

УДК 550.42(571.65)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО И КАРБОНАТНОГО ВЕЩЕСТВА МЕТАТУРБИДИТОВ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЯНО-КОЛЫМСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ СИСТЕМЫ

© 2003 г. С. В. Ворошин, Е. Э. Тюкова, В. Г. Мельник, В. А. Чиненов

Представлено академиком В.И. Гончаровым 27.05.2003 г.

Поступило 06.06.2003 г.

Химические преобразования соединений углерода в процессе термической дегидратации и дегазации терригенно-карбонатных толщ играют важную роль в формировании флюидного режима метатурбидитовых бассейнов. Помимо метаморфической истории самих осадков реконструкция реакций с углеродом важна с точки зрения верификации гипотез существования внешних источников этого элемента (мантийная дегазация, магматические расплавы) при формировании рудоносных флюидов. Цель настоящей работы – характеристика состава стабильных изотопов углерода и кислорода; установление генезиса и механизмов преобразования углеродистого и карбонатного вещества в метатурбидитах юго-восточной части Яно-Колымской складчатой системы, к которым приурочена крупнейшая золотоносная провинция на Северо-Востоке Азии.

Проанализированные пробы охватывают главные литологические и метаморфические разности пород за пределами зон с рудной минерализацией. Материал отбирался из искусственных и естественных обнажений. Визуальным контролем отсутствия гипергенных изменений в образцах служило наличие неокисленных акцессорных сульфидов (пирита или пирротина). Содержание карбонатного и органического углерода определялось на СНН-анализаторе фирмы “Перкен-Элмер” с чувствительностью 0.01% (ЦНИГРИ, Москва). Изотопные исследования углеродистого вещества и карбонатов выполнены Е.Д. Сынгаевским (ЦНИГРИ, Москва) по стандартным методикам [1] на приборе ММ-602Д фирмы “Майкромасс”. Погреш-

ность изотопных определений составила $\pm 0.1\%$ [2]. Изотопный состав углерода приведен относительно стандарта PDB, кислорода – относительно SMOW. Точки пробоотбора показаны на рис. 1, а характеристика проб и результаты анализов отражены в табл. 1.

При осадконакоплении углерод концентрируется в виде органической и неорганической (карбонатной) составляющих, не находящихся в изотопном равновесии между собой. Для изотопного состава органического вещества в современных и древних морских осадках типичны значения $\delta^{13}\text{C}$ в интервале от -10 до -35% (среднее значение около -25%) [3]. Изотопный состав углерода карбонатов, осажденных из морской воды, существенно не зависит от возраста их образования и характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$, близкими к нулю ($0 \pm 4\%$) [3, 4]. Изотопный состав кислорода морских карбонатов имеет значения $\delta^{18}\text{O}$, близкие к $+30\%$ [4]. Для проанализированных пород значения $\delta^{13}\text{C}$ углеродистого вещества идентичны этому показателю в морских осадках и образуют максимум в области -26% (рис. 2). То есть можно предположить, что углеродистое вещество имеет органическое происхождение и отвечает своему первичному составу. Анализы $\delta^{13}\text{C}$ карбонатной составляющей пород образуют ряд от -18 до $+4\%$, который гораздо шире диапазона составов углерода карбонатов, осажденных из морской воды. Значения $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов в образцах также характеризуются широкими вариациями и имеют бимодальное распределение. Наиболее тяжелые составы на графике соответствуют карбонатам, осажденным из морской воды. Широкие вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов логичнее всего объяснить наличием нескольких источников этих компонентов.

Специфика образования турбидитовых осадков предполагает, что и карбонатное, и органическое вещество было перемещено из района своего первичного отложения в виде мутьевых потоков [5]. В процессе движения происходило механическое

*Северо-Восточный комплексный
научно-исследовательский институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Магадан
Институт литосферы окраинных
и внутренних морей
Российской Академии наук, Москва*

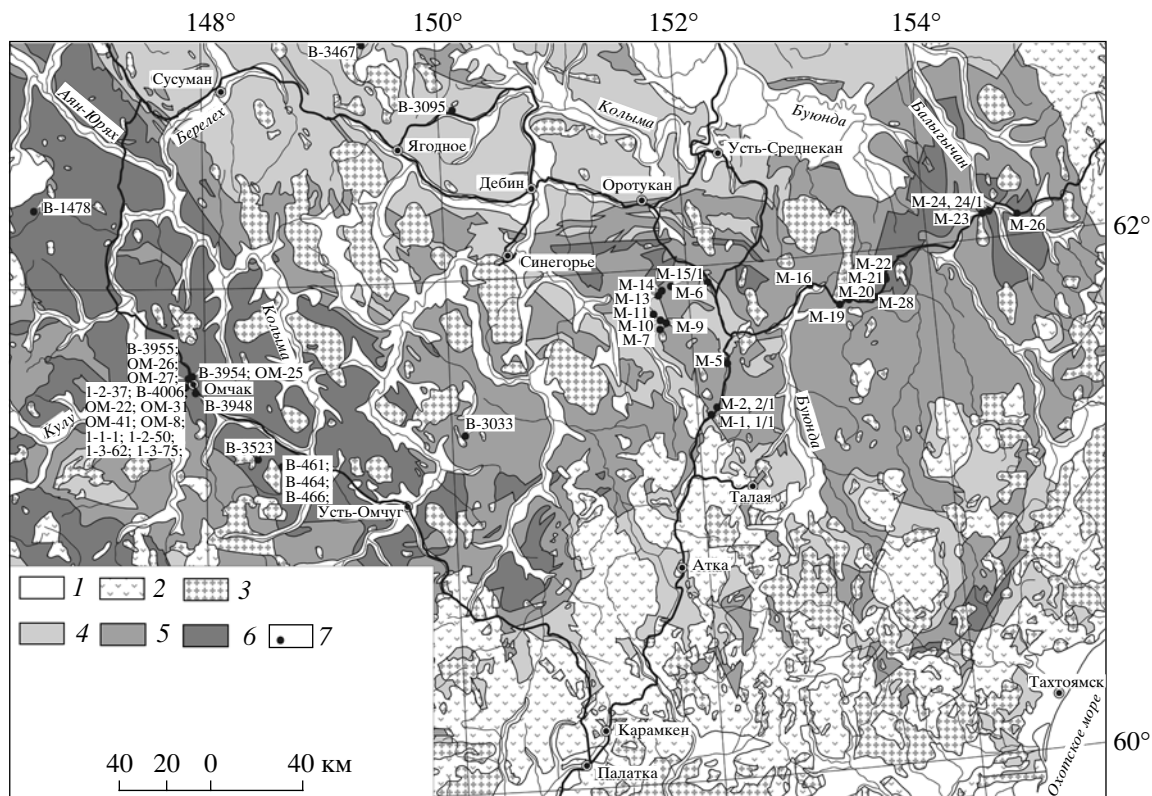


Рис. 1. Схема размещения участков пробоотбора. Геологическая основа – генерализованная Геологическая карта Северо-Востока СССР, масштаб 1 : 1500000, гл. редактор М.Е. Городинский. 1980. 1 – четвертичный аллювий, кайнозойские ледниковые отложения и впадины; 2 – преимущественно мел-палеогеновые аэральные вулканиты и угленосные терригенные комплексы; 3 – позднеюрско-меловые гранитоиды нерасчлененные; 4–6 – морские терригенные отложения верхоянского комплекса: 4 – юрские, 5 – триасовые, 6 – пермские; 7 – точки отбора проб.

перемешивание осадка, а для момента отложения характерна гравитационная дифференциация. Следовательно, наличие обогащенных карбонатом прослоев не отвечает смене карбонатных и терригенных обстановок осадконакопления. Различные соотношения карбонатной и органической составляющих в проанализированных породах были образованы в результате механического перемешивания и взаимного химического преобразования этих компонентов. При диагенезе, катагенезе и метаморфизме восстановленные формы углерода обычно окисляются до карбонатных. Усредненная оценка количества карбоната, образованного в результате окисления органического вещества, сделана на основе следующих построений. Был рассчитан общий изотопный состав углерода каждой пробы, представляющий собой сумму нормированных на содержание значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$. Результаты нанесены на график в зависимости от доли карбонатной составляющей, по ним рассчитана линия тренда (рис. 3). Здесь же проведена линия, соответствующая модели чистого механического смешения карбонатной и органической составляющих пород при $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = 0$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} = -25\text{‰}$. Линия тренда, полу-

ченная по реальным анализам, смещена от теоретической по оси ординат на величину 0.126. Такой результат может быть следствием смешения карбонатов в породах, 87.4% из которых образовано в результате осаждения из морской воды, а 12.6% – при окислении органического вещества первичного осадка. Вероятное смещение по оси абсцисс из-за колебаний значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ не учитывалось. Отметим, что в соответствии с графиком в отдельных пробах доля карбоната, сформированного за счет окисления $\text{C}_{\text{орг}}$, превышает 50%.

Переход органического углерода в карбонатный может быть сведен к двум процессам: окислению ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$) и гидролизу ($2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$). При окислении изотопный состав углерода CO_2 будет близок к составу органического углерода, а при реакции гидролиза углекислый газ будет на 3–12‰ обогащен ^{13}C [3]. То есть в результате гидролиза $\text{C}_{\text{орг}}$ со средним значением $\delta^{13}\text{C} = -26\text{‰}$ вполне может образоваться карбонат с $\delta^{13}\text{C}$, равным и ниже -14‰ , соответствующим некоторым значениям проанализированных образцов. Эффекты равновесного изотопного фракционирования реализовывались и при окислении уг-

Таблица 1. Изотопный состав и содержание органического и карбонатного вещества в метатурбидитах юго-восточной части Яно-Колымской складчатой системы

№ пробы	$\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}, \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}, \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}, \text{‰}$	$\Delta^{13}\text{C}_{\text{карб-орг}}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}, \text{‰}$	$\text{C}_{\text{карб}}, \%$	$\text{C}_{\text{орг}}, \%$	$T, \text{°C}$
1/М-97	-27.7	2.3	-18.73	30	14.4	0.26	0.61	-
10/М-97	-26	-4.9	-23.51	21.1	26.5	0.19	1.42	58
11/М-97	-24.5	-4.9	-24.23	19.6	18.4	0.04	2.86	92
1-1/М-97	-26.6	1.4	-26.18	28	15.9	0.02	1.32	-
1-2-37	-21.7	-3.1	-4.50	18.6	7.7	3.31	0.27	116
2/М-97	-26.6	2.1	-25.70	28.7	15.7	0.02	0.62	-
2-1/М-97	-26	1.2	-19.20	27.2	14.4	0.03	0.09	-
23/М-97	-25.5	-5.5	-6.24	20	24	2.08	0.08	83
24/М-97	-27.1	-8.2	-15.91	18.9	13.5	1.61	1.11	109
24-1/М-97	-24.9	-4.9	-5.46	20	5.9	4.84	0.14	83
26/М-97	-25.8	-4.2	-13.23	21.6	9.9	1.53	1.1	46
28/М-97	-36.5	-0.2	-33.60	36.3	9.4	0.02	0.23	-
3095/В-88	-25.5	-8	-10.18	17.5	13.5	6.26	0.89	141
3948/В-90	-24.1	-7.3	-7.56	16.8	24.2	26.27	0.41	157
3954/В-90	-23.6	-10.8	-13.51	12.8	20.3	6.65	1.79	250
3955/В-90	-21.4	-11.8	-17.20	9.6	17.4	0.91	1.17	323
4006/В-90	-22.4	2.9	-13.08	25.3	29.3	0.49	0.84	-
5/М-97	-27.6	-1.6	-24.23	26	14.7	0.07	0.47	-
6/М-97	-25.8	-6.2	-8.18	19.6	12.8	4.45	0.5	92
9/М-97	-24.9	-3.1	-23.62	21.8	19.3	0.09	1.44	42
ОМ-22	-22.9	-13.4	-18.58	9.5	20.5	1.34	1.61	326
ОМ-25	-22.2	-9.8	-10.98	12.4	11.5	9.76	1.03	259
ОМ-26	-23.4	-17.6	-18.94	5.8	6.6	1.76	0.53	411
ОМ-27	-21.1	-2.9	-8.48	18.2	8.6	1.97	0.87	125
ОМ-31	-23.1	-2.1	-7.78	21	5.1	1.24	0.46	60
ОМ-41	-23.2	-1.9	-3.47	21.3	9.4	4.64	0.37	53
ОМ-8	-22.3	-4.2	-9.72	18.1	19.1	1.46	0.64	127
1-1-1*	-22.9	-4.7	-6.44	18.2	7.5	2.46	0.26	125
1-2-50*	-22.8	-6.9	-12.45	15.9	6.8	0.82	0.44	178
13/М-97*	-27	2.3	-10.13	29.3	17.1	0.38	0.28	-
1-3-62*	-22.9	-4.7	-5.88	18.2	8.3	6.04	0.42	125
1-3-75*	-24.9	-6.8	-11.27	18.1	7.7	1.71	0.56	127
14/М-97*	-27	2.4	-19.43	29.4	16.6	0.17	0.49	-
1478/В-85*	-22.4	-8.8	-15.85	13.6	20.4	0.92	0.99	231
15-1/М-97*	-25.8	0.3	-13.62	26.1	9.8	0.21	0.24	-
16/М-97*	-27.7	0.3	-16.50	28	8.2	0.02	0.03	-
19/М-97*	-24.9	-3.2	-22.19	21.7	6.2	0.01	0.07	44
20/М-97*	-26	-3.2	-20.30	22.8	6.2	0.01	0.03	19
21/М-97*	-25.2	-0.7	-24.70	24.5	6.2	0.03	1.43	-
22/М-97*	-26.2	2.6	-18.62	28.8	15.8	0.05	0.14	-
3033/В-88*	-27.4	-1.2	-20.85	26.2	16.1	0.03	0.09	-
3467/В-89*	-35	1.8	-24.49	36.8	11.6	0.04	0.1	-
3523/В-89*	-27.8	-4.9	-27.15	22.9	8	0.03	1.03	16
461/В-84*	-25.2	-3.8	-4.59	21.4	9.1	7.52	0.29	51
464/В-84*	-25.2	-5.2	-13.00	20	14.5	0.5	0.32	83
466/В-84*	-29.6	2.8	-1.00	32.4	17.1	2.18	0.29	-
7/М-97*	-26.3	2.7	-23.66	29	17.6	0.1	1	-

Примечание. Звездочкой помечены пробы ороговикованных пород. Температура соответствует изотопному равновесию для пар кальцит-графит со значениями $\Delta^{13}\text{C}_{\text{кальцит-графит}}$, соответствующими разнице $\delta^{13}\text{C}$ между карбонатной и органической составляющей пород. Прочерк в столбце температуры – заведомо нереальные отрицательные значения.

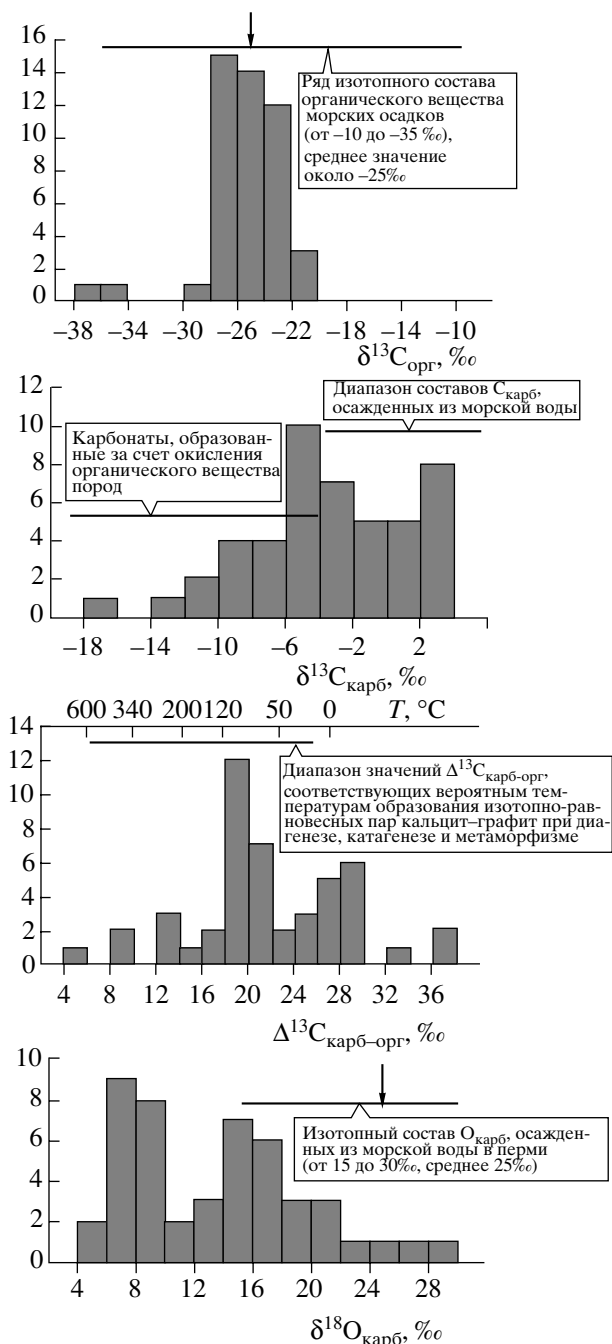


Рис. 2. Вариации изменений изотопного состава углерода и кислорода в карбонатной и органической составляющих метатурбидитов и интервалы значений, характерные для морских осадков.

лерода и углеродсодержащих соединений, если они проходили с выносом продуктов из зоны реакции. В природе одной из наиболее ранних реакций с участием органического углерода была реакция бактериальной сульфат-редукции, относящаяся к стадии накопления осадка ($2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$). В дальнейшем, при преобразовании

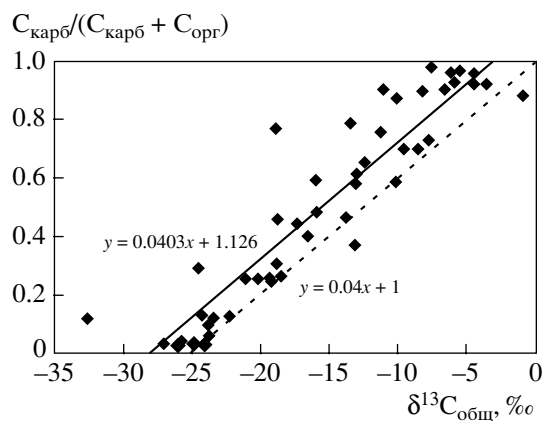


Рис. 3. График и уравнения зависимости общего изотопного состава каждой пробы от доли карбонатной составляющей. Сплошная линия – тренд точек анализов, штриховая – соответствует модели чистого механического смешения карбонатной и органической составляющих пород при $\delta^{13}C_{\text{карб}} = 0$ и $\delta^{13}C_{\text{орг}} = -25$ ‰.

осадка в породу и метаморфизме, окисление или гидролиз органики – распространенные процессы, которые во многих случаях сопровождаются восстановлением серы (см., например, [6]). Очевидно, что в проанализированных пробах присутствует смесь карбонатов, образованных различным путем, поэтому ни в одном образце не было достигнуто значений $\delta^{13}C_{\text{карб}}$, соответствующих $\delta^{13}C_{\text{орг}}$.

Еще один механизм изменения изотопного состава первичных карбонатов связан с их метаморфизмом. При метаморфизме карбонатных пород изотопный состав углерода смещается в сторону более легких значений [7]. Абсолютные значения смещения невысоки (около 2 ‰ – по измерениям в природных образцах). Объясняется этот факт обогащением ^{13}C в процессе декарбонатизации. С помощью метаморфизма можно интерпретировать незначительные смещения изотопного состава карбонатного углерода в сторону легких значений (до -4; -6 ‰, см. рис. 2).

Для обсуждения изотопного состава источника и форм углерода во флюиде использована диаграмма, впервые примененная при исследовании изотопов серы [8], а затем и для интерпретации данных по изотопии углерода [9]. Дальнейшие рассуждения базируются на следующих допущениях: отношение карбонатной и углеродистой составляющих в растворе оставалось постоянным; суммарный изотопный состав углерода флюида также был постоянен; вариации $\delta^{13}\text{C}$ углеродистого вещества и карбонатов связаны исключительно с реакциями изотопного обмена в самом растворе; в качестве эквивалента суммы природных карбонатов используется кальцит, а органического вещества – графит. Само по себе изотопное равновесие $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ зависит от температуры и при ее уменьшении от 600°C $\Delta^{13}C_{\text{карб-орг}}$ должно

увеличиваться начиная со значений около 6‰ [10]. Из всей выборки были взяты анализы, в которых величина $\Delta^{13}\text{C}_{\text{карб-орг}}$ может соответствовать равновесию в диапазоне температур от 25 до 600°C (см. рис. 2). Линии трендов выбранных анализов характеризуют систему со средним изотопным составом около -19‰ и преобладанием углеродистого вещества (рис. 4).

Дополнительное разделение выбранных проб по степени метаморфизма на зеленосланцевоизмененные (<400°C) и роговики (>400°C) показывает, что для первых средний изотопный состав соответствует приблизительно -20‰, а для вторых - 15‰. При этом от пород низкотемпературных фаций к роговикам наблюдается повышение карбонатной составляющей в системе, что может интерпретироваться как результат термического разложения первичных карбонатов пород при контактовом метаморфизме.

По данным коэффициентов изотопного фракционирования для ^{13}C в сосуществующих кальците и графите [10] для интервала температур 50–340°C рассчитано уравнение температурной зависимости $\Delta^{13}\text{C}_{\text{кальцит-графит}}$: $T = (23.604 - \Delta^{13}\text{C}_{\text{кальцит-графит}})/0.0433$. С его помощью вычислены температуры изотопного равновесия для пар кальцит–графит со значениями $\Delta^{13}\text{C}_{\text{кальцит-графит}}$, соответствующими разнице $\delta^{13}\text{C}$ между карбонатной и органической составляющей пород. Для проб, в которых гипотетически могло быть достигнуто равновесие между этими фазами, вычислены температуры, образующие пик в интервале 20–200°C с максимумом около 100°C и менее выраженный пик в интервале температур 200–400°C с максимумом около 350°C (см. табл. 1). Большинство роговики попадает в интервал значений ниже 200°C, что явно не соответствует температурам контактового метаморфизма. В то же время для отдельных проб пород, метаморфизованных в зеленосланцевой фации, получены температуры, близкие к реальным (>250°C).

Облегченный изотопный состав кислорода карбонатной составляющей проанализированных образцов по сравнению с карбонатами, осажденными в морских бассейнах, можно объяснить либо перетолжением карбонатов при метаморфизме, либо образованием карбонатов не путем осаждения из морской воды, а посредством окисления органического углерода. Последнее, как было показано выше, справедливо лишь для части карбонатов. Преобразование и метаморфизм карбонатов теоретически не должны приводить к значительному смещению $\delta^{18}\text{O}$. Так, при метаморфизме карбонатных пород изотопный состав кислорода смещается в сторону уменьшения содержания ^{18}O за счет обогащения CO_2 в процессах декарбонатизации тяжелыми изотопами, а значения смещения по природным образцам составляют около 6‰ [7]. С помощью этого механизма объясняется

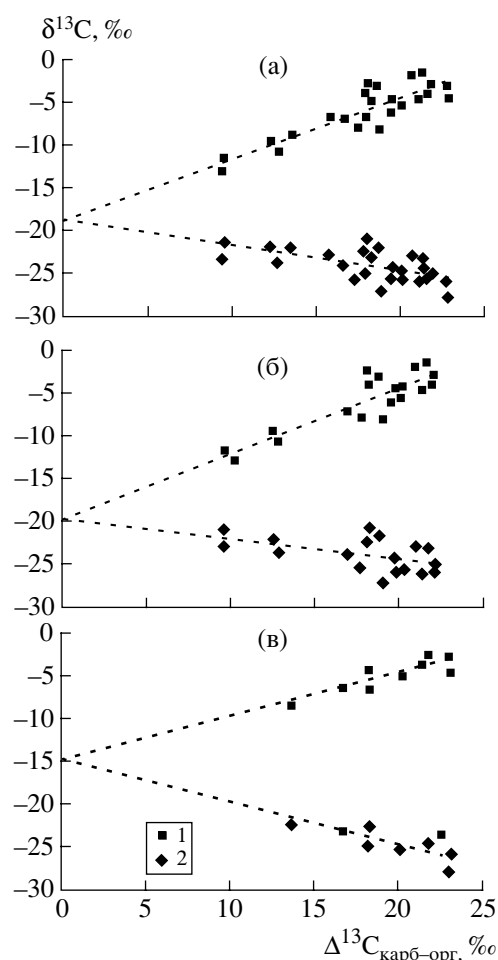


Рис. 4. Зависимость изотопного состава углерода от разницы изотопных составов углерода карбонатной и органической составляющей проб: а – вся выборка; б – пробы пород, метаморфизованных в зеленосланцевой фации; в – пробы роговикованных пород. 1 – состав карбонатной составляющей, 2 – органического вещества. Комментарии в тексте.

изотопный состав кислорода со значениями $\delta^{18}\text{O}$ до +10‰ (см. рис. 2). Пробы, еще более обогащенные легким изотопом (от +4 до +10‰ на рис. 2), скорее всего, характеризуют карбонаты, образованные при окислении первичного углеродистого вещества метаморфогенными флюидами.

Таким образом, результаты изотопных анализов углерода и кислорода указывают на первично-осадочное происхождение углеродистого вещества и смешанную (осаждение из морской воды и окисление или гидролиз органики) природу карбонатов в метатурбидитовых отложениях юго-восточной части Яно-Колымской складчатой системы. Среднее количество карбонатов, образованных за счет реакций с органическим веществом, составляет 12,6%. В отдельных пробах это значение превышает 50%. Двойственное происхождение карбонатов и их перетолжение при метаморфизме

обуславливают значительные вариации $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ в породах. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии значимых дополнительных поступлений углерода, вызванных дегазацией мантии или магматических расплавов, при метаморфизме турбидитов этого региона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по прецизионному масс-спектрометрическому методу определения изотопного состава водорода и углерода / Под ред. Ф.А. Алексеевой. М.: ВНИИЯГГ, 1975. С. 118.
2. Сынгаевский Е.Д., Александров Е.П. // VIII Всесоюз. симп. по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1980. С. 262–263.
3. *Омото Х., Рай Р.О.* В сб.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 405–450.
4. *Фейцгер Я.* Карбонаты: Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 329–370.
5. *Лисицын А.П.* Лавинная седиментация и перерывы в осадконакоплении в морях и океанах. М.: Наука, 1988. 309 с.
6. *Ferry J.M.* // Amer. Miner. 1981. V. 66. P. 908–931.
7. *Фор Г.* Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
8. *Field C.W., Gustafson L.B.* // Econ. Geol. 1976. V. 71. P. 1533–1548.
9. *Oberthür T., Mumm A.S., Vetter U. et al.* // Econ. Geol. 1996. V. 91. P. 289–301.
10. *Bottinga Y.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1969. V. 33. P. 49–64.