

УДК 550.42

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ХРОМИТОНОСНЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ УРАЛА

© 2004 г. Н. И. Брянчанинова, Е. О. Дубинина, А. Б. Макеев

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 11.11.2003 г.

Поступило 19.11.2003 г.

Проблема источника воды, которой серпентиниты обязаны своим образованием, принадлежит к одной из самых старых в геологии. Получить некоторые представления об изотопном составе такой метаморфогенной воды можно по изотопному составу самих метаморфитов и слагающих их минералов.

Хромитоносные ультрабазиты Полярного Урала в пределах выходов, доступных для наблюдений, практически повсеместно серпентинизированы. Для изучения вторичных минералов наряду с петрографическими исследованиями использовался термогравиметрический метод, который позволяет определять содержание в пробах гидроксилсодержащих минералов: брусита (Brc), α - β -лизардита (Liz), антигорита (Ant), хризотила (Hzl), хлорита (Chl), тремолита (Trm), актинолита (Act), антофиллита (Anf), талька (Tlc) с точностью до 0.1–0.5% [1, 4]. Термогравиметрическим методом было проанализировано более 2500 проб серпентинизированных лерцолитов, гарцбургитов, дунитов, оливин-антигоритовых пород и других серпентинитов Полярного (Сьумкеуский, Рай-Изский, Войкаро-Сынинский массивы) и Южного Урала (Кемпирсайский массив). По магнитной восприимчивости пород рассчитано содержание магнетита (Mgt), а по содержанию CO_2 – магнетита (Mzt). На долю слабо измененных пород, степень серпентинизации (ΣSpr) которых составляет менее 20%, так же как и на долю практически нацело серпентинизированных (ΣSpr выше 80%), приходится не более чем по 5% от общего количества ультрабазитов. Средняя степень серпентинизации поверхности полярноуральских массивов – 50–60%.

Серпентинизацию Сьумкеуского, Рай-Изского и Войкаро-Сынинского массивов на Полярном Урале представляют девять устойчивых минеральных парагенезисов: (Anf, Oliv), (Tlc, Act, Chl), (Ant₁, Oliv), (α -Liz, Brc, Mzt), (En, Oliv, Mgt), (Trm, Tlc, Mgt), (Oliv, Ant₂, Mgt), (Hzl, Brc, Mgt), (β -Liz, Brc, Mgt), которые отвечают двум этапам метаморфических преобразований – регрессивному (первые четыре) и прогрессивному (последние пять). В Кемпирсайском массиве в отличие от полярноуральских проявился только регрессивный метаморфизм и, соответственно, распространены лизардит-бруситовые серпентиниты, антигоритовые вообще не встречаются.

Во всех серпентинизированных ультраосновных породах распространен α -лизардит. Значительно менее характерен β -лизардит, всегда ассоциирующий с магнетитом. Чаще всего он встречается в зонах хромового оруденения, замещает оливин в породах контактового дунит-верлит-клинопироксенитового комплекса, а также в гранулитах субширотной зоны прогрессивного метаморфизма на Рай-Изском массиве: оливинитах, сагвандитах, оливин-энстатитовых породах, в которых к тому же отмечено максимальное содержание магнетита.

Максимальное содержание брусита и лизардита отмечается в аподунитовых серпентинитах, хлорита (кеммерерита) – в метаморфизованных хромовых рудах, антигорита – в брусит-антигоритовых серпентинитах в зоне меланжа ультрабазитовых массивов, тремолита, магнетита и талька – в войкаритовых сланцах. Хризотил локализуется в контактовых частях Рай-Изского и Сьумкеуского массивов и развивается преимущественно по гарцбургитам.

Для исследования изотопии водорода воды в серпентинитах хромитоносных ультрабазитов Урала было взято 55 проб пород, представляющих типичные метаморфические парагенезисы Кемпирсайского, Войкаро-Сынинского, Рай-Изского и Сьумкеуского массивов. Пробы воды отбирались на специальной установке, позволившей отделять воду в различных температурных интервалах, которые соответствовали разложению отдельных водных

*Институт геологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской Академии наук,
Сыктывкар*

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва*

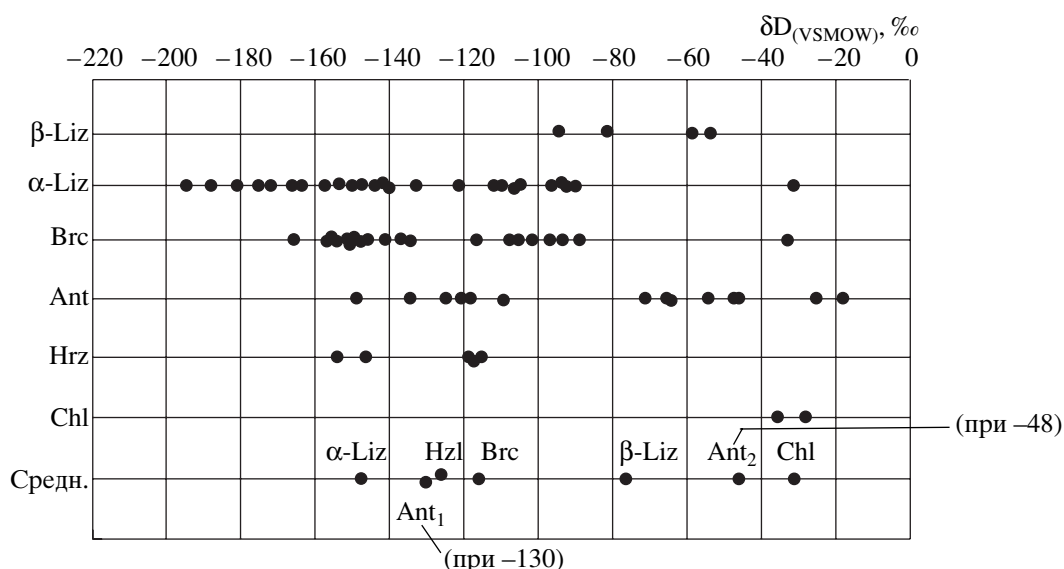


Рис. 1. Изотопный состав водорода (δD , ‰) гидроксилсодержащих минералов хромитоносных ультрабазитов Урала.

минералов. Таким образом, в 24 пробах была выделена бруситовая и серпентиновая вода. Всего выполнено 90 анализов изотопии водорода воды, включая повторные определения.

Изотопные исследования выполнены в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН на измерительном комплексе фирмы “ThermoQuest” (“Finnigan”), состоящем из масс-спектрометра DELTA^{plus} и периферийного устройства H/Device, которое позволяет выделить водород из водного образца (1 мкл) методом разложения на горячем (800°C) металлическом хро-

ме. Данный метод определения величин δD в воде обеспечивает точность не хуже ± 0.3 ‰.

Значения δD воды, выделенной из метаморфических минералов альпинотипных ультрабазитов Урала, заметно различаются (рис. 1). Для лизардита и брусита характерны наиболее высокие отрицательные значения δD , а для талька и хлорита – наименьшие.

По значениям δD выборка антигорита (табл. 1) разбилась на две совокупности. Одна, это так называемые войкариты и антигоритизированные гарцбургиты внутренних частей массивов, характеризуется низким содержанием дейтерия (δD от

Таблица 1. Изотопный состав водорода антигорита Полярного Урала

№ пробы	$\delta D_{(VSMOW)}, ‰$	Характеристика проб
М-4555	-18.7	Брусит-антигоритовая порода, западный контакт массива Рай-Из, руч. Кузьтьвис
М-4925а	-24.3	Антигоритовый серпентинит, западный контакт массива Сьум-Кей
М-4555а	-47.9	Брусит-антигоритовый сланец, западный контакт массива Рай-Из, руч. Кузьтьвис
М-4659	-46.4	Антигоритизированный гарцбургит, восточный контакт Войкаро-Сынинского массива, р. Мал. Лагорта
М-3317	-55.1	Антигоритовый серпентинит, северный контакт Харчерузьского блока, массив Сьум-Кей
М-3532	-69.7	Серпентинит с маловодным антигоритом, западный контакт массива Сьум-Кей
М-4634	-56.3	Жильный антигорит, северный контакт массива Рай-Из, руч. Нырдовоменшор
М-4635	-72.9	Сноповидный агрегат жильного антигорита, северный контакт массива Рай-Из, руч. Нырдовоменшор
М-2351	-108.6	Антигоритизированный гарцбургит, северо-западная часть массива Рай-Из
М-2124	-118.4	Антигоритовый серпентинит, северная часть Рай-Иза
М-4927	-120.7	Войкарит, массив Сьум-Кей, г. Пусьерка,
М-4924	-125.2	Лизардит-антигоритовый серпентинит, там же
М-4924а	-134.1	Лизардит-антигоритовый серпентинит, там же
М-4523	-148.1	Антигоритизированный гарцбургит, массив Рай-Из, район месторождения Центрального

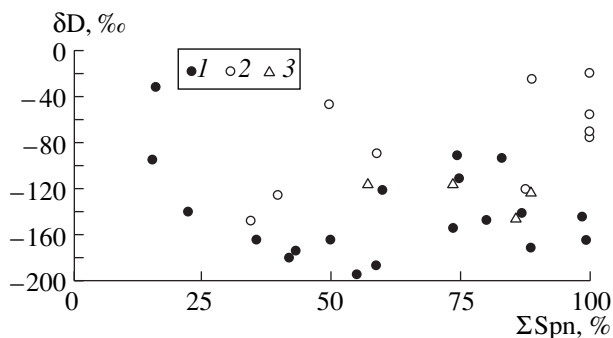


Рис. 2. Соотношение изотопного состава водорода серпентинов (δD , ‰) и степени серпентинизации (ΣSpn , %) пород. 1 – α -лизардит; 2 – антигорит; 3 – хризотил.

–120 до –150‰ относительно VSMOW), которое также характерно для “лизардитовой” и “бруситовой” воды. Антигорит (Ant_2) в этих породах развивается в позднюю стадию серпентинизации и замещает лизардит-бруситовую ассоциацию в ранних петельчатых серпентинитах. Другая, представленная антигоритовыми (Ant_3) породами приконтактных частей ультраосновных массивов, отличается устойчиво более высокими содержаниями дейтерия (δD от –18.7 до –88.7 при средней величине –47.8‰). Она объединяет разные антигоритовые породы (антигорит-бруситовые сланцы, антигоритовые серпентиниты, жилы голубого антигорита) из краевых частей ультраосновных массивов, где, очевидно, могло проявиться влияние

вмещающих пород и, соответственно, метаморфогенных вод, что способствовало такому значительному увеличению δD .

Изотопный состав кислорода в тех же серпентинитах также показал широкие пределы изменчивости от –1.4 до –8.64‰ и не обнаружил связи с δD .

Корреляционный анализ данных изотопных и минералогических исследований показал, что связь между степенью серпентинизации пород и δD гидроксилсодержащих минералов в образцах приповерхностных частей массивов не устанавливается (рис. 2), несмотря на то, что современный эрозионный срез вскрывает ультрабазиты Полярного Урала по крайней мере на километровую глубину.

Отмеченное А.В. Ухановым и А.Л. Девирцем [7] в буровой скважине 639 (Кемпирсайский массив) закономерное увеличение δD гидроксилсодержащих минералов с глубиной и, соответственно, связанное с уменьшением степени серпентинизации, подтверждается нашими данными по этой скважине, а также по скв. 249. В скв. 245 значения δD с глубиной не увеличиваются, а наоборот, уменьшаются (табл. 2, рис. 3). Кроме того, о корреляции значений δD и степени серпентинизации в разрезе скв. 245 и 249 едва ли можно говорить.

Изотопные данные, которыми располагают некоторые исследователи, приводят их к противоречивым, а порой весьма неожиданным выводам [2, 6–12]. Так, Б.Г. Покровский [2, 6] на основе данных по фракционированию δD и $\delta^{18}O$ в системе

Таблица 2. Изотопные характеристики водорода (δD , ‰) лизардита и брусита Кемпирсайского массива по скв. 245, 249 и 639

Глубина, м	δD_{Brc}	δD_{Liz}	ΣSpn	Горная порода
Скважина 245				
–800	–93.3	–93.0	83	Аподунитовый серпентинит
–1100	–97.1	–111.2	75	То же
–1292	–88.1	–141.4	87	»
Скважина 249				
–457	–138.0	–150.0	96	Апогарцбургитовый Spn
–955	–101.0	–105.0	94	Аподунитовый серпентинит
–1115	–108.0	–120.0	65	Дунит
–1350	–106.0	–110.0	64	Дунит с 5% энстатита
Скважина 639				
0	–149.3	–	100	Бруситовая жила в Spn
–335	–135.0	–164.9	99	Аподунитовый серпентинит
–545	–118.0	–134.0	94	То же
»	–	–144.5	98	»
–1025	–92.1	–92.4	92	»
–1436	–36.9	–31.6	16	Гарцбургит

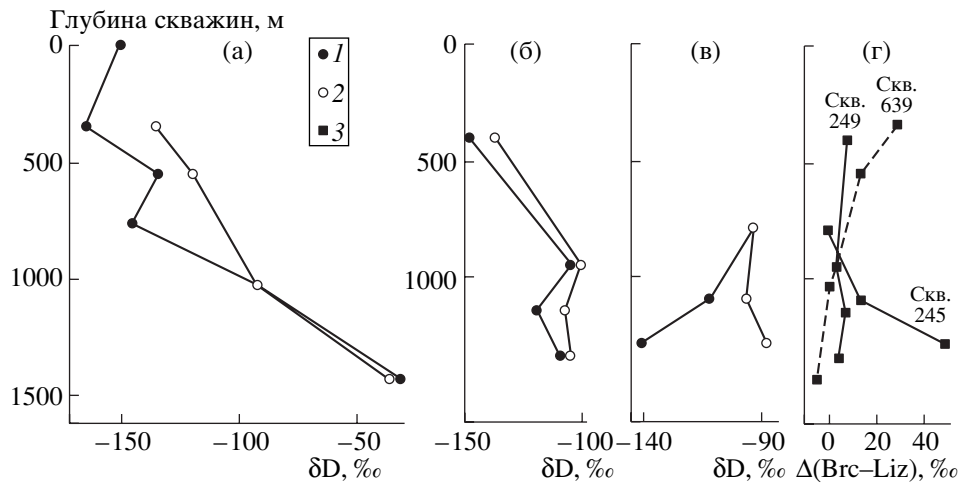


Рис. 3. Соотношение изотопов водорода в сингенетичных водных минералах лизардите (Liz) и брусите (Brc) ультрабазитов Кемпирсайского массива (Южный Урал) по скв. 639 (а), скв. 249 (б), скв. 245 (в), г – разница значений ($\delta D_{Brc} - \delta D_{Liz}$). 1 – δD_{Liz} , 2 – δD_{Brc} , 3 – $\Delta(Brc - Liz) \text{‰}$.

серпентин–вода считает, что петельчатая серпентинизация на Войкаро–Сынинском массиве протекала при температуре не более 20–25°C и является современным низкотемпературным процессом, близким обычному выветриванию. Этот вывод находится в противоречии с принципиальной схемой эволюции ультраосновных массивов, основанной на геологических данных. По мнению Д.С. Штейнберга и И.С. Чашухина [10] петельчатая серпентинизация протекала при 300–400°C, т.е. при температурах фазового равновесия системы оливин–серпентин. Кроме того, необходимо принимать во внимание температуры образования серпентинитов (130–210°C), рассчитанные по магнетитовому геотермометру Л.В. Халепом и Г.И. Бурдом [8].

При сопоставлении возраста платиноидов (по Os/Re-соотношению), ассоциирующих с серпентинитами [5], а это 430 ± 55 млн. лет, т.е. раннедевонское время, с палеогеографическими реконструкциями С.А. Куренкова и др. [3] получаем, что на всей огромной территории изучаемого региона в среднем палеозое (О–Д) был морской бассейн, а значит огромные массы воды – многие миллиарды тонн, требуемые для серпентинизации, могли быть только морскими.

Рассмотрим соотношение изотопных характеристик морской, метеорной и серпентинитовой воды. Й. Хёфс [10] пишет, что фракционирование изотопов в ходе направленной реакции всегда связано с предпочтительным накоплением легкого изотопа в твердых продуктах реакции, что вполне соответствует тенденции к уменьшению содержания дейтерия в продуктах петельчатой серпентинизации – лизардите и брусите, а именно его уменьшению, о чем говорят низкие значения δD : в α -лизардите -136 ± 40 и в брусите $-115 \pm 34 \text{‰}$ по сравнению с

морской водой, которая представляется многим петрологам, в том числе и нам, наиболее вероятным источником серпентинизации. Совпадение области значений изотопных характеристик серпентинитовой и метеорной воды на Полярном Урале, вероятно, случайность, а причину этого совпадения следует искать в кинетическом поведении водорода в процессе серпентинизации.

Полученные нами данные по изотопии воды и наши представления о природе серпентинитов согласуются с результатами исследований Н. Sakai и М. Tsutsumi. Близкие к нашим значения δD от -110 до -40‰ SMOW получены ими для 100 образцов серпентинитов Японских островов, причем антигорит имеет очень узкий интервал изменчивости и высокие значения δD от -40 до -60‰ . Согласно расчетным коэффициентам фракционирования эти исследователи пришли к заключению, что ни один из изученных ими лизардит-хризотилитовых серпентинитов не мог образовываться при температуре ниже 500°C в равновесии с флюидами со значениями δD , подобными нынешним локальным метеорным водам. Флюид, ответственный за океаническую серпентинизацию, по мнению Н. Sakai и М. Tsutsumi, мог быть или смесью океанической и магматической воды или одной океанической водой [11].

Разделяем мнение S.M.F. Sheppard о необходимости осторожного сочетания изотопных исследований Н и О с другими геологическими данными, чтобы избежать “обманчивого упрощения, вводящего в заблуждение” [12].

В заключение отметим, что имеющиеся данные по изотопии воды и петрологии хромитоносных ультрабазитов на данном этапе исследований позволяют сделать некоторые выводы. 1) В гидроксилсодержащих минералах из пород регрес-

сивного этапа метаморфизма изотопный состав водорода воды более легкий, чем у минералов из пород прогрессивного этапа. 2) В войкаритах наблюдается наследование изотопного состава водорода воды антигоритом, замещающим лизардит-бруситовую ассоциацию ранних петельчатых серпентинитов. 3) По своей природе вода, которой серпентиниты обязаны своим образованием, преимущественно морская, но в контактовых частях ультрабазитовых массивов Полярного Урала проявляется влияние метаморфогенной воды. 4) Совпадение области значений изотопных отношений кислорода и водорода воды, характеризующей серпентиниты и метеорную воду Полярного Урала, следует, по нашему мнению, искать в кинетическом поведении водорода в процессе серпентинизации.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам Института геологии Коми НЦ УрО РАН Г.Н. Модяновой и Г.Г. Есеву за помощь в исследованиях.

Работа выполнена при финансовой помощи президентской программы поддержки научных школ (грант № 2250.3003.5) и при поддержке Программы № 7 фундаментальных исследований ОНЗ РАН “Изотопная геология: геохронология, источники вещества”, контракт № 914.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брянцианинова Н.И., Макеев А.Б. // Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО АН СССР. 1989. С. 85–96.
2. Буякайте М.И., Виноградов В.И., Кулешов В.И. и др. Геохимия изотопов в офиолитах Полярного Урала // Тр. ГИН АН СССР. 1983. В. 376. 164 с.
3. Куренков С.А., Диденко А.Н., Симонов В.А. // Тр. ГИН РАН. 2002. В. 490. 294 с.
4. Макеев А.Б., Брянцианинова Н.И. Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, 1999. 252 с.
5. Макеев А.Б., Брянцианинова Н.И., Костоянов А.И. В кн.: Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов. Материалы всерос. конф., Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 75–77.
6. Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. Автореф. дис. д-ра геол.-минералог. наук. М., 2001.
7. Уханов А.В., Девириц А.Л. // Геохимия. 1996. № 7. С. 673–681.
8. Халепп Л.В., Бурд Г.И. // Изв. АН СССР. Сер.геол. 1984. № 8. С. 125–129.
9. Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 198 с.
10. Штейнберг Д.С., Чащухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М., 1977. 312 с.
11. Sakai H., Tsutsumi M. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1978. V. 40. № 3. P. 231–242.
12. Sheppard S.M.F. // Assoc. Colloq. Grenoble. 1977. № 272. P. 135–146.