

УДК 550.4:546.21

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТАБИЛЬНЫМ ИЗОТОПАМ МИНЕРАЛОВ КОРУНДОНОСНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ (РОССИЯ)

© 2011 г. С. В. Высоцкий, А. В. Игнатьев, В. И. Левицкий,
С. Ю. Будницкий, Т. А. Веливецкая

Представлено академиком А.И. Ханчуком 20.12.2010 г.

Поступило 12.01.2011 г.

Земные породы и минералы обычно обогащены изотопом ^{18}O относительно его содержания в современной морской воде, т.е. они имеют положительные значения $\delta^{18}\text{O}$. Большинство силикатных пород характеризуется значениями $\delta^{18}\text{O}$ от +4 до +15‰. Благородные корунды и ассоциирующие с ними минералы до последнего времени не часто выходили за пределы этого диапазона [1, 2]. Появление данных о корундах Северной Карелии, сильно обедненных тяжелым изотопом кислорода относительно SMOW [3–5], вызвало значительный интерес, поскольку предполагает весьма специфические условия их образования.

Корундовые проявления Северной Карелии при небольшом количестве слагающих их минералов характеризуются большим разнообразием структурно-текстурных особенностей. Вариации количественных минеральных соотношений, обилие генераций минеральных фаз (граната, амфибола, плагиоклаза), наличие ранних корродированных реликтов минералов в поздних новообразованиях обусловлены зональным строением тел и развитием парагенезисов, формировавшихся в широком интервале температур и давлений [6]. В этом сообщении приведены результаты исследования как самих корундоносных пород, так и вмещающих оруденение плагиогнейсов и амфиболитов месторождений Хитостровское и Варацкое в чупинской толще беломорского комплекса.

Методика исследования. Изотопный анализ кислорода и водорода проводили в ДВГИ ДВО РАН. Кислород выделяли при нагревании образца с помощью инфракрасного лазера (10.6 мкм) в присутствии BrF_5 (~210 Торр). После фторирования выделенный кислород очищали на двух

криогенных ловушках с жидким азотом и на поглотителе с КВг. Затем его анализировали на масс-спектрометре с двойной системой напуска МАТ-252. Методика протестирована на международном (NBS-28) и внутреннем стандартах. Точность измерения для $\delta^{18}\text{O}$ не менее $\pm 0.2\text{‰}$.

Водород выделяли из ОН-содержащих минералов также с использованием лазера, что позволило достигнуть воспроизводимости $\pm 2\text{‰}$ для проб массой от 1 до 5 мг. Изотопный состав водорода определяли в постоянном потоке гелия на масс-спектрометре МАТ-253. Разработанный метод [7] является альтернативой классическому методу выделения водорода в вакуумных условиях.

К/Ar-датирование образцов проводили по оригинальной методике, разработанной сотрудниками лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН [8]. Выделение, сбор, очистку и измерение изотопного состава аргона осуществляли в непрерывном потоке сверхчистого гелия. Для выделения аргона из образцов использовали CO_2 -лазер (10.6 мкм). Изотопный состав аргона устанавливали на масс-спектрометре МАТ-253 (фирма “Thermo Scientific”). Содержание калия определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICAP 6500Duo (“Thermo Scientific”).

Геология. Хитостровское и Варацкое проявления расположены примерно в 15 км друг от друга, недалеко от пос. Чупа Лоухского района Карелии, и близки по геологическому строению. Они приурочены к гранат-биотитовым плагиогнейсам чупинской толщи в проницаемых сдвиговых зонах. Породы с корундом наблюдаются в виде отдельных тел, системы субпараллельных или ветвистых жил, обособлений и гнезд. Их мощность варьируется от 40–50 см до 5–10 м, а зон корундосодержащих пород — от 1 до 50 см (редко до 1.5 м).

Корундовые проявления имеют сложное геологическое строение и генезис, а поэтому существуют проблемы с установлением возраста их образования. Для Хитостровского проявления получены датировки трех генераций циркона

Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Институт геохимии им. А.В. Виноградова
Иркутского научного центра
Сибирского отделения Российской Академии наук

Таблица 1. Возрастные датировки минералов из пород корундовых проявлений Варацкое и Хитостровское

Образец	Минерал	Калий, %	Ar _{возд} , %	Ar _{рад} , нг/г	Возраст, млн лет
Месторождение Варацкое					
К-231/6	Биотит	6.22	0.7	1330	1824 ± 45
К-231/6	Амфибол	0.45	1.2	95.49	1811 ± 45
Месторождение Хитостровское					
К-90/23	Биотит	5.13	1.0	1166	1895 ± 47
К-90/23	Амфибол	0.16	3.0	34.35	1814 ± 63

Примечание. При расчете возраста использовали $\lambda_k = 0.581 \cdot 10^{-10}$ и $\lambda_\beta = 4.962 \cdot 10^{-10}$ год⁻¹.

Th–U–Pb-SHRIMP-методом: для ядерных частей зерен конкордантное значение 2857 ± 30 млн лет; для промежуточной каймы – по верхнему пересечению дискордии 2692 ± 68 млн лет, для внешних каемок – 1894 ± 17 млн лет [9]. Позднее И. Биндеман с соавторами [10] также провел датирование цирконов из корундоносных пород Хитостровского проявления и увязал их с изотопией кислорода: цирконы с древними возрастами (2.75–2.45 млрд лет)

Таблица 2. Изотопный состав кислорода и водорода минералов из корундосодержащих плагиоклазитов и вмещающих пород корундовых проявлений Карелии

Образец	Минерал	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	δD , ‰ (SMOW)
Месторождение Хитостровское			
КП-1	Биотит хлоритизированный	–15.5	–77
К-90/14	Амфибол	–20.0	–215
К-90/14	Амфибол хлоритизированный	–	–135
К-90/14	Плагиоклаз	–23.1	–
К-90/23	Амфибол	–21.4	–117
К-90/23	Плагиоклаз	–20.1	–
К-152/1	Хлорит по биотиту	7.0	–43
К-152/1	Гранат	–23.7	–
К-154/1	Биотит	6.5	–75
К-158	Биотит	4.9	–86
Месторождение Варацкое			
К-227/3	Амфибол	–19.9	–214
К-227/3	Плагиоклаз	–18.7	–
К-231/6	Амфибол	–19.6	–216
К-231/6	Плагиоклаз	–18.0	–

Примечание. Прочерк означает, что содержание кислорода и водорода не анализировали.

обладают тяжелым кислородом ($\delta^{18}\text{O}$ в интервале от +4 до +8‰), а более молодые цирконы (1.9–1.8 млрд лет) – легким ($\delta^{18}\text{O}$ в интервале от –23 до –27‰). Эти данные отражают сложный полициклический механизм образования цирконов, а возраст, полученный для его внешних кайм, совпадает с доминирующими на сегодняшний день представлениями о свекофенском периоде генезиса проявлений корунда.

Мы провели датирование K/Ar-методом по сосуществующим минералам двух образцов Хитостровского и Варацкого проявлений (табл. 1). Как видно, наши данные хорошо согласуются с Th–U–Pb-датировками.

Основная часть корундоносных пород сложена мезократовыми плагиоклазитами. В Хитостровском проявлении это корунд-биотит-гранат-амфиболовые (обр. КП-1, К90/14), а в Варацком – гранат-корунд-дистен-амфиболовые (обр. К227/3) разности. В виде включений в плагиоклазитах встречаются меланократовые гранатовые амфиболиты (обр. К152/1), гранат-пироксеновые плагиосланцы, кианит-кварцевые, кианит-корундовые, кварцевые, мономинеральные гранатовые и кварц-гранатовые породы, в различной степени затронутые низкотемпературными вторичными изменениями.

Вмещающими породами для этого комплекса являются гранат-биотитовые мелкозернистые полосчатые плагиогнейсы (обр. К-154/1) и гранат-пироксеновые мелкозернистые плагиосланцы (обр. К158).

Результаты измерений изотопных отношений кислорода и водорода приведены в табл. 2. Большинство проанализированных минералов имеют аномально низкие (от –15.5 до –23.7‰) значения $\delta^{18}\text{O}$.

Подобные значения $\delta^{18}\text{O}$ для земных пород до последнего времени были неизвестны. В то же время для льда и снежно-ледниковых вод Гренландии и Антарктиды они не являются чем-то экстраординарным, в этих регионах отмечены и

более низкие (менее -60‰) значения $\delta^{18}\text{O}$ [11]. Следует сказать, что пониженные, но не отрицательные значения $\delta^{18}\text{O}$ для корундоносных пород и минералов Беломорья отмечали и ранее; это связывали с влиянием вод метеорного происхождения.

Приведенные факты дают основание для заключения, что корундоносные породы Хитостровского и Варацкого проявлений сформировались при участии гляциальных вод. При этом подобные воды не обязательно должны быть холодными, как это полагают в работе [5]. Недавно в Сибири, в зоне Байкальского рифта, обнаружены гидротермы с температурой более 100°C , имеющие $\delta^{18}\text{O}$ менее -22‰ . При этом изотопный состав воды соответствует положению точки на глобальной линии метеорных вод. Таким образом, не вызывает сомнения, что корундоносные породы Северной Карелии, обладая аномально легким изотопным составом кислорода, образовались в весьма специфических условиях.

Изотопный состав минералов корундоносных плагиоклазитов, как водосодержащих, так и безводных, аномально легкий, резко отличающийся от состава вмещающих сланцев и гнейсов. Анализ имеющихся материалов показывает, что процессами, в результате которых могли сформироваться подобные отношения стабильных изотопов в минералах, являются обменные процессы между трансформируемой породой и водным флюидом. А водами, обладающими потенциалом для формирования подобного флюида, являются гляциальные воды. Учитывая данные по изотопии кислорода во льдах Антарктиды и Гренландии, где зафиксированы еще более низкие соотношения, такой процесс вполне возможен. Например, как показал П. Арон [12], четвертичные карбонатные осадки Антарктиды, отлагающиеся из гляциальных вод, имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ в интервале от -14.1 до -17.3‰ относительно SMOW. Расчетное изотопное соотношение кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) в талой ледниковой воде в этом случае колеблется в интервале от -47.2 до -50.3‰ .

Не менее показательным примером является облегченный состав изотопов кислорода во вторичных минералах и измененных голоценовых базальтах Исландии, вскрытых скважинами глубокого бурения. По данным [13], гидротермально измененные базальты имеют значение $\delta^{18}\text{O}$ менее -10‰ относительно SMOW, а во вторичном эпидоте из этих пород значения $\delta^{18}\text{O}$ колеблются в интервале от -11.8 до -12.7‰ . Полагают, что в гидротермальном флюиде принимали участие метеорные воды, имеющие в Исландии изотопные значения $\delta^{18}\text{O}$ от -8 до -11‰ [13]. Для термальных вод Сихотэ-Алиня отмечают вариации $\delta^{18}\text{O}$ в интервале от -10.8 до -18.8‰ , в горячих термальных

водах Байкальского рифта значения $\delta^{18}\text{O}$ опускаются ниже -22‰ [14]. Таким образом, участие гляциальных вод в процессе гидротермальных преобразований пород в зоне вулканической активности вполне могло привести к формированию метасоматитов с аномально легким отношением стабильных изотопов.

Мы полагаем, что экстремально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в минералах могут свидетельствовать о сохранении в них изотопных отношений кислорода и водорода протолита, а также о дометаморфическом обмене с гляциальными водами. Вероятно, свекофенские глиноземистые корундоносные плагиоклазиты были сформированы по метасоматизированным палеопротерозойским породам, образовавшимся в малоглубинной зоне фумарольного поля под ледником. Подобные поля широко распространены в современных вулканических областях (например на Камчатке или в Исландии). Облегченный состав изотопов кислорода и водорода во всех минералах корундовых проявлений свидетельствует о полном преобразовании ранних мезо- и неоархейских субстратов в низкотемпературные глиноземистые метасоматиты в палеопротерозое. Для этого был необходим достаточно большой объем воды с легким составом изотопов, а гидротермальная ячейка должна была действовать длительное время. Метасоматоз, вероятно, происходил в период древнейшего гуронского оледенения, пик которого приходится на 2.3 млрд лет назад [15]. В дальнейшем эти породы подверглись высокобарному свекофенскому ($1.9\text{--}1.8$ млрд лет) метаморфизму.

Таким образом, установлено, что минералы корундоносных зон месторождений Хитостровское и Варацкое Северной Карелии характеризуются наиболее низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$ (менее -26‰) и δD (менее -215‰), указывающими на участие в минералообразующем флюиде гляциальных вод и сохранение в них изотопных отношений кислорода и водорода протолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-05-00371-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giuliani G., Fallic A., Garnier V., et al. // *Geology*. 2005. V. 33. P. 249–252.
2. Высоцкий С.В., Яковенко В.В., Игнатъев А.В. и др. // *Тихоокеан. геология*. 2009. Т. 28. № 1. С. 66–71.
3. Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Яковенко В.В. и др. // *ДАН*. 2008. Т. 423. № 1. С. 85–88.
4. Крылов Д.П. // *ДАН*. 2008. Т. 419. № 4. С. 533–536.
5. Устинов В.И., Бакшеев И.А., Серебряков Н.С. // *Геохимия*. 2008. № 11. С. 1245–1248.

6. *Левицкий В.И.* Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. Новосибирск: Акад. изд-во "Гео", 2005. 340 с.
7. *Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A.* In: Abstract Book European Society for Isotope Research. X Isotope Workshop. Zlotniki Lubanski: Univ. Wroclaw, 2009. P. 101.
8. *Ignat'ev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskii S.Yu. A.* // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 13. P. 1347–1355.
9. *Серебряков Н.С., Астафьев Б.Ю., Воинов О.А. и др.* // ДАН. 2007. Т. 413. № 3. С. 388–392.
10. *Bindeman I.N., Schmitt A.K., Evans D.A.D.* // Geology. 2010. V. 38. № 7. P. 631–634.
11. *Hoefs J.* Stable Isotope Geochemistry. B.: Springer, 1997.
12. *Aharon P.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1988. V. 52. P. 2321–2331.
13. *Hattori K., Muehlenbachs K.* // J. Geophys. Res. 1982. V. 87. № B8. P. 6559–6565.
14. *Bragin I.V., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., et al.* In: Proc. XII Intern. symp. on WRI-12. L.: Taylor and Francis, 2007. P. 481–484.
15. *Tarling D.H.* In: Climatic Change. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1978.