

МАКРО- И МИКРОВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА КАРБОНАТОВ ДОКЕМБРИЯ АЛДАНСКОГО ЩИТА

© 2003 г. В. Н. Гулий*, Х. Вада**

*Санкт-Петербургский государственный университет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
e-mail: guliy@vng.usr.ru.ru

**Институт геологических наук, Университет Шизуока
836 Oya Shizuoka, 422-8529 Japan

Поступила в редакцию 06.06.2001 г.

Представлены результаты изучения изотопного состава углерода и кислорода двумя методами в валовых пробах карбонатов и отдельных их зернах из пород различных морфогенетических типов докембрия Алданского щита. Выявлено общее сходство изотопных значений, полученных разными методами в однотипных карбонатах. Величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в мраморах, кальцифирах и апатит-карбонатных породах отражают их первичные значения и подобны таковым в осадочных докембрейских карбонатных породах других регионов. Среди изученных пород щита выделяются высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (до 5.45‰, PDB) апатит-карбонатные породы, протолит которых формировался хемогенным путем в мелководных эвапоритовых бассейнах в существенно окислительных условиях при ограниченном поступлении терригенного материала. Последующие преобразования первичных пород метеорными водами и метасоматическими флюидами диагностируются по низким величинам $\delta^{18}\text{O}$ и отрицательным значениям $\delta^{13}\text{C}$.

Карбонатные породы широко распространены в докембрейских метаморфических комплексах Алданского щита [1–3]. Они представлены несколькими генетическими типами, среди которых выделяются первично-осадочные породы [3] и разнообразные поздние образования, связанные с метаморфическими и метасоматическими процессами [4, 5]. Обнаружение в 70-ые годы геологами ТУГРЭ специфических апатит-карбонатных пород и открытие Селигдарского апатитового месторождения показало еще большее разнообразие карбонатных пород щита и вызвало очередную волну дискуссий об их происхождении. Вслед за первыми представлениями о складчатой структуре месторождения, подтвержденных затем детальным изучением керна многих разведочных скважин, и первично-осадочном накоплении фосфора [6], появились идеи о карбонатитовой природе Селигдара [7, 8] и об образовании его в результате Ca-Mg метасоматоза [9].

К настоящему времени известны результаты многочисленных исследований изотопного состава карбонатов метаморфических и метасоматических пород, проведенных отечественными и зарубежными учеными [4, 5, 10–12], которые показали, что по мере усиления метаморфических и метасоматических преобразований происходит обогащение карбонатов легкими изотопами углерода и кислорода, а наибольшее смещение значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ от исходных осадочных образова-

ний достигает величин свойственных скарнам и карбонатитам. Ранее было также установлено [11], что такие смещения проявляются при вовлечении углекислоты, прошедшей через магматический расплав, в процессы магматическогомагнезиального скарнообразования и их проявления при постмагматическом известковом скарнообразовании носят общий характер. Это дает возможность оценить по изотопным данным масштабы преобразований первичных пород даже в тех случаях, когда их диагностика не возможна другими методами [11, 13].

Результаты анализа изотопного состава углерода и кислорода проб карбонатов, составленных из смеси отдельных зерен или их сростков и являющихся, по существу, валовыми пробами, отражают изотопный состав карбонатной породы в целом. Вместе с тем микромасштабные изотопные исследования отдельных зерен карбонатов [14–17] показали, что распределение изотопов кислорода и углерода в них может быть зональным, вызванным устойчивыми и однонаправленными изменениями в физико-химических условиях осаждения карбонатов [16], и более сложным и незакономерным, обусловленным разномасштабным влиянием диагенетических процессов [16, 17] или флюидной инфильтрацией в течение последней стадии полиметаморфизма и последующего метасоматоза [14, 15]. При активном участии флюидов во время метаморфических или метасомати-

ческих преобразований происходит изотопный обмен кислорода и углерода карбонатов и поровой воды, фиксируемый по изменению значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов. Если масштабы таких преобразований незначительные, они могут быть незамеченными при изотопном анализе валовой пробы карбоната, но должны быть выявлены при исследовании отдельных зерен. Учитывая изложенные обстоятельства мы попытались восстановить историю кристаллизации докембрийских карбонатных пород Алданского щита в свете макро- и микровариаций соотношений изотопов углерода и кислорода в карбонатах.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ИССЛЕДОВАННЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД АЛДАНСКОГО ЩИТА

Изученные нами карбонатные породы представлены двумя морфогенетическими типами: 1) пластовыми или линзовидными телами и 2) относительно более поздними карбонатными гнездами и жилами, развивающимися в большинстве случаев по породам первого типа, и метасоматическими образованиями, связанными с магнезиальными скарнами.

Пластовые и линзовидные карбонатные породы приурочены к федоровской свите Алданского щита или к ее аналогам [1, 2]. Они согласно переслаиваются с диопсидовыми породами и с ассоциирующими с ними гнейсами и кристаллическими сланцами и характеризуются одинаковым структурным стилем. Мощность отдельных тел карбонатных пород варьирует от нескольких сантиметров до 100 метров и более. Породы свиты метаморфизованы в гранулитовой и амфиболитовой фазии [1, 18]. U-Pb методом в них получен возраст 1.8–2.0 млрд. лет [19], а Pb–Pb изохронный возраст апатита, выделенного из апатит-карбонатных пород, составляет 1854 ± 7 млн. лет [20].

Среди пластовых и линзовидных карбонатных пород по минеральным ассоциациям и структурно-текстурным признакам выделяются [21]: а) мраморы, содержащие более 95% карбонатов, б) кальцифиры, в которых доля силикатов составляет от 10 до 75%, и в) апатит-карбонатные породы, отличающиеся постоянным присутствием апатита, благодаря чему рассматриваются как фосфатные руды [6].

Мы изучали изотопный состав карбонатов в мраморах и кальцифирах из карьеров, обнажений и керна разведочных скважин месторождений Медведевка, Сивагли и Марийка и в апатит-карбонатных породах из керна скважин месторождений Селигдар, Нирянджа, Левый Бурный, Бирин-кээн и Чукурдан (рис. 1).

Таблица 1. Химический состав (вес. %) основных типов докембрийских карбонатных пород из месторождений Алданского щита

| Компонент | Месторождения | | | |
|--------------------------------|--------------------|---------|------------|--------|
| | Селигдар | Марийка | Медведевка | |
| | Породы | | | |
| | Апатит-карбонатные | Мраморы | Кальцифиры | |
| | Сел-1 | M-1 | M-2 | 45000 |
| SiO ₂ | 9.93 | 8.81 | 7.74 | 18.00 |
| TiO ₂ | 0.14 | 0.06 | 0.09 | 0.02 |
| Al ₂ O ₃ | 1.97 | 2.10 | 2.77 | 4.41 |
| Fe ₂ O ₃ | 5.37 | 0.52 | 0.41 | 0.35 |
| FeO | — | 0.71 | 0.64 | — |
| MnO | 0.17 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| MgO | 14.17 | 8.16 | 10.49 | 2.47 |
| CaO | 29.60 | 42.98 | 41.08 | 41.74 |
| Na ₂ O | 0.23 | 0.49 | 0.31 | 0.64 |
| K ₂ O | 0.35 | 0.25 | 0.31 | 0.48 |
| H ₂ O | 0.37 | — | — | — |
| P ₂ O ₅ | 6.06 | 0.04 | 0.03 | 0.08 |
| SO ₃ | 2.12 | — | — | 0.03 |
| п.п.п. | 29.71 | 36.78 | 37.79 | 32.26 |
| SrO | 0.03 | 0.41 | 03.5 | 0.14 |
| Сумма | 99.85 | 99.52 | 99.46 | 100.63 |

В штуфных образцах мраморы и кальцифиры имеют белую, розовую или зеленоватую окраску. Текстура их массивная или слабо пятнистая, а структура – равномернозернистая, гранобластовая, варьирующая от среднезернистой (3–4 мм) к грубозернистой (4–8 мм).

Мраморы и кальцифиры сложены преимущественно кальцитом и доломитом, а в качестве второстепенных минералов присутствуют диопсид, флогопит, скаполит, шпинель, форстерит, серпентин, графит и др. Результаты полного химического анализа типичных мраморов и кальцифиров Алданского щита приведены в табл. 1.

Апатит-карбонатные породы чаще всего неравномернозернистые. Текстура их массивная или, реже, пятнистая, полосчатая и брекчиевидная. Цвет пород варьирует от желтовато-красноватого и коричневатого в массивных разновидностях до зеленовато-коричневатого и темно-коричневого в пятнистых и полосчатых разновидностях. Полосчатые текстуры проявляются за счет прослоев с различными размерами, формой, окраской и содержанием апатита, карбонатов, гематита и слоистых силикатов магния. Обычно темные участки пород богаты апатитом и тонкозернистым гематитом.

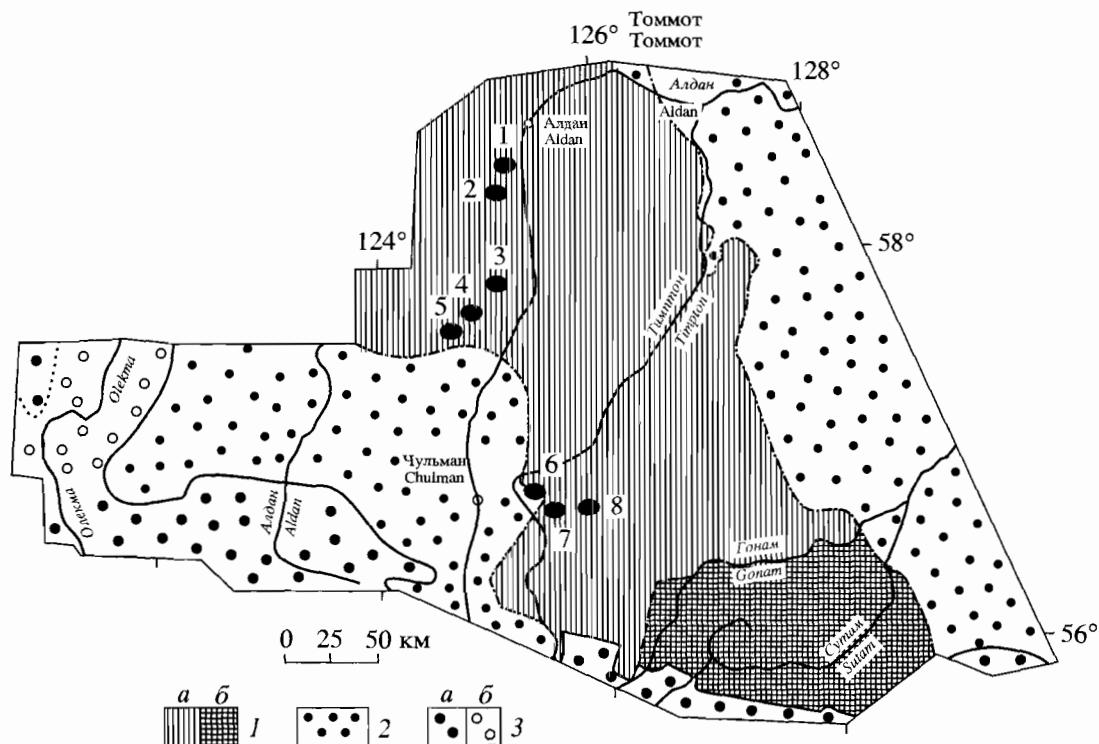


Рис. 1. Схема расположения месторождений Алданского щита: 1 – Селигдар, 2 – Нирянджа, 3 – Медведевка, 4 – Сивагли, 5 – Марийка, 6 – Левый Бурный, 7 – Бирикэн, 8 – Чукурдан. Легенда – 1 – метаморфизм высокой ступени: а) промежуточная между гранат-кордиерит-биотитовой и гранат-кордиерит-гиперстеновой фациями и б) гиперстен-силлиманитовая фация; 2 – переходные метаморфические фации; 3 – метаморфизм относительно низких ступеней: а) гранулитовая фация и б) амфиболитовая фация по [20].

Микроструктуры апатит-карбонатных пород – гранобластовые, обусловленные относительно равномерно развитыми кристаллами апатита и карбонатов, или кластические, связанные с наличием угловатых и округлых обломков диаметром 1–5 мм, сложенных фрагментами кристаллов или зерен апатита, гематита (мартита) и карбонатов, часто окруженных каймой гематита. Цемент обычно представлен карбонатами и тонкозернистым гематитом.

Главными минералами апатит-карбонатных пород являются карбонаты (от 20 до 95%) и апатит (до 25%). Как второстепенные минералы встречаются флогопит, хлорит, тальк, гематит (мартит), кварц и сульфаты (гипс, ангидрит), которые при содержании более 5% образуют апатит-силикатные, апатит-мартит-кварцевые и апатит-сульфатные разновидности апатит-карбонатных пород [6].

Среди карбонатов подавляющее значение имеют доломит и кальцит, а анкерит, сидерит и магнезит встречаются лишь в отдельных мелких выделениях. Доломит обычно мелкий (от 0.1 до нескольких мм), равномернозернистый и в основной массе апатит-карбонатных пород имеет коричневатую или розоватую окраску из-за пигментации

тонкозернистым сингенетическим гематитом. Кальцит чаще всего белый, и он крупнее, чем доломит, в сростках с которым кальцит обычно является относительно более поздним минералом.

Типичные апатит-карбонатные породы отличаются от мраморов и кальцифиров высокими содержаниями P_2O_5 и SO_4 и высокими соотношениями Fe^{3+}/Fe^{2+} (табл. 1).

Поздние карбонатные породы постоянно встречаются среди апатит-карбонатных руд в виде жил и гнезд, размером от нескольких миллиметров до первого десятка сантиметров, а также обычны в пределах скарновых месторождений, где их мощность варьирует от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров. Жилы и гнезда сложены преимущественно крупнокристаллическим кальцитом, но встречаются и доломит, магнезит, сидерит. В случае появления других карбонатов может проявляться зональность в их развитии [21]. Минеральный состав скарновых жил гораздо богаче за счет присутствия силикатов. Для исследований мы использовали материалы по месторождениям флогопита Эмельджак, Канку, Эльконка и апатита – Селигдар, Нирянджа, Мустолаах, Хаюмкан, Чукурдан, Тагнарап и Усть-Чульман.

МЕТОДИКА ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ изотопов кислорода и углерода в валовых пробах карбонатов выполнен в Лаборатории стабильных изотопов Института литосферы (Москва). Для выделения CO_2 из карбонатов применен PbCl_2 метод [22]. Измерения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ выполнены на изотопном масс-спектрометре Varian MAT-250 с точностью для $\delta^{13}\text{C} - \pm 0.1\text{\textperthousand}$, а $\delta^{18}\text{O} - \pm 0.2\text{\textperthousand}$.

Для микромасштабных исследований использован материал из пород, где по результатам изотопного анализа валовых проб определены наиболее контрастные значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Это давало возможность выявить среди реликтовых наиболее сохраненных участков протолита возможные новообразования. Изотопный состав углерода и кислорода в таких отдельных зернах карбонатов анализировался в Университете г. Шизуока с использованием специального метода для микропроб [14] на масс-спектрометре Finnigan MAT-250. Воспроизводимость измерений $\delta^{13}\text{C}$ составляла $0.03\text{\textperthousand}$, а $\delta^{18}\text{O} - 0.05\text{\textperthousand}$.

Выделение CO_2 из доломита, анкерита и других карбонатов проводилось путем реакции образцов с концентрированной фосфорной кислотой в 9 мм пирексной вакуумированной трубке, погруженной в масляную баню при температуре 100°C [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Полученные данные по изотопному составу валовых проб карбонатов обобщены для каждого из типов карбонатных пород и представлены в табл. 2.

На построенной диаграмме (рис. 2) значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ сгруппированы в отдельные поля соответственно выделенным типам карбонатных пород. Поля фигуративных точек карбонатов из отдельных разновидностей пластовых и линзовидных тел перекрываются (рис. 2). Поля карбонатов из мраморов и кальцифиров смешены при этом по отношению к полю апатит-карбонатных пород примерно на $2-4\text{\textperthousand}$ в сторону более низких значений $\delta^{13}\text{C}$. Наблюдается также значительное перекрытие полей фигуративных точек карбонатов из кальцифиров и скарнов, а также полей карбонатов из поздних жил и гнезд с полями всех других изученных типов карбонатных пород (рис. 2).

Наиболее высокие (чаще положительные) значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны для апатит-карбонатных пород, а величины $\delta^{18}\text{O}$ варьируют от 16.5 до 22.5%. Вне этих пределов оказались некоторые карбонаты месторождения Селигдар (Обр. ИД 221/97.6, АГ205/273) и участка Тагнарап (Обр.

Таблица 2. Изотопный состав углерода и кислорода докембрийских карбонатов из основных типов карбонатных пород Алданского щита

| Породы (к-во проб) | $\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB | $\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW |
|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Мраморы (11)* | -1.9 -4.0...0.0 | +19.7 +13.0...+25.0 |
| Апатит-карбонатные (42) | +1.6 -0.5...+4.4 | +19.4 +16.5...+22.5 |
| Кальцифиры (12)* | -4.0 -7...-0.5 | +14.8 +11.0...-23.0 |
| Жилы (11) | -2.9 -5.2...0.0 | +16.3 +7.3...+20.1 |
| Скарны (14)* | -5.8 -9.5...-4.5 | +13.8 +13.8...+20.0 |

* Для вычислений использованы также соответствующие определения для мраморов, кальцифиров и скарнов по [5].

500/18), где выявлены более низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ (соответственно: 13.6; 9.6; 14.9). Эти данные не отражены на диаграмме (рис. 2), поскольку установлены в карбонатах из богатых силикатами, переходных к апатит-диопсидовым, разновидностей апатит-карбонатных пород.

Для карбонатов из поздних жил и гнезд обычно свойственны отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$ и наиболее низкие (до $7.3\text{\textperthousand}$) и сильно варьирующие значения $\delta^{18}\text{O}$. Величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в поздних карбонатах чаще всего ниже, чем в субстрате, и различия достигают 5–10%. Редким исключе-

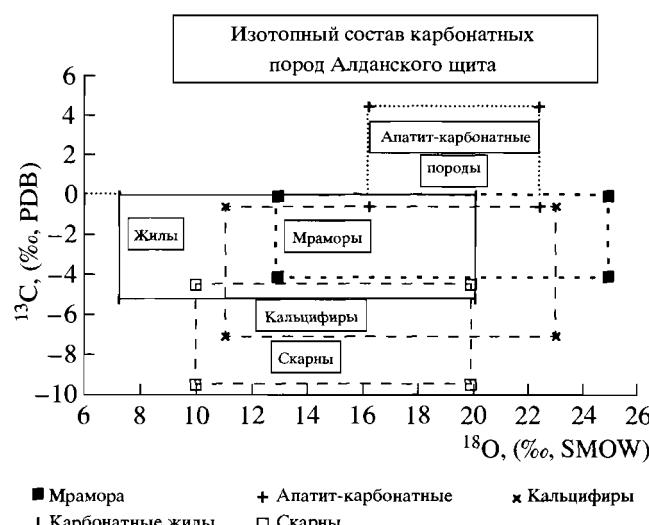


Рис. 2. Изотопный состав карбонатов из различных типов карбонатных пород Алданского щита.

Таблица 3. Изотопный состав углерода и кислорода существующих карбонатов различных генераций в апатит-карбонатных породах

| Номер пробы | Минерал | Месторождение | Изотопный состав проб | |
|-------------|------------|---------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | | | $\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB | $\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW |
| 148Б1 | Доломит I | Мустолаах | +0.6 | 20.2 |
| 148Б2 | Доломит II | » | -0.7 | 20.1 |
| 148Б3 | Кальцит | » | -2.6 | 11.8 |
| 143/853 | Доломит | Селигдар | +1.7 | 20.8 |
| 143/853 | Магнезит | » | -1.1 | 16.4 |
| 48/942.3 | Доломит | Селигдар | +2.3 | 19.4 |
| 48/942.3 | Сидерит | » | -2.6 | 11.5 |

нием являются кальцитовые прожилки в граните на участке Мустолаах (Обр. 1/93.7), где выявлены высокие положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ (5.3‰) при относительно низких – $\delta^{18}\text{O}$ (11.8‰).

В неоднородных участках пород, где пространственно совмещены карбонаты нескольких морфогенетических типов и установлена временная последовательность их образования [21], значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в раннем доломите всегда выше, чем в позднем (табл. 3). Сидерит, кальцит и магнезит, выделяющиеся в эволюционирующем минералообразующей среде относительно позже, чем доломит, характеризуются низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (табл. 3). Разница в изотопном составе углерода и кислорода в более ранних и в более поздних карбонатах во всех таких случаях может составлять от 1 до 4‰.

Среди карбонатов всех морфогенетических типов наиболее низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (-9.5‰) характеризуются карбонаты из скарнов, чем сходны с карбонатитами [10, 11], но этим, как и относительно меньшими величинами $\delta^{18}\text{O}$, существенно отличаются от карбонатов из апатит-карбонатных пород.

Полученные данные микромасштабных исследований распределения изотопов углерода и кислорода в зернах карбонатов (табл. 4) укладываются в пределы соответствующих полей, выделенных на диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 2) по анализам валовых проб карбонатов. При общем соответствии результатов микромасштабных и валовых изотопных анализов карбонатов (табл. 4), выявлено частое завышение значений $\delta^{13}\text{C}$ (на 0.2–1.0‰), полученных микромасштабным анализом. Результаты определений $\delta^{18}\text{O}$ в отдельных зернах карбонатов и в валовых пробах (табл. 4) также отличаются, но различия для них меньше, чем для величин $\delta^{13}\text{C}$, и носят случайный характер.

Исключениями из общей картины соответствия результатов двух методов являются данные по пробам из мраморов месторождений Медведевка и Сивагли (табл. 4). Значения $\delta^{13}\text{C}$ в отдельных зернах кальцита мраморов месторождения Медведевка больше, чем в валовой пробе, но величина $\delta^{18}\text{O}$ в них ниже примерно на 4.5‰. В карбонатах из мраморов месторождения Сивагли, наоборот, по результатам микроанализа значения $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 3) оказались более высокими, чем выявленные по валовой пробе. Обращает на себя внимание высокая однородность изотопного состава С и О в отдельных зернах карбонатов (рис. 3).

Таблица 4. Изотопный состав отдельных зерен карбонатов в различных типах карбонатных пород Алданского щита

| Номер обр. | Участок | Порода, состав (%) | Изотопный состав проб | |
|------------|------------|---|-------------------------------|--------------------------------|
| | | | $\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB | $\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW |
| 1-М | Медведевка | Мрамор (кальцит – 99, графит – 1) | -1.7...+1.6 | +14.0...+15.0 |
| 2026/174.7 | Сивагли | Мрамор (кальцит – 95, серпентин, хлорит – 5) | -1.1...+1.0 | +23.5...+24.1 |
| 410/1062 | Селигдар | Апатит-карбонатная (доломит – 91, апатит – 9) | -0.5 | +18.4 |
| 23/1567 | Селигдар | Апатит-силикат-карбонатная (анкерит – 31, апатит – 14, хлорит – 55) | +3.6...+3.8 | +18.3...+18.4 |
| 64/428.2 | Селигдар | Апатит-сульфат-карбонатная (анкерит – 87, апатит – 9, гипс – 4) | +1.4...+1.4 | +20.0...+20.4 |
| 2831/44 | Чукурдан | Апатит-карбонатная (доломит – 55, апатит – 45) | +4.9...+5.5 | +18.8...+19.7 |
| 3/A2542 | Нирянджа | Апатит-карбонатная, богатая обломочным апатитом (25) | +1.9...+2.0 | +20.3...+20.8 |
| 3/B2542 | Нирянджа | Апатит-карбонатная, бедная обломочным апатитом (10) | +2.0 | +21.1 |

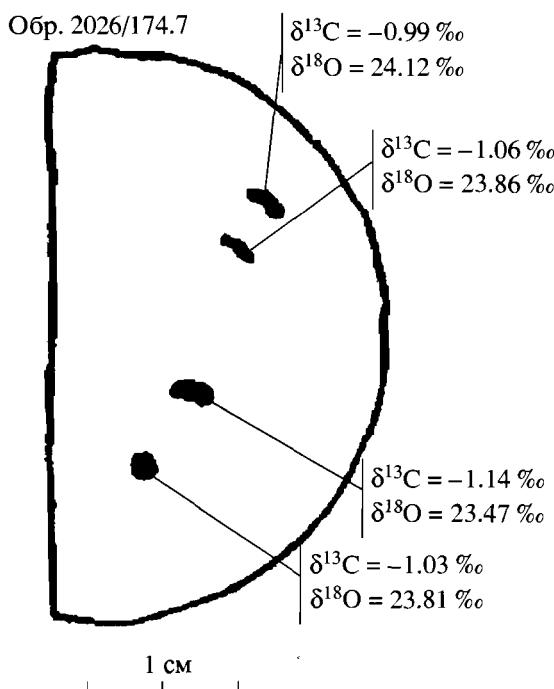


Рис. 3. Изотопный состав отдельных зерен карбонатов в мраморах месторождения Сивагли.

Наиболее низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (-0.45\%) выявлены в доломите из апатит-карбонатных пород, подстилающих основное рудное тело Селигдарского месторождения, но по изотопному составу кислорода доломит не отличается от карбонатов рудного тела.

Значения $\delta^{13}\text{C}$, измеренные в зернах анкерита из апатит-силикат-карбонатных пород (рис. 4а), выше таковых в валовой пробе (табл. 4) на $0.5\text{--}0.7\text{\%}$, и более чем на 2\% , по сравнению с анкеритом из апатит-сульфат-карбонатных пород (рис. 4б). Значительно обогащен изотопом ^{13}C кальцит из карбонатных пород месторождений Биркээн ($\delta^{13}\text{C} = 3.0; 4.0$) и Чукурдан, где установлены самые высокие для апатит-карбонатных пород Алданского щита значения $\delta^{13}\text{C}$ (5.45\%). Нужно отметить существенную однородность этих значений, совпадающих с определениями в валовых пробах и являющихся, следовательно, характерными для породы в целом.

Вариации величин $\delta^{18}\text{O}$ в проанализированных зернах карбонатов незначительные, за исключением участка в разнородных апатит-диопсид-карбонатных породах месторождения Чукурдан (рис. 5). Здесь в центральной части жилообразной карбонатной породы, ассоциирующей с диопсидовой породой, выявлены зерна кальцита (точки определения 1–4 на рис. 5) с весьма низкими $\delta^{18}\text{O}$ значениями ($11.54\text{--}11.88$), которые ближе к контакту с диопсидовой породой (точка 5 на рис. 5) увеличи-

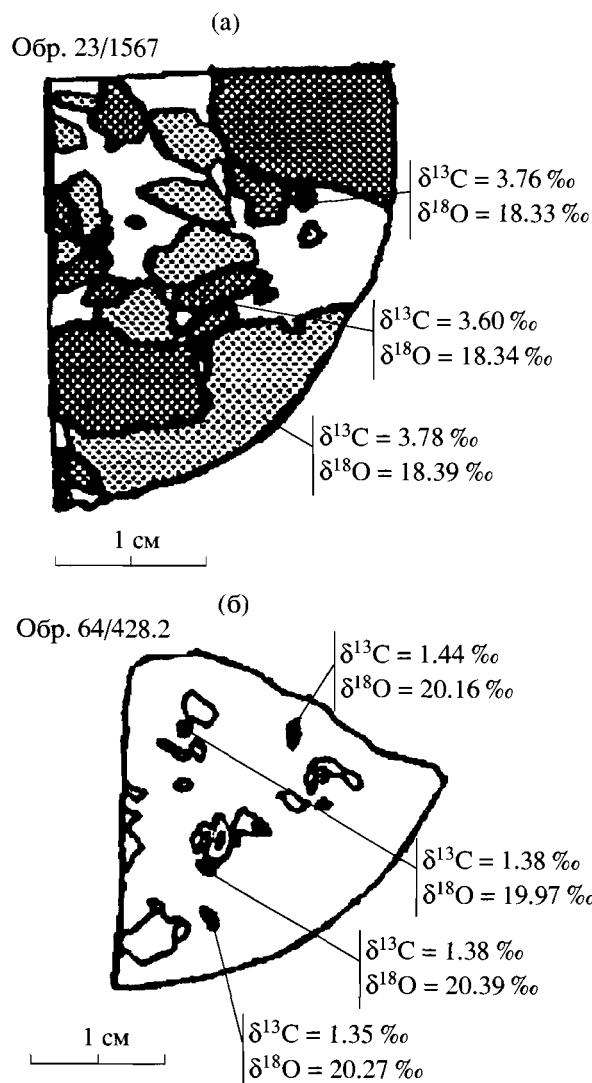


Рис. 4. Изотопный состав отдельных зерен карбонатов в апатит-силикат-карбонатных (а) и апатит-сульфат-карбонатных (б) породах месторождения Селигдар.

чиваются до 18.39\% и, следовательно, отвечают обычным для карбонатов из апатит-карбонатных пород. Отмеченное уменьшение величин $\delta^{18}\text{O}$ проявляется на фоне увеличения зернистости кальцита к центру карбонатного интервала и сопровождается умеренным снижением значений $\delta^{13}\text{C}$. Количество фаз с неоднородным изотопным составом невелико, и они маскируются значительной массой более обычных значений, а поэтому не выявлены при анализе валовой пробы (обр. 2831/44), где установлены только высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ (4.4\%) и $\delta^{18}\text{O}$ (18.0\%).

Изотопный состав углерода и кислорода в зернах карбонатов из участков апатит-карбонатных пород бедных и богатых обломочным апатитом отличается незначительно. Вместе с тем в доло-

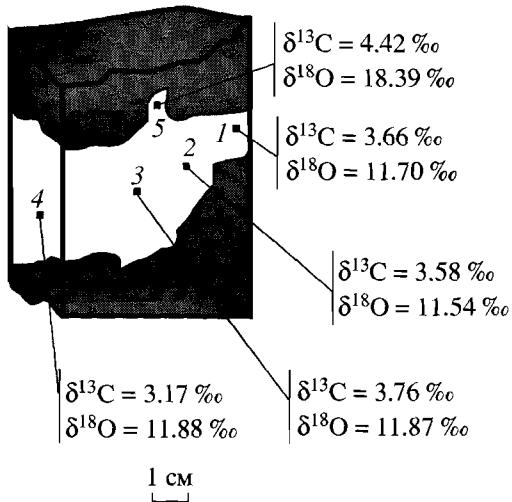


Рис. 5. Изотопный состав отдельных зерен карбонатов в апатит-силикат-карбонатной породе месторождения Чукурдан.

мите из обогащенного обломочным апатитом участка породы месторождения Селигдар значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ выше, чем в доломите из породы с редкими обломочными зернами апатита, что исключает появление карбонатного цемента как новообразованного материала.

Итак, изотопный анализ карбонатов в валовой пробе дает возможность определить общую тенденцию формирования карбонатной породы и характера возможного ее последующего преобразования, а микроанализ отдельных зерен – установить степень их однородности и оценить масштабы таких преобразований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выделенные поля фигуративных точек для различных типов карбонатных пород Алданского щита (рис. 2) постепенно смещаются от наиболее высоких положительных значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ апатит-карбонатных пород до наиболее низких ($\delta^{18}\text{O}$) и отрицательных ($\delta^{13}\text{C}$) – скарнов, частично взаимоперекрывааясь в области промежуточных значений полей мраморов и кальцифиров. Учитывая такую же направленность изменений в величинах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в зависимости от степени метасоматического преобразования исходных карбонатных и известково-силикатных пород при формировании скарнов, выявленную ранее на примере различных регионов [5, 10, 12], наименее преобразованными среди изученных нами следует рассматривать карбонатные породы пластовых и линзовидных тел. Установленные в них высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ унаследованы ими от первичного осадочного протолита и при региональном метаморфизме оставались неизменными

в масштабах минерала, штуфа и обнажения и только в локальных участках модифицировались и уменьшались в ходе диагенеза, при взаимодействии с поверхностными водами или при метасоматических преобразованиях, вызванных привнесением в систему обогащенной изотопом ^{12}C глубинной углекислоты, отвечая классической схеме формирования магнезиальных скарнов [10, 11].

Судя по геолого-структурному положению, минералого-петрографическим и химическим особенностям и изотопному составу углерода и кислорода, пластовые и линзовидные тела карбонатных пород щита являются первично-осадочными и мало отличаются от сходных карбонатных пород докембрия и фанерозоя [24–32]. Среди них особо выделяются апатит-карбонатные породы по высоким значениям $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, которые характерны для нормально морских осадочных карбонатов [24, 30, 31] или озерных образований [32].

По аномально высоким содержаниям ^{13}C некоторые разновидности апатит-карбонатных пород можно сопоставить с докембрийскими карбонатными породами группы Ломагунди в Зимбабве [24], комплекса Караиба в Бразилии [25], ятулийскими образованиями Кольского полуострова [26] и Карелии [27, 28] и Оазис мраморами Квинсленда [29], формирование которых связывается с осадконакоплением в гиперсоленых палеобассейнах, сопровождающимся обогащением тяжелым изотопом ^{13}C .

Эвапоритовый характер протолита апатит-карбонатных пород Алданского щита подтверждается частыми находками в них гипса и ангидрита. Учитывая линзовидную и пластовую форму апатит-карбонатных тел с частым их расщеплением, при небольшой и варьирующей от участка к участку мощности и незначительной протяженности, можно предположить, что их формирование проходило скорее всего в изолированных палеобассейнах типа лагун или соленых озер [24, 31, 32], существующих как закрытые физико-химические системы с ограниченным притоком новых порций воды и солей. Среда осадкообразования была окислительной, о чем свидетельствует высокое соотношение в породах окисного железа к закисному при постоянном присутствии гематита и полном отсутствии сульфидов и графита [21].

При формировании протолита апатит-карбонатных пород поля устойчивости карбонатов и порядок их выделения определялись условиями pH среды и суммарной концентрацией углекислоты [21, 33]. В закрытой физико-химической системе в случае равенства активностей катионов в минералообразующей среде карбонаты кристаллизовались бы в такой последовательности: сидерит \longrightarrow доломит \longrightarrow магнезит \longrightarrow кальцит, но в окислительной среде формирования протолита в реальных парагенезисах первым выделялся не си-

дерит, кристаллизующийся в восстановительных условиях, а доломит, связывающий основное количество магния и часть кальция, гематит и, при наличии в растворе фосфора и достаточной активности фтора, – апатит. Таким образом, появление магнезита в этой системе возможно только при избытке магния, сидерита при избытке железа, а кальцита – кальция, оставшегося после кристаллизации доломита и апатита.

Закономерное обогащение карбонатов изотопами ^{12}C и ^{16}O , согласно выявленному порядку кристаллизации по ходу формирования протолита апатит-карбонатных пород, наблюдается от более раннего доломита в парагенезисе с апатитом до позднего доломита, кальцита, сидерита и магнезита (табл. 3).

Однотипный характер распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в структурно и текстурно однородных участках пород, выявленный микромасштабными исследованиями, свидетельствует о высокой степени консервативности режима углекислоты в процессе карбонатообразования.

Вместе с тем наблюдаемые в локальных участках (рис. 5) вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ могут относиться к карбонатам, которые формировались в системах с локально изменяющимся режимом углекислоты. Различие в минеральном составе собственно апатит-карбонатных пород и богатых силикатами их разновидностей из участка Чукурдан (рис. 5) обусловлено их палеофациальным различием, и неоднородность изотопного распределения скорее всего и отражает границу между палеофациями.

Поступление новых порций воды и солей в палеобассейн вызывало нарушение равновесия в физико-химической системе и приводило к образованию гнездовидного и жильного кальцита и доломита, отличающихся более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ от ранних карбонатов. Подобный изотопный состав углерода и кислорода отмечается для карбонатов связанных и с постседиментационными изменениями [31, 34, 35] и с формирующими в ходе размыва и переотложение материала в континентальной обстановке под воздействием поверхностных вод [36, 37], что затрудняет их различие. Поскольку трудно себе представить формирование карбонатной породы без диагенетических или катагенетических преобразований, то мы полагаем, что поздние карбонаты, ограниченные в своем развитии основными телами апатит-карбонатных пород, являются продуктом постседиментационных процессов, тогда как секущие карбонатные жилы, пространственно явно удаленные от первичных пород, связаны с поверхностными водами. Судя по ограниченному развитию новообразованных карбонатов, масштабы этих обоих процессов были незначительны, а массы новообразованных фаз несопостави-

мо меньше массы сохранившегося без изменения материала.

Тесная ассоциация апатитовых месторождений с карбонатными породами указывает на то, что факторы ведущие к образованию пород, способствовали также и аккумуляции фосфора. Наличие обломочного апатита в апатит-карбонатных породах свидетельствует об их формировании за счет терригенно-хемогенного механизма аккумуляции фосфора [21, 33]. Сходство состава изотопов углерода и кислорода в доломите из богатых и бедных обломочным апатитом участков пород показывает, что отложение хемогенного и терригенно-хемогенного материала происходило в подобных физико-химических условиях. Таким образом, различие в содержании апатита в породах предопределено количеством фосфора в первичных седиментационных бассейнах.

Мраморы и кальцифиры в основной своей массе характеризуются также однородным распределением значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Учитывая это и принимая во внимание высокую устойчивость мраморов к метаморфическим преобразованиям [38], можно полагать, что они, как и апатит-карбонатные породы, в значительной мере сохранили признаки палеофациальных условий протолита. Наряду с типичными для морских карбонатных образований в них также встречаются аномально высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, ранее отмеченные [39] в сутамском блоке, в карбонатах, подвергнутых региональному метаморфизму высоких степеней. Относительная обогащенность мраморов и кальцифирированных зерен графита с низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и частое присутствие сульфидов при низком соотношении окисного железа к закисному [21] указывают на восстановительные условия формирования их протолита, чем они и отличаются от апатит-карбонатных пород.

Формирование скарновых тел связано со значительными по масштабам и глубине преобразованиями окружающих пород [10]. Обычно в них геологически четко фиксируется пространственная и генетическая связь с магматическими образованиями, а по весьма низким отрицательным значениям $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах скарнов однозначно устанавливается определяющая роль углекислоты глубинного происхождения в их формировании [10, 11].

ВЫВОДЫ

- Полученные практически идентичные значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах валовых проб и их отдельных зернах указывают на единые тенденции формирования каждого из генетических типов докембрийских карбонатных пород Алданского щита. В апатит-карбонатных породах, мраморах

и кальцифирах сохранились дometаморфические изотопные метки, отражающие особенности формирования первично-осадочного протолита.

2. Более поздние карбонатные образования развиваются в пространственной и часто генетической связи с первичными карбонатными породами. Они связаны с постседиментационными изменениями или последующими преобразованиями их поверхностными водами и метасоматическими процессами, о масштабе и направленности которых можно судить по совокупности изотопных данных и геологических и петрографических признаков.

3. Наиболее высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ выявлены в апатит-карбонатных породах, протолит которых формировался хемогенным путем в мелководных и скорее всего эвапоритовых бассейнах в существенно окислительных условиях при ограниченном поступлении терригенного материала. Количество апатита в протолите определялось содержанием фосфора в растворах первичных бассейнов седиментации и долей обломочного апатита, возникшего за счет интраформационной эрозии и процессов выветривания близлежащих апатитоносных пород.

Результаты микромасштабных изотопных исследований карбонатов соответствуют данным по валовым пробам. В локальных участках пород при микромасштабных исследованиях выявлены вариации изотопного состава углерода и кислорода, которые фиксируют каналы транспортировки флюидов вне зависимости от их природы. Роль каналов играют чаще всего зоны контакта карбонатов с сосуществующими минералами, являющиеся механически наиболее ослабленными, и, следовательно, именно на них следует сосредоточить дальнейшие систематические микромасштабные изотопные исследования.

Авторы признательны Ю.А. Борищевскому и Н.И. Медведовской за помощь в проведении изотопных анализов валовых проб карбонатов и Y. Nagai за техническую помощь в отборе порошковых проб для микроанализа и его проведение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Черкасов Р.Ф. Архей Алданского щита. М.: Наука, 1979. 160 с.
- Реутов Л.М. Докембрий Алданского щита. Новосибирск: Наука, 1981. 184 с.
- Кулиш Е.А. Осадочная геология архея Алданского щита. М.: Наука, 1983. 208 с.
- Виноградов В.И., Кулешов В.Н., Лицарев М.А. Возможные причины изменения изотопного состава углерода и кислорода архейских карбонатов Алданского щита // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 5. С. 1195–1200.
- Лицарев М.А., Виноградов В.И., Кулешов В.Н. О генезисе флогопитоносных диопсидовых пород Алданского щита // Геология и генезис важнейших эндогенных неметаллических ископаемых. М.: Наука, 1982. С. 168–186.
- Булах А.Г., Гулий В.Н., Золотарев А.А. Фосфорные руды докембрийских толщ Алдана. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 220 с.
- Смирнов Ф.Л. Геология апатитовых месторождений Сибири. Новосибирск: Наука, 1980. 176 с.
- Энтин А.Р., Зайцев А.И., Ненашев Н.И. и др. Генетические особенности апатит-карбонатных пород селигдарского типа (Алдан) в свете новых данных по вариациям изотопов углерода и стронция // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 5. С. 1228–1232.
- Боярко Г.Ю., Сучков В.Н. Тектоническая позиция и формационная принадлежность Селигдарского месторождения апатита // Тихоокеан. геология. 1985. № 3. С. 87–96.
- Устинов В.И., Александров С.М., Стрижков В.П., Гриненко В.А. Изотопные критерии процесса формирования зональности магнезиальных скарнов // Геохимия. 1984. № 4. С. 504–514.
- Кулешов В.Н. Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов. М.: Наука, 1986. 126 с.
- Valley J.W. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // Stable Isotopes in high temperature geological processes. Reviews in Mineralogy. BookCrafters, Inc, Chelsea. 1986. V. 16. P. 445–489.
- Устинов В.И. Изотопные критерии условий формирования и посткриSTALLизация преобразований минеральных ассоциаций // Геохимия. 1992. № 11. С. 1502–1506.
- Wada H. Microscale isotopic zoning in calcite and graphite crystals in marble // Nature. 1988. V. 331. № 6151. P. 61–63.
- Arita Y., Wada H. Stable isotopic evidence for migration of metamorphic fluids along grain boundaries of marbles // Geochemical Journal. 1990. V. 24. P. 174–186.
- Dickson J.A.D., Smalley P.C., Raheim A., Stijfhoorn D.E. Intracrystalline carbon and oxygen isotope variations in calcite revealed by laser microsampling // Geology. 1990. V. 18. P. 809–811.
- Dickson J.A.D., Smalley P.C., Kirkland B.L. Carbon and oxygen isotopes in Pennsylvanian biogenic and abiogenic aragonite (Otter County, New Mexico): A laser microprobe study // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 2607–2613.
- Кицул В.И., Богомолова Л.М., Дук В.Л. Отражение тектонической структуры фундамента Алданского щита в метаморфических и минеральных фазиях // Метаморфизм горных пород Урала. Свердловск, 1979. С. 41–46.
- Тугаринов А.И., Бибикова Е.В., Грачева Т.И. О возрасте апатитового оруденения Алданского щита // Геохимия. 1977. № 6. С. 847–855.
- Пушкирев Ю.Д., Гулий В.Н., Кравченко М.П., Рюнгенен Г.И. Изотопный состав Pb и Sr в месторождениях апатит-силикатных и апатит-карбонатных руд Алданского щита // XII Всесоюзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М., 1989. С. 10–11.

21. Гулий В.Н. Особенности минерального состава и рудоносность докембрийских карбонатных пород Алданского щита // Тихоокеан. геология. 1994. № 2. С. 45–54.
22. Борщевский Ю.А., Борисова С.Л., Попова Н.К. Новый метод выделения кислорода и углерода из карбонатов и карбонатно-силикатных пород для изотопного анализа // V Всесоюзный симпозиум по геохимии стабильных изотопов. М.: Наука, 1974. С. 207–209.
23. Nagai Y., Wada H. Development and applications of micro-scale analyses for metamorphic dolomites // Geosci. Rept. of Shizuoka Univ. 1993. № 19. P. 25–34.
24. Schidlowski M., Eichmann R., Junge C.E. Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget // Precamb. Research. 1975. V. 2. P. 1–69.
25. Sighinolfi G.P., Kronberg B.I., Gorgoni C., Fyfe W.S. Geochemistry and genesis of sulphide-anhydrite-bearing Archean carbonate rocks from Bahia (Brazil) // Chemical Geology. 1980. V. 29. P. 323–331.
26. Покровский Б.Г., Мележик В.А. Вариации изотопного состава углерода и кислорода в нижнепротерозойских карбонатных породах Кольского полуострова // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 1995. Т. 3. № 5. С. 42–53.
27. Юдович Я.Э., Макарихин В.В., Медведев П.В., Суханов Н.В. Изотопные аномалии углерода в карбонатах карельского комплекса // Геохимия. 1990. № 7. С. 972–975.
28. Karhu J.A. Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in the Fennoscandian Shield. Espoo: Geologian Tutkimuskeskus, 1993. 87 p.
29. McNaughton N.J., Wilson A.F. ^{13}C -rich marbles from the Proterozoic Einasleigh Metamorphics, northern Queensland // Journal of the Geological Society of Australia. 1983. V. 30. P. 175–178.
30. Veizer J., Hoefs J. The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1387–1395.
31. Hudson J.D. Stable isotopes and limestone lithification // Journal of the Geological Society. 1977. V. 133. Part 6. P. 637–660.
32. Talbot M.R. A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates // Chemical Geology (Isotope Geoscience Section). 1990. V. 80. P. 261–279.
33. Guliy V.N. Main features of composition and origin of apatite deposits in metamorphic rocks of the Aldan Shield, Siberia, Russian Federation // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. 1995. V. 104. P. B171–B178.
34. Махнач А.А. Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 335 с.
35. Sadd J.L. Tectonic influences on carbonate deposition and diagenesis, Buckhorn Asphalt, Deese Group (Desmoinesian), Arbuckle Mountains, Oklahoma // Journal of Sedimentary Petrology. 1991. V. 61. P. 28–42.
36. Ferguson J., Chambers L.A., Donnelly T.H., Burne R.V. Carbon and oxygen isotopic composition of a recent megapolygon-spelean limestone, Fisherman Bay, South Australia // Chemical Geology (Isotope Geoscience Section). 1988. V. 72. P. 63–76.
37. Quade J., Roe L.J. The stable-isotope composition of early ground-water cements from sandstone in paleoecological reconstruction // Journal of Sedimentary Research. 1999. V. 69. P. 667–674.
38. Schwarcz H.P. The stable isotopes of carbon // Handbook of geochemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1969. V. II/I. P. 6-B-1–16.
39. Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А., Борисова С.Л. и др. Изотопные особенности древнейших карбонатных отложений докембра // V Всесоюзный симпозиум по геохимии стабильных изотопов. М., 1974. Ч. 1. С. 2–4 .
40. Wada H., Ando T., Suzuki M. The role of the grain boundary at chemical and isotopic fronts in marble during contact metamorphism // Contrib. Mineral. and Petrol. 1998. V. 132. P. 309–320.