

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СТРОНЦИЯ, УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В МАГНЕЗИТОВЫХ И ДОЛОМИТОВЫХ МРАМОРАХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ОНОТСКОГО ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА (ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ПРИСАЯНЬЕ)

Горохов¹ И.М., Дубинина² Е.О., Кузнецов¹ А.Б., Левицкий³ В.И., Константинова¹ Г.В., Турченко¹ Т.Л., Романов¹ А.А., Левицкий³ И.В.

¹*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург, e-mail: gorokhov@ig1405.spb.edu*

²*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва, e-mail: elenadelta@gmail.com*

³*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vlevit@igc.irk.ru*

Происхождение магнезиальных карбонатных пород, особенно таких редких разновидностей, как древнейшие магнезиты Онотского зеленокаменного пояса (ОЗП) в Юго-Восточном Присянье, остается недостаточно определенным. Магнезитовые и доломитовые мрамора в этом районе формируют несколько стратифицированных тел среди метавулканических и метатерригенных пород ОЗП, который выполняет троговую (палеорифтовую) структуру в пределах архейского выступа фундамента Сибирской платформы [Шамес, 1962; Левицкий, 2005]. Наиболее известные месторождения магнезита – Онотское и Савинское расположены соответственно на севере и юге ОЗП.

В геологическом строении Онотского месторождения выделяются следующие генетические и возрастные группы пород: (1) породы, в том числе карбонатные, камчадальской и бурухтуйской свит, метаморфизованные в условиях амфиболитовой и зеленосланцевой фаций, (2) породы, возникшие в результате ультраметаморфизма, представленные разнообразными мигматитами (по сланцам, амфиболитам и гнейсам), гранитоидами и скарнами (по доломитовым и магнезитовым мраморам), и (3) постультраметаморфические породы, представленные, главным образом, низкотемпературными хлоритовыми (по алюмосиликатам) и тальковыми (по скарнам и мраморам), а также средне- и высокотемпературными амфибол-, эпидот-(клиноцоизит)-, гранат-, флогопитсодержащими ассоциациями. Метаморфические и ультраметаморфические процессы приводят также к интенсивной перекристаллизации, скарнированию и оталькованию доломитовых и магнезитовых мраморов. Среди последних доминируют крупнозернистые структурно-текстурные разновидности, часто с постепенными и резкими переходами от разновидностей с низкими содержаниями силикатных и алюмосиликатных минералов (талька, хлорита, серпентина) до почти мономинеральных пород. Мелкозернистые магнезиты встречаются очень редко и не образуют крупных тел.

Настоящая работа является первой попыткой изучения химического и изотопного состава карбонатных пород северной части Онотского зеленокаменного пояса (района Онотского месторождения) для оценки их литогенетической истории. В доломитовых и магнезитовых мраморах определены содержания Са, Mg, Fe, Mn, Rb и Sr и изучен изотопный состав стронция, углерода и кислорода. Химический анализ включал растворение образцов в 1N HCl и определение содержаний Са и Mg весовым, а Mn и Fe – атомно-абсорбционным методом. Минеральный состав силикокластической примеси определялся методом рентгеновской дифрактометрии. Изотопный анализ кислорода и углерода проведен методом разложения в ортофосфорной кислоте при 95 °С. Измерения проводились на масс-спектрометре Delta V+ в режиме постоянного потока гелия с использованием комплекса GasBenchII и автосэмплера GC PAL. Точность изотопного анализа составляла ±0.1 и ±0.2 ‰ (1σ) для величин δ¹³C и δ¹⁸O соответственно. Содержания Rb и Sr в образцах определялись масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления с применением смешанного индикатора ⁸⁷Rb+⁸⁴Sr. Изотопный состав Sr измерялся на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в режиме одновременной регистрации ионных токов всех изотопов.

Изучение Rb-Sr систематики карбонатных пород проводилось с применением методики селективного растворения [Горохов и др., 1995], которая включала предварительную обработку навески измельченного образца 1N раствором ацетата аммония (NH_4OAc) и последующее растворение остатка в 10%-ной уксусной кислоте (HOAc) (доломиты) или 1N HCl (магнезиты). В неметаморфизованных породах растворенная в NH_4OAc фаза (АМА-фракция) обычно представляет внешние слои карбонатных зерен, отражающие главным образом последнюю вторичную минерализацию, а фаза, растворенная в CH_3COOH (АСА-фракция), хотя и может включать эпигенетическую составляющую, в значительной степени обогащена более ранним карбонатным материалом. Показано, что и для метаморфизованных доломитовых и магнезитовых мраморов ОЗП АМА- и АСА-фракции некогенетичны, причем вторичные фазы, представленные АМА-фракциями, обогащены радиогенным ^{87}Sr . Поэтому все представленные ниже результаты относятся к АСА-фракциям карбонатных пород.

Крупнозернистые магнезитовые мрамора камчадальской свиты на Онотском месторождении содержат 1.9-9.6% силикатной составляющей, 0.55-2.48% Ca, 0.12-0.21% Mn, 0.76-0.99% Fe, 0.05-0.11 мкг/г Rb и 3.2-10.4 мкг/г Sr. Измеренные изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ заключены в пределах 0.70985-0.72003, значения $\delta^{13}\text{C}$ колеблются от -1.7 до -0.9‰ (PDB), а величина $\delta^{18}\text{O}$ составляет 9.6 ± 0.2 ‰ (SMOW). Доломитовые полосчатые мрамора камчадальской свиты, отобранные из канав в 2-3 км к северо-востоку от Онотского месторождения, включают 0.9-2.2% силикатной примеси и содержат 21.6-22.0% Ca и 12.4-13.0% Mg. Отношение Mg/Ca в них (0.58) понижено относительно стехиометрического доломита (0.61), а содержания Mn и Fe составляют соответственно 0.12-0.46% и 0.48-1.12%. Концентрации Rb и Sr варьируют в пределах 0.08-0.36 мкг/г и 18.0-34.8 мкг/г соответственно. Измеренные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ лежат в диапазоне 0.70707-0.71022. По сравнению с магнезитовыми доломитовые мрамора характеризуются повышенными средними содержаниями Mn (в 1.8 раз) и Fe (в 1.1 раз), но более низкими величинами отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Пониженная концентрация Sr и повышенные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в камчадальских доломитовых мраморах по сравнению с доломитами других архейских зеленокаменных поясов (Veizer et al., 1989, 1990) указывают на значительные вторичные изменения, которые, возможно, обусловлены нахождением камчадальских мраморов в зоне разлома. Величины $\delta^{13}\text{C}$ в камчадальских доломитовых мраморах лежат в пределах от -0.7 до -0.6‰ (PDB). Значения $\delta^{18}\text{O}$ составляют 12.8-14.2 ‰ (SMOW).

Мелко-тонкозернистый доломитовый мрамор бурухтуйской свиты, образец которого был отобран на севере ОЗП за пределами тальковых рудников, включает 0.6% силикатной примеси, содержит 23.4% Ca и 12.9% Mg. Отношение Mg/Ca (0.55) в нем значительно ниже, чем в стехиометрическом доломите, что соответствует 5%-ой примеси кальцита. Содержание Mn составляет 0.023%, Fe 0.28%, Rb 0.12 мкг/г, Sr 32.4 мкг/г. Измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70633) – самое низкое из всех, полученных до сих пор для карбонатных пород ОЗП. Величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в бурухтуйском доломитовом мраморе составляют 0.8 ‰ (PDB) и 17 ‰ (SMOW) соответственно, что указывает на его первичноосадочный генезис и протекание постдиагенетических изменений, затронувших изотопно-кислородную систему. В целом, изотопно-геохимические характеристики этого мрамора позволяют рассматривать его в качестве образца наименее измененных пород по отношению к доломитовым и магнезитовым мраморам камчадальской свиты, которые характеризуются более легким изотопным составом углерода и кислорода и повышенным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Полученные результаты свидетельствуют о гомогенности изотопного состава кислорода камчадальских магнезитовых мраморов, в то время, как значение $\delta^{13}\text{C}$ в них слабо варьирует (в пределах ± 1 ‰), попадая в широкий интервал вариаций этого параметра в архейских известняках и доломитах [Veizer et al., 1989, 1990]. Величина же $\delta^{18}\text{O}$ в этих мраморах значительно ниже, чем в магнезитах эвкарбонатного типа [Aharon, 1988; Kralik et al., 1989; Melezhik et al., 2001; Kiliyas et al., 2006; Крупенин и др., 2011]. По сравнению с магнезитовыми мраморами доломитовые мрамора бурухтуйской и камчадальской свит на севере Онотского зеленокаменного пояса характеризуются изотопными составами углерода

и кислорода, близкими к составам, характерным для архейских морских доломитов Южной Африки и Канады [Veizer et al., 1989, 1990]. Доломитовые мрамора ОЗП отличаются гомогенным изотопным составом углерода и слабо варьирующим изотопным составом кислорода (в пределах 1.4 ‰).

Комплексное рассмотрение Rb-Sr, C- и O-изотопной систематики показывает, что доломитовые и магнезитовые мрамора камчадальской свиты были изменены в результате взаимодействия с флюидной фазой. Для этих пород наблюдается хорошо выраженная обратная корреляция отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ с величиной $\delta^{13}\text{C}$ и прямая корреляция с величиной $1/\text{Sr}$. По-видимому, рубидий-стронциевая и углеродная изотопные системы магнезитовых и доломитовых мраморов были нарушены в ходе единого процесса. Гомогенный изотопный состав кислорода в магнезитовых мраморах, обедненный изотопом ^{18}O относительно доломитовых мраморов, указывает на взаимодействие с водной флюидной фазой при умеренно повышенных температурах (выше 100°C) в режиме высоких соотношений флюид-порода.

В случае, если изотопный состав кислорода в водной фазе флюида был близок к океанической воде, температура взаимодействия с магнезитовыми мраморами должна была составлять около 240°C [Chako, Deines, 2008]. При 100°C изотопный состав кислорода магнезитовых мраморов мог формироваться при взаимодействии с флюидом, состав которого отвечал атмосферным осадкам высоких широт ($\delta^{18}\text{O} = -15 \text{‰}$). По-видимому, эта оценка отмечает нижний предел температуры. Если флюидная фаза до начала процесса взаимодействия проходила этап фильтрации по вмещающим силикатным породам, на что указывают высокие отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в магнезитовых мраморах, значение $\delta^{18}\text{O}$ в этой фазе могло достигать положительных величин, составляющих первые промилле. В таком случае, оценки температуры равновесия в системе магнезит-вода составили бы 300°C и выше.

Существование флюида с очень высоким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=1.225$ было установлено [Сандиминова и др. 1990] для постультраметаморфического (с возрастом 633 ± 7 млн лет) этапа эволюции рудного района, отвечающего, по мнению упомянутых исследователей, формированию высокомагнезиальной тальк-серпентиновой и колчеданной кобальт-пиритовой метасоматических рудных ассоциаций в зонах разломов. В то же время, геолого-петрологические исследования в этом районе и теоретические обобщения не свидетельствуют о присутствии пород или метасоматических преобразований, фиксирующих значительное накопление кальция, который должен быть вынесен из зоны реакции в случае замещения доломита магнезитом. Таким образом, существует проблема, которая требует дальнейшего изучения, поскольку имеющиеся материалы еще не достаточны для того, чтобы отождествить флюид, образовавший метасоматиты по сланцам, гранитам и мигматитам, с флюидом, циркуляция которого стала причиной преобразований карбонатных пород.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований № 4 ОНЗ РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00810).

Литература

Горохов И.М., Семихатов М.А., Баскаков А.В., Кутявин Э.П., Мельников Н.Н., Сочава А.В., Турченко Т.Л. Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 1995. Т. 3. № 1. С. 3-33.

Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Крылов Д.П., Маслов А.В. Стабильные изотопы кислорода и углерода как индикаторы магнезиального метасоматоза в отложениях нижнего рифея Южного Урала // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439. № 5. С. 660-664.

Левицкий В.И. Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. – Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО». 2005. – 343 с.

Сандимирова Г.П., Пахольченко Ю.А., Плюснин Г.С., Левицкий В.И. Изотопное Rb-Sr датирование рудоносных формаций Восточного Присяянья // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций. Тез. докл. всесоюз. совещания. Киев. 1990. С. 143-146.

Шамес П.И. Тектоника Восточного Саяна // Геология СССР. Иркутская область. – М.: Госгеолтехиздат. Т. XVII. 1962. С. 136-186.

Aharon P. A stable isotope study of magnesites from the Rum Jungle uranium field, Australia: implications for the origin of strata-bound massive magnesites // *Chemical Geology*. 1988. V. 69. № 1/2. P. 127-145.

Chacko T., Deines P. Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. № 15. P. 3642-3660.

Kiliyas S.P., Pozo M., Bustillo M. et al. Origin of the Rubian carbonate-hosted magnesite deposit, Galicia, NW Spain: mineralogical, REE, fluid inclusion and isotope evidence // *Mineralium Deposita*. 2006. V. 41. № 7. P. 713-733.

Kralik M., Aharon P., Schroll E., Zachmann D. Carbon and oxygen isotope systematics of magnesite: a review // Möller P. (ed.) *Magnesite: geology, mineralogy, geochemistry, formation of Mg-carbonates*. Monogr. Ser. Mineral. Deposits. 1989. V. 28. P. 197-223.

Melezhik V.A., Fallik A., Medvedev P.V., Makarikhin V.V. Paleoproterozoic magnesite: lithological and isotopic evidence for playa/sabkha environments // *Sedimentology*. 2001. V. 48. № 2. P. 379-397.

Veizer J., Clayton R.N., Hinton R.W., von Brunn V., Mason T.R., Buck S.G., Hoefs J. Geochemistry of Precambrian carbonates: 3 - Shelf seas and non-marine environments of the Archean // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. V. 54. № 10. P. 2717-2729.

Veizer J., Hoefs J., Lowe D.R., Thurston P.C. Geochemistry of Precambrian carbonates: 2 - Archean greenstone belts and Archean sea water // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. V. 53. № 4. P. 859-871.