, группа полосчатых апатит-кальцитовых пород массива Улугей-Хид) и характеризоваться величиной $\delta^{13}\text{C}$ примерно $-12 \div -10^\circ/\infty$ и ниже. Вопрос о происхождении этой углекислоты в настоящее время пока остается открытым.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ В КАРБОНАТИТАХ

В предыдущих главах было показано, что происхождение высокотемпературных карбонатов, в том числе и карбонатитов, обязано процессу смешения карбонатного вещества из двух источников — глубинного и заимствованного из карбонатов исходно-осадочной природы. При выяснении генезиса карбонатитов обычно привлекаются также данные и по изотопному составу стронция. Считается, что низкие стронциевые отношения в карбонатитах могут служить надежным критерием мантийного происхождения их вещества.

В настоящее время основное внимание в изотопных исследованиях направлено на поиски изотопной метки вещества мантийной природы. Эту же метку пытаются найти и для изотопов стронция. Поэтому наиболее детальному изучению подверглись породы, служащие классическим примером мантийного вещества. Это прежде всего породы офиолитовых комплексов, океанические и континентальные базальты.

Изотопный состав, закономерности распределения и существующие проблемы геохимии изотопов стронция подробно рассмотрены нами ранее [Геохимия..., 1983]. Поэтому здесь кратко остановимся только на некоторых сторонах этого вопроса.

На верхней гистограмме рис. 45 приведены обобщенные литературные данные для различных океанических базальтов, собранных в разных районах земного шара [Gast et al., 1964; McDougall, Compston, 1965; Heier et al., 1965; Powell, Delong, 1966; Subbarao, 1972; Hedge et al., 1972, 1973; Hart, 1973; Subbarao, Hedge, 1973; Lussiaa-Berdou-Polve, Vidal, 1973; O'Nions, Pankhurst, 1974; Hart, Brooks, 1974; Klerkx et al., 1974; White, Schilling, 1978]. Мы видим, что диапазон вариаций отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ меняется в широких пределах (от 0,702 до 0,706 и выше), хотя в целом основное количество определений попадает в область наиболее низких отношений (0,7025—0,7045). Крайне высокие значения этого отношения являются характерными для вещества корового происхождения. Именно это обстоятельство (а к этому выводу приходят практически все исследователи) позволяет говорить о заражении глубинного вещества радиогенным стронцием корового происхождения.

Очевидно, наиболее сильное заражение радиогенным стронцием должны испытывать породы, прошедшие сквозь гранитно-метаморфический и осадочный слои земной коры, т.е. в пределах континентов. Это подтверждается реальными наблюдениями — отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в континентальных базальтах в целом характеризуется более высокими значениями по сравнению с океаническими [Пауэлл и др., 1969; Faure, Hurlay, 1963].

Подобная же закономерность отмечается и для других групп глубинного вещества. Например, при детальном изучении различных офиолитовых массивов [Геохимия..., 1983] всегда можно видеть, что стронциевые отношения в ультраосновных породах часто бывают сильно завышенными вследствие контаминации

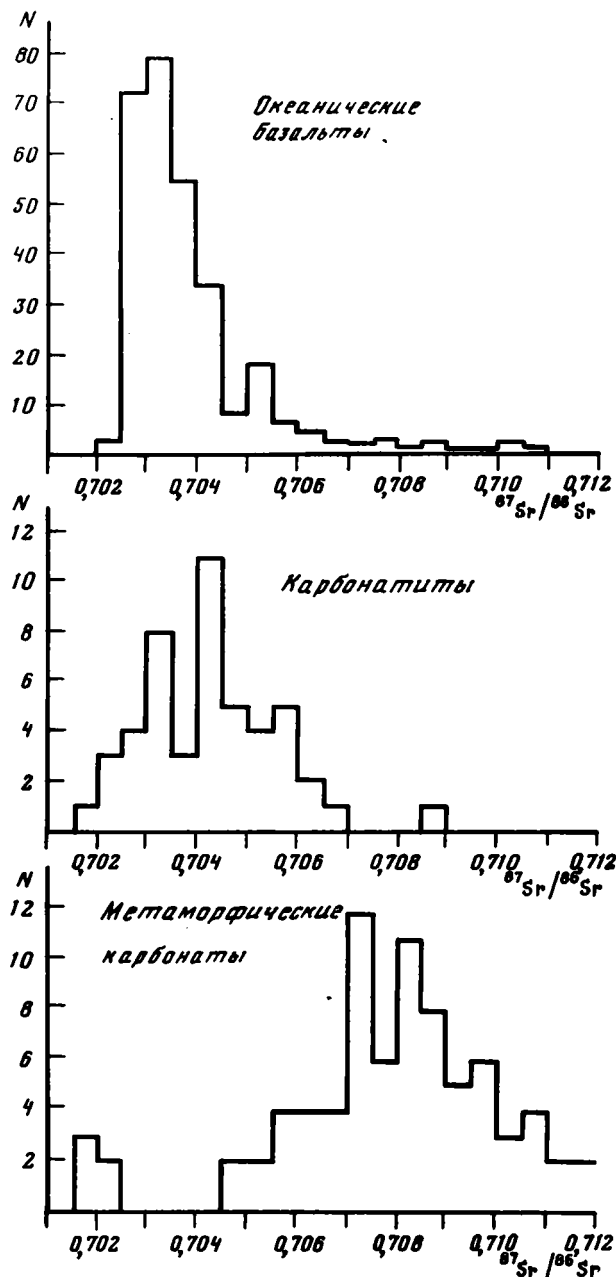


Рис. 45. Гистограмма распределения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океанических базальтах, карбонатах и метаморфических карбонатах (объяснения см. в тексте). N — количество измерений

радиогенного стронция. Следовательно, интерпретировать наблюдаемый разброс стронциевых отношений для глубинных пород можно также и с позиции смешения вещества из двух различных источников: глубинного (мантийного) с низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и корового — с высокими значениями этого отношения.

Существующий сегодня аналитический материал позволяет подойти к оценке

Таблица 22

Изотопный состав стронция в карбонатах вулкана Каллианго (Юго-Восточная Африка) и породах массива Улугей-Хид (МНР) (данные В.И. Виноградова и М.И. Булайките)

Номер образца	Место отбора и характеристика образца	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Вулкан Каллианго		
845-7	Лава	0,70412
845-11 ^б	"	0,70416
845-16	Туф	0,70427
Массив Улугей Хид		
1002	Брекчия по сиенитам с апатит-кальцитовым цементом	0,70458
1010	Кальцитивизированная эффузивная порода	0,70503
1016	Полосчатая апатит-кальцитовая порода	0,70406

отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в мантийных породах. Очевидно, это отношение не должно быть выше самых низких реально наблюдаемых значений в глубинных породах, т.е. не выше 0,702—0,703. Более высокие значения представляют собой уже результат контаминации радиогенного стронция из пород земной коры [Геохимия..., 1983].

Изотопная неоднородность в породах из различных регионов мира многими исследователями интерпретируется как следствие первичной изотопной гетерогенности мантийного магматического очага [White, Schilling, 1978; O'Nions, Pankhurst, 1973; Hart et al., 1973; Sun, Hanson, 1975; Sun, Bor-ming, 1975; O'Nions et al., 1974, 1976, 1977; Zindler et al., 1979]. С этим можно согласиться. Однако, учитывая широкое проявление процесса контаминации радиогенного стронция, следует иметь в виду, что процесс взаимодействия вещества в системе кора—мантия идет на очень глубоком уровне и опускается, по-видимому, вплоть до верхних горизонтов мантии. Об этом свидетельствуют также и данные по изотопному составу углерода в алмазах [Галимов, 1978].

Теперь обратимся к собственно карбонатам. На средней гистограмме рис. 45 приведены обобщенные данные по изотопному составу стронция в различных карбонатах, она составлена по нашим данным (табл. 22) и данным других авторов [Пауэл и др., 1969; Bell et al., 1973; Brookins et al., 1975]. Здесь снова мы видим ту же самую закономерность, т.е. отмечается широкий разброс отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — от 0,702 до 0,706. Также как и для рассмотренных выше базальтов, причинами такого широкого диапазона вариаций стронциевого отношения могут быть: а) заражение карбонатов радиогенным стронцием в пределах земной коры и б) первичная изотопная неоднородность магматического очага. Кроме того, большое значение имеет исходный изотопный состав стронция самого источника карбонатного вещества.

Возвращаясь к данным по изотопному составу углерода и кислорода, мы видим, что одним из источников углекислоты в карбонатах служат карбонаты первично-осадочного происхождения. Если карбонаты действительно возникли за счет их преобразования, тогда они должны были бы иметь высокие стронциевые отношения, однако реально наблюдаемые отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах обычно гораздо ниже.

С целью проверки этого предположения Дж. Пауэл с соавторами [1969] проделал работу по изучению возможности диффузии ^{87}Sr в ксенолитах известняков, заключенных в изверженных породах. Они пытались выяснить, приблизится ли изотопное отношение в известняках в результате этой диффузии к значению, характерному для включающей эти ксенолиты магмы? Для этого были выбраны третонские известняки из района г. Монреаля (штат Квебек) и сравнительно небольшой (46×61 см), полностью перекристаллизованный ксенолит этих

известняков, заключенный в габбро горы Ройял вблизи Монреаля. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в изученных породах оказалось следующим: 1) образец свежего неметаморфизованного третонского известняка из Вестмаунт 0,7092; 2) образец из центральной части ксенолита 0,7089; 3) образец таббро, взятый в 35 см от ксенолита, 0,7047. Мы видим, что в перекристаллизованном ксенолите, окруженном магмой, при высокой температуре (0,705) сохранилось отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, близкое к исходному, характерному для третонского известняка (0,709). Это указывает на отсутствие сколько-нибудь значительной диффузии ^{87}Sr в ксенолит или из него.

Дополнительные данные, подтверждающие этот вывод, были получены Дж. Пауэлом для метаморфизованных известняков комплекса Айс-Ривер (Британская Колумбия) [Пауэл и др., 1969].

Таким образом, простое преобразование захваченного осадочного карбонатного материала непосредственно в магматической камере или на пути миграции силикатного расплава к поверхности земли не приводит к сколько-нибудь существенным изменениям их исходного изотопного состава. В то же время карбонатиты обычно находятся по стронцию в изотопном равновесии с ассоциирующими силикатными породами [Пауэл и др., 1969]. Это свидетельствует о том, что карбонатное вещество карбонатитов в магматическом расплаве находилось в диссоциированном виде, а не в форме отдельных включений.

Карбонатиты, как правило, характеризуются высоким содержанием стронция, которое на несколько порядков выше, чем в изверженных породах. Изменить их исходный изотопный состав в сторону более низких отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, даже если они в строении того или иного карбонатитового массива играют подчиненную роль, очень трудно. Поэтому широкий предел вариаций стронциевых отношений в карбонатитах свидетельствует, скорее всего, об изотопной неоднородности самого источника карбонатного вещества.

В то же время, если незначительное количество растворенной коровой углекислоты попадает в магматический очаг, изотопный состав стронция образующегося карбонатитового расплава будет целиком определяться составом силикатной магмы. Из этого следует, что низкие стронциевые отношения в карбонатитах не обязательно свидетельствуют о глубинном (мантийном) источнике CO_2 .

Следовательно, одним из источников карбонатного материала в карбонатитах, исходя из изотопных данных по углероду, кислороду и стронцию, безусловно, являются исходно-осадочные карбонатные отложения. Таковыми могут быть прежде всего древние метаморфические карбонаты, и это следует из самого геологического расположения карбонатитов. Они приурочены большей частью к древним консолидированным блокам земной коры, в которых широко развиты докембрийские метаморфические образования. Если вычесть добавку за счет радиогенного стронция, накопившуюся от докембрия до сегодняшнего дня, то карбонатные осадки того времени должны были бы иметь очень низкие отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Такие стронциевые отношения мы действительно часто отмечаем в докембрийских мраморах и кальцифирах. На нижней гистограмме рис. 45 приведены данные для древних метаморфических карбонатов (составлена по нашим данным (табл. 23) и данным других авторов [Пауэл и др., 1969; Veizer, Compston, 1976]). Из них видно, что метаморфические карбонаты в целом характеризуются повышенными стронциевыми отношениями по сравнению с теми, которые мы должны были бы ожидать для исходных докембрийских осадков. Это обстоятельство, скорее всего, свидетельствует о более позднем их заражении радиогенным стронцием.

Таким образом, на основании рассмотренного материала можно сделать следующие выводы.

Номер образца	Месторождения; характеристика образца	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
70	Надежное; апатит-диопсидовый кальцифир	0,7064
55	Надежное; доломит-кальцитовый кальцифир с форстеритом	0,7058
253	Новонадежное; мрамор	0,7057
71	Снежное; доломит-кальцитовый кальцифир со шпинелью	0,7058
91	Пионерка; мрамор с графитом	0,7053
101	Пионерка; кальцитовый мрамор	0,7048
251	"	0,7047
116	Таежное; доломит-кальцитовый кальцифир с форстеритом	0,7067
121	Эмельджакское; метасоматический кальцит	0,7054
142	Таборное; метасоматический кальцит	0,7098
288	Куранахское; мрамор	0,7083
199	Левый берег р. Унгра (в 5 км ниже устья р. Чомполо); кальцитовый мрамор	0,7055
196	То же	0,7060
195	"	0,7060
117	Безымянное; кальцифир с форстеритом	0,7080

1. Генетические выводы, сделанные на основании данных по изотопному составу стронция в карбонатитах, полностью согласуются с данными по изотопному составу углерода и кислорода.

2. Низкие стронциевые отношения в карбонатитах не являются однозначным критерием ювенильности их карбонатного материала.

3. Высокие отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатитах однозначно свидетельствуют об участии вещества корового происхождения в процессе их образования.

4. Широкий разброс стронциевых отношений позволяет говорить об участии (смешении) карбонатного вещества из двух источников при формировании карбонатитов: 1) корового — с высокими отношениями $^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и 2) глубинного (вероятно, мантийного) — с низкими значениями этого отношения. Оценить роль глубинной (мантийной) CO_2 в этом процессе на основании существующих данных по изотопному составу стронция сегодня не представляется возможным.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ И ПРОИСХОЖДЕНИИ ГЛУБИННОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

Прежде чем приступить к обсуждению вопросов происхождения и источника изотопически легкой углекислоты, следует остановиться на вопросах терминологии. К этому принуждает то обстоятельство, что в научной литературе разные авторы при использовании некоторых геологических терминов зачастую вкладывают в них разный смысл, что приводит к недостаточно ясному пониманию излагаемого материала. Поэтому, чтобы избежать недопонимания со стороны читателя, кратко остановимся на толковании терминов "глубинный", "эндогенный", "мантийный" и "ювенильный", т.е. в каком смысле в настоящей работе их использует автор, понимая, что такое толкование не лишено недостатков и не является универсальным и окончательным.

Под терминами "эндогенные" или "глубинные", а они используются как синонимы, понимаются, согласно распространенной точке зрения, "геологические процессы, вызванные в основном внутренними силами Земли и происходящие главным образом внутри Земли. Обусловлены энергией, выделяемой при развитии вещества Земли, действием силы тяжести и сил, возникающих при вращении Земли. К ним относятся тектонические, магматические, метаморфические и гидротермальные процессы, в том числе образование ряда месторождений полезных ископаемых... Синоним — процессы гипогенные..." [Геологический..., 19736, с. 154—155].

Таким образом, термин "эндогенный" ("глубинный") не включает в себе строго генетической нагрузки и является антонимом термина "экзогенный" ("поверхностный").

Термин "мантийный" предполагает достаточно определенную геолого-структурную (с точки зрения глубинности) локализацию вещества — т.е. в мантии Земли. Его применение в некоторых случаях также не лишено неоднозначности, что обязывает делать некоторые дополнительные оговорки. Это касается прежде всего обсуждения вопросов источника вещества. Обычно, когда мы говорим о "мантийной" породе или о горной породе "мантийного генезиса", то мы однозначно подразумеваем, что вещество этой породы образовано и заимствовано из мантии Земли. Однако, согласно последним геологическим данным, вовлечение корового вещества в пределах верхней мантии (например, в зоне Беньофа) — широко идущий процесс. Поэтому участие корового вещества в строении мантийных пород вполне возможно, что принципиально исключено при употреблении термина "мантийный" в его широком понимании. Следовательно, термин "мантийный" наиболее целесообразно применять только в качестве показателя глубинности зарождения вещества (или происхождения процесса).

Термин "ювенильный" (juvenils — юный) используется в значении "первичный, эндогенного происхождения" [Геологический..., 19736, с. 445], наиболее часто в научной литературе применяется в качестве синонима "мантийный". По нашему мнению, такое толкование слишком широкое и требует некоторого уточнения. Термин "ювенильный" по сравнению с рассмотренным выше должен нести генетическую нагрузку. Под ним следует понимать первичное, исходное вещество, которое впервые за историю своего развития было вынесено из недр Земли (глубокие горизонты мантии, ядро Земли) в пределы земной коры и вовлечено в эндогенный и экзогенный процессы, т.е. в процессы дифференциации вещества на уровне земной коры и верхней мантии.

На примере рассмотренных выше метаморфических карбонатов Алдана, кимберлитовых пород Якутии и различных карбонатитов было показано, что весь спектр разброса значений изотопного состава углерода и кислорода для высокотемпературных карбонатов можно объяснить смешением карбонатного вещества из двух различных источников. Один из них представляет собой карбонатное вещество первично-осадочного происхождения. Роль этого источника в процессе глубинного карбонатообразования разная — высокотемпературные карбонаты в некоторых случаях могут быть целиком образованы за счет перетолженных исходно-осадочных карбонатных пород. Другой источник представлен углекислотой с низким изотопным составом. Как уже неоднократно отмечалось, ее происхождение обычно считается мантийным. Согласно господствующим представлениям, она характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$, присущими углероду мантии.

Основываясь на большом количестве изотопных данных как советских, так и зарубежных исследователей, Э.М. Галимов [1968] предложил гипотезу о двух линиях эволюции мантийного углерода, характеризующихся изначально разным изотопным составом. Одна из них соответствует углероду со значениями

$\delta^{13}\text{C}$, близкими к $-7^\circ/\text{‰}$. Углерод этой линии, как правило, принимает участие в образовании алмазов, карбонатитов, карбонатов изверженных пород и т.д. Углерод другой линии характеризуется низкими величинами $\delta^{13}\text{C} = -25 \div -20^\circ/\text{‰}$, которые по изотопному составу близки к углероду большей части каменных и железных метеоритов ($\delta^{13}\text{C} = -22^\circ/\text{‰}$), и представлен в основном свободными и восстановленными формами рассеянного углерода в изверженных породах.

Как было показано выше, с позиции этой гипотезы нельзя прийти к однозначному ответу на вопрос о причинах наблюдаемого широкого разброса изотопных данных для ряда карбонатов глубинного происхождения. Это касается прежде всего значения $\delta^{13}\text{C} = -7^\circ/\text{‰}$, которое служит главным критерием мантийности карбонатного вещества. К этому же неоднократно приходили и другие исследователи, изучая различные высокотемпературные карбонаты. Так, Б. Кобельский с соавторами [Kobelski et al., 1979] полагают, что в качестве одной из возможных причин широкого разброса изотопных данных в карбонатах из различных кимберлитовых трубок Африки может быть первичная неоднородность изотопного состава углерода в мантии. Раньше это предположение высказали П. Дейнес и Д. Голд [Deines, Gold, 1973], которые на основании широкого разброса $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в эффузивных карбонатитах Юго-Восточной Африки пришли к выводу, что мантийный углерод должен характеризоваться разбросом значений $\delta^{13}\text{C}$ от -8 до $-2^\circ/\text{‰}$.

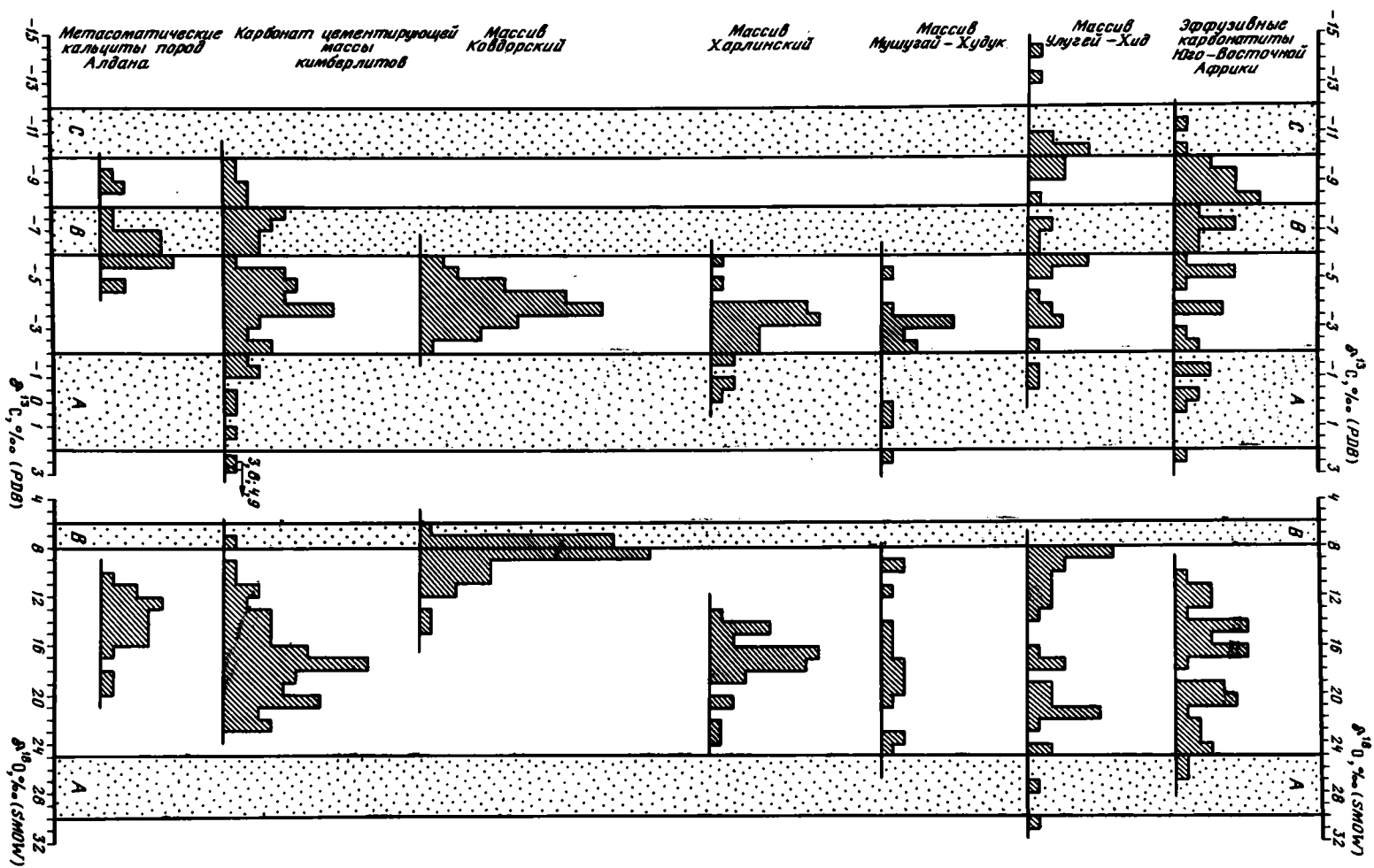
На наш взгляд, первичная изотопная неоднородность мантии не может служить причиной наблюдаемых закономерностей в распределении $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в глубинных карбонатах. В настоящей работе было показано, что изменения и корреляционная зависимость изотопного состава углерода и кислорода в высокотемпературных карбонатах наблюдается не только между разными геологическими объектами, но даже (наиболее наглядно) в пределах одного объекта. Если все же допустить, что углерод мантии действительно изотопически неоднороден и характеризуется величинами $\delta^{13}\text{C}$ от -8 до $-2^\circ/\text{‰}$, то мы видим, что все изотопно-углеродные исследования в данном направлении будут лишены смысла, поскольку практически все реально наблюдаемые изотопные отношения для высокотемпературных карбонатов попадают именно в этот интервал. Следовательно, при таком допущении теряется возможность генетической интерпретации изотопных данных.

Такие же трудности возникают и при интерпретации данных по изотопному составу алмазов, углерод которых долгое время считался мантийным. За истекшие 15 лет после появления в свет гипотезы о двух линиях мантийного углерода было накоплено достаточно большое количество изотопных данных, позволивших более детально выяснить характер и закономерности распределения изотопов углерода в алмазах. В частности, благодаря последним работам советских исследователей (главным образом Э.М. Галимова) выявлена значительная гетерогенность состава алмазов. Она обусловлена разными формами и источниками их углеродного вещества. По мнению Э.М. Галимова с соавторами [1980б], в образовании алмазов обязательно должен участвовать не только мантийный углерод, но и углерод корового происхождения.

Таким образом, мы видим, что с позиции существующих представлений об изотопном составе и источниках углерода мантии нельзя удовлетворительно объяснить наблюдаемые закономерности распределения и широкий разброс изотопных данных для высокотемпературных карбонатов. Если интерпрети-

Рис. 46. Гистограмма распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для различных высокотемпературных карбонатов

Зоны: А — нормально осадочные морские карбонаты, В — ныне принимаемая для глубинной углекислоты, С — предполагаемая автором для глубинной углекислоты (для углерода)



ровать изотопные данные, привлекая только мантийный углерод 1-й линии, характеризующийся вполне определенными значениями изотопного состава ($-7^0/\infty$), то мы видим неразрешимое с принятых позиций противоречие. Для выхода из него приходится признавать первичную неоднородность изотопного состава углерода мантии или даже прибегать к привлечению углерода корового происхождения. Как было показано выше на примере различных высокотемпературных карбонатов, изотопный состав глубинной углекислоты должен быть более низким, чем принимаемый ныне. Это хорошо видно на рис. 46. На нем приведены гистограммы распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных высокотемпературных карбонатах. Если исходить из предположения, что мантийный углерод характеризуется средним значением $\delta^{13}\text{C} -7^0/\infty$ (на графике зона В), то остается под вопросом происхождение карбонатного вещества с более низким изотопным составом ($-10^0/\infty$ и ниже) (африканские карбонатитовые лавы, карбонат группы апатит-кальцитовых пород массива Улугей-Хид). Причина этого, по нашему мнению, кроется в значительно более низком изотопном составе глубинной углекислоты (по сравнению с ныне принимаемым). На приводимом графике изотопный состав этого источника легкой CO_2 условно обозначен зоной С (для углерода). Отсюда следует, что значение изотопного состава, близкое к $-7^0/\infty$ и характеризующее, согласно существующим представлениям, источник изотопически легкого углерода, представляет собой величину, отражающую, скорее всего, среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ всей совокупности изученных пород, а не исходный изотопный состав углерода изотопически легкого источника (резервуара) углеродного вещества [Виноградов, Кулешов, 1978; Кулешов, Виноградов, 1981; Кулешов, Первов, 1982; Геохимия..., 1985].

Таким образом, при интерпретации полученных нами и имеющихся в литературе изотопных данных возникает расхождение с существующими ныне представлениями относительно исходного изотопного состава изотопически легкой (глубинной) углекислоты. Это может означать следующее: 1) либо принимаемое сегодня значение $\delta^{13}\text{C}$ для мантийного углерода неверно и его следует опустить вплоть до величины $\delta^{13}\text{C} = -12 \div -10^0/\infty$ (реально наблюдаемые значения), 2) либо если мантийный углерод действительно характеризуется величиной $-7^0/\infty$, то в таком случае легкая углекислота, принимающая участие в образовании эндогенных карбонатов (в первую очередь карбонатитов) имеет не мантийное, а коровое происхождение.

В поисках ответа на этот вопрос обратимся к данным по изотопному составу углерода алмазов. Не подлежит никакому сомнению, что значительная часть алмазов образована в мантии и характеризует соответственно мантийный углерод. Если принимать точку зрения Э.М. Галимова и др. [19806], что алмазы группы А ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -7 \div -5^0/\infty$) имеют мантийное происхождение и характеризуют углерод мантии, тогда источник легкой углекислоты высокотемпературных карбонатов не мантийный и должен иметь коровое происхождение. В пределах нижних горизонтов земной коры нам не известны сколь-нибудь существенные группы углеродного вещества с таким изотопным составом углерода ($-12 \div -10^0/\infty$). Следовательно, источник этой легкой углекислоты остается гипотетическим, и нам приходится предполагать его наличие в глубоких горизонтах земной коры. Это представление графически выражено на рис. 47. В целом оно не противоречит имеющимся представлениям о двух линиях эволюции углеродного вещества мантии [Галимов, 1968, с. 201—204]. Ювенильный углерод может принимать и принимает участие в строении карбонатных пород глубинного генезиса. Но по изотопным данным степень его участия оценить практически невозможно.

Относительно формы и локализации глубинного источника легкой CO_2 нет никаких данных. Можно думать, что этот источник локализован в нижних

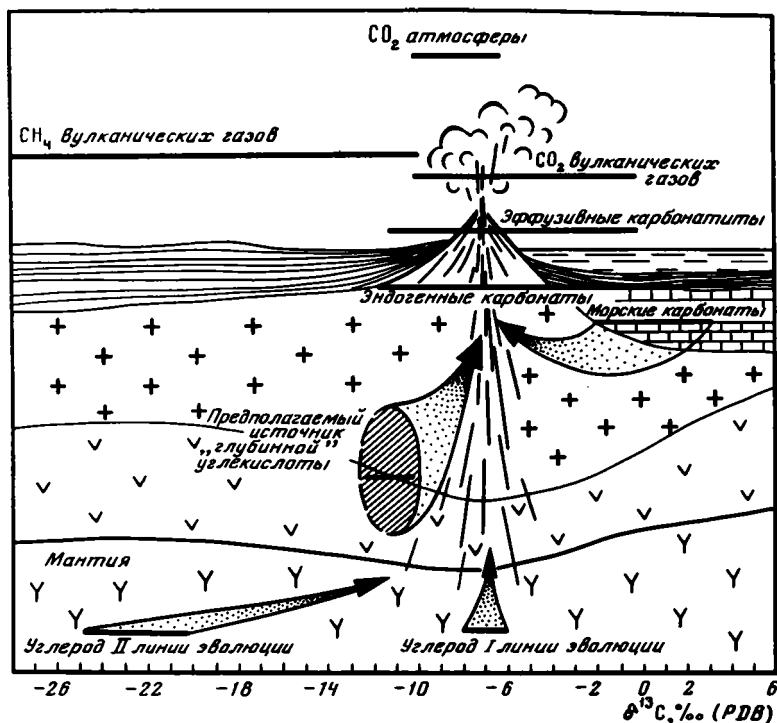


Рис. 47. Схема взаимоотношения источников углеродного вещества при формировании высокотемпературных карбонатов

горизонтах земной коры и составляет один из компонентов глубинных флюидов (CO_2). Его углеродное вещество представляет собой усредненный коровый углерод (карбонаты, графит, органическое вещество, рассеянный углерод изверженных и метаморфических пород, входящих в состав земной коры и т.д.). Это предположение вполне реально, поскольку в этих условиях (высокие температуры и давления) весьма возможна гомогенизация углеродного вещества и усреднение его изотопного состава. Очевидно, определенное влияние на изотопный состав CO_2 этого резервуара будут оказывать также геологические и геохимические региональные условия и в первую очередь разная насыщенность пород региона углеродом с тем или иным составом. Но это влияние на уровне нижних горизонтов земной коры не должно сильно сказываться.

Существенным подтверждением нашего предположения служат данные по среднему изотопному составу углерода земной коры. Реально полученные нами значения $\delta^{13}\text{C}$ для глубинной углекислоты лежат в пределах $-12 \div -10\text{‰}$. Если эта углекислота действительно имеет коровое происхождение, то значение $\delta^{13}\text{C}$ для нее должно быть близко к расчетной величине изотопного состава углерода для земной коры в целом. Существующие расчеты [Крейг, 1954] не противоречат этому предположению.

Здесь следует иметь в виду, что когда мы говорим о коре, то подразумеваем само вещество коры, поскольку его переработка могла быть и в мантии. Важно лишь подчеркнуть, что в состав этого материала входит углерод, который прошел стадию осадочного процесса.

Изотопный состав кислорода глубинной CO_2 должен определяться кислородом окружающей среды — кислородом вмещающих силикатных пород.

В условиях высоких температур и при значительном избытке силикатов изотопный состав кислорода в CO_2 должен соответствовать составу силикатного кислорода или быть близким к нему, поскольку разница в изотопном составе между ними при изотопном равновесии при высоких температурах не превышает нескольких примилле.

Определенное влияние на изотопный состав углекислоты оказывает также и кислород воды тех флюидов, в которых она растворена и которые участвуют в процессе глубинного карбонатообразования. Но и в этом случае кислород флюидов при высоких температурах должен целиком определяться составом окружающих силикатных пород. Следовательно, в каждом конкретном случае исходный изотопный состав кислорода глубинной CO_2 должен определяться составом кислорода окружающих силикатов и зависеть от температуры, при которой происходит изотопно-кислородный обмен. В связи с этим углекислота, ассоциирующая с разными породами, может отличаться исходным изотопным составом.

Это отчетливо видно на примере изученных карбонатитов (см. рис. 46). Так, при относительно низких $\delta^{13}\text{C}$ изотопный состав кислорода в карбонатных лавах вулкана Калианго не опускается ниже $10^\circ/\infty$. В то же время карбонаты группы апатит-кальцитовых пород массива Улугей-Хид при таких же низких $\delta^{13}\text{C}$ характеризуются более низкими $\delta^{18}\text{O}$ ($7 \div 8^\circ/\infty$).

Очень показательны в этом отношении карбонатные породы Ковдорского массива. При относительно высоких значениях $\delta^{13}\text{C}$, свидетельствующих об исходно-осадочной их природе, мы наблюдаем при этом достаточно низкие изотопные отношения кислорода. Такие низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ обусловлены изотопно-кислородным обменом с глубинными силикатными породами массива в равновесных (или близких к этому) условиях.

Таким образом, разнообразие исходного изотопного состава кислорода глубинной CO_2 связано, скорее всего, именно с неоднородностью изотопного состава окружающих силикатных пород в зоне ее зарождения. Резюмируя сказанное выше, можно заключить, что приведенные рассуждения делают ненужным привлечение ювенильного материала, хотя его участие в процессе глубинного карбонатообразования доказать нельзя.

Существующая сегодня неопределенность и многозначность, с которыми разные исследователи сталкиваются при определении понятия "карбонатит", показывают всю сложность изучаемого объекта. Не останавливаясь на существующих точках зрения и критериях, которые сегодня служат определяющими при отнесении тех или иных высокотемпературных карбонатов к карбонатитам, сделаем попытку разрешить этот вопрос с позиции изотопных данных. Ранее такие попытки уже предпринимались [Донцова и др., 1977; Щербак и др., 1978].

Опираясь на приведенный в настоящей работе фактический материал и на известные литературные данные по глубинным карбонатам, образовавшимся в ходе разных геологических процессов [Галимов, 1968; Геохимия... 1983; и др.], можно отметить одну общую особенность — во всех геологических процессах, сопровождающихся образованием высокотемпературных карбонатов, обязательно участвует углекислота циклического происхождения. Поэтому мы вправе говорить о едином процессе глубинного карбонатообразования, который в зависимости от геологической ситуации проявляется по-разному. Форма выражения этого процесса будет определяться соответствующими геологическими условиями и проявляться в виде гидротермальных образований, метасоматитов, карбонатитов, карбонатов в кимберлитах и т.д. Карбонатывыделение и все геолого-геохимические признаки карбонатного вещества будут определяться региональными геолого-геохимическими условиями, составом вулканических комплексов, температурой и другими физико-химическими условиями, степенью перемешанности вещества разного

происхождения в зоне магматического очага и другими параметрами, которые являются определяющими при их формировании. Поэтому карбонатиты в таком аспекте следует рассматривать как частный случай глубинного карбонатообразования, связанного, как правило, с комплексами интрузивных и эффузивных вулканитов обычно основного и ультраосновного состава (нередко повышенной щелочности).

Каковы же характерные признаки карбонатитов и есть ли какие-нибудь специфические изотопные метки, позволяющие отнести глубинные карбонаты к карбонатитам, и чем карбонатиты отличаются по изотопному составу от других высокотемпературных карбонатов? Ответ на этот вопрос всем исследователям известен — таких меток нет. Именно это и определило столь затяжной характер дискуссии по данному вопросу. Поскольку в научной литературе существует такой термин, как "карбонатит", и определенная группа глубинных карбонатов в любом случае будет отнесена к ним, поэтому все-же попытаемся с помощью изотопных данных подойти к решению данного вопроса.

Анализируя известный фактический материал изотопных отношений в различных карбонатитах, мы не можем однозначно сказать, какой-же изотопный состав и какого элемента является критерием их выделения. Так, изотопный состав углерода для "типичных" карбонатитов варьирует в очень широких пределах. Часто оказывается, что они характеризуются более высокими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (Ковдорский массив), чем принимаемые ныне для мантийного углерода, либо ниже, как оказалось для карбонатитовых лав вулканов Юго-Восточной Африки имассива Улугей-Хид.

Изотопный состав кислорода также не всегда может сохранять информацию о своей исходно-осадочной природе, поскольку он целиком определяется составом воды и температурой, при которой происходит отложение карбонатного вещества. Изотопные отношения в воде задаются фоном силикатных пород, с которыми она находится в изотопном обмене. Поэтому решающим фактором в формировании изотопного состава кислорода в карбонатитах является степень обмена кислородом карбонатитообразующих флюидов с силикатными магматическими породами. При высоких температурах в равновесных условиях кислород воды приобретает состав, близкий к составу магматических пород. Величина $\delta^{18}\text{O}$ в последних зависит от степени "загрязнения" коровым кислородом, который может быть захвачен в виде разных его соединений — воды, карбонатов, силикатного материала и определяться степенью усреднения его состава внутри магматической камеры. В любом случае вследствие обогащения изотопно тяжелым коровым кислородом будет наблюдаться смещение изотопного состава магматических пород в сторону более тяжелых значений $\delta^{18}\text{O}$. Поэтому карбонатитообразующие флюиды могут нести информацию об уже исходной зараженности коровым веществом самого магматического очага.

Ассимилированное исходно-осадочное карбонатное вещество в ходе высокотемпературной переработки внутри магматической камеры может полностью терять исходные изотопные и другие признаки и приобретать новые, свойственные глубинным породам. В ходе геолого-геохимической эволюции магматического расплава на завершающих его этапах происходит выделение этого карбонатного или силикатно-карбонатного вещества, которое, как правило, и называют карбонатитами. Будет ли в этом случае название "карбонатит" соответствовать истине? Ведь применяя этот термин, мы обычно подразумеваем, что карбонатное вещество имеет мантийное происхождение. Возникает вопрос по каким признакам можно отличить мантийное (глубинное) вещество от преобразованного и могут ли переработанные исходно-осадочные карбонаты быть карбонатитами? В зависимости от ответа на этот вопрос мы и выбираем те критерии, по которым высокотемпературные карбонаты относим или не относим к карбонатитам.

Представляется, что при отнесении высокотемпературных карбонатов к карбонатитам должны в первую очередь учитываться следующие обстоятельства.

1) пространственная и генетическая связь карбонатитов с вулканическими комплексами (интрузивные, эффузивные) вне зависимости от состава последних; 2) карбонатное вещество карбонатитов должно быть в изотопном равновесии (или близким к нему) с породами магматического комплекса и водой флюидов в соответствии с температурами их образования. При генетических построениях мы должны знать изотопный состав кислорода в силикатных породах вулканического комплекса, силикатных минералах и в самом карбонатном веществе карбонатитов. Вариации изотопных отношений кислорода между ними должны определяться температурой их образования. Реальные величины $\delta^{18}\text{O}$ для карбонатитов в силу загрязнения коровым кислородом могут быть завышены по сравнению со значениями, которые ныне принимаются для кислорода мантии. Это же в равной мере относится и к кислороду самого вулканического комплекса.

Таким образом, карбонатное вещество карбонатитов должно пройти стадию ассимиляции магматическим расплавом с усреднением изотопного состава. Если же карбонаты вмещающего разреза претерпели простое переотложение под влиянием высокотемпературных флюидов, которое обычно происходит на завершающих этапах формирования интрузивных массивов при более низких температурах, то они к карбонатитам отнесены быть не могут. Последние зачастую сохраняют изотопные признаки их исходно-осадочной природы.

Само собой разумеется, что приведенные здесь рассуждения относятся к ассимилированному из вмещающего разреза первично-осадочному карбонатному веществу. В том, что карбонатное вещество другого, глубинного источника, вынесенное из недр земли, может быть отнесено к карбонатитам, сомневаться не приходится.

Такие признаки, как орудинение, различного рода минерализация (в том числе и редкоземельная), петрографические особенности и т.д. не могут служить признаками карбонатитов, а отражают только лишь условия и геохимические особенности формирования глубинных карбонатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной целью настоящего исследования было выяснить, опираясь на изотопный состав углерода и кислорода, источник вещества высокотемпературных карбонатов. В последние годы все большее признание получают идеи о весьма раннем этапе дегазации Земли и дифференциации вещества. Если принимать эти представления, то можно думать, что в процессе дегазации на протяжении всей геологической истории Земли мантийное вещество резко обеднено летучими компонентами, и в частности углекислотой. Из этого следует, что невозможно существование в мантии сколько-нибудь существенных количеств карбонатных расплавов или значительных скоплений CO_2 за счет первичного (ювенильного) углерода Земли. Следовательно, генезис высокотемпературных карбонатов (карбонатитов и др.) нужно связывать с ремобилизацией вещества коры и прежде всего вещества осадочной оболочки Земли.

В работе была сделана попытка найти и показать изотопные признаки участия карбонатного вещества или углекислоты осадочного цикла в высокотемпературных проявлениях карбонатов. Анализ известных многочисленных литературных данных по изотопному составу углерода и кислорода в карбонатитах показал возможность участия осадочного вещества в их образовании и неправомочность принятой интерпретации средних значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатитах как обязательный признак их мантийного происхождения.

Для того чтобы сделать эти выводы убедительными, были подобраны некоторые примеры высокотемпературных карбонатов, условно называемых модельными, в формировании которых определенно видно участие вещества осадочного цикла. Эти примеры служат переходным звеном в интерпретации изотопных данных по наиболее сложным объектам — карбонатитам.

В качестве примеров были изучены метаморфические карбонаты раннего докембрия Алданского щита, карбонатные включения и рассеянное карбонатное вещество в кимберлитах и некоторые карбонатитоподобные и собственно карбонатитовые тела.

Среди докембрийских пород Алданского щита, метаморфизованных в гранулитовой и амфиболитовой фациях, карбонаты распределены довольно широко. При региональном метаморфизме значительная часть карбонатов может удаляться из разреза. Это означает, что карбонатные отложения среди пород алданского докембрия были распространены очень широко. Их первично-осадочная природа не вызывает сомнения. Таким образом, метаморфические породы Алдана дают идеальную возможность изучить характер изменения изотопного состава углерода и кислорода в ходе метаморфических и метасоматических процессов.

Такое изучение показывает, что при метаморфизме происходит частичное смещение значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ от исходных, свойственных осадочному веществу, до величин $-8 \div -6^\circ/\infty$ и $+10 \div +12^\circ/\infty$ соответственно, близким к средним значениям для карбонатитов. Такое смещение может быть связано как с процессами фракционирования при декарбонатизации, так и со смешением исходного вещества карбонатов с CO_2 растворов, участвующих в процессе

метасоматоза. Опираясь на примеры конкретных разрезов метасоматически измененных карбонатов, можно видеть, что наблюдаемый изотопный сдвиг не связан со степенью преобразования исходного карбонатного вещества. Кроме того, значения $\delta^{13}\text{C}$ практически для всех проанализированных метасоматических карбонатов не опускается ниже $-9^0/_{\infty}$. Все это позволяет отдавать предпочтение второму предположению. Но и в этом случае источник углекислоты растворов, участвующих в процессе метасоматоза, вероятнее всего, имеет коровую природу. В противном случае пришлось бы признать, что существующее представление о среднем изотопном составе углерода мантии ($-7^0/_{\infty}$) неверно.

Другим примером такого преобразования послужили карбонатные включения осадочного чехла платформы в кимберлитах Сибири. В этом случае масштаб преобразования первично-осадочных карбонатов выражен слабее. Тем не менее и здесь отмечаются те же самые закономерности, что и для рассмотренных выше метаморфических карбонатов Алдана. Наиболее ярко это видно на примере зональных ксенолитов. Наибольшему преобразованию, как правило, подвергаются периферические части включений. Изменение изотопного состава происходит в сторону их обогащения легкими изотопами углерода и кислорода вплоть до величин $\delta^{13}\text{C} = -9 \div -8^0/_{\infty}$ и $\delta^{18}\text{O} = +15 \div +16^0/_{\infty}$, т.е. до тех же пределов, что и в карбонатах Алдана.

Причиной такого преобразования, как и для метаморфических карбонатов, служит обмен карбонатной углекислоты ксенолитов с более легкой CO_2 , которая поступает по каналу кимберлитовой трубки и пропитывает кимберлитовое вещество. Мы видим, что и в этом случае изотопный состав углерода привносимой легкой углекислоты должен быть ниже значений, принимаемых ныне для углекислоты мантийного происхождения.

В строении кимберлитовых пород углекислота первично-осадочных карбонатов может участвовать не только в виде захваченных карбонатных ксенолитов, но также вовлекаться в процесс образования карбонатов цементирующей массы кимберлитов (в виде тонкодисперсных и игольчатых выделений). В некоторых случаях последние могут целиком возникать за счет переотложения карбонатного вещества осадочного происхождения.

В то же время в образовании карбонатного вещества цементирующей массы кимберлитов принимает участие также и легкая углекислота, которую мы условно называем глубинной. Ее роль в этом процессе различная. Наиболее отчетливо ее влияние отмечается в кимберлитовых породах с минимальными содержаниями захваченного ксеногенного карбонатного материала. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в них опускаются до величин $-9 \div -8^0/_{\infty}$.

Таким образом, на примере карбонатного вещества кимберлитов можно видеть, что изотопный состав глубинного углерода также характеризуется более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$, чем принимаемые ныне.

Из карбонатитов были изучены молодые вулканы Юго-Восточной Африки и интрузивные карбонатиты, образование которых связано с формированием щелочных ультраосновных и основных массивов (Улугей-Хид и Мушугай-Худук — МНР, Харлинский — Тува, Ковдорский — Кольский полуостров).

Практически во всех случаях установлена корреляционная зависимость в распределении изотопного состава углерода и кислорода. Она может быть следствием двух причин. Во-первых, разделение изотопов в результате декарбонатизации, которая может протекать в процессе карбонатитообразования. Во-вторых, смешение карбонатного вещества из двух разных источников с разным исходным изотопным составом. В любом случае эти две модели требуют участия в процессе карбонатитообразования карбонатного вещества первично-осадочного происхождения.

Таким образом, на примере генетически различных карбонатов (интрузивные, эффузивные) мы видим те же самые закономерности в распределении значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, что и в рассмотренных выше метаморфических карбонатах и карбонатных включениях в кимберлитах. По аналогии с ними можно заключить, что образование карбонатного вещества карбонатов объяснено главным образом второму процессу, а именно — смешению карбонатного вещества из двух различных источников. В этом случае углекислота одного из них характеризуется высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и представляет собой переотложенное вещество первично-осадочных карбонатов, которое заимствуется из вмещающих отложений.

Другим источником является CO_2 с более легким изотопным составом. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для нее должны находиться в пределах $-12 \div -10^\circ/\text{‰}$, а $\delta^{18}\text{O} = 8 \div 10^\circ/\text{‰}$. Такие значения $\delta^{13}\text{C}$ существенно отличаются от принятых ныне для углекислоты мантийного происхождения ($-7^\circ/\text{‰}$). По всей видимости ее источником служат глубокие горизонты земной коры.

Степень участия углекислоты этих источников в процессе карбонатитообразования разная и зависит от геологической структуры. Корреляционная зависимость между $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в некоторых случаях также может осложняться региональными геохимическими и изотопными особенностями и не быть столь отчетливой, как это видно на приведенных примерах.

Основываясь на изложенных выше результатах проведенного исследования изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах глубинного происхождения (карбонатиты, карбонаты кимберлитов и метаморфические карбонаты), можно сделать следующие выводы:

1. Дисперсия изотопных отложений углерода и кислорода в метасоматически преобразованных осадочных карбонатах, карбонатитах и карбонатных включениях в кимберлитах находится в одних и тех же пределах.

2. В карбонатах глубинного происхождения обычно обнаруживается линейная зависимость в распределении изотопного состава углерода и кислорода.

3. Во всех рассмотренных случаях высокотемпературного карбонатообразования непременно участвуют преобразованные карбонаты осадочного происхождения.

4. Кроме углекислоты, заимствованной из первично-осадочных карбонатов, в процессе глубинного карбонатитообразования принимает участие и иная углекислота с более легким изотопным составом ($\delta^{13}\text{C} = -12 \div -10^\circ/\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 7 \div 10^\circ/\text{‰}$).

5. Наиболее вероятным источником легкой углекислоты служит преобразованное углеродсодержащее вещество глубоких горизонтов земной коры.

6. Наиболее часто встречающееся значение $\delta^{13}\text{C} = -7^\circ/\text{‰}$ для высокотемпературных карбонатов не является доказательством их мантийного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев В.В., Дьяков А.Г.* Алмазоносные формации Сибирской платформы и некоторые закономерности распространения алмазоносных месторождений. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР. Якутск, 1961, вып. 6, с. 5—16.
- Алексеев Ф.А., Лебедев В.С., Крылова Т.А.* и др. Изотопный состав углерода природных углеводородов и некоторые вопросы их генезиса. М.: ВНИИЯГГ, 1967. 230 с.
- Алмазные месторождения Якутии. М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1959. 527 с.
- Анодин Т.И.* Краткая характеристика состава пород, вмещающих некоторые кимберлитовые трубки Якутской АССР. — В кн.: Алмазы Якутии: Петрография, минералогия и геология. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 53—63. (Тр. ЯФ СО АН СССР. Сер. геол.; N 6).
- Багдасаров Ю.А., Галимов Э.М., Прохоров В.С.* Об изотопном составе углерода анкеритовых карбонатитов и источнике углерода карбонатитов, формировавшихся в осадочных породах. — ДАН СССР, 1969, т. 188, N 6, с. 1372—1375.
- Баскина В.А., Волчанская И.К.* Новый тип оруденения в Южной Монголии, связанный с щелочными вулканами. — ДАН СССР, 1976, т. 228, N 3, с. 670—672.
- Баскина В.А., Волчанская И.К., Коваленко В.И.* Калиевый щелочной вулcano-плутонический комплекс Мушугай-Худук на юге МНР и связанная с ним минерализация. — Сов. геология, 1978, N 4, с. 86—99.
- Баскина В.А., Волчанская И.К., Фрих-Хар Д.И., Ярмолюк В.В.* Провинция калиевых щелочно-основных вулканитов Южной Монголии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, 10, с. 88—106.
- Бобривич А.П., Илупин И.П., Козлов И.Т.* и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. М.: Недра, 1964. 191 с.
- Бобров В.А., Фридман А.И., Егорова Т.П.* Изменение химического и изотопного состава углерода газов на одной из кимберлитовых трубок Якутии в процессе искусственного понижения уровня минерализации вод в околотрубочном пространстве. — В кн.: Тез. докл. 9 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 16—19 ноября 1982 г.). М., 1982, с. 128—130.
- Борщевский Ю.А., Попова Н.К., Устинов В.И., Шавлов В.М.* Новые методы выделения углерода в форме CO_2 из углеродсодержащих минералов для изотопного анализа. — В кн.: Тез. докл. 4 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 26—29 сентября 1972 г.). М., 1972, с. 113—114.
- 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.: Тез. докл. 5 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 30 сентября—3 октября 1974 г.). М., 1974, с. 207—209.
- Борщевский Ю.А., Степанова Н.А., Медведевская Н.И.* Микробинально-эпигенетический механизм образования изотопно-тяжелых карбонатов в кимберлитовых трубках Сибирской платформы. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода (Москва, 14—16 декабря 1981 г.). М., 1981, с. 23—25.
- Боуэн Р.* Палеотемпературный анализ. Л.: Недра, 1969. 208 с.
- Брандт С.Б., Брандт С.С., Конев А.А.* К вопросу об изотопной кинетике кислорода в скарном процессе. — ДАН СССР, 1980, т. 251, N 6, с. 1481—1485.
- Бродский А.И.* Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 352 с.
- Бродский А.И.* Химия изотопов. 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 595 с.
- Варлаков А.С.* Критические замечания к статье В.П. Смолина "Об основах рациональной классификации метаморфизованных карбонатных пород". — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, N 2, с. 112—115.
- Васильев В.Г., Ковальский В.В., Черский Н.В.* Проблема происхождения алмазов. Якутск: Якут-киноиздат, 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, N 11, с. 1373—1380.
- Виноградов А.П., Кропотова О.И., Устинов В.И.* Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. — Геохимия, 1965, N 6, с. 643—651.
- Виноградов А.П., Кропотова О.И., Орлов Ю.Л., Гриненко В.А.* Изотопный состав кристаллов алмазов и карбонада. — Геохимия, 1966, N 12, с. 1395—1397.
- Виноградов А.П., Кропотова О.И.* Об изотопном фракционировании углерода в геологических

процессах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, N 11, с. 3—13.

Виноградов А.П., Кротова О.И., Эштейн Е.М., Гриненко В.А. Изотопный состав углерода кальцитов различных стадий карбонатного процесса в связи с вопросами генезиса карбонатов. — Геохимия, 1967, N 5, с. 499—509.

Виноградов А.П., Кротова О.И., Герасимовский В.И. Изотопный состав углерода карбонатов Восточной Африки. — Геохимия, 1970, N 6, с. 643—646.

Виноградов А.П., Донцова Е.И., Герасимовский В.И., Кузнецова Л.Д. Изотопный состав кислорода карбонатов континентальных рифтовых зон Восточной Африки. — Геохимия, 1971, N 5, с. 507—514.

Виноградов В.И., Кулешов В.И. Изотопный состав углерода и кислорода в архейских карбонатах Алданского щита. — В кн.: Тез. докл. 6 Всесоюз. симпози. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1976, с. 23—24.

Виноградов В.И., Красное А.А., Кулешов В.И., Сулержицкий Л.Д. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и концентрация ^{14}C в карбонатах вулкана Калианго (Восточная Африка). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, N 6, с. 33—41.

Виноградов В.И., Кулешов В.И. Является ли значение $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$ карбонатов показателем их мантийного происхождения? — В кн.: Тез. докл. 7 Всесоюз. симпози. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 23—25 декабря 1978 г.). М., 1978, с. 70—71.

Виноградов В.И., Кулешов В.И., Лицарев М.А. Возможные причины изменения изотопного состава углерода и кислорода архейских карбонатов Алданского щита. — ДАН СССР, 1981, т. 258, N 5, с. 1195—1200.

Волотовская Н.А. Ковдорский массив. — В кн.: Геология СССР. М.: Госгеолтехиздат, 1958, т. 27, с. 419—428.

Галимов Э.М. Изотопный состав углерода почвенной CO_2 . — Геохимия, 1966, N 9, с. 1110—1118.

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.: Тез. докл. 7 Всесоюз. симпози. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1978, с. 13—17.

Галимов Э.М. Модель кимберлитового магматизма и алмазообразование. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода (Москва, 14—16 декабря 1981 г.). М., 1981, с. 26—29.

Галимов Э.М., Гриненко В.А. О влиянии процессов поверхностного выщелачивания на изотопный состав углерода во вторичном кальците. — Геохимия, 1965, N 1, с. 115—117.

Галимов Э.М., Кузнецова Н.Г., Прохоров В.С. К вопросу о составе древней атмосферы Земли

в связи с результатами изотопного анализа углерода докембрийских карбонатов. — Геохимия, 1968, N 11, с. 1376—1381.

Галимов Э.М., Кононова В.А., Прохоров В.С. Изотопный состав углерода карбонатов и карбонатитоподобных пород (в связи с проблемой источника вещества). — Геохимия, 1974, N 5, с. 708—716.

Галимов Э.М., Иванова И.Н., Клюев Ю.А. и др. Изотопный состав и особенности кристаллической структуры природных поликристаллов алмаза с лонсдейлитом. — Геохимия, 1980а, N 4, с. 533—539.

Галимов Э.М., Иванова И.Н., Каминский В.Ф. и др. Новые данные по изотопному составу углерода алмазов из различных районов Советского Союза. М., 1980б, с. 19—29. (Тр. ЦНИГРИ; Вып. 153).

Галимов Э.М., Уханов А.В., Махов С.Ф. Постмагматические изменения кимберлитовых пород и вариации $\delta^{13}\text{C}$ их карбонатной составляющей. — В кн.: Тез. докл. 9 Всесоюз. симпози. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 16—19 ноября 1982 г.). М., 1982, с. 357—358.

Галюк В.А. Новые данные о геологии и минералогии Эмельджакского флогопитового месторождения (Южная Якутия). — Тр. МГРИ, 1957, N 31, с. 102—129.

Геологический словарь. М.: Недра, 1973а. Т. 1. 486 с.

Геологический словарь. М.: Недра, 1973б. Т. 2. 456 с.

Геология МНР. М.: Недра, 1973. Т. 2. 751 с.
Геология СССР. М.: Недра, 1970. Т. 18. Кн. 1. 535 с.

Геология СССР. М.: Недра, 1971. Т. 18. Кн. 2. 256 с.

Геохимия изотопов в офиолитах Полярного Урала/М.И. Бухайте, В.И. Виноградов, В.И. Кулешов и др. М.: Наука, 1983. 179 с. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 376).

Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Л.: Наука, 1968. 255 с.

Гиммельфарб Г.Б. Карбонатное осадконакопление в докембрии на примере Алданского и Балтийского щитов. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Недра, 1975, вып. 4, кн. 1, с. 167—189.

Гинзбург А.И., Нечаева Е.А., Лавренев Ю.Б., Пожарицкая Л.К. Геология месторождений редких элементов. Вып. 1. Редкометалльные карбонаты. М.: Госгеолтехиздат, 1958. 128 с.

Гинзбург А.И., Самойлов В.С. К проблеме карбонатитов. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1983, т. 112, вып. 2, с. 164—176.

Гиттинс Дж. Краткий обзор по карбонатным комплексам. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 359—475.

Голубчина М.А., Рабинович А.В. Изотопный состав углерода алмазов и связанных с ними пород. — Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1958, N 5, с. 113—117.

Гольдберг А.В., Николаев В.И., Стрижов В.П. Эволюция изотопного состава карбонатов севера Восточной Сибири в триасе. — В кн.: Тез. докл. 9 Всесоюз. симпози. по стаб. изотопам в геохи-

мин (Москва, 16—19 ноября 1982 г.). М., 1982, с. 402—404.

Гриненко В.А., Галимов Э.М. Геохимия изотопов углерода в коре выветривания известняков. — В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 286—297.

Дэусон Дж.Б. Олдонью-Ленган — действующий вулкан с потоками лав натровых карбонатов. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 169—181.

Девирц А.Л., Лагутина Е.П., Уханов А.В., Филиппов А.Г. D/H в серпентине из кимберлитовых труб Юкити. — В кн.: Тез. докл. 9 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 16—19 ноября 1982 г.). М., 1982, с. 136—138.

Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 299 с.

Дегенс Э.Т. Распределение устойчивых изотопов в карбонатах. — В кн.: Карбонатные породы: (Физико-химическая характеристика и методы исследования). М.: Мир, 1971, т. 2, с. 141—153.

Донцова Е.И. Опыт применения изотопных соотношений кислорода в геохимических исследованиях. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2, с. 631—637.

Донцова Е.И., Салье М.Е., Гаверилова Л.М., Нюффе Л.И. Фракционирование изотопов кислорода в высокотемпературных карбонатах гранулитовых комплексов Алдана. — В кн.: Тез. докл. 5 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 30 сентября—3 октября 1971 г.). М., 1974, с. 13—15.

Донцова Е.И., Салье М.Е., Гаверилова Л.М., Нюффе Л.И. Фракционирование изотопов кислорода в высокотемпературных карбонатах метаморфических комплексов. — Геохимия, 1975, N 8, с. 1223—1241.

Донцова Е.И., Кононова В.А., Кузнецова Л.Д. Изотопный состав кислорода карбонатитов и карбонатитоподобных пород в связи с источниками их вещества и проблемой рудоносности. — Геохимия, 1977, N 7, с. 963—975.

Жариков В.А. Скарновые месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Наука, 1968, с. 220—302.

Зедер Л.Н., Шукин В.Н. К вопросу о природе разрывов на Далдынском кимберлитовом поле. — Геология и геофизика, 1960, N 6, с. 132—134.

Зезин Р.Б., Галимов Э.М., Иванюковская И.Н., Лукьянович М.В. Связь изотопного состава углерода с типоморфными особенностями алмазов из кимберлитовых труб Юкити. — В кн.: Тез. докл. 7 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1978, с. 91—92.

Зезин Р.Б., Иванюковская И.Н., Родин Н.И. и др. Особенности изотопного и примесного состава кимберлитовых алмазов Юкити. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода (Москва, 14—16 декабря 1981). М., 1981, с. 228—231.

Зинчук П.Н., Мамчур Г.П., Мельник Ю.М. и др. Об источнике углерода в карбонатных трубках Мир. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода (Москва, 14—16 декабря 1981 г.). М., 1981, с. 235—237.

Заткинд Ц.Г., Шалимов А.И. Ено-Ковдозерский плутон щелочных и ультраосновных пород

(Кольский полуостров). — Сов. геология, 1946, N 12, с. 26—34.

Зольников В.Г. Продукты метаморфизма на континенте кимберлитов с вмещающими породами и включениями. — В кн.: Геология алмазных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. (Тр. ЯФ СО АН СССР. Сер. геол.; N 9).

Иванюковская И.Н., Кляев Ю.А., Грицик В.В. и др. Особенности изотопного состава и кристаллической структуры природных поликристаллов алмаза с примесью лонсдейлита. — В кн.: Тез. докл. 7 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1978, с. 193—194.

Игнатъев А.В., Николаев В.И., Стриженов В.П. К вопросу об аномально высоких значениях $\delta^{13}\text{C}$ некоторых биогенных карбонатов. — В кн.: Тез. докл. 9 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 16—19 ноября 1982 г.). М., 1982, с. 404—406.

Каминский Ф.В., Галимов Э.М., Иванюковская И.Н. и др. Изотопный состав углерода мелких алмазов Украины. — ДАН СССР, 1977, т. 236, N 5, с. 1207—1208.

Каминский Ф.В., Туркина Г.А., Иванюковская И.Н., Галимова Э.М. Распределение изотопов углерода внутри кристаллов алмазов различного габитуса. — В кн.: Тез. докл. 7 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1978, с. 231—232.

Кинг Б.К., Сатерленд Д.С. Карбонатитовые комплексы восточной Уганды. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 87—141.

Кляев А.А., Иванюковская И.Н., Епишина Н.И. и др. Изотопный состав углерода природных алмазов с пониженным содержанием структурных азотных примесей. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода (Москва, 14—16 декабря 1981 г.). М., 1981, с. 226—228.

Коваленко В.И., Самойлов В.С., Волчанская И.К. и др. Карбонатитовые комплексы приповерхностной формации в Монгольской Народной Республике. — В кн.: Ежегодник-75 Сибирского института геохимии. Иркутск, 1976, с. 83—88.

Ковальский В.В. Кимберлитовые породы Юкити и основные принципы их петрогенетической классификации. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 184 с.

Ковальский В.В., Черский Н.В. Изотопный состав углерода алмазов и возможные источники углерода для их образования. — Геология и геофизика, 1972, N 9, с. 10—14.

Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 164 с. (Тр. ИГН АН СССР; N 29).

Коржинский Д.М. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 355—456.

Коржинский А.Д., Мамчур Г.П. Изотопный состав углерода карбонатитов и вероятный источник их вещества. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1978, т. 157, вып. 2, с. 129—136.

Кравцов А.И., Кропотова О.Н., Войтов Г.И., Иванов В.А. Об изотопном составе углерода алмазов и углеродистых соединений труб Юкити

Сибирской алмазоносной провинции. — ДАН СССР, 1975, т. 223, N 1, с. 206—208.

Кравцов А.И., Бобров В.А., Кропотова О.И. и др. Изотопный состав углерода битумных и газовых проявлений в кимберлитовых телах. — В кн.: Тез. докл. 7 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1978, с. 252—254.

Кравцов А.И., Войтов Г.И., Бобров В.А. и др. Газы (химический и изотопный состав) кимберлитовой трубки Мир. — ДАН СССР, 1979, т. 245, N 4, с. 950—953.

Крейг Г. Геохимия стабильных изотопов углерода. — В кн.: Изотопы в геологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 440—494.

Кулешов В.Н. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов и графита метаморфических пород Алданского щита. — В кн.: Тез. докл. "Карбонатное осадконакопление и проблема эвапоритов в докембрии". Ростов н/Д, 1978, с. 100—101.

Кулешов В.Н. Изотопный состав углерода и кислорода эндогенных карбонатов как критерий их генезиса: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1984. 19 с.

Кулешов В.Н., Илупин И.П. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных ксенолитов из кимберлитовых трубок Сибири. — ДАН СССР, 1978, т. 239, N 6, с. 1437—1440.

Кулешов В.Н., Илупин И.П. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонате цементирующей массы кимберлитов Якутии. — В кн.: Тез. докл. 7 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1980, с. 48—49.

Кулешов В.Н., Волохин Ю.Г. Изотопный состав углерода и кислорода кальцитов карбонат-содержащих пород Удско-Шантарского района. — Литология и полез. ископаемые, 1980, N 4, с. 131—135.

Кулешов В.Н., Виноградов В.И. Роль осадочной углекислоты в эндогенном карбонатообразовании. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода (Москва, 14—16 декабря 1981 г.). М., 1981, с. 37—39.

Кулешов В.Н., Илупин И.П. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах кимберлитовых трубок Сибири. — Сов. геология, 1982, N 7, с. 93—99.

Кулешов В.Н., Первов В.П. Изотопный состав углерода и кислорода апатит-кальцитовых пород района Улугей-Хид (Южная Монголия). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1982, N 10, с. 44—51.

Кухаренко А.А., Донцова Е.И. К проблеме генезиса карбонатитов. — Геология руд. месторождений, 1962, N 2, с. 32—47.

Ланда Э.А., Мурина Т.А., Шергина Ю.П., Краснова Н.И. Изотопный состав стронция в апатитах и апатитоносных породах карбонатитовых комплексов. — ДАН СССР, 1982, т. 264, N 6, с. 1480—1482.

Лицарев М.А. Генезис флогопитовых месторождений Алдана. М.: Изд-во АН СССР, 1961. (Тр. ИГЕМ АН СССР; Вып. 67).

Луговая И.П., Мамчур Г.П., Загитко В.Н. Закономерности распределения изотопов кислорода и углерода в осадочно-метаморфических карбонатах докембрия Украины. — В кн.: Тез. докл.:

Карбонатное осадконакопление и проблема эвапоритов в докембрии. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1978, с. 101—103.

Луговая И.П., Лапин А.В., Кривдик С.Г. Роль изотопных данных при выяснении условий формирования карбонатитовых комплексов. — В кн.: Тез. докл. 8 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 11—14 ноября 1980 г.). М., 1980, с. 84—86.

Малинин С.Д., Кропотова О.И., Гриценко В.А. Экспериментальное определение констант изотопного обмена углерода в системе CO_2 (газ)— HCO_3^- (раствор) при гидротермальных условиях. — Геохимия, 1967, N 8.

Мамчур Г.П., Мельник Ю.М., Харьков А.Ф., Ярынич О.А. О происхождении карбонатов и битуминозного вещества в кимберлитовых трубках по данным изотопного состава углерода. — Геохимия, 1980, N 4, с. 540—547.

Маракушев А.А. Петрология Тазежного железорудного месторождения в архее Алданского щита. Магадан: Кн. изд-во, 1958. 121 с.

Маршинцев В.К. Неизменный кимберлит трубки "Удачная-Восточная" — ДАН СССР, 1976, т. 231, N 4, с. 961—964.

Меняйлов А.А. О некоторых закономерностях размещения, строения и формирования алмазных коренных месторождений Якутии. — В кн.: Петрография и минералогия коренных месторождений алмазов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 5—18. (Тр. ЯФ СО АН СССР. Сер. геол.; N 8).

Милашев В.А. Петрохимия кимберлитов Якутии и факторы их алмазоносности. Л.: Недра, 1965. 160 с. (Тр. Ин-та геологии Арктики; Т. 139).

Милашев В.А. Физико-химические условия образования кимберлитов. Л.: Недра, 1972. 176 с.

Милашев В.А. Структурный контроль проявлений кимберлитового магматизма на северо-востоке Сибирской платформы. Новосибирск: Наука, 1974.

Милашев В.А., Шульгина Н.И. Новые данные о возрасте кимберлитов Сибирской платформы. — ДАН СССР, 1959, т. 126, N 10, с. 1320—1322.

Михайлов Д.А. Магнезиально-кальциевые рудоносные метасоматиты докембрия. Л.: Наука, 1973. 142 с.

Мосиодз К.А., Вертлюб В.И., Добров Г.М. и др. Щелочной кольцевой субвулканический массив с карбонатитами в Южной Монголии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, N 4, с. 29—44.

Оффман П.Е. Тектоника и вулканические трубки центральной части Сибирской платформы. — В кн.: Тектоника СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1959, т. 4, с. 5—344.

Пауза Дж.Л., Харли Р.М., Ферберн Х.В. Изотопный состав стронция и происхождение карбонатитов. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 314—325.

Первов В.П., Кононова В.А., Аракелянц М.М. К—Аг-возраст щелочных массивов пустыни Гоби (МНР). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, N 5, с. 24—32.

Петров В.С., Никитин О.Т. Исследование состава стабильных изотопов углерода в кимберлитах. — Вестн. МГУ Сер. 4. Геология, 1962, вып. 3, с. 51—53.

Петрова З.И., Пожарицкая Л.К., Ройзенман В.М. и др. Метаморфический комплекс алданских месторождений флогопита. Новосибирск: Наука, 1975. 151 с.

Плюснин Г.С., Самойлов В.С., Голышев С.И. и др. Изотопы углерода, кислорода и стронция в карбонатах СССР. — В кн.: Тез. докл. 8 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 11—14 ноября 1980 г.). М., 1980, с. 86—88.

Ранкама К. Изотопы в геологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 464 с.

Рогинский С.В. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 611 с.

Родионов Г.Г., Роненсон Б.М. Оценки месторождений при поисках и разведках: Слюда. М.: Недра, 1972. 216 с.

Розен О.М., Гиммельфарб Г.Б., Теняков В.А. Пересчеты химических анализов метаморфических пород и некоторые вопросы регионального метаморфизма в связи с проблемами осадочной геологии докембрия (на примере карбонатных отложений). — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Недра, 1971, вып. 3, с. 32—43.

Рудник В.А., Соботович Э.В., Терентьев В.М. Об архейском возрасте древнейших пород Алданского комплекса. — ДАН СССР, 1969, т. 188, N 4, с. 897—900.

Рудник В.А., Соботович Э.В. О возрасте пород тимптонской и желтулинской серий архея Алданского щита. — ДАН СССР, 1969, т. 189, N 3, с. 607—610.

Салоп Л.И. Общая стратиграфическая шкала докембрия. Л.: Недра, 1973. 309 с.

Салее М.Е., Гаврилова Л.М., Донцова Е.И., Нюффе Л.И. Фракционирование изотопов кислорода в карбонатах в процессе образования магнетитовых скарнов. — В кн.: Тез. докл. 6 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 20—23 сентября 1976 г.). М., 1976, с. 164—166.

Самойлов В.С., Плюснин Г.С. Об источнике вещества редкометаллических карбонатитов. — Геохимия, 1982, N 9, с. 1235—1243.

Сидоренко А.В., Розен О.М., Теняков В.А., Гиммельфарб Г.Б. Метаморфизм осадочных толщ и "углекислое дыхание" земной коры. — Сов. геология, 1973, N 5, с. 3—11.

Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А., Борисова С.Л. и др. Изотопные особенности древнейших карбонатных отложений докембрия. — В кн.: Тез. докл. 5 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1974, с. 2—4.

Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А. Стационарное изотопное равновесие между карбонатной и органической формами углерода в земной коре и проблема геохимической эволюции Земли. — В кн.: Тез. докл. 6 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 20—23 сентября 1976 г.). М., 1977а, с. 6—8.

Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А. Общие тенденции в эволюции изотопного состава карбонатов в докембрии и фанерозое. — ДАН СССР, 1977б, т. 234, N 4, с. 892—895.

Сидоренко А.В., Теняков В.А., Сидоренко С.А. Осадочно-метаморфические процессы и "газовое

дыхание" земной коры. — В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М., 1976а, с. 12—16.

Сидоренко А.В., Розен О.М., Теняков В.А., Сидоренко С.А. Углеродсодержащие метаморфические комплексы докембрия как потенциальный источник алмаза. — ДАН СССР, 1976б, т. 230, N 6, с. 1433—1436.

Сидоренко А.В., Теняков В.А., Сидоренко С.А. Осадочно-метаморфические процессы и "газовое дыхание" земной коры. — ДАН СССР, 1978, т. 238, N 3, с. 705—708.

Смолин П.П. Об основах рациональной классификации метаморфизованных карбонатных пород. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1959, N 12, с. 36—53.

Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов. — Геология и геофизика, 1960, N 1, с. 7—22.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 263 с. (Тр. ИГиГ СО АН СССР; Вып. 183).

Соболев Н.В., Галимов Э.М., Иванюкская И.Н., Ефимова А.С. Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения. — ДАН СССР, 1979, т. 249, N 5, с. 1217—1220.

Соболев Н.В., Иванюкская И.Н., Ефимова А.С., Галимов Э.М. Особенности изотопного состава углерода алмазов из россыпей Юго-Восточной Австралии. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода (Москва, 14—16 декабря 1981 г.). М., 1981, с. 220—222.

Степаненко В.И., Суханов Н.В. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатитов среднего Тимана. — ДАН СССР, 1980, т. 251, N 3, с. 699—702.

Татта О.Ф., Гиттинс Дж. Введение. — В кн.: Карбонаты. М.: Мир, 1969, с. 11—19.

Терновой В.И., Афанасьев Б.В., Сулимов Б.И. Геология и разведка ковордского вермикулито-флогопитового месторождения. Л.: Недра, 1969. 287 с.

Уайли П.Дж., Татта О.Ф. Система $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и происхождение карбонатитов. — В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной минералогии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 66—148.

Устинов В.И. Фракционирование изотопов углерода в процессе декarbonатизации. — Геохимия, 1976, N 1, с. 120—123.

Устинов В.И., Стрижев В.П. Выделение CO_2 из карбонатов содержащих пород для масс-спектрального изотопного анализа. — В кн.: Тез. докл. 6 Всесоюз. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии (Москва, 20—23 сентября 1976 г.). М., 1976, с. 321—322.

Фролов А.А. Структура и оруденение карбонатитовых массивов. М.: Недра, 1975. 161 с.

Фролова Н.В., Клеошкин Н.Ф. Стратиграфия архея Алданского массива и методика поисков и разведки алданских месторождений флогопита. Алдан, 1945. 113 с. (Тр. алданских экспедиций треста Сибгеолнеруд; Вып. 2).

Фролова Н.В. О методике изучения и стратиграфического расчленения архейских образований на примере архея Восточной Сибири. — В кн.: Вопросы геологии Азии. М.: Изд-во АН СССР, 1955, т. 2.

Фролова Н.В. Вопросы стратиграфии, регионального метаморфизма и гранитизации архея Южной Якутии и Восточной Сибири. — В кн.: Геология и петрология докембрия М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 13—49. (Тр. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та СО АН СССР. Сер. геол.; Вып. 5).

Фрумкин И.М. Объем и структурно-стратиграфическое расчленение негрского комплекса архея Алданского щита. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР. Якутск, 1971, вып. 19, с. 11—26.

Цетков А.И., Валяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964. 168 с.

Черкасов Р.Ф. Архей Алданского щита. М.: Наука, 1979. 160 с.

Шабунин Л.Н. Формация магнезиальных скалов. М.: Наука, 1973. 214 с.

Шеецов Е.С., Механюшин С.П. Закономерности размещения флогопитовых месторождений в Алданской флогопитоносной провинции. — В кн.: Закономерности размещения магнезиально-силикатных полезных ископаемых: (Тез. докл.). М.: ИГЕМ АН СССР, 1960, с. 55—57.

Шеецов Е.С., Механюшин С.П. Закономерности размещения флогопитовых месторождений в Алданской флогопитоносной провинции. — В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 6, с. 373—384.

Шемля М., Перье Ж. Разделение изотопов: Пер. с фр. М.: Атомиздат, 1980. 169 с.

Шербак Н.П., Луговая И.П. Генезис карбонатов в мраморах и кальцифирах Украинского щита по изотопным данным. — Геол. журн., 1978, т. 38, N 6, с. 43—53.

Шербак Н.П., Луговая И.П., Загитко В.Н., Бартницкий Е.Н. Изотопно-геохимические критерии выделения карбонатов на Украине. — В кн.: Тез. докл. 7 Всесоюз. симпози. по стаб. изотопам в геохимии. М., 1978, с. 165—167.

Яшина Р.М. Щелочной магматизм складчатоглыбовых областей (на примере южного обрамления Сибирской платформы). М.: Наука, 1982. 274 с.

Abelson P.H., Hoering T.C. The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon. — Carnegie Inst. Wash. Yb., 1960, vol. 59, p. 158—165.

Anderson A.T., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks. — J. Geol., 1971, vol. 79, N 6, p. 715—729.

Baertschi P. Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und mineralien. — Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1957, Bd. 36, H. 1/2, S. 73—152.

Bell K., Dawson J.B., Farquhar R.M. Strontium isotope studies of alcalic rocks: The active carbonate volcano Oldoinyo Leugai, Tanzania. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, vol. 84, N 3, p. 1019—1029.

Bigeleisen J. The effects of isotopic compositions on the rates of chemical reactions. — J. Phys. Chem., 1952, vol. 56, N 7/8, p. 823—828.

Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. — J. Chem. Phys., 1947, vol. 15, N 261, p. 261—267.

Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system

calcite—carbon dioxide—water. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 800—808.

Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite—carbon dioxide—graphite—methane—hydrogen—water—vapor. — Geochim. et cosmochim. acta, 1969, vol. 35, N 1, p. 49—64.

Bottinga Y., Craig H. Oxygen isotope fractionation between CO_2 and water and the isotopic composition of marine atmospheric CO_2 . — Earth and Planet. Sci. Lett., 1969, vol. 5, p. 285—295.

Brookins D.G., Treves S.B., Bolivar S.L. Elk creer, Nebraska, carbonatite strontium geochemistry. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1975, vol. 28, N 1, p. 79—82.

Brögger W.C. Das Fengebit in Tebemark. — Vid.-skr. Kristiania, 1921, N 9, s. 1—408.

Compston W. The carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian. — Geochim. et cosmochim. acta, 1960, vol. 18, N 1/2, p. 1—22.

Conway C.M., Taylor H.P. O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of coexisting minerals in the Oka and magnet cove carbonatite bodies. — J. Geol., 1969, vol. 77, N 5, p. 618—626.

Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. — Geochim. et cosmochim. acta, 1953, vol. 3, N 1, p. 53—92.

Craig H. Carbon-13 in plants and the relationships between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. — J. Geol., 1954, vol. 62, N 2, p. 115—149.

Craig H. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. — In: Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures/Ed. E. Tongiorgi. Pisa: Cons. Naz. Ric. Lab. Geol. Nucl., 1965, p. 161—182.

Daly R.A. Origin of the alkaline rocks. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1910, vol. 21, N 1, p. 87—118.

Daly R.A. Genesis of the alkaline rocks. — J. Geol., 1918, vol. 26, N 1, p. 97—134.

Dawson I.B. Kimberlites and their xenoliths. B. etc.: Springer, 1980. 252 p.

Degens E.T., Epstein S. Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1962, vol. 46, N 4, p. 534—542.

Degens E.T., Epstein S. Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. — Geochim. et cosmochim. acta, 1964, vol. 28, N 1, p. 23—44.

Deines P. The carbon and oxygen isotopic composition of carbonates from the Oka carbonatite complex, Quebec, Canada. — Geochim. et cosmochim. acta, 1970, vol. 34, N 11, p. 1199—1225.

Deines P., Gold D.P. The change in carbon and oxygen isotopic composition during contact metamorphism of Trenton limestone by the Mounth Royal Pluton. — Geochim. et cosmochim. acta, 1969, vol. 33, N 3, p. 421—424.

Deines P., Gold D.P. The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, N 7, p. 1709—1733.

Eckermann H. The genesis of the Alnö alkaline

rocks. — In: Rep. 28th Intern. geol. congr., Gr. Brit., 1948, pt. 3, p. 94—101.

Eckermann 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.

Emrick K., Ehhalt D.H., Vogel I.C. Carbon isotope fractionation during precipitation of calcium carbonate. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1970, vol. 8, N 5, p. 363—371.

Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. Revised carbonate-water temperature scale. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1953, vol. 62, p. 417—426.

Epstein S., Graf D.F., Degens E.T. Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. — In: *Isotope and cosmic chemistry*. Amsterdam: North-Holland, 1964, p. 169—180.

Faure G., Hurley P.M. The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalts: Application to the origin of igneous rocks. — *J. Petrol.*, 1963, vol. 4, N 1, p. 31—50.

Friedman I., O'Neil I.R. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. Wash. (D.C.): Gov. print. off., 1977. 110 p. (US Geol. Surv. Prof. Pap.; N 440-KK).

Gast P.W., Tilton G.R., Hedge C. Isotopic composition of lead and Sr from ascension and Gough Islands. — *Science*, 1964, vol. 145, N 3636, p. 1181—1185.

Golubig S., Krumbein W., Schneider I. The carbon cycle. — In: *Biogeochem. cycling miner.-form. elem.* Amsterdam etc., 1979, p. 29—45.

Hart S.R. Submarine basalts from Kilauea rift, Hawaii: Non-dependence of trace element composition on extrusion depth. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 20, N 2, p. 201—203.

Hart S.R., Brooks C. Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, vol. 38, N 12, p. 1799—1806.

Hart S.R., Schilling I.G., Powell I.L. Basalts from Iceland and along the Reykjanes ridge: Sr isotope geochemistry. — *Nature. Phys. Sci.*, 1973, vol. 246, p. 104—107.

Hedge C.E., Peterman Z.E., Dickinson W.R. Petrogenesis of lavas from Western Samoa. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1972, vol. 83, N 9, p. 2709—2714.

Hedge C.E., Watkins N.D., Hildret R.A., Doering W.P. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in basalts from islands in the Indian Ocean. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 21, N 1, p. 29—34.

Heier K.S., Compston W., McDougall I. Thorium and uranium concentrations and the isotopic composition of strontium in the differentiated Tasmanian dolerites. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965, vol. 29, N 6, p. 643—660.

Holmes A. Petrogenesis of catungite and its associates. — *Amer. Miner.*, 1950, vol. 35, p. 772—792.

Hudson I.D. Stable isotopes and limestone lithification. — *J. Geol. Soc.*, 1977, vol. 133, N 6, p. 637—660.

Kanenori S., Shinya O., Hideki W., Susumi O. Isotope geochemistry and petrology of African carbonates. — *Phys. and Chem. Earth*, 1975, vol. 9, p. 735—745.

Keeling Ch. D. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural

areas. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1958, vol. 13, N 4, p. 322—334.

Keeling Ch.D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, vol. 24, N 3, p. 277—298.

Keith M.J., Weber J.N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, vol. 28, N 11, p. 1787—1816.

Klerkx J., Deutsch S., De Paep P. Rb, Sr content and Sr isotopic composition of strongly alkaline basaltic rocks from the Cape Verde Islands. — *Contrib. Miner. and Petrol.*, 1974, vol. 45, N 1, p. 107—118.

Kobelski B.J., Gold D.P., Deines P. Variations in stable isotope composition for carbon and oxygen in some South African and Lesotho kimberlites. — In: *Proc. 2nd Intern. kimberlite conf.*, 1979, vol. 1, p. 252—271. (Kimberlites, diatremes and Diamonds: Their Geol., Petrol. and Geochem.; N 20).

Kroopnick P., Deuser W.G., Craig H. Carbon-13 measurements on dissolved inorganic carbon at the North Pacific (1969) Geosecs Station. — *J. Geophys. Res.*, 1970, vol. 75, N 36, p. 7668—7671.

Lowenstam H.A., Epstein S. On the origin of sedimentary aragonite needles of the Great Bahama bank. — *J. Geol.*, 1957, vol. 65, N 4, p. 364—375.

Lussia-Berdou-Polve M., Vidal P. Initial strontium isotopic composition of volcanic rocks from Jan Mayen and Spitsbergen. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 18, N 2, p. 333—338.

McCrea I.M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. — *J. Chem. Phys.*, 1950, vol. 18, N 6, p. 849—857.

McDougall I., Compston W. Sr isotope composition and K/Rb ratios in some rocks from Reunion and Rodriguez, Indian Ocean. — *Nature*, 1965, vol. 207, N 4994, p. 252—253.

Mook W.G., Bommerson I.C., Staverman W.H. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1974, vol. 22, N 2, p. 169—176.

Northrop D.A., Clayton R.N. Oxygen isotope fractionations in systems containing dolomite. — *J. Geol.*, 1966, vol. 74, N 2, p. 174—196.

O'Neil J.R., Adami H.H. The oxygen isotope partition function ratio of water and the structure of liquid water. — *J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, p. 1553—1558.

O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. — *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, p. 5547—5558.

O'Neil J.R., Epstein S. Oxygen isotope fractionation in the system dolomite—calcite—carbon dioxide. — *Science*, 1966, vol. 152, p. 198—201.

O'Nions R.K., Hamilton P.I., Evensen N.M. Variation in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in oceanic basalts. — *J. Petrol.*, 1977, vol. 34, N 1, p. 13—22.

O'Nions R.K., Pankhurst P.J. Secular variation in the Sr-isotope composition of Icelandic volcanic rocks. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 21, N 1, p. 13—21.

O'Nions R.K., Pankhurst P.J. Petrogenetic significance of isotope and trace-element variations in volcanic rocks from the Mid-Atlantic Ridge. — *J. Petrol.*, 1974, vol. 15, N 3, p. 603—634.

O'Nions R.K., Pankhurst P.J. Sr isotope and rare element geochemistry of DSDP leg 37 basalts. — J. Petrol., 1976, vol. 31, p. 255—261.

Pineau F., Javoy M., Allegre C.J. Étude systématique des isotopes de l'oxygène, du carbone et du strontium dans les carbonatites. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, N 11, p. 2363—2377.

Powell J.L., Delong S.E. Isotopic composition of strontium in volcanic rocks from Oahu. — Science, 1966, vol. 153, N 3741, p. 1239—1242.

Reid A.F., Urey H.C. The use of the exchange between carbon dioxide, carbonic acid, bicarbonate ion and water for isotopic concentration. — J. Chem. Phys., 1943, vol. 11, N 9, p. 403—412.

Reyleigh Lord Sec R.S. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. — Philos. Mag., 1896, vol. 42, p. 493—498.

Schidlowski M., Eickman R., Junge C.E. Precambrian sedimentary carbonates, carbon and oxygen isotope geochemistry and implication for the terrestrial oxygen budget. — Precamb. Res., 1975, vol. 2, N 1, p. 1—69.

Shand S.I. Limestone and origin of feldspathic rocks: An aftermath of the geological congress. — Geol. Mag., 1930, vol. 67, N 795, p. 415—427.

Shand S.I. The present status of Daly's hypothesis of the alkaline rocks. — Amer. J. Sci., 1945, vol. 243-A, p. 495—507.

Sharma T., Clayton R.N. Measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of total oxygen of carbonates. — Geochim. et cosmochim. acta, 1965, vol. 29, N 12, p. 1347—1354.

Sheppard S.M.F., Dawson I.B. D/H, $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ and $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ isotope studies of megacrysts and matrix minerals from Lesotho and South African kimberlites. — In: Extended abstr. of pap. Intern. kimberlite conf. Cape Town, 1973, p. 283—286.

Sheppard S.M.F., Dawson I.B. Hydrogen, carbon and oxygen isotopic studies of megacryst and matrix minerals from Lesotho and South African kimberlites. — Phys. and Chem. Earth, 1975, vol. 9, N 48, p. 747—764.

Shieh Y.N., Taylor H.P. Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks. — J. Petrol., 1969, vol. 10, N 2, p. 307—331.

Strauss E.E.A., Truter F.C. The alkali complex at Spitzkop, Sekukuniland. — East. Transvaal. Geol. Soc. S. Afr. Trans., 1951, vol. 53, N 1, p. 81—125.

Subbarao K.V. The strontium isotopic composition of basalts from the East Pacific and Chile rises and abyssal in the Eastern Pacific Ocean. — Contrib. Miner. and Petrol., 1972, vol. 37, N 1, p. 111—120.

Subbarao K.V., Hedge C.E. K, Rb, Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in rocks from the mid-Indian Ocean Ridge. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 18, N 2, p. 223—228.

Sun S.S., Bor-ming I. Lead and strontium isotopes in postglacial basalts from Iceland. — Nature, 1975, vol. 255, N 5509, p. 527—530.

Sun S.S., Hanson G.M. Evolution of the mantle: Geochemical evidence from alkali basalts. — Geology, 1975, vol. 3, N 6, p. 297—302.

Suwa K.S., Oana H.W., Osaki S. Isotope geochemistry and petrology of African karbonatites. — Phys. and Chem. Earth, 1975, vol. 9, p. 735—746.

Tan F.C., Hudson I.D. Carbon and oxygen isotopic relationships of dolomites and co-existing calcites, Great Estuarine Series (Marsic), Scotland. — Geochim. et cosmochim. acta, 1971, vol. 35, N 8, p. 755—767.

Taylor H.P. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. — Contrib. Miner. and Petrol., 1968, vol. 19, N 1, p. 1—71.

Taylor H.P., Frechen I.I., Degens E.T. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden. — Geochim. et cosmochim. acta, 1967, vol. 31, N 3, p. 407—430.

Thode H.C., Shima V., Rees C.E., Krishnamurty K. Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate and metal ions. — Canad. J. Chem., 1965, vol. 43, N 3, p. 582—595.

Urey H.C. The thermodynamic proportions of isotopic substances. — J. Chem. Soc., 1947, N 3, p. 562—581.

Urey H.C., Griff I. Isotopic exchange equilibria. — J. Amer. Chem. Soc., 1935, vol. 57, N 2, p. 321—327.

Veizer J., Compston W. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. — Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 8, p. 905—914.

Veizer J., Hoefs I. The nature of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. — Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 11, p. 1387—1395.

Vogel I.C. Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen. — Geochim. et cosmochim. acta, 1959, vol. 16, N 4, p. 236—242.

Walters H.I., Claypool G.E. Jr., Philip Ch.W. Reaction rates and ^{18}O acid preparation method. — Geochim. et cosmochim. acta, 1972, vol. 36, N 2, p. 129—140.

Weber J.N., Woodhead P.M. Factors affecting the carbon and oxygen isotopic composition of marine carbonate sediments (II Heron Island, Great Barrier Reef, Australia). — Geochim. et cosmochim. acta, 1969, vol. 33, N 1, p. 19—38.

White W.M., Schilling I.-G. The nature and origin of geochemical variation in Mid-Atlantic Ridge basalts from the Central North Atlantic. — Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, N 10, p. 1501—1516.

Wickman F.E. The cycle of carbon and stable carbon isotopes. — Geochim. et cosmochim. acta, 1956, vol. 9, N 3, p. 136—153.

Wyllie P.I., Tuttle O.F. The system $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and the origin of carbonatites. — J. Petrol., 1960, vol. 1, N 1, p. 1—46.

Zindler A., Hart S.R., Frey F.A. Ad and Sr isotope ratios 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.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава первая	
Состояние изученности проблемы	5
Глава вторая	
Основные процессы изотопного фракционирования при образовании и преобразовании карбонатов	10
Термодинамический изотопный обмен	10
Изотопно-обменная система при образовании морских карбонатов	12
Атмосфера	16
Гидросфера	17
Осадочные морские карбонаты	18
Изотопно-обменные процессы химических реакций метаморфизма	22
Кинетический изотопный обмен	23
Глава третья	
Карбонатные породы метаморфического комплекса Алданского щита	25
Краткая характеристика флогопитовых месторождений	29
Результаты изотопных исследований и их обсуждение	32
Глава четвертая	
Карбонатное вещество в кимберлитах Сибири	42
Краткое описание геологического положения и строения кимберлитовых трубок	42
Данные изотопного состава карбонатного вещества и их обсуждение	46
Ксенолиты карбонатных пород осадочного чехла	47
Карбонатное вещество цементирующей массы кимберлитов	52
Глава пятая	
Карбонатиты	59
Геологическое положение и изотопная характеристика карбонатитов	60
Карбонатитовые вулканыты Юго-Восточной Африки	60
Карбонатиты массива Улугей-Хид	68
Карбонатиты щелочного вулканического комплекса Мушугай-Худук	73
Харлинский щелочной массив	77
Карбонаты Ковдорского массива (Кольский полуостров)	81
Обсуждение изотопных данных	89
Глава шестая	
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатитах	100
Глава седьмая	
Об изотопном составе и происхождении глубинной углекислоты	104
Заключение	113
Литература	116

CONTENTS

Introduction	3
Chapter one	
The state of knowledge of the problem	5
Chapter two	
The main processes of isotopic fractionation in formation and transformation of carbonates	10
Thermodynamic isotopic exchange	10
Isotope-exchange system in formation of sea carbonates	12
Atmosphere	16
Hydrosphere	17
Sedimentary sea carbonates	18
Isotope-exchange processes of chemical reactions of metamorphism	22
Kinetic isotope exchange	23
Chapter three	
Carbonate rocks of the metamorphic complex of the Aldan shield	25
Brief characteristic of phlogopite deposits	29
Results of isotope studies and their discussion	32
Chapter four	
Carbonate matter and kimberlites of Siberia	42
Brief description of the geological setting and structure of kimberlitic tubes	42
Data on isotopic composition of the carbonate matter and their discussion	46
Xenoliths of carbonate rocks of the sedimentary cover	47
Carbonate matter of the cementic mass of kimberlites	52
Chapter five	
Carbonatites	59
Geological setting and isotopic characteristic of carbonatites	60
Carbonatitic volcanics of South-East Africa	60
Carbonatites of the Ulugei-Khid massif	68
Carbonatites of the alkaline volcanic Mushugai-Khuduk complex	73
Kharlin alkaline massif	77
Carbonates of the Kovdora massif	81
Discussion of isotopic data	89
Chapter six	
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in carbonatites	100
Chapter seven	
Origin of isotopically light (deep-seated) carbon dioxide	104
Conclusion	113
Bibliography	116

**Владимир Николаевич
Кулешов**
**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ
И ПРОИСХОЖДЕНИЕ
ГЛУБИННЫХ КАРБОНАТОВ**

Труды, вып. 405

*Утверждено к печати
Ордена Трудового Красного Знамени
Геологическим институтом АН СССР*

**Редактор
М.А. Яценко**

**Художник
В.Г. Кобрин**

**Художественный редактор
В.Ю. Кученков**

**Технические редакторы
О.В. Аредова, Г.А. Фетисова**

**Корректор
Р.Г. Ухина**

**Набор выполнен в издательстве
на электронной фотонаборной системе**

ИБ 31186

**Подписано к печати 11.06.86
Т — 15102. Формат 70 X 100 1/16
Бумага для глубокой печати
Гарнитура Таймс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 10,4. Усл.кр.-отт. 10,6
Уч.-издл. 11,7. Тираж 700 экз.
Тип. зак. 407. Цена 1р. 80к.**

**Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука", 117864 ГСП-7
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90**

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

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

готовятся к печати:

Кураленко Н.П. Отложения подножий вулканов различных климатических обстановок. 12 л.

В книге на примере Камчатки, Армении и обобщения материалов по другим регионам впервые комплексно рассматриваются строение, фациально-генетические особенности, вещественный состав и условия формирования отложений, накапливающихся у подножий вулканов и на прилегающих территориях в различных климатических обстановках. Особое внимание уделено составу исходного пирокластического материала и особенностям его перетолжения и захоронения в различных наземных условиях, образованию смешанных и вулканотерригенных пород.

Для геологов широкого профиля, литологов, вулканологов, геоморфологов.

Николаев В.Г. Паннонский бассейн: (строение осадочного чехла и развитие). 12 л.

Книга — сводка по геологическому строению Паннонского бассейна, одной из своеобразных нефтегазоносных структур. Миоценовый этап развития бассейна характеризуется линейными структурными формами. С ним связаны нижний и средний вулканические комплексы. На паннонско-антропогеновом этапе образовался собственно Паннонский бассейн как единая структура. К этому времени относится формирование базальтов верхнего комплекса. Земная кора региона утончилась в паннонско-антропогеновое время.

Для геологов-тектонистов, нефтяников.

Левыкина И.Е. Стратиграфия неогеновых отложений северо-западной части Тихого океана по радиоляриям. 12 л.

В книге рассмотрены зональная стратиграфия неогеновых отложений северо-западного сектора Тихого океана (тропическая и субтропическая области), а также вопросы развития радиоляриевой фауны в неогене. Сопоставлены разновозрастные зональные комплексы радиолярий тропиков и субтропиков, описаны и изображены характерные виды радиолярий.

Для геологов-стратиграфов, палеонтологов.

Закономерности формирования структуры континентов в неогее. 20 л.

В книге на основе новейших геологических материалов проанализированы процессы формирования структуры континентов в неогее. Охарактеризовано строение и развитие всех складчатых поясов Евразии, а также основные типы платформенных структур. Кроме региональных материалов, сборник содержит статьи, рассматривающие общие закономерности развития структуры континентов.

Для геологов, стратиграфов, тектонистов.

1 р. 80 к.