

На правах рукописи

АБ

Буйкин Алексей Иванович

**ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ И
АЗОТА В МАНТИЙНЫХ ПОРОДАХ: ВЛИЯНИЕ
ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК**

Специальность 1.6.4 - Минералогия, кристаллография. Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание учёной степени
доктора геолого-минералогических наук*

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты:

Лаврушин Василий Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории тепломассопереноса, зам. директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН), г. Москва.

Таран Юрий Александрович, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории постмагматических процессов Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного Отделения Российской академии наук (ИВиС ДВО РАН), г. Петропавловск-Камчатский.

Травин Алексей Валентинович, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геофизических систем Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» (НГТУ), г. Новосибирск.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского Отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН), г. Иркутск.

Защита состоится «10» июня 2026 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.195.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19, факс (495) 938-20-54.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте www.geokhi.ru в разделе «Диссертации».

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять ученому секретарю совета по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19, а также на e-mail: e.kronrod@geokhi.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.195.02,
кандидат химических наук



Е.В. Кронрод

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Проблема изотопной гетерогенности мантии Земли носит фундаментальный характер. Выявление ее масштабов и природы даст ключ к лучшему пониманию структуры и эволюции этого глобального резервуара. благородные газы, обладая такими свойствами, как химическая инертность, низкая распространенность и высокая степень летучести, служат чувствительными индикаторами процессов, происходящих в земных недрах. Изучение геохимии благородных газов в мантийных породах и магмах является одним из основных инструментов для понимания химической гетерогенности мантии Земли и образования атмосферы. Способность благородных газов характеризовать мантийные домены с разной историей дегазации сделала их важнейшим инструментом исследования мантийной геодинамики (напр., Zindler and Hart, 1986; Porcelli and Wasserburg 1995, Tolstikhin et al. 2006; Smye et al., 2017; Day et al., 2022 и др.). Поэтому, точная оценка изотопных меток благородных газов в разных мантийных резервуарах является важной геохимической задачей, решение которой позволит количественно описывать процессы взаимодействия мантия-кора-атмосфера. Одной из ключевых проблем в мантийной геохимии благородных газов является постоянное присутствие в мантийных породах и минералах атмосферных благородных газов, которые искажают первоначальную мантийную метку. Механизмы проникновения атмосферного компонента в мантийные образцы на сегодняшний день до конца не выявлены и в большой мере остаются дискуссионными. Их выявление является необходимым для понимания процессов взаимодействия между основными резервуарами Земли: мантией, корой и атмосферой/гидросферой и построения геодинамических моделей. Расшифровка информации, «закодированной» в данных по элементному и изотопному составу благородных газов должна проводиться с учётом возможного искажения первоначальных меток за счёт радиоактивного распада U, Th и K. Необходимость решения означенных научных задач определяет актуальность представленных в диссертации исследований.

Цель диссертационной работы заключается в определении источников и эволюции флюидной фазы мантийных пород, образованных в различных геодинамических обстановках, в изучении влияния последних на формирование изотопного состава азота и благородных газов в исследуемых объектах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи исследования**:

1. Разработка аппаратуры и методики пробоподготовки газов из флюидных/газовых включений в породах и минералах для мульти-изотопного анализа.
2. Разработка методов обработки полученных аналитических данных для определения и разделения разных компонентов благородных газов, оценки изотопных меток и элементных отношений благородных газов в мантийном источнике.
3. Изучение вариаций элементных соотношений гелия, неона, аргона, азота, CO₂ в мантийных породах из разных геодинамических обстановок.
4. Изучение вариаций изотопного состава благородных газов, азота, углерода и водорода в мантийных породах из разных геодинамических обстановок.

5. Систематизация полученных данных с целью выявления основных факторов влияния геодинамических обстановок на формирование изотопной гетерогенности благородных газов и азота в продуктах мантийного магматизма.

Фактический материал

Фактическим материалом, послужившим основой для настоящей работы, являлась коллекция образцов карбонатитов и ассоциирующих с ними ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород (Гулинский и Себляврский комплексы в Полярной Сибири и на Кольском полуострове соответственно), образцы закалочных стекол базальтов из Срединно-Атлантического хребта, Юго-западного Индийского хребта и хребта Шписс, а также мантийные ксенолиты из базанитов архипелага Фернандо-де-Норонья. Всего было изучено более 60 образцов и мономинеральных фракций. Данная коллекция была отобрана автором на основе коллекций образцов академика Л.Н. Когарко, к.г.-м.н. Н.В. Сорохтиной, д.г.-м.н. С.А. Силантьева, д.г.-м.н. Н.М. Суцевской.

Научная новизна

Предложен и осуществлён новый подход к решению проблемы разделения мантийных компонентов благородных газов от контаминирующих и *in situ* образованных в образцах, что позволяет получать надежные изотопные метки и более точно характеризовать разные мантийные резервуары – источники продуктов мантийного магматизма, а это является необходимым условием для оценки масштабов гетерогенности мантии Земли. Подход заключается в применении взаимосвязанного комплекса изотопно-геохимических инструментов для выявления источников и механизмов контаминации благородных газов и азота в мантийных породах атмосферными и органогенными компонентами и для определения и учета вклада *in situ* образованных компонентов благородных газов.

С помощью разработанных методов и подходов получены точные изотопные метки гелия, неона и аргона, доказывающие плюмовый тип мантийного источника для щелочно-ультраосновного с карбонатитами комплекса Себлявр (Кольская щелочная провинция). В то же время, для карбонатитов Гулинского комплекса (Маймеча-Котуйская провинция, Полярная Сибирь) **впервые выявлена** субконтинентальная природа их флюидной фазы. **Впервые сформулированы закономерности** распределения элементных и изотопных составов благородных газов для всех трех сегментов Тройного сочленения Буве (Южная Атлантика). **Впервые установлен** плюмовый источник горячей точки Фернандо-де-Норонья, близкий по изотопным характеристикам благородных газов с плюмовыми источниками Кергелен и Тройного сочленения Буве. На основании N-Ar изотопной систематики мантийных пород **предложен новый** независимый критерий присутствия субдукционного материала в продуктах мантийного магматизма, заключающийся в высоких (мантийных) значениях отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ при положительных значениях $\delta^{15}\text{N}$, характерных для азота осадочных пород. **Впервые** показано влияние высокосолёных и высокотемпературных гидротермальных рассолов на вариации изотопного состава благородных газов и азота в продуктах базальтового магматизма Срединно-океанических хребтов (СОХ) при отсутствии явных признаков такого влияния на вариации других элементов и их изотопных отношений. Выдвинуто предположение, что слабое (мелкомасштабное, т.е. незаметное для подавляющего большинства других геохимических

систем) взаимодействие высокосолёных гидротермальных флюидов (циркулирующих в океанической коре до больших глубин) с мантийными расплавами может быть универсальным механизмом формирования изотопной гетерогенности благородных газов и азота в продуктах мантийного магматизма СОХ. Учет этого механизма приведет к переоценке в сторону понижения реперных содержаний галогенов (прежде всего, хлора) и воды в неконтаминированном мантийном расплаве.

Таким образом, в ходе исследований **установлено**, что существенное влияние на формирование изотопной систематики благородных газов и азота и их элементных соотношений в мантийных объектах оказывает *собственно* геодинамическая обстановка, в которой эти объекты образуются. Ключевыми факторами такого влияния оказываются дегазация (степень дегазации) расплавов, постмагматические потери (в первую очередь, гелия), смешение газов из разных источников и разнообразные механизмы контаминации атмосферным/органогенным компонентом. Для каждого конкретного объекта доминирующим может быть тот или иной фактор (совокупность факторов). Учет этих обстоятельств при определении природы вариаций элементного и изотопного состава благородных газов (и азота) и установлении точных изотопных меток в мантийных резервуарах расширяет и углубляет наше понимание строения и эволюции мантии Земли и является необходимым условием для разработки адекватных геодинамических моделей.

Практическая значимость работы. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке моделей строения и эволюции мантии, взаимодействия разных мантийных резервуаров между собой и с атмосферой/гидросферой/корой. Они также будут полезны для моделирования процессов, проходивших на до- и аккреционной стадии формирования Земли. Разработанный метод ступенчатого дробления для изучения мантийных процессов и сопутствующих им комплексных взаимодействий между породами и флюидами и/или расплавами имеет более широкое применение, чем это сделано в настоящей работе, и может быть использован для изучения газовых включений в других объектах. Предложенный и апробированный мульти-изотопный подход может быть использован как для изучения углеводородов во включениях в мантийных породах и минералах, так и для выявления источников рудогенерирующих флюидов. Кроме того, разработанные аппаратура, методы и подходы были успешно адаптированы и применены для исследования внеземного вещества (метеориты разных групп, лунный грунт).

Личный вклад автора состоит в обосновании идеи работы, постановке целей и задач исследования, выборе материала и методов исследования, в разработке аппаратного комплекса и усовершенствовании существующих методов и подходов к пробоподготовке газов для мульти-изотопного анализа, проведении анализа, обработке и интерпретации результатов, обобщении и оформлении полученных данных. Все изотопно-геохимические исследования выполнялись лично автором в ГЕОХИ РАН (изотопный анализ углерода и водорода), в Институте наук о Земле Университета города Хайдельберг, Германия (изотопный анализ и элементные отношения гелия, неона и аргона), в Открытом Университете, Милтон Кинс, Соединенное Королевство (изотопный анализ и отношения Ar, N₂, CO₂, He в одной навеске образца).

Защищаемые положения:

1) На основании He-Ne-Ar изотопных данных доказано, что в ходе ступенчатого дробления выделяются изотопы благородных газов, накопленные *in situ* в ходе радио- и нуклеогенеза за геологическое время, небольшая доля которых может существенно искажать составы изначально захваченных во включения газов и приводить к неверной интерпретации полученных аналитических данных. Предложен метод отбраковки радиогенно-нуклеогенной компоненты благородных газов, накопленных за время существования породы.

2) Методом ступенчатого дробления с высокой точностью получены изотопные метки $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{(12.9)} = 4481 \pm 403$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(12.9)} = 0.0384 \pm 0.0007$, $^4\text{He}/^3\text{He} = 33999 \pm 952$, доказывающие плюмовый тип мантийного источника для щелочно-ультраосновного комплекса Себлявр (Кольская щелочная провинция). Выявлено, что плюмовый компонент доминировал на всех стадиях формирования комплекса.

3) На основе He-Ne изотопных данных, полученных методом ступенчатого дробления, впервые выявлена субконтинентальная природа флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива. Кажущееся противоречие с аргон-неоновой систематикой является следствием контаминации мантийного источника аргонном с изотопным составом близким к атмосферному, что подтверждается Ar-N₂ и Ar-H₂ изотопными данными.

4) Обнаружены закономерности распределения элементных и изотопных составов благородных газов для всех трех сегментов Тройного сочленения Буве. He-Ne систематика указывает на расположение мантийного плюма под островом Буве (сегмент ЮЗИХ), тогда как в сегментах Шписс и САХ вклада плюма не обнаружено. Установлен существенный вклад атмосферного компонента в мантийный источник флюидов для хребта Шписс и сегмента ЮЗИХ при значительно меньшем вкладе для сегмента САХ.

5) На основании He-Ne изотопной систематики мантийных ксенолитов Фернандо-де-Норонья впервые установлен плюмовый источник этой горячей точки, близкий по изотопным характеристикам благородных газов с плюмовыми источниками Кергелен и Тройного сочленения Буве, что является первым изотопно-геохимическим подтверждением гипотезы существования в прошлом единого глубинного мантийного корня (плюма Кару-Мод) для этих сильно удаленных друг от друга регионов.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением высокоточных методов измерения изотопных и элементных отношений в природных образцах; использованием международных стандартных образцов для калибровки измерений изотопного состава исследуемых элементов.

Апробация работы. Результаты исследований по теме диссертации были представлены на международных и общероссийских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в частности, Гольдшмидтовских конференциях, на Российских конференциях по изотопной геохронологии, на Симпозиумах по геохимии изотопов, на конференциях «Физико-химические и петрографические исследования в науках о Земле», «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма», на «Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии» и опубликованы в 63 тезисах и сборниках работ. По теме диссертации опубликовано 28 статей в рецензируемых российских (22) и зарубежных (6) журналах, входящих в список

ВАК, и глава в монографии. Получено 2 патента (патент на изобретение №2449270 от 27.04.2012 и патент на полезную модель №147559 от 19.08.2014). Исследования по теме диссертации выполнялись, в том числе, в рамках проектов РФФИ (19-05-00681; №16-05-00974; №13-05-01009; №09-05-00678), РНФ (№22-27-00815; № 15-17-30019), а также гранта Минобрнауки (№ 13.1902.21.0018) и Гранта Федерального агентства по науке и инновациям ГК № 02.740.11.0726 от 05.04.2010.

Благодарности. Автор благодарит коллег из Германии – профессора Марио Трилоффа и доктора Йенса Хоппа, под непосредственным руководством которых проходило обучение изотопному анализу благородных газов, и с которыми автор сотрудничает на протяжении уже более 25 лет. Автор благодарен А.Б. Верховскому за приобщение к такому мощному геохимическому инструменту как N-Ar-CO₂-He систематика, многолетнее плодотворное сотрудничество и просто доброе дружеское отношение и теплый прием в ходе командировок в Открытый Университет. Автор выражает признательность академику Ю.А. Костицыну и д.г.-м.н. О.А. Луканину за обсуждение отдельных частей работы и моральную поддержку. Искреннюю благодарность автор выражает д.х.н. Полякову В.Б. за обсуждение и неизменно доброжелательную помощь в выборе формулировок и редактировании текста диссертации. С теплом и благодарностью автор вспоминает профессора Ю.А. Шуколюкова, при добром содействии которого началась эта работа, а также научные и житейские беседы с профессорами В.А. Гриненко и В.И. Устиновым. Добрые воспоминания связаны также с именем Ю.А. Невинного, плодотворная кооперация с которым привела к созданию аппаратного комплекса. Автор благодарит академика Л.Н. Когарко, д.г.-м.н. С.А. Силантьева, д.г.-м.н. Н.М. Сущевскую, к.г.-м.н. Н.В. Сорохтину за любезно предоставленные образцы и многолетнее сотрудничество. Отдельно автор благодарит к.х.н. М.М. Фугзан за многолетнее добрососедство по комнате и неизменную поддержку научных устремлений.

Сердечную благодарность автор выражает супруге и коллеге Екатерине Корочанцевой и детям Петру, Валентине, Василию, Ксении и Марии за терпение и поддержку.

Структура работы

Диссертация состоит из Введения, 8 глав и Заключения, изложена на 283 страницах, иллюстрирована 91 рисунком и содержит 25 таблиц и 379 наименований использованной литературы.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы, определены цели и поставлены задачи исследования, сформулированы основные защищаемые положения, дан анализ научной и практической значимости работы, показан личный вклад автора.

В **Главе 1** дан литературный обзор современных представлений о составе и структуре мантии Земли, основывающихся на геофизических, геохимических и изотопно-геохимических данных. Рассмотрены общие свойства благородных газов и их изотопов, поведение в различных процессах, а также имеющиеся данные по изотопному составу

благородных газов в различных мантийных образцах из океанических и континентальных обстановок. Дан краткий обзор современного понимания изотопной геохимии азота в мантии.

Глава 2. Методы исследования и экспериментальные процедуры

В этой главе дано подробное описание методов пробоподготовки и изотопного анализа, примененных в работе. Комплексный подход, включающий подбор подходящего геологического материала, отбор мономинеральных фракций, выделение газов из образцов наиболее оптимальным методом, разработку аппаратного комплекса и усовершенствование существующих методов и подходов к пробоподготовке газов для мульти-изотопного анализа послужил методологической основой проведенных исследований. Понятие «подходящего» геологического материала подразумевает под собой наименее измененные образцы, имеющиеся в коллекциях в достаточных количествах для обеспечения отбора мономинеральных проб навеской от нескольких сотен миллиграмм до нескольких грамм.

Главными методами исследования являлись метод ступенчатого дробления (как способ выделения газов из образцов) и методы изотопной геохимии: He-Ne-Ar изотопный анализ (с применением, где необходимо, авторского метода отбраковки данных, зараженных *in situ* образованными компонентами), He-CO₂-N₂-Ar изотопный анализ (с применением усовершенствованной автором системы пробоподготовки газов, патент №2449270 от 27.04.2012), изотопный анализ нано-количества водорода из флюидных включений, для выполнения которого автором было специально разработано устройство ввода проб выделенной из флюидных включений воды в режиме ConFlo в пиролизатор для дальнейшего изотопного анализа (патент №147559 от 19.08.2014), изотопный анализ углерода в CO₂ из флюидных/газовых включений. Кроме того, в работе были использованы данные определения главных, редких и редкоземельных элементов, полученные с использованием РФА, электронного микрозонда, а также методом ICP-MS в ГЕОХИ РАН и на Геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

Среди существующих методов выделения для изучения вариаций изотопного и элементного состава благородных газов мантийных пород наиболее эффективным является метод ступенчатого дробления (например, Moreira et al. 1998; Marty et al., 1995; Tieloff et al. 2000). Он позволяет пошагово вскрывать включения в минералах от наиболее крупных к мелким, от наименее- к наиболее прочно удерживаемым и, таким образом, разделять включения разного генезиса. Кроме того, применение ступенчатого дробления позволяет минимизировать вклад радиогенных, нуклеогенных или возможных космогенных компонентов, расположенных в кристаллической решетке минералов. В связи с изложенным, этот метод выделения газов из образцов являлся основным.

Глава 3. Проблема присутствия *in situ* образованных компонентов благородных газов в мантийных породах

До недавнего времени среди исследователей (особенно отечественных) преобладало мнение, что при извлечении газов из флюидных (газовых) включений механическим измельчением, которое не способно разрушить решетку минерала, вкладом образованных

in situ (за время, прошедшее с момента образования пород и минералов) радиогенных/нуклеогенных компонентов благородных газов можно пренебречь. В то же время, в работах (Scarsi, 2000; Yokochi et al., 2005) было показано, что в ходе продолжительного измельчения некоторых минералов может выделяться гелий, содержащийся во вторичных включениях или в решетке этих минералов. В работе (Yokochi and Marty 2004) было высказано предположение о выделении в ходе дробления радиогенного гелия и нуклеогенного неона из валовой пробы апатит-диопсид-флогопитовой руды. Позднее Kendrick and Phillips (2009a) провели эксперимент по извлечению методом ступенчатого дробления тяжелых благородных газов (Ar, Kr, Xe) в облученных в атомном реакторе образцах скаполита и кварца. В ходе продолжительного дробления таких образцов выделялись благородные газы, образованные при облучении на ядрах хлора ($^{38}\text{ArCl}$), калия (^{39}ArK), брома ($^{80}\text{KrBr}$) и йода (^{128}XeI). Авторы *предположили*, что аналогичное выделение инертных газов, находящихся в решетке, следует ожидать при длительном дроблении в вакууме различных минералов и пришли к выводу, что «продолжительность экспериментов по вакуумному дроблению, проводимых для анализа флюидных включений, должна быть ограничена» (Kendrick and Phillips, 2009a).

К сожалению, ни в одной из перечисленных работ не было предложено надежного решения проблемы разделения захваченных компонентов благородных газов от образованных *in situ* за время, прошедшее с момента образования образца.

Мы провели комплексное минералого-петрографическое и изотопно-геохимическое изучение образца пироксенита из щелочно-ультраосновного комплекса Себлявр (Кольский п-ов). Это исследование было предпринято, поскольку при изучении (He, N₂, Ar, CO₂) флюидной фазы пород комплекса Себлявр методом ступенчатого дробления были получены необычно высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в пироксеновой фракции из пироксенитов, достигающие 26000-33000 (Буйкин и др., 2014a), что соответствует значениям, характерным для мантии-источника MORB (Marty, Zimmermann, 1999) и противоречит ранее опубликованной оценке отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике Кольского Девонского плюма (5000±1000 по Marty et al., 1998; Tolstikhin et al., 2002).

Детальное изучение пироксеновой фракции из карбонатизированного пироксенита Sbl97-47Px методом ступенчатого дробления показало, что радиогенный аргон (^{40}Ar) положительно коррелирует с радиогенным гелием (^4He) и нуклеогенным неоном (^{21}Ne , ^{22}Ne) в ступенях дробления этого образца (рис. 1, 2). Поэтому высокие значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ не могут быть связаны с мантийным аргоном.

Минералогическое изучение образца Sbl97-47 показало, что пироксенит претерпел сильные вторичные изменения – ослюденение, амфиболитизацию и карбонатизацию – под воздействием процессов, вызванных формированием более поздних пород. Например, внедрением фоскоритов и карбонатитов, жилы которых в большом количестве секут пироксениты и другие раннемагматические породы. В шлифах таких измененных пироксенитов наблюдается широкое развитие амфибола, флогопита, замещающих пироксен или находящихся с ним в тесных сростаниях. Эти минералы существенно загрязняют фракцию пироксена, использованную в работе. Согласно составу породы, именно минералы групп слюд (K₂O до 9 мас.%) и амфиболов (K₂O до 1 мас.%) отвечают за концентрацию калия в темноцветной фракции. Состав порошка, оставшегося после дробления фракции, показал высокое содержание калия 2.07 мас.%.

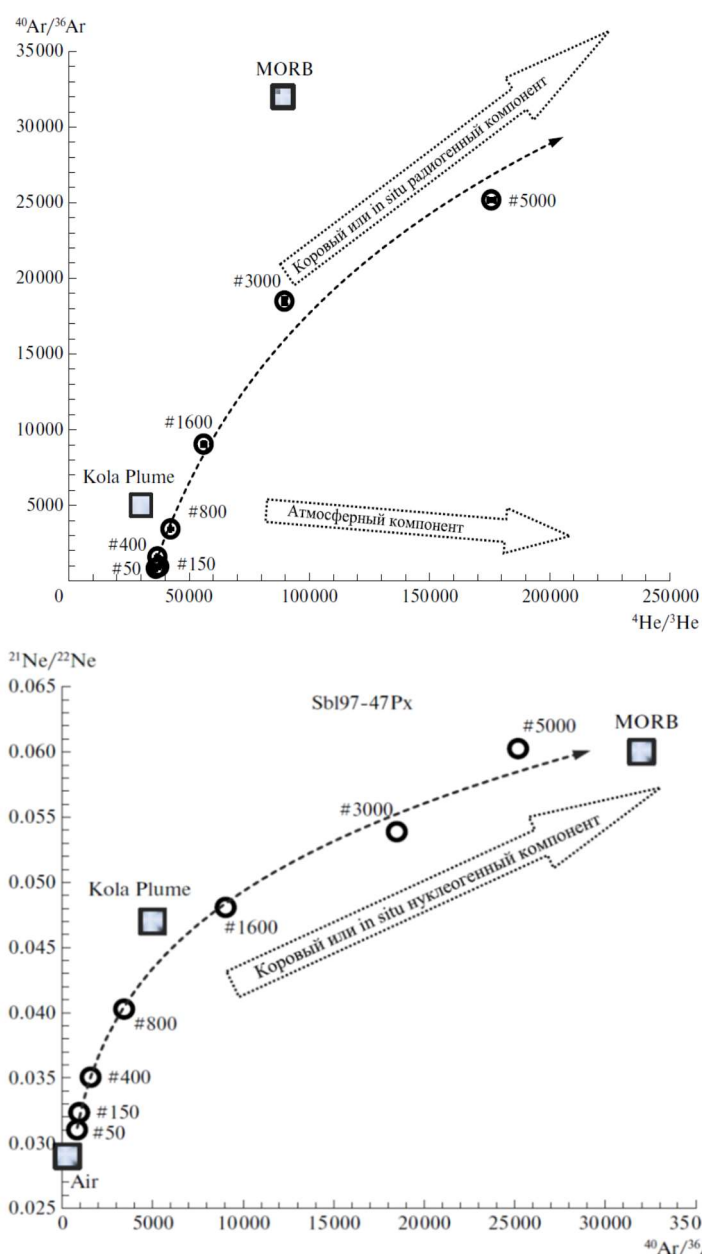


Рис. 1. Корреляция отношений радиогенных к нерадиогенным изотопам Не и Ар, указывающая на коровую или *in situ* радиогенную природу высоких значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ во фракции пироксена из пироксенита 97-47. Рядом с каждым полученным значением указано кумулятивное количество ударов. Квадратами показаны реперные точки: значения для Кольского плюма и мантии – источника базальтов Срединно-океанических хребтов, стрелкой – направления к атмосферному и коровому или *in situ* радиогенному компонентам гелия и аргона. Выход радиогенных гелия и аргона (^4He и ^{40}Ar соответственно) резко увеличивается после 400 ударов по минеральной пробе.

Рис. 2. Корреляция отношений радиогенных/нуклеогенных к нерадиогенным изотопам неона и аргона, указывающая на *in situ* радиогенную природу высоких значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в пробе пироксена из пироксенита 97-47. Рядом с каждой ступенью дробления указано кумулятивное количество ударов. Также квадратами показаны реперные точки атмосферного компонента, Кольского плюма и мантии – источника базальтов Срединно-океанических хребтов и стрелкой направление к коровому или *in situ* нуклеогенному компонентам неона и аргона. На первый взгляд, данные отражают простое двухкомпонентное смешение между атмосферным компонентом и

MORB или же трехкомпонентное смешение Air-Plume-MORB. Однако, как очевидно из предыдущего рисунка, компоненты Plume и MORB не отвечают за наблюдаемые корреляции.

Исходя из возраста массива 380 Ма и известного содержания калия во фракции пироксена, мы рассчитали, что за это время в решетке калий содержащих минералов (входящих в пироксеновую фракцию образца Sb197-47Px) должно было накопиться $3.4 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ радиогенного изотопа ^{40}Ar . Суммарное измеренное содержание ^{40}Ar в образце $0.8 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ составляет около 18% от образованного в результате распада ядер ^{40}K . Аналогичные расчеты для гелия показали, что в ходе дробления из образца Sb197-47Px выделилось лишь 7.5% гелия от образованного *in situ*. Таким образом, даже небольшая доля *in situ* радиогенного аргона или гелия, перераспределенного во флюидные включения и/или газовые полости, может существенно изменить изотопный состав этих газов, при этом отличить его от захваченного компонента проблематично.

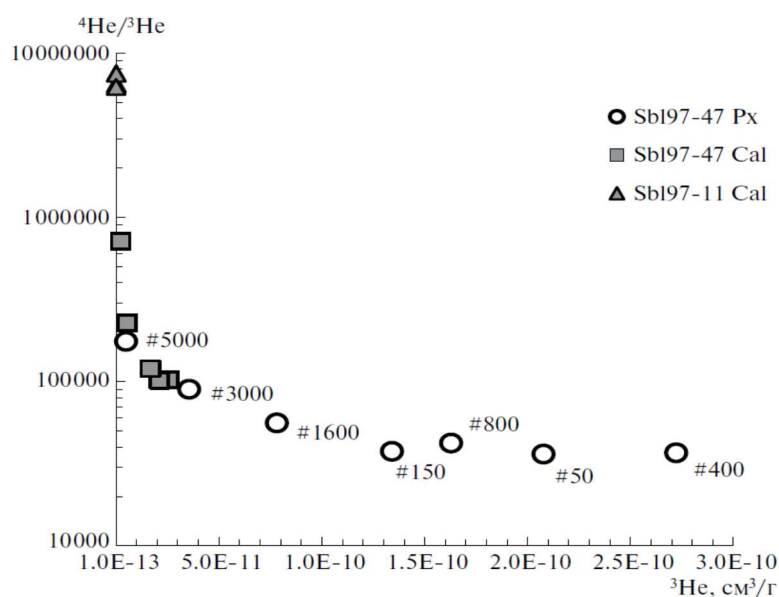


Рис. 3. Зависимость отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ от содержания ^3He в ступенях дробления проб пироксена и кальцита из пироксенита и карбонатита Себлявского массива. Чем меньше первичного изотопа ^3He , тем выше отношение $^4\text{He}/^3\text{He}$ в ступенях дробления. Рядом с каждым значением для пироксеновой фракции (Sb197-47Px) указано кумулятивное количество ударов.

Дальнейшим подтверждением вывода о добавке *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов благородных газов в ходе ступенчатого дробления фракции пироксена Sb197-47Px служит изменение изотопного состава гелия и неона в этой пробе (рис. 3, 4). На рис. 3. видно, что отношение радиогенного изотопа ^4He к нерадиогенному (захваченному мантийному) ^3He обратно пропорционально концентрации последнего в ступени дробления. И если в первых трех ступенях при достаточно большом содержании мантийного гелия и небольшом количестве ударов по образцу (низкая степень измельченности пробы) отношение $^4\text{He}/^3\text{He}$ практически не варьирует и близко к выявленному для Кольского плюма значению (~ 30000 , Tolstikhin et al., 2002), то при увеличении кумулятивного количества ударов (увеличение степени раздробленности образца) и одновременном уменьшении содержания мантийного ^3He в ступени дробления, отношение $^4\text{He}/^3\text{He}$ начинает быстро меняться в сторону радиогенных значений. Для образцов кальцитов, в которых мантийного гелия на 1-3 порядка меньше, чем в Sb197-47Px, отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ даже на первых ступенях дробления существенно более высокие и достигают коровых значений (рис. 3).

В обычном случае в мантийных породах наблюдается два основных компонента неона – атмосферный и мантийный, в результате смешения которых на такой трехизотопной диаграмме точки данных отдельных образцов ложатся на линии смешения мантия-атмосфера. Среди глобальных мантийных резервуаров выделяются субконтинентальная литосферная мантия (на рисунке SCLM), мантия-источник срединно-океанических хребтов (MORB) и несколько плюмовых резервуаров (на рисунке показано значение для плюма Реюньон, который близок по изотопному составу неона к Кольскому девонскому плюму). Как видно из рисунка 4, данные для фракции пироксена Sb197-47Px со второй ступени дробления начинают смещаться в область нуклеогенных значений. После ступени #400 это смещение резко усиливается, отражая увеличивающийся вклад нуклеогенного ^{21}Ne . Несколько позднее смещение начинается во фракции кальцита из этого же образца, но на ступени #900 также точка резко отходит от тренда атмосфера-мантия. Для фракции кальцита Sb197-11Cal из образца карбонатита получается подобное распределение: при небольшом количестве ударов по минеральной навеске (до ступени #350) полученные изотопные данные образуют хорошо коррелированную линию смешения атмосфера-

мантия (близкую к линии смещения плюма Реюньон), однако уже следующая точка, при значительном увеличении количества ударов (#1050), - существенно уходит с линии смещения в сторону нуклеогенного компонента. Для образца Sb197-47Px это происходит раньше из-за того, что содержания урана и тория (источников нуклеогенного неона) в нем существенно выше, чем в двух других образцах.

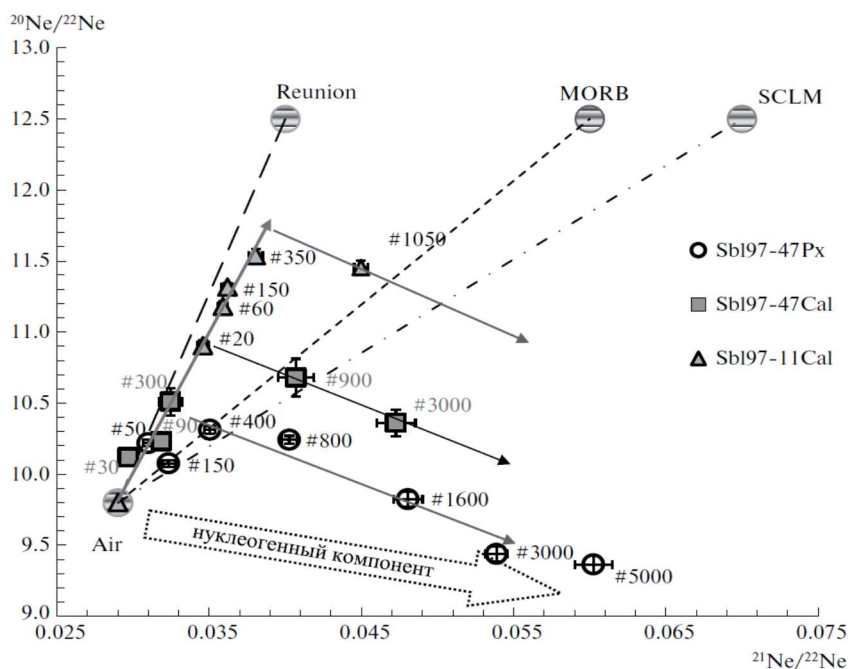


Рис. 4. Диаграмма в координатах $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ – $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для проб пироксена и кальцита из пироксенита и карбонатита Себлявского комплекса. Рядом с каждой точкой указано кумулятивное количество ударов. Показана доминирующая роль *in situ* нуклеогенного компонента неона в пироксене из Sb197-47Px, что согласуется с высокими содержаниями урана и тория в этом образце, в меньшей степени это выражено в пробе кальцита из этой породы и еще

меньше в кальците Sb197-11. Так же, как и *in situ* радиогенные гелий и аргон, нуклеогенный неон все в большей степени доминируют при увеличении количества ударов по пробе и в определенный момент происходит резкая смена тренда в сторону нуклеогенного компонента (показано стрелками).

Таким образом, в ходе механического измельчения геологических образцов в вакууме происходит выделение некоторой части *in situ* радиогенных/нуклеогенных (спалогенных в случае внеземного вещества) компонентов благородных газов, накопившихся в минералах с момента их образования. Механизм выделения образованных *in situ* компонентов благородных газов при дроблении пока не до конца ясен. Возможно, за геологическое время они частично перераспределяются в мелкие пустоты и включения в образце. Также возможен механизм, когда выделение *in situ* образованных компонент инициируется самим процессом дробления в вакууме. То есть с каждым ударом по минеральной фракции в зернах образуется система трещин, которые проходят через некоторое количество позиций, в которых находятся $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$, $^4\text{He}_{\text{rad}}$, $^{21}\text{Ne}_{\text{nuc}}$. Так как эти газы химически не связаны с решеткой минералов, то они при этом легко высвобождаются. Чем больше число ударов по пробе, тем большее количество таких позиций «вскрывается» вновь образующимися трещинами и, соответственно, тем больше *in situ* образованных компонент выделяется. При этом на каждой новой ступени, с увеличением степени измельченности вещества, захваченные во флюидные включения газы составляют все меньшую пропорцию, т.к. флюидные включения на порядки величины крупнее и вскрываются гораздо раньше, чем те позиции, в которых находятся *in situ* компоненты. Поэтому в процессе продолжающегося дробления доля захваченных газов уменьшается, а вклад *in situ* образованных компонент возрастает, что приводит к искажению состава первоначально захваченных газов.

Разделение захваченных и образованных *in situ* компонентов благородных газов

В связи с вышеизложенным, при оценке состава захваченного (мантийного) компонента благородных газов крайне важной задачей является разделение захваченных и образованных *in situ* компонентов.

Гелий. Изотопный состав гелия в мантийных образцах, не подверженных влиянию *in situ* образованных компонентов, в ходе ступенчатого дробления меняется незначительно (напр., Buikin et al., 2005) и не зависит от его концентрации. В случае присутствия значительного количества *in situ* компонентов, отношение $^4\text{He}/^3\text{He}$ в ступенях дробления сильно варьирует и растет в ходе дробления (рис 3). При этом содержание захваченного ^3He падает, а ^4He – повышается. То есть в таких образцах по мере дробления (увеличения степени измельченности пробы) увеличивается доля *in situ* радиогенного ^4He по отношению к изначально захваченному мантийному гелию. В этом случае при оценке состава захваченного (мантийного) гелия надо учитывать лишь те начальные ступени дробления, в которых нет признаков существенного влияния *in situ* образованных компонентов.

Неон. Для разделения захваченных и *in situ* образованных компонентов неона мы предлагаем использовать графический подход. В общем случае, при отсутствии влияния *in situ* компонентов неона, точки данных ступенчатого дробления образцов ложатся вдоль индивидуальных линий смешения между мантийным и атмосферным компонентами (рис. 4). При этом обычно атмосферный компонент доминирует на начальных ступенях, а мантийный – на заключительных. Как видно из рисунка 4, для изученных образцов характерно, рано или поздно, довольно резкое смещение точек от линии смешения в сторону нуклеогенного компонента неона. При прочих равных, такое смещение происходит тем раньше (при меньшем количестве ударов по образцу), чем больше в образце содержание урана и тория и, соответственно, больше накопившихся нуклеогенных изотопов. Кроме того, «скорость» смещения определяется количеством захваченного мантийного компонента неона. Таким образом, точки ступеней дробления одного образца, начавшие (и продолжившие) направленное смещение от линии смешения атмосфера-мантия в сторону нуклеогенного компонента, указывают на существенное влияние последнего и отбраковываются как несущие искаженную информацию, не имеющую геологическую значимость.

Аргон. Одним из критериев существенного вклада *in situ* радиогенного аргона может быть изменение в ступенях дробления отношения радиогенного изотопа гелия к радиогенному изотопу аргона, скорректированному на атмосферный компонент ($^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, где $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_{\text{измер}} - ^{36}\text{Ar}_{\text{измер}} \times 298.56$). Это отношение часто используется в качестве мерила степени дегазации мантийных расплавов (напр., Верховский, Шуколюков, 1991; Ozima, Rodosek, 2001) и обычно в ступенях дробления одного образца варьирует незначительно. В тех случаях, когда значение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в ходе ступенчатого дробления минерала понижается в несколько раз, можно предполагать существенную добавку *in situ* образованного ^{40}Ar (рис. 5). В таких ступенях дробления рассматривать отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в качестве источника геологической информации не имеет смысла. Следует отметить, что в некоторых случаях отношение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ может быть скомпрометировано образованным *in situ* ^4He .

Еще одним критерием, вероятно, более определенным (поскольку $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ отношение может быть скомпрометировано также образованным *in situ* ^4He), служит наличие или отсутствие корреляции между содержанием азота и ^{40}Ar в ступенях дробления

индивидуальных образцов (рис. 6). Как видно из рис. (рис. 6а), в образцах кальцитов, доломита и магнетита изменение содержания аргона и азота в ступенях дробления очень хорошо коррелировано. Это отражает тот факт, что азот и аргон выделяются из генетически одинаковых позиций в образце и не обнаруживают признаков вклада *in situ* радиогенного аргона. В образцах же пироксенов и полевого шпата такой корреляции не наблюдается (рис. 6б), либо она есть только для нескольких начальных ступеней, после чего содержание азота падает, а аргона, наоборот, увеличивается (особенно явно для образцов Sb197-47Px, Sb198-25Px, Sb197-5Px).

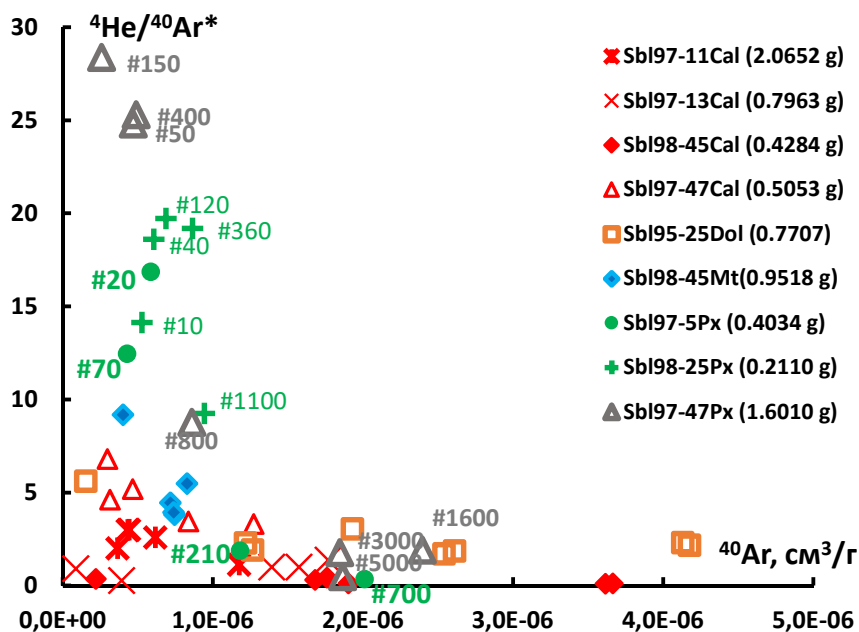


Рис. 5. Диаграмма в координатах $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ - ^{40}Ar как критерий значительного вклада *in situ* радиогенного аргона в некоторых пироксенах. Кумулятивное количество ударов при выделении газов для пироксенов показано рядом с точками данных. Чем выше пропорция вторичных К-содержащих фаз (например, в образцах Sb197-5Px, Sb197-47Px), тем более выраженным становится влияние *in situ* радиогенного аргона (резкое падение отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ с увеличением количества

ударов). Карбонатные минералы не показывают выраженной зависимости отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ от содержания ^{40}Ar и количества ударов по образцу, поскольку они не содержат включений вторичных К-содержащих фаз (исключение – образец Sb197-47Cal). См. также разъяснения в тексте.

В образцах пород комплекса Себлявр добавка *in situ* радиогенного аргона наиболее заметна в пироксенах и полевоом шпате (см. главу 4). Наблюдение вклада *in situ* радиогенного компонента в изотопный состав аргона, прежде всего, в пироксенах хорошо согласуется с минералого-петрографическими данными, которые указывают на замещение зерен пироксенов калий-содержащими минералами (амфибол, флогопит). Отметим, например, что образец пироксена Sb198-74aPx, в котором не так много калий-содержащих фаз по сравнению с другими изученными пироксенами, менее всего подвержен влиянию *in situ* радиогенного аргона. Это хорошо видно по азот-аргоновой (рис. 6) систематике в ступенях дробления этого образца – содержания азота и аргона коррелируются, подобно тому, как это происходит в карбонатных минералах и магнетите. И наоборот, образцы пироксенов с наибольшей пропорцией замещающих пироксен К-содержащих фаз (например, Sb197-5Px, Sb197-47Px, Sb198-25Px) уже после 150-200 кумулятивных ударов обнаруживают существенное влияние *in situ* радиогенного аргона (рис. 5, 6). Для образца полевого шпата с высоким содержанием калия (и, соответственно, радиогенного аргона) это влияние можно предполагать уже на самой первой ступени дробления.

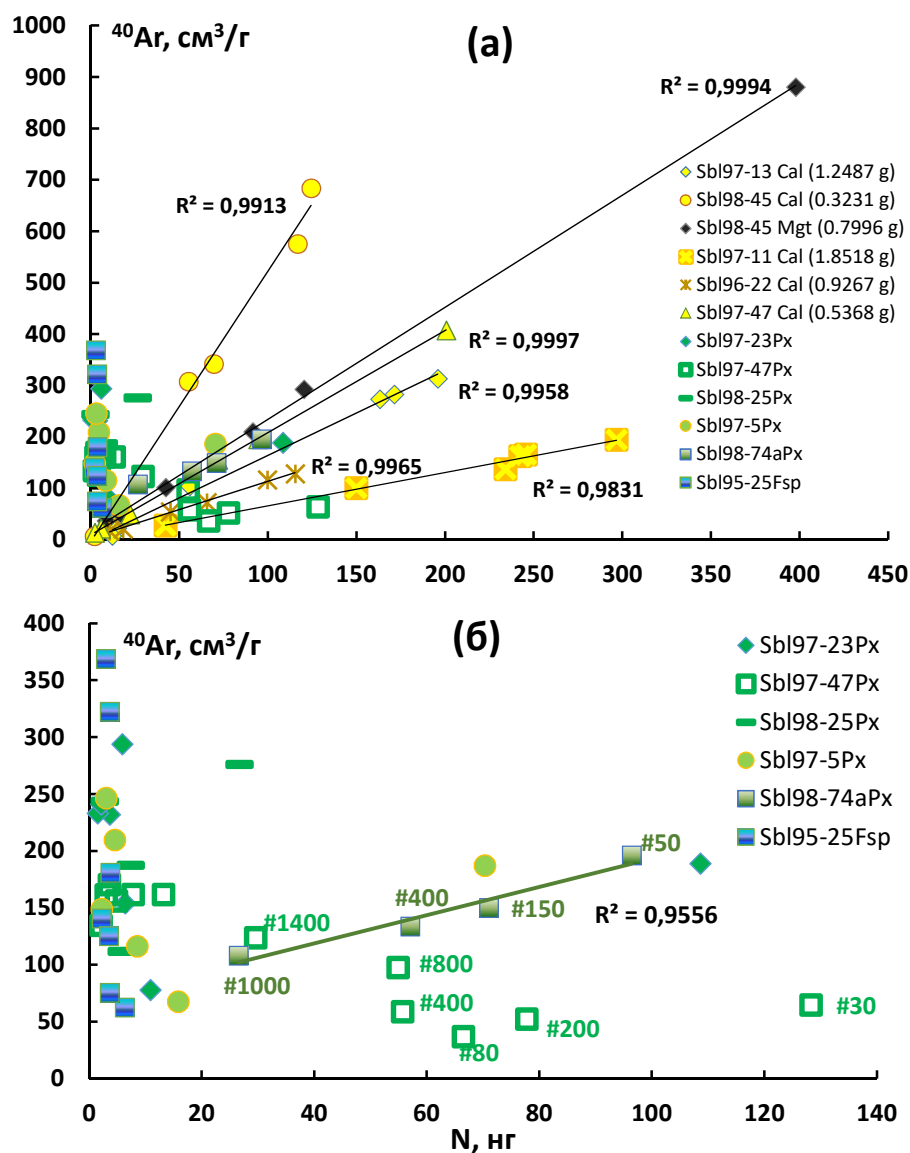


Рис. 6. Вариации содержаний аргона и азота в ступенях дробления всех изученных образцов (а) и только пироксенов и полевого шпата (б). В образцах кальцитов и магнетита изменение концентраций этих газов коррелировано, тогда как в полевом шпате и пироксенах, в которых содержится большое количество включений калий-содержащих минералов, таких корреляций нет. Наоборот, для них характерно, после определенного количества ударов, понижение содержания N_2 (указаны в нанограммах) и увеличение содержания ^{40}Ar , что отражает влияние *in situ* радиогенного аргона.

В качестве заключения можно отметить, что в процессе механического измельчения геологических образцов в вакууме происходит выделение некоторой части *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов благородных газов, накопившихся в минералах с момента их образования. Даже небольшая доля этих компонентов может существенно искажать составы изначально захваченных во включения газов и приводить к неверной интерпретации полученных аналитических данных. Поэтому определение наличия *in situ* образованных компонентов и их отделение от захваченных минералами газов является важной аналитической задачей. Необходимым инструментом для решения этой задачи является, прежде всего, метод ступенчатого дробления для выделения газов из образца и применение графического подхода, а также гелий-аргоновой и азот-аргоновой систематики. Предложены критерии выделения вклада *in situ* радиогенного/нуклеогенного компонента и способы отбраковки точек данных, из-за такого вклада не несущих геологического смысла. Методика разделения захваченных и *in situ* образованных радиогенных и нуклеогенных компонентов благородных газов базируется на анализе поведения изотопов гелия, неона и аргона, а также наличия или отсутствия корреляции между содержанием азота и ^{40}Ar в ступенях дробления индивидуальных образцов.

Глава 4. Континентальные обстановки (I). Источники и эволюция флюидной фазы пород щелочно-ультраосновного-карбонатитового комплекса Себлявр (Кольская щелочная провинция)

Изучение пород щелочно-ультраосновных и карбонатитовых серий дает возможность исследовать флюидную фазу мантии Земли и получать информацию о взаимодействии мантия-кора-гидросфера в ходе карбонатитообразования, а также даёт ключ к пониманию источников углерода в карбонатитах. По своему уникальным объектом для такого рода исследований является Кольская щелочная провинция (КЩП), где щелочно-карбонатитовый магматизм, максимально проявившийся в палеозойское время (Bulakh et al 2004; Арзамасцев, Митрофанов 2009; Kogarko et al., 2010; Rukhlov et al., 2015), привел к образованию более 20 щелочно-ультраосновных интрузий с карбонатитами.

Большинство обнаруженных палеозойских проявлений щелочно-карбонатитового магматизма формировалось в условиях тектонической активизации территории Фенноскандии в палеозое и располагается в области развития крупных разломов раннепротерозойского заложения (Кухаренко и др. 1971; Arzamastsev et al., 2000; Zhiron, 2016). Наиболее вероятным фактором активизации магматических процессов в палеозойское время на территории Фенноскандии является плюм-литосферное взаимодействие (напр., Kramm, Kogarko, 1994; Marty et al., 1998; Арзамасцев, Митрофанов 2009; Downes et al., 2005; Ernst, Bell, 2010). В работе (Нивин, 2013) было отмечено, что щелочно-ультраосновные массивы различаются *степенью сохранности первичного мантийного флюида и что наиболее высок этот показатель в породах Себлявра*.

На всех этапах формирования и последующих изменений основных типов пород (пироксенитов, ийолитов, фоскоритов и карбонатитов) комплекса Себлявр флюидная фаза играла важную роль. Исследования флюидных включений в минералах пород палеозойских карбонатитовых комплексов КЩП выявили наличие первичных синмагматических жидких, солевых и твёрдофазных включений, а также вторичных парамагматических газовой-жидких включений (Соколов, 1993). Исследованию газового режима комплекса (наряду с другими объектами КЩП) были посвящены работы Marty et al. (1998); Tolstikhin et al. (2002); Dauphas and Marty (1999); Marty and Dauphas (2003); Yokochi and Marty (2004); Buikin et al. (2014). На основании изотопного состава гелия и неона было выявлено участие девонского мантийного плюма в образовании комплекса (Marty et al. 1998; Tolstikhin et al. 2002). Однако методические подходы, использованные в этих пионерских работах, включали отжиг и дробление образцов лишь в одну ступень, что не позволяет надежно разделить разные компоненты благородных газов, в частности, захваченные и образованные *in situ*. Yokochi and Marty (2004) использовали ступенчатое дробление при изучении пироксенита и пород фоскоритовой группы, ранее уже изученных в работах (Marty et al. 1998; Tolstikhin et al. 2002).

С целью выявления источников и эволюции флюидной фазы при образовании и преобразовании пород Себлявра мы провели комплексное изотопно-геохимическое (He, Ne, Ar, N, C) изучение флюидных включений в минералах и породах *разных стадий формирования* этого массива.

Краткое геологическое описание комплекса

Щелочно-ультраосновной-карбонатитовый комплекс Себляяр занимает площадь около 23 км² и расположен в северо-западной части Кольского полуострова, где пересекается рекой Туломой. Согласно геофизическим данным, это наиболее глубинная интрузия среди девонских карбонатитовых комплексов, простирающаяся до глубины 15 км (Арзамасцев и др., 2000). Комплекс представляет собой штокообразное тело с концентрически-зональной структурой (Афанасьев, 2011). Он внедрился в архейские гнейсы Беломорской группы, сформировав широкую зону фенитизации (600-800 м).

Породы Себляярского комплекса формировались в следующей последовательности: оливиниты (Ol), клинопироксениты (Px), ийолит-мельтейгиты (Ij), жилы щелочных сиенитов, фоскориты и карбонатиты магматических стадий и поздние карбонатиты магматическо-карботермальной стадии (Кухаренко и др., 1965; Лапин, 1979; Субботин и др., 1985; Bulakh et al., 1998; Balaganskaya et al., 2007; Афанасьев, 2011). Интрузия Себляярского комплекса проходила под влиянием син- и постмагматических флюидов.

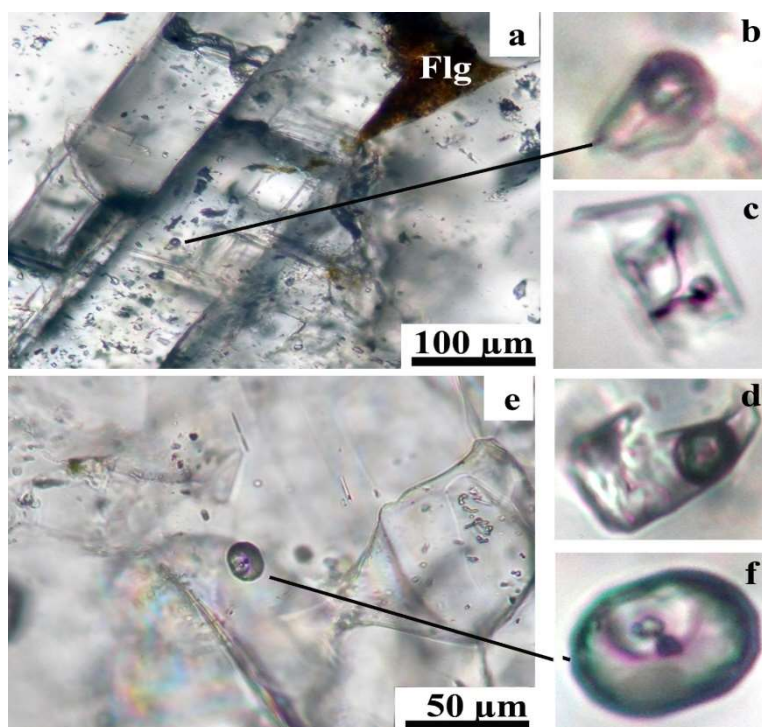


Рис. 7. Микрофотография в проходящем свете первичных и вторичных флюидных включений, размещенных в кальците из образцов Sbl97-13 (a-d) и Sbl97-11 (e, f): b - CO₂-H₂O, c, d – карбонат-CO₂-H₂O и f – CO₂-H₂O- кристаллические фазы.

Синмагматические флюиды подразделяются на первичные и вторичные типы, состоящие из H₂O, CO₂, щелочных металлов и анионов (Cl, F) (Соколов, 1993). Мы наблюдали: первичные и вторичные флюидные включения измененных пироксенитов, замещенных кальцит-флогопит-амфиболовыми агрегатами в диопсиде; включения

магматических и карботермальных карбонатитов в кальците и доломите (рис. 7)

Результаты и обсуждение

Отношения ⁴He/³He в ступенях дробления показывают обратную зависимость от содержания мантийного гелия (³He, рис. 8) и, в целом, почти во всех пробах повышаются с увеличением кумулятивного количества ударов по образцу. При этом в карбонатных минералах, содержание гелия в которых систематически значительно ниже (на 1-3 порядка), чем в других минеральных фазах, отношения ⁴He/³He достигают величин, типичных для коровых пород. Такая особенность поведения He наблюдалась в образцах из некоторых других щелочно-ультраосновных комплексов КЩП (Tolstikhin et al., 2002) и в минералах из пород Гулинского карбонатитового щелочно-ультраосновного комплекса (Полярная Сибирь; Buikin et al., 2017; 2021). Это было объяснено постмагматическими

диффузионными потерями гелия, прежде всего, из кальцитов, что подтверждается экспериментами по диффузии гелия в разных минералах (Baxter 2010; Cherniak et al., 2015).

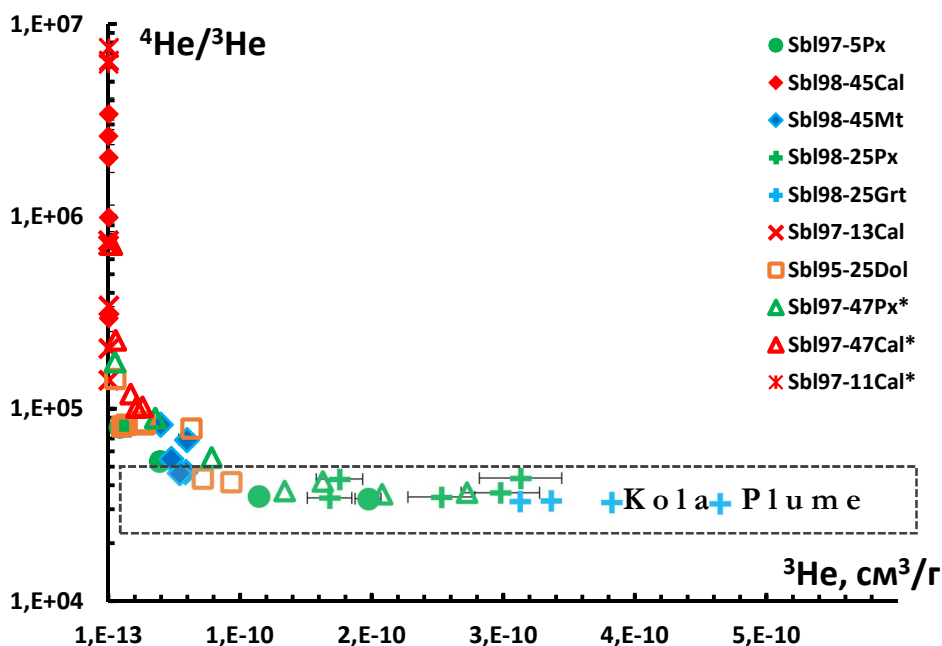


Рис. 8. Зависимость отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ от концентраций мантийного (^3He) гелия в ступенях дробления минералов из пород комплекса Себлявр. * - данные были впервые представлены в работе (Buikin et al., 2018).

Таким образом, карбонатные минералы, в целом, не могут рассматриваться в качестве хорошего материала для изучения захваченного гелия и определения его изотопной метки в источнике флюида. Наиболее подходящими минеральными фазами для изучения захваченного мантийного гелия, с точки зрения устойчивости к постмагматическим диффузионным потерям, являются пироксены и гранаты. Однако надо иметь в виду, что и в пироксенах могут находиться включения Th-U-содержащих минералов, приводящие к накоплению *in situ* радиогенного гелия (как и нуклеогенного неона), частично выделяющегося при дроблении. В связи с этим, лишь применение метода ступенчатого дробления может в достаточной степени гарантировать корректное определение изотопной метки магматического источника флюида.

Характеристика мантийного источника: изотопные метки благородных газов

Гелий. В ступенях дробления наших образцов наименьшие измеренные отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ составляют 33000-34000 в пироксенах и гранате. Оценка изотопной метки гелия в мантийном источнике по начальным ступеням дробления образцов Sbl97-5Px, Sbl98-25Px, Sbl98-25Grt (как наименее подверженных влиянию *in situ* компонентов) дала отношение $^4\text{He}/^3\text{He}_{(\text{plume})} = 33999 \pm 952$ (2σ). Это значение полностью совпадает с полученным в работе (Yokochi and Marty 2004) и подтверждает изотопную метку гелия в Кольском мантийном плюме на уровне $^4\text{He}/^3\text{He}_{(\text{plume})}$ около 30000 (Tolstikhin et al., 2002).

Неон. При определении изотопной метки неона в мантийном источнике мы использовали графический подход для отбраковки точек, подверженных заметному влиянию вклада *in situ* нуклеогенных компонентов неона (см. Главу 3). После такой коррекции данных, точки большей части образцов довольно компактно ложатся вдоль единой линии смещения (рис. 9). Исключение составляет образец кальцита (Sbl97-11Cal), выделенного из карбоната, отобранного из зоны контакта с вмещающими гранито-гнейсами архейского возраста. Точки данных этого образца ложатся вдоль собственной линии смещения (рис. 9б), указывающей на более нуклеогенный состав неона

($^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{mantle})} = 0.0446 \pm 0.0008$ при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.5$) в его источнике в сравнении с другими изученными образцами. Как будет показано ниже, этот же образец показал и несколько более радиогенный состав захваченного мантийного аргона. По всей видимости, первичный силико-карбонатный расплав, из которого образовался Sbl97-11Cal, захватил небольшую долю корового флюида с повышенными содержаниями радиогенных и нуклеогенных компонентов благородных газов. При этом коровый флюид должен был достаточно гомогенно перемешаться с мантийным флюидом до его захвата во включения, поскольку иначе невозможно было бы получить характерных линий смешения атмосфера-мантия.

Таким образом, при определении изотопной метки неона в мантийном источнике флюидной фазы комплекса Себлявр точки данных образца Sbl97-11Cal были исключены. Точки данных оставшихся образцов образуют линию смешения, проходящую значительно левее линии смешения плюма Реюньон (рис. 9). Экстраполяция до значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{mantle})} = 12.5$ дала оценку изотопной метки неона в мантийном источнике: $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(12.5)} = 0.0374 \pm 0.0006$. Экстраполяция до наибольшего значения, полученного с помощью моделей облучения пыли в турбулентном диске ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \sim 12.9$; Moreira and Charnoz, 2016), и до неона солнечной небулы ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.36 \pm 0.09$; Heber et al., 2012) даёт значения 0.0384 ± 0.0007 и 0.0399 ± 0.0009 соответственно. Наконец, при экстраполяции до $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{mantle})} = 13.8$ получаем $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(13.8)} = 0.0412 \pm 0.0011$ – существенно менее нуклеогенное значение, чем опубликовано в Marty et al. (1998) и очень близкое, но все же несколько менее нуклеогенное, чем получено в (Yokochi and Marty 2004).

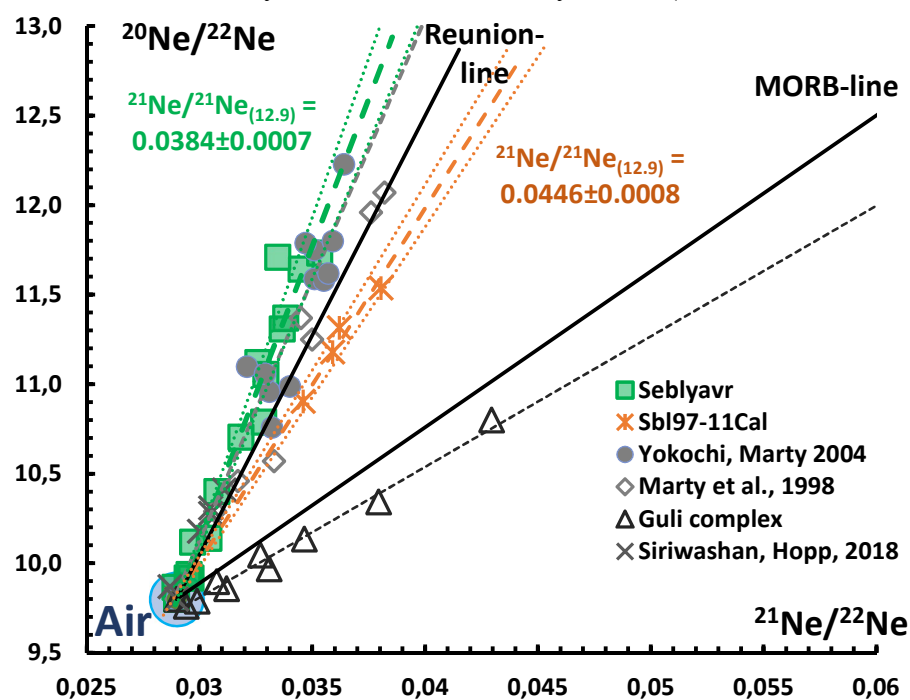


Рис. 9. Трёхизотопная диаграмма Ne для данных ступенчатого дробления образцов комплекса Себлявр после отбраковки точек согласно процедуре, описанной в главе 3, раздел “Разделение захваченных и образованных *in situ* компонентов благородных газов”. Линии смешения для MORB (Moreira et al., 1998) и плюма Реюньон (Tieloff et al., 2002), а также точки данных по карбонатитам комплексов Гули (Buikin et al., 2021), Сиривашан (Hopp, Viladkar, 2018) и некоторым девонским комплексам Кольского полуострова (Marty et al., 1998; Yokochi and Marty, 2004) указаны

для сравнения. Обращаем внимание, что результирующая линия смешения для образцов Себлявра (зеленый пунктир) в пределах доверительных интервалов лежит значительно левее линии Реюньона, что указывает на более примитивный изотопный состав Ne в мантийном источнике комплекса Себлявр. Наша линия смешения также предполагает несколько менее нуклеогенную изотопную метку неона, чем выявлено по данным (Yokochi and Marty 2004, серый пунктир). Однако в пределах неопределенности эти две линии смешения неразличимы. Оранжевым обозначены точки и линия смешения для образца Sbl97-11Cal.

Аргон. На рисунке 10б показаны вариации отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в зависимости от вариаций отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в ступенях дробления 5 образцов, для которых было возможно рассчитать линии смешения между воздушным и мантийным компонентом.

Отметим, что только эти образцы, похоже, не были подвержены существенному вкладу *in situ* радиогенного $^{40}\text{Ar}^*$, выделяемого в ходе дробления (см. главу 3, раздел “Разделение захваченных и *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов”), и лишь 4 из них могут быть рассмотрены для определения изотопной метки аргона в мантийном источнике. С этой целью мы оценили гиперболы смещения с помощью регрессионного анализа (с алгоритмом Левенберга-Марквардта) и получили оценки отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном конечном члене для каждого образца.

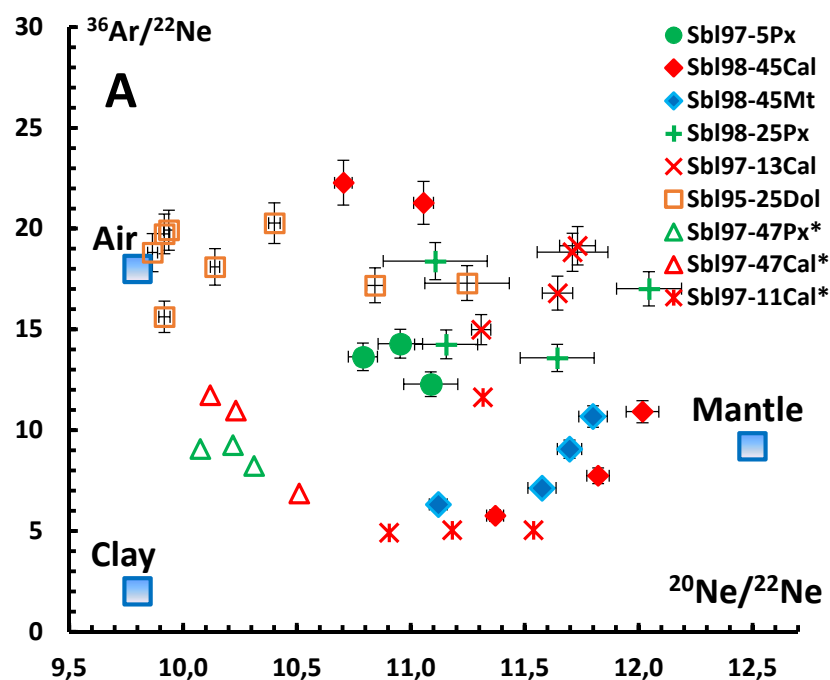
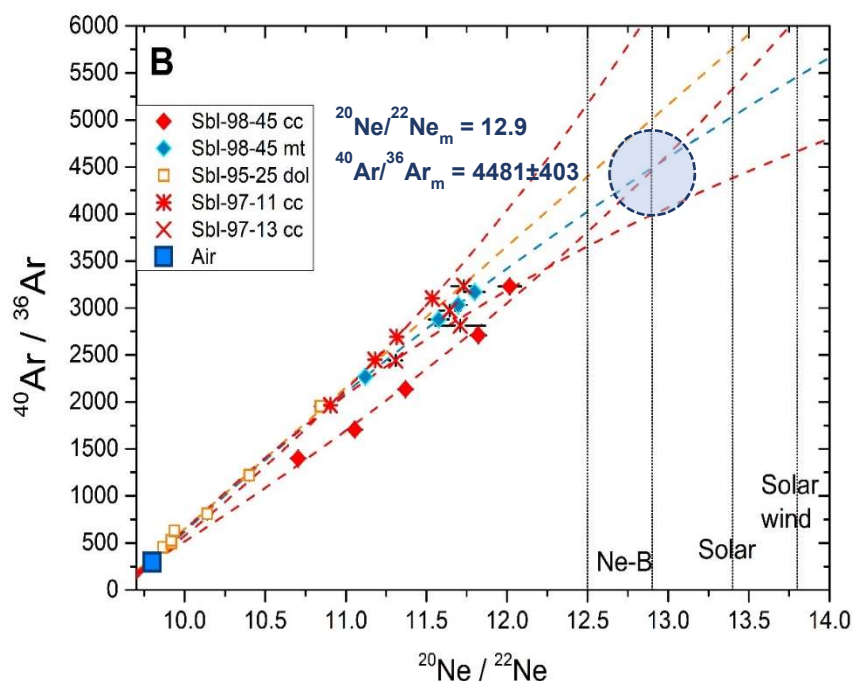


Рис. 10. Ne-Ar изотопная систематика (A) и диаграмма в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (B) для ступеней дробления образцов комплекса Себьявр. Точки данных, подверженные сильному влиянию *in situ* нуклеогенного компонента, не включены. Составы мантийного и разных воздушных компонентов (A) и Ne-B, неона солнечной небулы и солнечного ветра (B) также указаны.



В случае образца Sbl95-25Dol мы выполнили линейную аппроксимацию, поскольку гиперболическая аппроксимация привела к нереалистичному значению $r > 1$, учитывая противоположную направленность ($r \leq 1$), выведенную из соответствующего отношения $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ - $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 10a).

Получаемые мантийные отношения зависят и от

выбора мантийного значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, которое все еще является предметом дискуссий.

Таким образом, мы определили изотопный состав аргона для ряда отношений $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (12.5, 12.9, 13.4, и 13.8), первое из которых исходит из представления о захвате Землей Ne-B, а последние относятся к моделям захвата солнечного неона – солнечной

небулы или солнечного ветра (Honda et al., 1991; Tieloff et al., 2000; Tieloff and Kunz, 2005; Mukhopadhyay et al., 2012; Moreira and Charnoz, 2016; Peron et al., 2017; Williams et al., 2019). Отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 3700$, полученное для $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.5$, согласуется с оценкой Marty et al. (1998) при той же изотопной метке неона, и, соответственно, значение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ около 5000, полученное при экстраполяции до солнечного неона, также коррелирует с оценкой Marty et al. (1998) для состава солнечной неоновой мантии.

Возможно, наиболее резонное отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном источнике комплекса Себлявр составляет 12.9. Есть несколько аргументов в пользу этого предположения: 1) индивидуальные линии смешения для двух мономинеральных образцов из одной и той же породы (Sbl98-45 Cal и Mt) сходятся при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.9$; 2) это значение также соответствует наибольшему отношению, полученному с помощью моделей облучения пыли в турбулентном диске (до ~ 12.9 ; Moreira and Charnoz 2016), 3) это значение неотличимо от наибольшего измеренного отношения 13.0 ± 0.2 , опубликованного для Кольского Девонского плюма в (Yokochi and Marty 2004).

Следовательно, мы полагаем, что истинное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике Себлявра находится в диапазоне 4481 ± 403 . Это немного ниже оценок для источника мантийного плюма Исландии и не соответствует более нуклеогенному отношению $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном источнике Себлявра по сравнению с Исландией. Однако надо иметь в виду, что КЩП сформировалась в континентальной обстановке, а для образцов литосферной мантии довольно часто наблюдается более низкое, чем ожидалось, отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Это может быть следствием субдукционного добавления в прошлом флюидов атмосферного типа в мантийный клин (Hopp et al., 2007). Эти флюиды могли смешиваться с локальными мантийными флюидами и позднее были ремобилизованы во время образования комплекса.

Линия смешения для образца Sbl97-11Cal предполагает более высокое отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в его мантийном источнике (6180 ± 35 при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{mantle})} = 12.9$). Это хорошо согласуется с более нуклеогенным составом неона в его источнике. Как было описано выше, этот образец был отобран из контактной зоны с вмещающим гранито-гнейсом архейского возраста. По-видимому, первичный кремне-карбонатный расплав, из которого образовался Sbl97-11Cal, захватил небольшую часть корового флюида с повышенным содержанием радиогенных и нуклеогенных компонентов благородных газов. В этом случае коровый флюид должен был достаточно однородно смешаться с мантийным флюидом, прежде чем он был захвачен во включения, поскольку в противном случае было бы невозможно получить характерные линии смешения между атмосферой и мантией.

Атмосферный компонент – приповерхностная контаминация или (/и?) попадание в мантийный источник на глубине?

Как видно из данных по изотопному составу неона и аргона (рис 9-10), образцы демонстрируют ту или иную степень воздействия атмосферного компонента. При этом, судя по высоким валовым отношениям $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, для большинства образцов оно было очень незначительным. Даже на начальных ступенях дробления вклад атмосферного компонента почти во всех образцах невелик. Это говорит о том, что попадание атмосферного компонента благородных газов в образцы происходило не в ходе образования минералов и захвата магматического флюида, а в постмагматический период

– наиболее вероятно, в ходе лабораторной пробоподготовки (Ballentine, Barfod 2000). Наиболее контаминированным газами атмосферного происхождения является образец доломитового карбонатита Sbl95-25DoI, образованного на самых поздних стадиях формирования массива – при внедрении доломит-кальцитовых и доломитовых карбонатитов. Такие карбонатиты имеют гидротермальный генезис и кристаллизуются в условиях раскрытия поздних трещин в породах ранних интрузивных стадий или путем автотермического замещения таких пород.

На рис. 10а видно, что в некоторых образцах атмосферный компонент имеет практически нефракционированный элементный состав. Прежде всего, это образец позднего доломита, в котором отношение $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном и атмосферном компоненте примерно одинаковое (рис. 10а), благодаря чему линия смешения на диаграмме $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (рис. 10б) представляет линейную зависимость. Можно сделать вывод, что только образец позднего доломита показывает добавку атмосферного компонента во включения, которые были захвачены в ходе его образования – по всей видимости, уже в приповерхностных условиях. Остальные образцы захватили существенно мантийные газы, а незначительная добавка атмосферного компонента в них может быть объяснена контаминацией в ходе лабораторной пробоподготовки.

Таким образом, наши данные убедительно подтверждают плюмовый тип мантийного источника для щелочно-ультраосновного-карбонатитового комплекса Себлявр. Мы уточнили изотопные метки неона и аргона – они имеют несколько более примитивный состав (менее нуклеогенный/радиогенный), чем идентифицированные в работах (Marty et al., 1998; Yokochi and Marty 2004); по Ne – совпадают с результатами этих работ. Наши результаты показывают, что ступенчатое дробление позволяет использовать очень ограниченное (2-3) количество образцов для выявления конкретного типа мантийного источника и надежной оценки изотопных меток благородных газов в нем. Это возможно благодаря способности ступенчатого дробления разделять атмосферные, *in situ* радиогенные/нуклеогенные и мантийные компоненты благородных газов.

В отличие от Гулинских и Индийских карбонатитов и ультраосновных пород, в составе благородных газов в Себлявских породах всех стадий формирования – от ультраосновных до карбонатитов – преобладает плюмовая составляющая (с $^4\text{He}/^3\text{He} = 33999 \pm 952$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(12.9)} = 0.0384 \pm 0.0007$). Какие-либо сигналы, свидетельствующие о взаимодействии с другими мантийными резервуарами (DMM, SCLM), отсутствуют. Ne-Ar изотопная систематика показывает, что данные ступенчатого дробления большинства образцов, для которых были получены индивидуальные линии смешения, сходятся в значении $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{\text{mantle}} = 4481 \pm 403$ (при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{mantle}} = 12.9$).

Для комплекса Себлявр характерны очень высокие концентрации захваченных мантийных благородных газов, которые на порядок (и более) превышают таковые в аналогичных комплексах других регионов мира. Эта уникальность комплекса является результатом геологических и тектонических обстановок, в которых он формировался. Это самый глубокий и самый ранний из палеозойских комплексов Кольской щелочной провинции. Формирование комплекса на большой глубине, вероятно, привело к захвату большого количества мантийных газов, поскольку мантийные расплавы не успели достичь точки (на небольших глубинах) масштабной дегазации. Быстрый подъем расплавов исключил какую-либо заметную контаминацию коровым материалом.

Глава 5. Континентальные обстановки II. Источники и эволюция флюидной фазы карбонатитов и ультраосновных пород Гулинского комплекса (Полярная Сибирь)

Во всем мире наблюдается тесная связь между щелочным магматизмом и континентальными трапповыми базальтами. Тем не менее, проблема генетической связи между сибирскими трапповыми базальтами и щелочно-ультраосновными породами Маймеча-Котуйской провинции в Полярной Сибири, в том числе, для крупнейшего щелочно-ультраосновного с карбонатитами Гулинского комплекса, остается дискуссионной.

Чтобы лучше понять источники и эволюцию флюидной фазы во время формирования Гулинского комплекса и, в частности, карбонатитов, мы изучили мономинеральные фракции, отобранные из карбонатитов, образованных на разных стадиях формирования массива, а также из образовавшихся на более ранних этапах ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород. В настоящей работе представлен широкий набор данных по изотопному и элементному составу благородных газов, в частности Ar, а также азота, CO₂ и H₂O в карбонатитах Гулинского массива, полученных с применением метода ступенчатого дробления. Для ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород нам удалось получить лишь данные по изотопному составу и элементным соотношениям азота, аргона, углерода (CO₂) и гелия (без He-Ne-Ar изотопной систематики) в очень ограниченном количестве образцов.

Геологическое положение и образцы

Гулинский массив является крупнейшим щелочно-ультраосновным интрузивно-вулканическим комплексом в мире и занимает территорию между реками Маймеча и Котуй на границе Сибирской платформы с Хатангским прогибом. Он примерно овальной формы, площадью около 2000 км² (Егоров, 1991; Васильев и др., 2017), которая на две трети перекрыта четвертичными отложениями. Вмещающие породы представлены вулканитами и включают обширную область, занятую меймечитами. Помимо вулканитов, Гулинский плутон также прорывает несколько десятков километров гранито-гнейсового фундамента и верхнедокембрийского терригенно-карбонатного осадочного чехла.

Массив Гули представляет собой сложный многостадийный плутон, полифазная эволюция которого началась с образования ультраосновных пород (дуниты, косьвиты) и закончилась формированием серий жил и штоков пород фоскоритовой и карбонатитовой групп (Егоров, 1991). По времени формирования поздняя серия пород разделяется на четыре стадии: фоскориты, кальцитовые карбонатиты 1-й стадии, кальцитовые карбонатиты 2-й стадии и поздние доломитовые карбонатиты (Егоров, 1991).

По мнению некоторых геологов (напр., Васильев и др., 2017; Fedorenko et al., 1997; Kamo et al., 2003), Маймеча-Котуйская провинция образовалась одновременно с активизацией Сибирского суперплюма, который является наиболее масштабным и эксплозивным континентальным вулканическим событием на Земле в фанерозойское время, вызвавшим массовое вымирание на границе перми и триаса. U-Pb возраст пород Гулинского массива (250 ± 8.7 млн лет по Kogarko, Zartman, 2011) аналогичен возрасту толleitовой вулканической толщи Сибирских траппов (251.2 ± 0.3 млн лет; Kamo et al., 1996). Мантийные резервуары Сибирских трапповых базальтов и пород Гулинского

массива (Kogarko et al., 1995; Малич и др., 2018) имеют схожие изотопные метки радиогенных изотопных систем (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Th-Pb, Lu-Hf, Re-Os).

Из ультраосновной серии пород нами были изучены пироксенит (97-74, Px), косъевит, (Guli85-151), оливиновый нефелинит (97-69, WR), мелилитолит (Gh-3, мелилит и магнетит), и меймечит (30-46, фракция Olv+Mt). Из пород карбонатитовой группы – образцы всех стадий формирования карбонатитов, которые были изучены наиболее подробно.

He-Ne систематика: первичный источник флюидов в карбонатитах

Отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ в ступенях дробления (рис. 11) варьируют от значений, типичных для субконтинентальной литосферной мантии (СКЛМ, ~ 120000 ; Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005), до существенно более радиогенных (1300000).

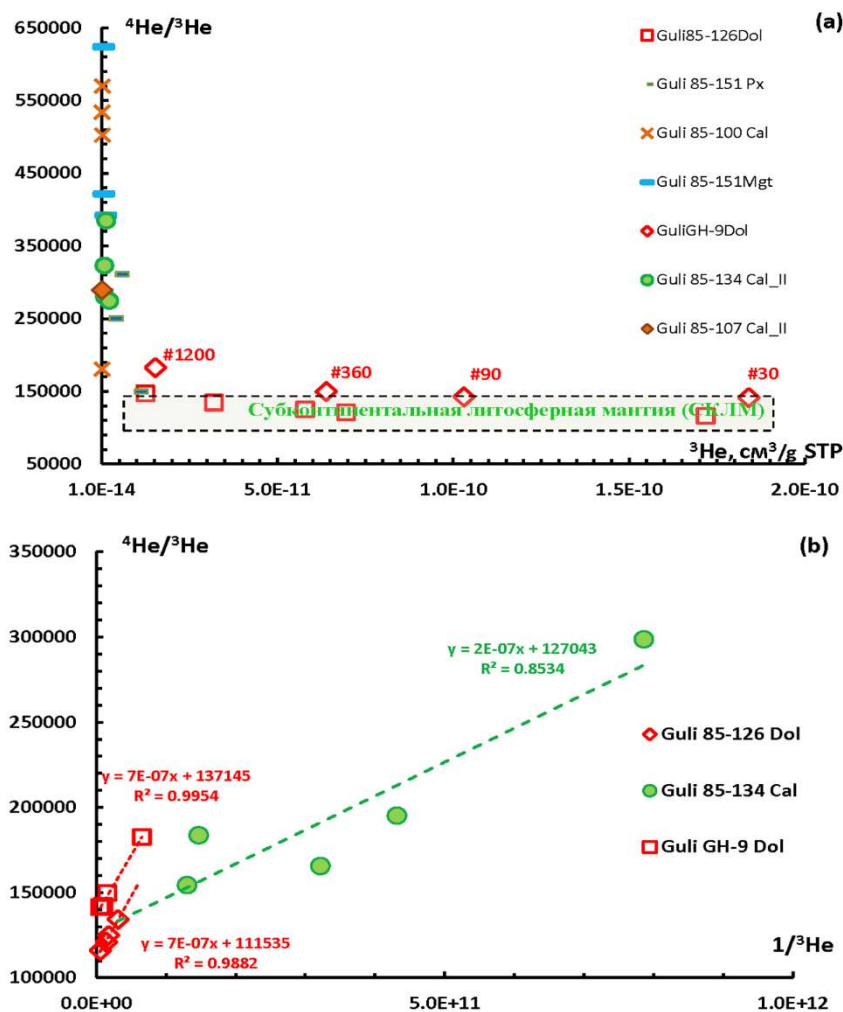


Рис. 11. Вариации отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ в зависимости от концентрации ^3He в ступенях дробления образцов Гулинского массива (а) и диаграмма в координатах $^4\text{He}/^3\text{He}-1/^3\text{He}$ (б). Данные образцов GuliGH-9Dol, Guli85-134Cal и Guli85-126Dol ложатся вдоль корреляционных линий, пересекающих ось ординат в значениях 137145, 127043 и 111535, указывая на захваченный гелий с отношениями $^4\text{He}/^3\text{He}$, типичными для СКЛМ. Для обр. GuliGH-9Dol показано кумулятивное количество ударов в каждой ступени дробления (обозначено #) на рис. (а), чтобы продемонстрировать изменение отношений $^4\text{He}/^3\text{He}$ с увеличением степени измельчения образца.

Эти отношения зависят от концентрации гелия, в частности, от первичного ^3He : чем выше его содержание, тем ниже отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$, приближающиеся к значениям СКЛМ в наиболее богатых ^3He образцах (рис. 11). На диаграмме $^4\text{He}/^3\text{He}-1/^3\text{He}$ (рис. 11б) данные ступеней дробления ложатся вдоль корреляционных линий, пересекающих ось ординат в точках со значениями 137145, 127043 и 111535, для образцов GuliGH-9Dol, Guli85-134Cal и Guli85-126Dol соответственно. Такие отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ характерны для СКЛМ (напр., Gautheron, Moreira, 2002; Buikin et al., 2005; Day et al., 2005).

На диаграмме $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}-^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 12) данные для начальных ступеней дробления образцов Guli85-134Cal_II, GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol (в которых вклад мантийного ^{21}Ne высокий, а влияние образовавшегося *in situ* ^{21}Ne незначительно)

расположены близко к линии смешения между атмосферным компонентом и СКЛМ (Hopp et al., 2004; 2007; Buikin et al., 2005). Таким образом, изотопный состав Ne и Ne указывает на субконтинентальную литосферную мантию в качестве основного источника флюидов для карбонатитов Гулинской интрузии.

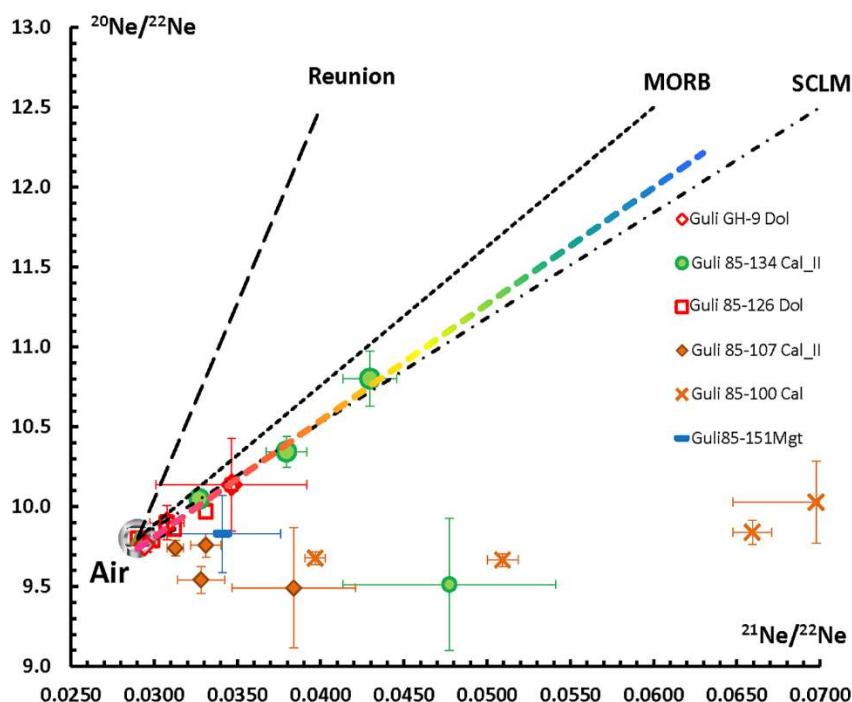


Рис. 12. Трехизотопная диаграмма неона по данным ступенчатого дробления образцов Гулинского массива. Показаны линии смешения с воздушным компонентом (Air) для MORB (Moreira et al., 1998), СКЛМ (Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005) и плюма Reunion (Trieloff et al., 2002). Для самых первых ступеней дробления (в которых вклад мантийного ^{21}Ne достаточно высок) данные для образцов Guli85-134Cal_II, GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol ложатся вдоль линии, близкой к линии смешения СКЛМ.

Ne-Ar систематика карбонатитов: эволюция от мантийного к атмосферному составу

Карбонатиты ранней и поздней стадии образования различаются по изотопному составу аргона: образцы ранней стадии характеризуются высокими значениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (до 4900–5800 в отдельных ступенях дробления), тогда как карбонатиты поздней стадии имеют существенно больший вклад атмосферного аргона, в результате чего величина $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в них не превышает 830. Это указывает на преобладание в поздних флюидах атмосферных газов, что может быть обусловлено постмагматическими гидротермальными или метасоматическими процессами. Учитывая, что все изученные образцы достаточно свежие и не подвергались выветриванию, предпочтительным объяснением представляется взаимодействие благородных газов атмосферного типа с источником магматического флюида при формировании карбонатитов поздней стадии.

Большинство данных на рис. 13 находится в пределах между составами атмосферного воздуха и насыщенных воздушным компонентом поверхностных или глубинных вод (Ozima, Podosek, 2002), что снова указывает на значительный вклад газов атмосферного типа. Лишь в двух образцах (GuliGH-9Dol и Guli85-134Cal) наблюдается тренд от почти нефракционированного воздуха в направлении мантийного конечного члена с повышенными в 4–6 раз (за счет фракционирования) отношениями $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$. В качестве альтернативы можно предположить, что, например, для образца Guli85-134Cal состав мантийного источника (указан зеленой стрелкой на рис. 13) является результатом смешения мантийного компонента с атмосферным компонентом, привнесенным в мантийный источник глубинными водами.

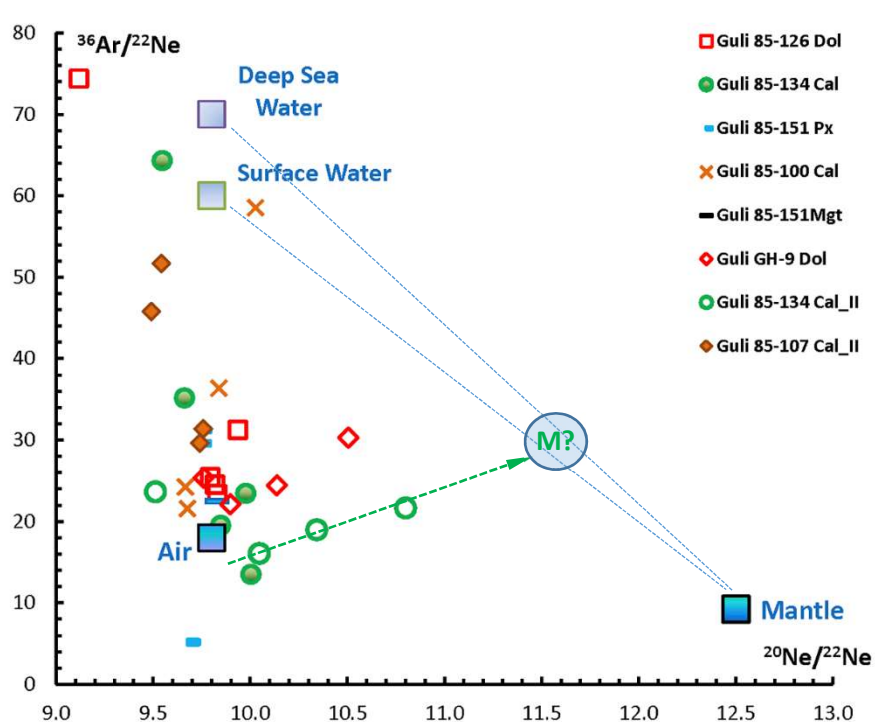


Рис. 13. Ne–Ar изотопная систематика образцов Гулинского массива. Также указаны составы мантийного (Mantle) и воздушного (Air) компонентов и составы газов, растворенных в приповерхностных (Surface Water) и глубинных морских (Deep Sea Water) водах. Зеленая стрелка показывает возможное смешение между элементарно-фракционированными атмосферным и мантийным компонентами для образца Guli85-134Cal_II.

Для образца Guli85-134Cal_II (из ранних фоскоритов) зависимость отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 14) соответствует гиперболическому тренду, который позволяет оценить значение отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике, предполагая, что этот тренд представляют собой смесь атмосферного и мантийного компонентов. Полученное расчетное мантийное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ составило 5247 ± 42 при параметре кривизны гиперболы $r = 3.78 \pm 0.06$ (со значением $\chi^2 = 0.22$). Отметим, что независимо от вариаций значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантии и соответствующих параметров кривизны гиперболы, расчетные величины $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ практически не отличаются в пределах погрешностей расчета.

Полученное изотопное отношение аргона ниже оценки для мантийного источника Лоихи (Гавайи), равной 8000 ± 1000 (Tieloff et al., 2000), и аналогично оценке Кольского мантийного плюма, составляющей около 5000 ± 1000 (Marty et al., 1998). Это может свидетельствовать о вкладе плюмового или атмосферного аргона в мантийный источник карбонатитов комплекса Гули. Учитывая, что изотопный состав гелия и неона в наших образцах однозначно указывает на субконтинентальную литосферную мантию, как на источник флюида в Гулинских карбонатитах, наиболее вероятным механизмом представляется попадание атмосферного аргона непосредственно в мантийный источник. Механизм такого попадания до конца не ясен: это могло произойти в случае добавки субдукционного материала (напр., Ivanov 2007), либо при добавке пластовых/метеорных вод (например, по тектоническим трещинам). Последнее предположение подтверждается данными, представленными на диаграмме $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 13), где экспериментальные точки лежат в треугольнике между составами мантии, атмосферы и поверхностных или глубинных вод. При этом данные для трёх ступеней дробления образца Guli85-134Cal, по которым производилась оценка $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике, образуют тренд (обозначен стрелкой), указывающий на повышенные отношения $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ в нём, что может говорить о том, что газовый состав мантийного источника сам является результатом смешения мантийного и водного компонентов (рис. 13).

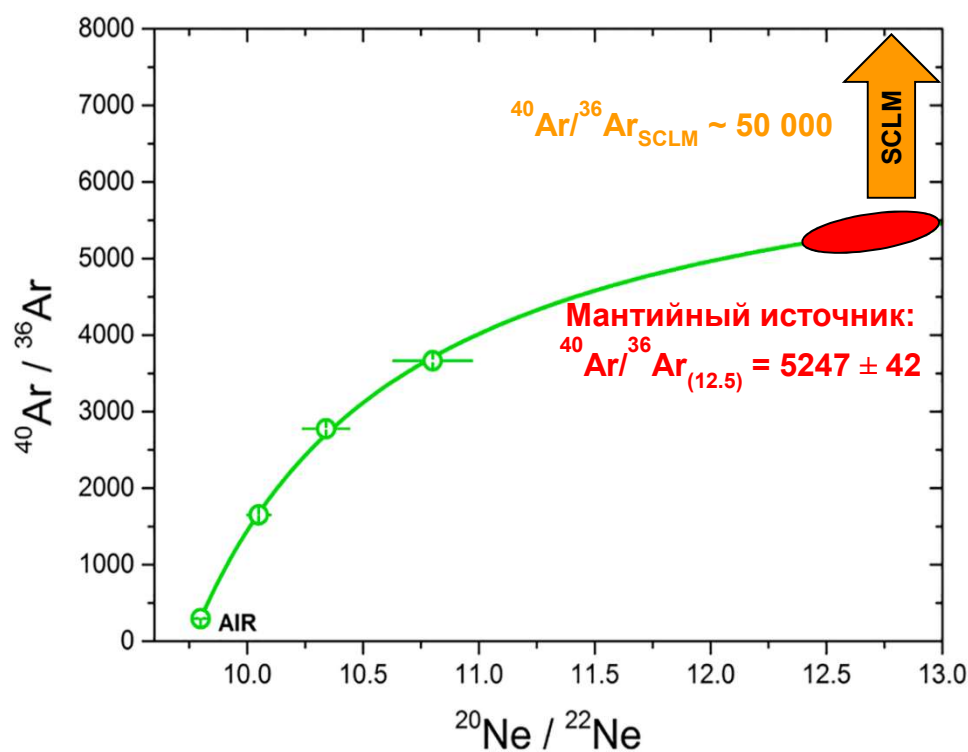


Рис. 14. Диаграмма в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Лишь для одного образца (Guli85-134Cal_II) точки данных ступенчатого дробления показывают хорошую гиперболическую корреляцию, позволяющую оценить отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном конечном члене (см. обсуждение в тексте).

Водород воды, выделенной из флюидных включений образца Guli85-134Cal (рис. 15) изотопно более легкий, чем принято для мантии (Loewen et al., 2019), что также может говорить о возможном попадании благородных газов атмосферного типа в его мантийный источник с водным компонентом, содержащим изотопно-легкий водород.

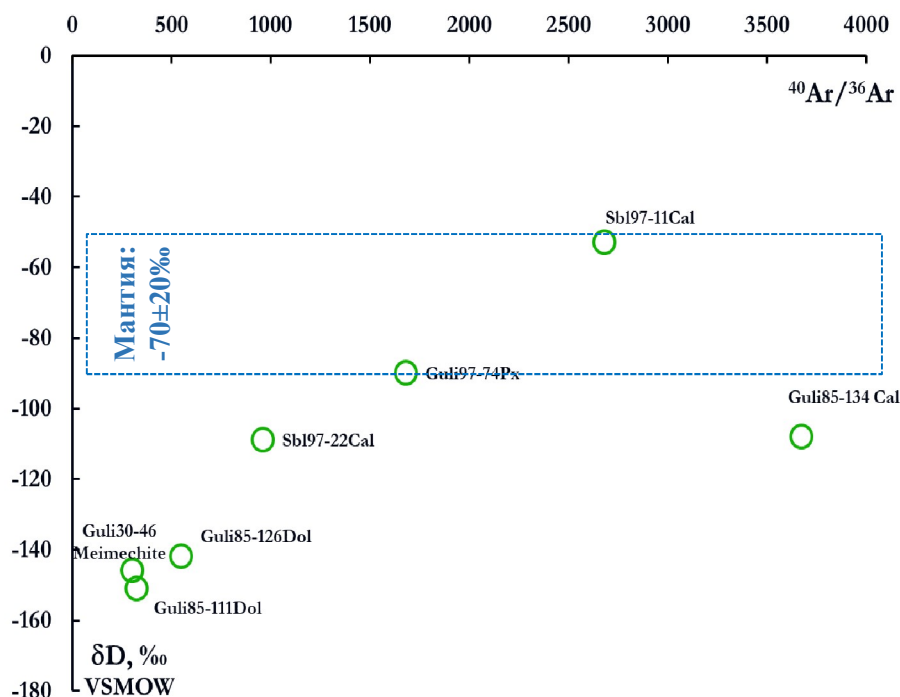


Рис. 15. Зависимость между изотопным составом H_2 воды флюидных включений и отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

Источники CO_2 и H_2O

Валовые значения $\delta^{13}\text{C}$ в исследованных образцах находятся в пределах от -9.0 до -11.4 ‰ VPDB в поздних и от -13.6 до -16.2 ‰ VPDB в ранних карбонатах. Эти значения на несколько промилле ниже величин для CO_2 из флюидных включений в закалочных стеклах MORB (от -3 до -5 ‰, Javoy, Peieau, 1991; Cartigny et al., 2001 и др.), и

могут быть объяснены длительным низкотемпературным изотопным обменом между углеродом CO₂ во включениях и решеткой карбонатных минералов (Bottinga, 1968; Mironenko et al., 2018; Крылов 2022 и др.).

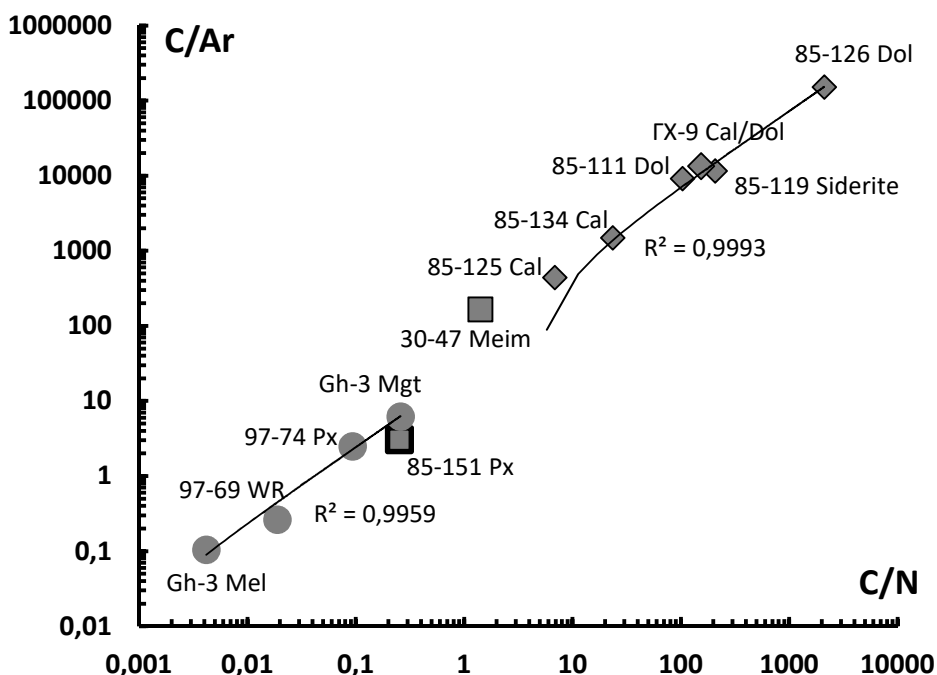


Рис. 16. Отношения углерода (CO₂) к аргону и азоту в образцах карбонатов (ромбы) и ультраосновных пород Гулинского комплекса. Все изученные нами ультраосновные породы Гулинского комплекса отличаются крайне низкими содержаниями CO₂ в сравнении с породами карбонатитовой серии.

Вариации изотопного состава углерода в ступенях дробления можно объяснить неполным изотопным обменом при низких температурах и/или вкладом флюидов разного генезиса (прояснение этого вопроса требует дополнительных исследований и остается за рамками данной работы). В этом смысле наблюдается сходство с изотопным составом углерода CO₂, выделенного из карбонатов комплекса Себлявр (Буйкин и др., 2014а).

В изученных образцах наблюдается 20-кратное увеличение концентрации CO₂ от карбонатов ранней стадии к поздней, при этом значения $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах поздней стадии заметно выше, чем в ранних. В отличие от CO₂, концентрации азота и аргона во включениях возрастают в обратной последовательности – от образцов поздней стадии к образцам ранней стадии. Как следствие, отношения C/N и C/Ar резко возрастают на много порядков от ранних к поздним карбонатам (рис. 16). Аналогичные изменения наблюдаются и для соотношения C/He. Поскольку растворимость He в мантийных расплавах отличается от растворимости Ar и N₂ и близка к растворимости CO₂, одновременное увеличение концентрации CO₂ ко всем этим газам не может быть объяснено фракционированием, зависящим от степени дегазации расплава. В связи с этим нельзя исключить, что флюид, обогащенный CO₂ с изотопно-тяжелым углеродом, мог быть добавлен в источник на поздних стадиях карбонатитообразования. Отметим, что в матрице минералов поздних карбонатов наблюдается изотопно более тяжелый углерод ($-3 \div -4 \text{‰ VPDB}$), в сравнении с матрицей кальцита из раннего фоскорита (-6‰ VPDB).

Это предположение подтверждается вариациями концентраций углерода и азота по мере дробления (рис. 17): с увеличением концентрации CO₂ в ступенях дробления кальцита из раннего фоскорита увеличивается концентрация N₂ (а также и содержание Ar), как это наблюдалось в закалочных стеклах MORB (напр., Marty, Zimmermann, 1999; Буйкин и др., 2013). Для образцов поздних карбонатов характерна противоположная тенденция (рис. 17), а это указывает на то, что Ar и N в основном сконцентрированы в крупных включениях,

а CO_2 – в более мелких. Таким образом, наблюдается значительное изменение соотношения компонентов во флюидных включениях.

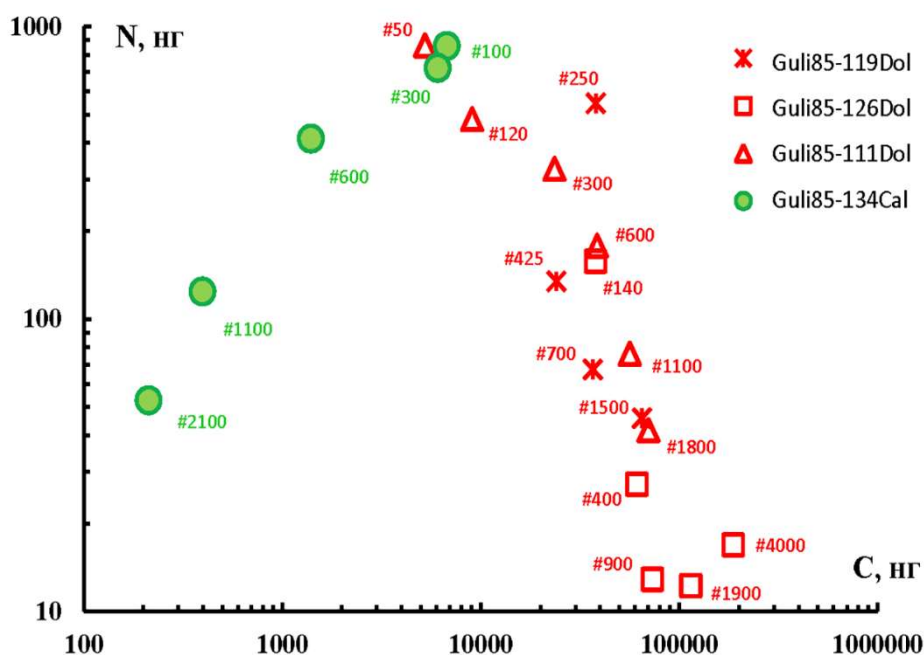


Рис. 17. Вариации концентраций С и N в ступенях дробления. Кальцит из раннего фоскорита (Guli85-134Cal) показывает положительную корреляцию между концентрациями N и C, а для образцов поздних стадий формирования эта корреляция обратная. Кумулятивное количество ударов для каждой ступени дробления также указано.

Древние осадочные карбонаты могут представлять собой дополнительный источник CO_2 с изотопно-тяжелым углеродом и атмосферным аргоном (Егоров, 1991). Вероятный механизм предполагает проникновение палеометеорных вод, контактировавших с осадочными карбонатами, во флюидный источник поздних карбонатитов. Это предположение согласуется с данными по вариациям отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и значений $\delta^2\text{H}$, выделенных с помощью дробления из карбонатитов и ультраосновных пород Гулинского комплекса (рис. 15). Для большинства образцов наблюдается положительная корреляция между изотопными отношениями аргона и водорода, которая указывает на возможное смешение в разных пропорциях принципиально отличающихся источников воды: мантии и приповерхностных (палеометеорных) вод. Доломитовые карбонатиты, образовавшиеся на самой поздней стадии формирования Гулинского комплекса, характеризуются близкими к атмосферному отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и одновременно изотопно очень легким водородом. Это свидетельствует о доминирующем вкладе высокотемпературных палеометеорных вод (см. также Покровский, 2000) в бюджет флюидной фазы поздних карбонатитов.

В то же время, образованный на более ранней стадии фоскорит (Guli85-134) и пироксенит (Guli97-74Px) из этого же массива, содержат преимущественно мантийный аргон ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} > 1000$), который ассоциирует с водородом, изотопный состав которого (рис. 15) близок к мантийному диапазону ($\delta^2\text{H} = -50\text{‰} \dots -90\text{‰}$; Loewen et al., 2019). Существенно более высокое значение $\delta^2\text{H}$ в Guli85-134Cal (в сравнении с поздними карбонатитами) может указывать на значительно меньшее участие палеометеорных вод в источнике флюида на ранних этапах формирования карбонатитовых фаз Гулинского комплекса. Это полностью согласуется с Ar-Ne изотопной систематикой этих образцов. Интересно отметить, что и карбонатиты щелочно-ультраосновного комплекса Себлявр также следуют этому тренду. Это может говорить о том, что взаимодействие карбонатитовых расплавов на поздних стадиях формирования с высокотемпературными

метеорными водами является универсальным механизмом попадания атмосферного компонента благородных газов в магматический источник карбонатитов.

N₂-Ar систематика карбонатитов и ультраосновных пород

Существенно различаясь по отношению $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, ранние и поздние карбонатиты имеют удивительно однородный изотопный состав азота: средние значения $\delta^{15}\text{N}$ в них практически одинаковые (-0.44 ± 0.28 и 0.31 ± 0.27). Эти значения отличаются от наблюдаемых в источнике MORB ($\sim -5 \pm 2$ ‰; Cartigny, Marty, 2013) и предполагаемого компонента азота в недегазированной мантии с $\delta^{15}\text{N} \sim -25$ ‰ (Mohapatra et al., 2009). В целом они близки к диапазону вариаций $\delta^{15}\text{N}$, наблюдаемых в кольских карбонатитах и связанных с ними ультраосновных породах (Dauphas, Marty, 1999, Буйкин и др., 2014a).

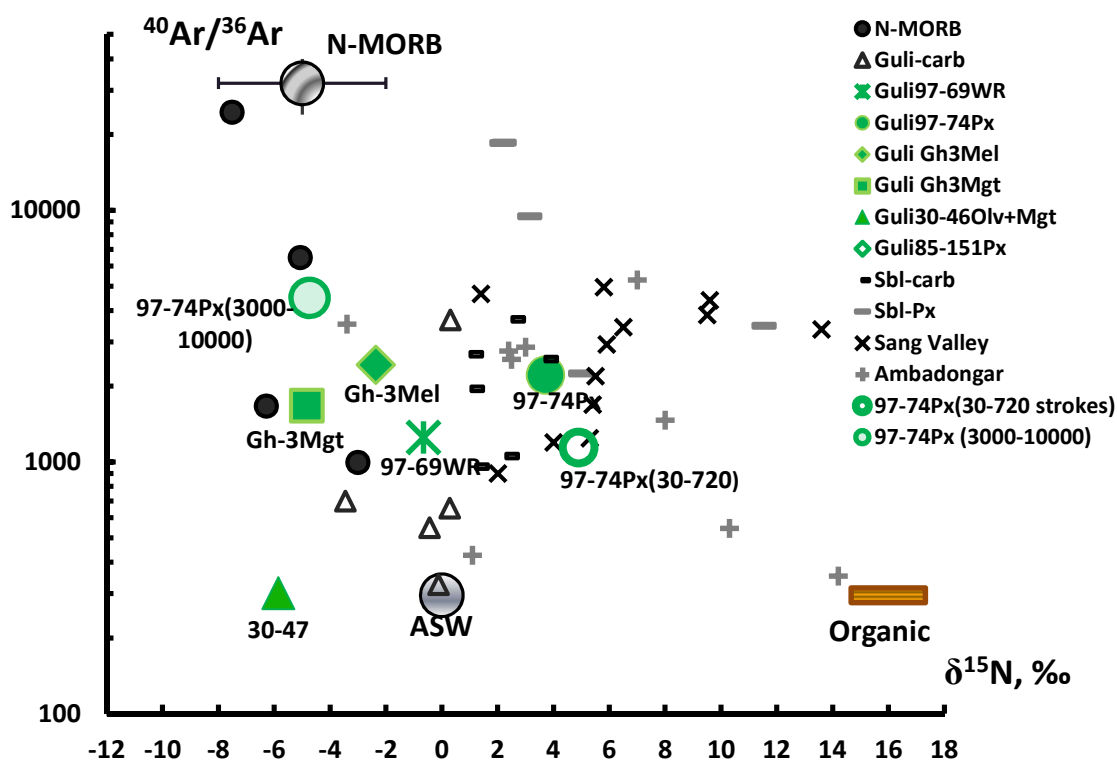


Рис. 18. Вариации валового изотопного состава аргона и азота в карбонатитах и ультраосновных породах Гулинского комплекса (Буйкин и др., 2021), карбонатитах и пироксенитах комплекса Себляяр (Буйкин и др., 2014), и карбонатитах массивов Ambadongar и Sang Valley (Basu, Murty, 2015). Для образца оливинового нефелинита (97-69WR) приведено значение за вычетом ступеней с большим вкладом *in situ* радиогенного аргона, то есть выделяющегося не из включений, а из решетки минералов. Также показаны реперные точки для атмосферного компонента (ASW), мантии – источника N-MORB и органики.

Для ультраосновных пород при относительно небольшом содержании азота в образце (<100 ppb) валовые значения $\delta^{15}\text{N}$ попадают в область мантийных значений, характерных для составов N-MORB (-5 ± 3 ‰, Fischer et al., 2009) и близких к составу исходной мантии Земли – -6.8 ± 0.9 ‰ (Mallik et al., 2018). Наряду с повышенными соотношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, это может указывать на присутствие чисто мантийного азота в магматических флюидах докарбонатитовых стадий. Пироксен из пироксенита 97-74 с концентрацией азота около 400 ppb, по всей видимости, захватил две популяции флюидов, существенно различающихся по изотопному составу азота и аргона. Состав газов первой популяции, выделяющихся на начальных ступенях дробления (рис. 18), указывает на значительную добавку азота

органического происхождения, а вместе с ним и атмосферного аргона (удельный вклад последнего в бюджет аргона не так велик, как для азота).

Таким образом, на основании данных по He и Ne, полученных методом ступенчатого дробления, можно заключить, что первичным источником флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива была субконтинентальная литосферная мантия. благородных газов плюмового типа в исследованных образцах не обнаружено. Наиболее правдоподобным объяснением низкого отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (~5400) при He и Ne, характерными для СКЛМ, является попадание атмосферного аргона в мантийный источник. Процесс, повлиявший на формирование изотопных меток благородных газов непосредственно в мантийном источнике карбонатитов и приведший к расхождению гелий-неоновой и аргоновой систематик в этом источнике, также должен был привнести и тяжелый органический азот.

Отсутствие четких доказательств присутствия плюмового компонента может указывать на то, что карбонатиты Гулинского комплекса образовались на затухающей стадии плюмового магматизма при значительном СКЛМ. Альтернативное объяснение может базироваться на результатах работы Marfin et al. (2024), в которой при интерпретации Sr-Nd-Hf-Mo изотопных данных и, в частности, диапазона значений $\delta^{98}\text{Mo}$ в вулканических породах Сибирской трапповой провинции авторы предположили взаимодействие плюма с СКЛМ, модифицированной субдукционными процессами. В принципе, такой сценарий может объяснять и отсутствие He и Ne плюмового типа и одновременно на порядок ниже, чем в СКЛМ отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в карбонатитах Гули.

Блиские к атмосферным отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в карбонатитах поздней стадии указывают на существенное увеличение вклада флюида с благородными газами атмосферного типа по мере эволюции карбонатитовых расплавов. Наиболее вероятным процессом поступления вещества с атмосферными изотопными характеристиками в источник карбонатитов поздней стадии, могли быть нагретые палеометеорные воды. На ранних стадиях формирования пород Гулинского массива преобладал мантийный компонент.

Изученные ультраосновные породы Гулинского комплекса содержат исключительно низкие количества CO_2 и отличаются от позднее образовавшихся карбонатитов по азот-аргоновой изотопной систематике. В частности, они имеют существенно более высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, чем подавляющее большинство карбонатитов, что указывает на высокую долю мантийного аргона и низкую степень контаминации атмосферным компонентом на ранних этапах образования этого массива. В сравнении с щелочно-ультраосновными породами Кольской щелочной провинции и ассоциирующимися с ними карбонатитами, а также с карбонатитами Гули и некоторыми Индийскими щелочно-ультраосновными комплексами с карбонатитами, полученные данные для ультраосновных пород Гулинского массива предполагают существенно меньший вклад субдуцированного органогенного азота.

ГЛАВА 6. Океанические обстановки I (MORB). He, Ne, Ar, N₂, CO₂ систематика базальтов срединно-океанических хребтов: на примере различных сегментов САХ и района Тройного Сочленения Буве

В общем случае, зоны спрединга океанического дна могут рассматриваться как относительно простые системы с точки зрения взаимодействия глобальных геохимических резервуаров, поскольку, в отличие от континентальных обстановок, здесь отсутствует мощный литосферный слой, способный существенно влиять на составы мантийных выплавов. Несмотря на это, в продуктах магматизма срединно-океанических хребтов (СОХ) наблюдается довольно широкая элементная и изотопная гетерогенность, в том числе по благородным газам. Выявление масштабов и причин этой гетерогенности необходимо для понимания структуры мантии и механизмов ее взаимодействия с другими резервуарами.

Нами были изучены закалочные стекла базальтов, отобранные в 31-ом рейсе НИС «Профессор Логачев» в рифтовой долине Срединно-Атлантического хребта (САХ) на 20°-22°30' с.ш. и представленных типичными деплетированными базальтами СОХ с $K_2O/TiO_2 = 0.08-0.10$ (N-MORB). Мы также провели исследование базальтовых стекол, отобранных в 20-ом рейсе того же НИС в районе 16°07' - 17°11' с.ш. САХ, и представленных как N-MORB, так и E-MORB разновидностями ($K_2O/TiO_2 = 0.08-0.30$). В обеих сериях образцов были отобраны наиболее свежие стекла, без минералогических признаков вторичных изменений, материал которых имелся в количествах (не менее 1-2 грамм), достаточных для проведения надежного изотопного анализа. В них были получены данные по изотопному составу аргона и азота, а также по содержаниям Ar, N, He и CO₂ в газовых пузырьках. Мы также провели детальные исследования образцов закалочных стекол из района Тройного сочленения Буве (ТСБ), изучив в них He-Ne-Ar, N-C и N-Ar изотопные систематики.

Район САХ 16°07' - 17°11' с.ш.

Вблизи мест отбора изученных стекол расположено крупнейшее гидротермальное рудопроявление в Атлантике — гидротермальное поле Краснов (16°38' с.ш.). Три образца, исследованных в настоящей работе стекол (794-2, 793-2, 792-3), были отобраны в районе между 16°7' и 16°10' с.ш. (далее «Южный сегмент»), а еще один образец (743-9) – в районе между 16°44' и 17°23' с.ш. (далее «Северный сегмент»). Для лучшего понимания источников фазы-контaminанта и природы геохимической неоднородности в океанической мантии при исследовании этого сегмента нами был осуществлен *пионерский подход*, заключающийся в одновременном изучении изотопного состава и элементных соотношений N, C (CO₂), He и Ar в базальтовых стеклах, а также соотношения благородных газов, азота и CO₂ с другими летучими компонентами, такими как хлор, вода и калий.

Азот-аргоновая систематика (рис. 19-20) демонстрирует общую тенденцию: образцы, отобранные ближе к гидротермальному полю Краснов (Южный сегмент), содержат меньшее количество захваченных мантийных газов, в частности, мантийного аргона, и имеют азот с более высокими значениями $\delta^{15}N$. И наоборот, образец с наиболее выраженными геохимическими характеристиками N-MORB (743-9 с $K_2O/TiO_2 = 0.08$) и расположенный в пределах участка отбора проб Северного сегмента, показывает самые высокие отношения $^{40}Ar/^{36}Ar$ (2800 ± 160 для валового значения и до 11110 ± 590 в ступенях дробления) и содержит наиболее изотопно легкий азот ($\delta^{15}N_{(total)} = -5.2 \pm 0.2$ ‰), попадая в

середину диапазона значений, принятых для источника мантии N-MORB (Cartigny, Marty, 2013).

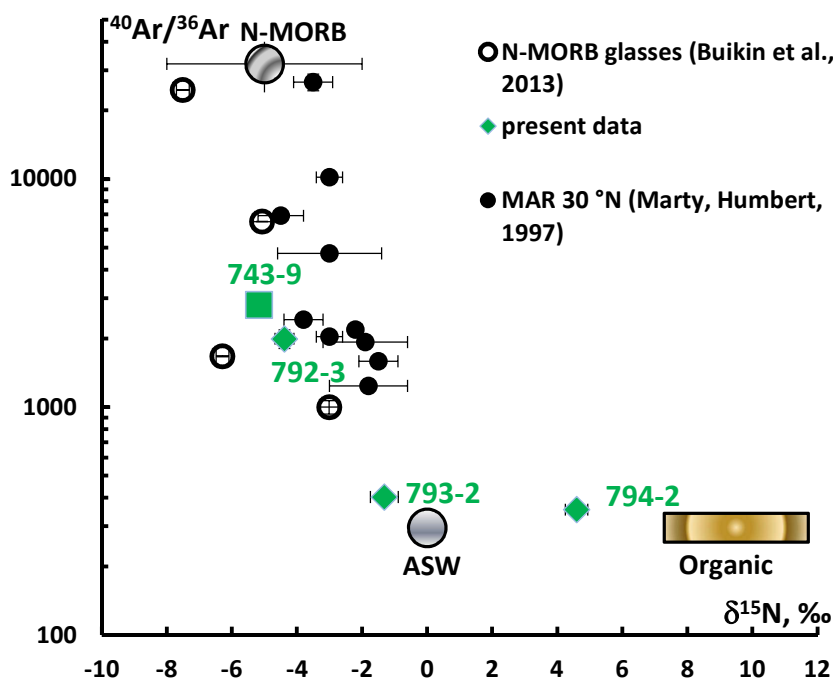


Рис. 19. Вариации валового изотопного состава аргона и азота в пузырьках, изученных нами образцов и в других стеклах N-MORB (напр., Marty, Humbert, 1997; Buikin et al., 2013). Также показаны составы N-MORB, насыщенного воздухом воды (ASW) и органического вещества (Marty, Humbert, 1997; Cartigny et al., 2001; Fischer et al., 2009). Образцы 793-2, 792-3 и 743-9 следуют тренду смешения между составами N-MORB и ASW, тогда как образец 794-2 показывает значительный вклад органического компонента.

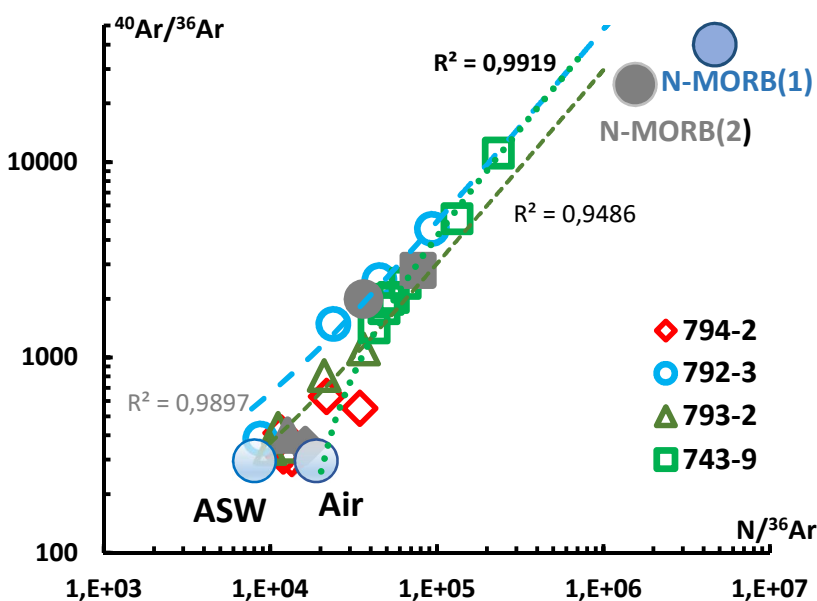


Рис. 20. Вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ (весовые) в ступенях дробления образцов. Валовые значения показаны заполненными символами. Корреляции между отношениями $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и изотопным составом аргона в ступенях дробления указывают на то, что эти образцы имеют общий мантийный источник, который имеет более низкие отношения $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в сравнении оценками для источника N-MORB ((1) – Marty, Zimmermann 1999; (2) – Labidi et al., 2020). Источники атмосферного аргона в образцах различаются:

растворенный в воде воздух (морская вода или гидротермальный флюид) для трех образцов южного сегмента и чистый воздушный компонент для образца 743-9, отобранного на северном сегменте. Обращаем внимание, что оси имеют логарифмический масштаб.

$\text{N}_2 - \text{CO}_2$ систематика (рис. 21) также предполагает, что наиболее вероятным источником изотопно тяжелого азота является органическое вещество, привнесенное в источник флюида (возможный сценарий будет рассмотрен ниже).

$\text{He} - \text{Ar} - \text{CO}_2$ систематика показывает влияние процесса дегазации, о степени которой можно судить по изменению отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в зависимости от отношения $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ в образцах (рис. 22). He и CO_2 имеют схожую растворимость в базальтовых расплавах (Jambon et al., 1986; Pineau, Javoy, 1983), которая примерно в 7-10 раз выше растворимости Ar. Поэтому отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ увеличиваются по мере продолжающейся дегазации расплава, тогда как первые порции выделяющегося из

расплава газа обогащены Ar относительно CO_2 и He по сравнению с их начальным соотношением в расплаве.

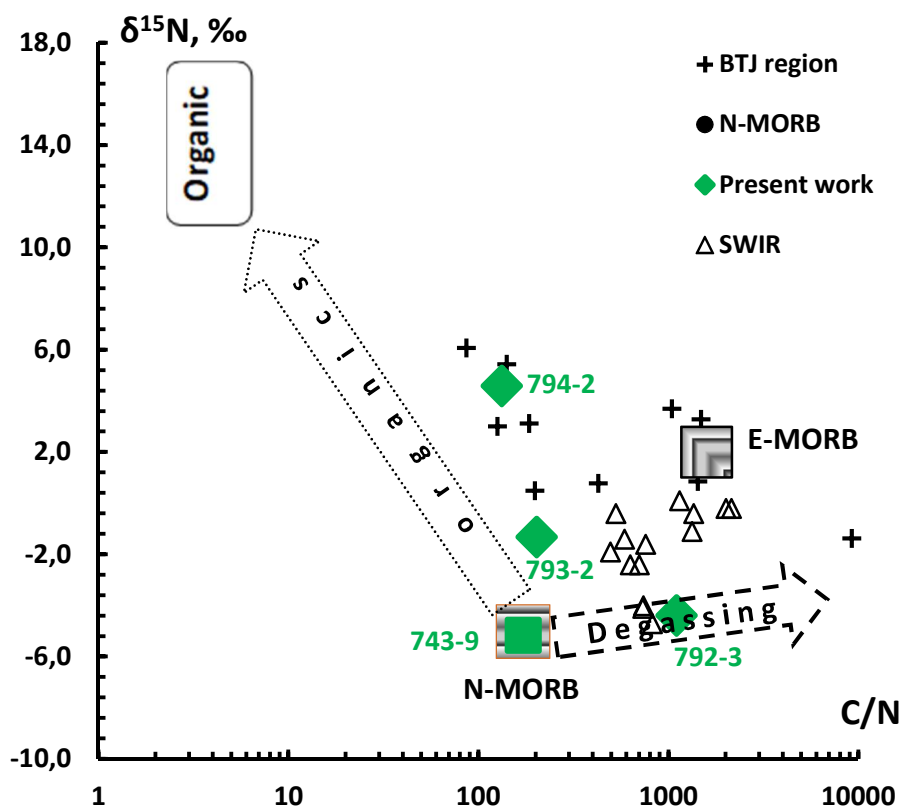


Рис. 21. Диаграмма в координатах $\delta^{15}\text{N}$ – C/N для валовых значений в изученных образцах. Также представлены составы N-MORB и E-MORB (по Cartigny et al., 2001) вместе с данными по базальтовым стеклам из региона ТСБ (Buikin et al., 2018), Юго-Западного Индийского хребта (SWIR, Cartigny et al., 2001) и типичным стеклам N-MORB из MAR 20° – 22°30' N (Буйкин и др., 2013) для сравнения. Стрелками показаны возможные процессы, ответственные за эволюцию изотопного состава азота и отношений C/N.

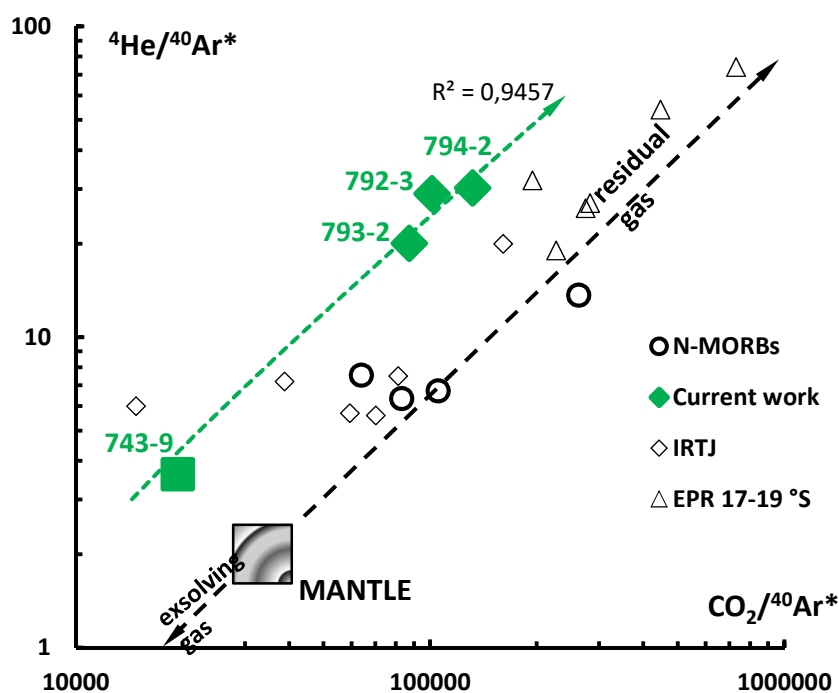


Рис. 22. Корреляция отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ в образцах закалочных стекол. Точки составов образуют эволюционный тренд (зеленая пунктирная линия), отражающий дегазацию расплава. Черные пунктирные стрелки указывают направления эволюции соотношений в первых порциях пузырьков, отделившихся от расплава (exsolving gas), и в остаточном расплаве, продолжающем дегазацию (residual gas). Мантийное значение по Fischer et al. (2009).

Точки данных изученных образцов попадают на предсказанный эволюционный тренд. Только одно стекло (743-9) имеет значение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, близкое к теоретическому отношению в мантии $\sim 1.6-4$ (отражает производство ^4He из U+Th и ^{40}Ar из K в мантии). Три других образца показывают значительно повышенные отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, указывающие на сильное элементное фракционирование, вызванное дегазацией расплава (рис. 22). Кажется

очевидным, что все образцы имели общий мантийный источник, который был обогащен Ar относительно CO₂ по сравнению с мантией N-MORB (Fischer et al., 2009).

Корреляции изотопного состава Ar и N с концентрациями H₂O, Cl и K (рис. 23) указывают на то, что атмосферный аргон и органический азот связаны с компонентом с высоким содержанием K, Cl, H₂O, которые могли быть добавлены из измененной океанической коры, морской воды или гидротермальных рассолов.

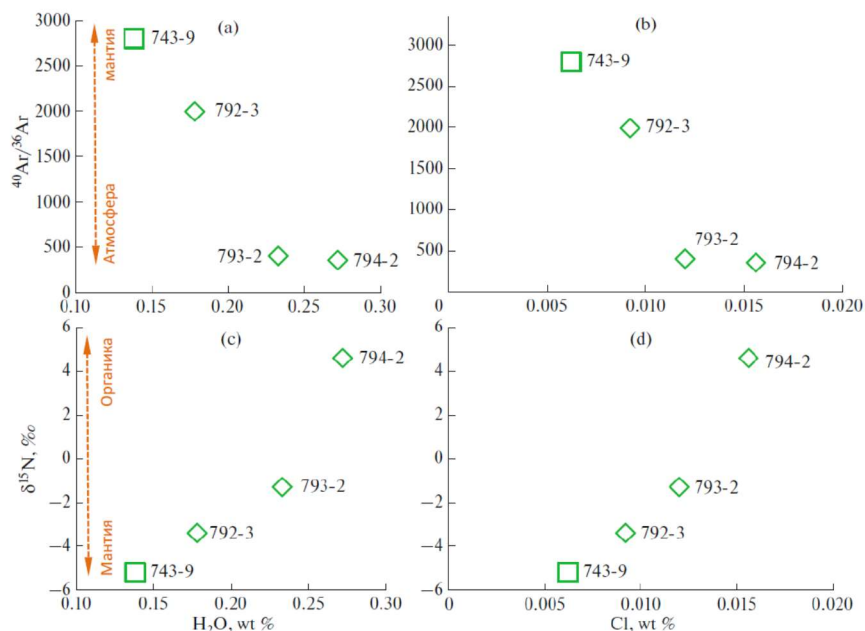


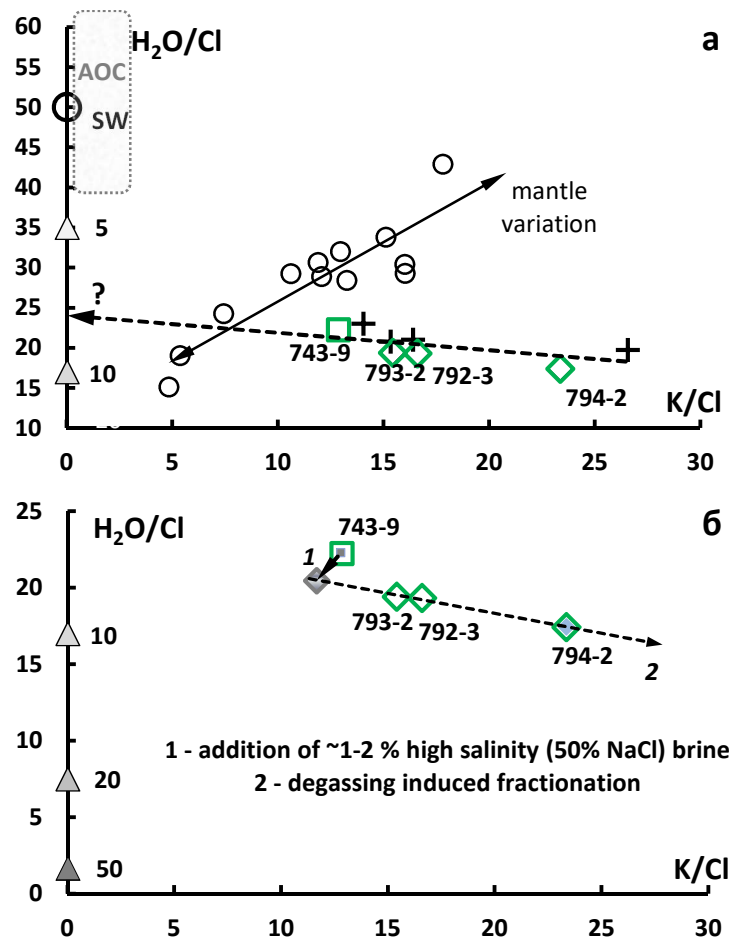
Рис. 23. Корреляции отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и значений $\delta^{15}\text{N}$ с концентрациями H₂O (а, с) и Cl (b, d) в исследованных образцах. Стрелками указаны направления эволюции величин $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $\delta^{15}\text{N}$ к мантийному и атмосферному (органическому) значениям.

Источники и возможные механизмы захвата атмосферного и органического компонентов. Из корреляций между изотопными составами Ar и N и содержанием основных летучих компонентов (H₂O, Cl) и систематикой Ar-N₂, N₂-CO₂ и Ar-He-CO₂, описанной выше, очевидно, что дегазация расплава и контаминация атмосферным Ar и органическим азотом являются двумя доминирующими процессами, ответственными за наблюдаемые различия в элементном и изотопном составе N и Ar в изученных образцах базальтовых стекол. Более того, Ar_{atm} и N_{org} тесно связаны с веществом, содержащим повышенные концентрации K, Cl, H₂O, которые могли попасть в магматический источник в результате субдукции, ассимиляции измененной океанической коры или с глубоко проникающими гидротермальными рассолами.

Субдукционный сценарий не поддерживается Sr-Nd систематикой, которая показывает устойчивую метку N-MORB в этих образцах (Silantyev et al., 2008). Кроме того, в ходе погружения субдуцирующей плиты благородные газы как высоколетучие элементы неизбежно будут теряться, и попадания атмосферного компонента аргона в магматический источник в значительных количествах не произойдет, а в случае наших образцов оно очевидно. Таким образом, более вероятное объяснение - ассимиляция измененной океанической коры или взаимодействие с гидротермальными рассолами.

На диаграмме H₂O/Cl - K/Cl (рис. 24) точки данных для образцов северного сегмента следуют мантийному тренду, вызванному фракционной кристаллизацией (Kendrick et al., 2017), тогда как данные по стеклам из южного сегмента, которые не могут быть объяснены фракционной кристаллизацией (отсутствие вариаций по MgO при широких вариациях содержаний калия, хлора, воды), ложатся вдоль линии, которую, на первый взгляд, можно

интерпретировать как результат двухкомпонентного смешения. Смешение с измененной океанической корой, составы которой указаны на рис. 24а (по Kendrick et al., 2017), очевидным образом исключается. Также исключается и смешение мантийного расплава с низкосолёными рассолами, поскольку тогда пришлось бы предположить, что наиболее загрязнённый образец (794-2) получил наименьшую порцию загрязнителя, что нелогично.



а Рис. 24. H_2O/Cl и K/Cl систематика исследованных стекол. Сравнение Южного и Северного сегментов (а) указывает на разные процессы, ответственные за наблюдаемые изменения индикаторных отношений. Составы морской воды (SW), измененной океанической коры (AOC) и рассолов различной солёности (треугольники) показаны для справки (модифицировано по Kendrick et al., 2017). Возможный сценарий смешения в равных пропорциях (~1-2% рассола с 50% NaCl) для всех образцов с последующим фракционированием, вызванным процессом дегазации, показан на рис. (б). Обращаем внимание, что масштабы оси Y различаются между диаграммами. Линия фракционирования для южного сегмента на рис. (а) проведена по всем образцам; на рис. (б) – только через изученные нами базальтовые стекла.

Наше объяснение заключается в том, что в расплав (за начальный взят состав образца 743-9 т.к. он соответствует принципиальным

геохимическим параметрам для родительских расплавов MORB) попало ~ 1-2 % высокосолёного (~50 % NaCl) гидротермального рассола. В результате этого отношения H_2O/Cl и K/Cl несколько понизились согласно стрелке 1 на рис. 24б (полученный состав рассчитан как точка пересечения линии смешения с рассолом ~50% NaCl и линии, проведенной через точки данных образцов 794-2, 792-3, 793-2). Последующая за этим дегазация привела к фракционированию отношений калия, хлора и воды (рис. 24б, линия 2), которые сместились до наблюдаемых теперь значений в образцах.

Таким образом, изотопный и элементный состав газовой фазы в исследованных образцах закалочных стекол, главным образом, определяется степенью дегазации расплава и возможным вкладом гидротермальных рассолов, содержащих благородные газы атмосферного типа и азот органического происхождения, а также соответствующие количества K, H_2O и Cl. Образец 743-9 был образован из родительского магматического расплава с характеристиками N-MORB, который не испытал взаимодействия с какими-либо коровыми загрязнителями и был практически недегазированной. В противоположность этому, результаты для трех других стекол, отобранных из Южного сегмента вблизи

гидротермального рудопроявления Краснов, показывают взаимодействие с гидротермальными рассолами и различную степень дегазации расплава.

Это могло произойти в промежуточной магматической камере, где, уже отчасти дегазированный расплав, ассимилировал ~1-2% высокосолёных рассолов (50 мас.% NaCl), после чего продолжил подниматься к поверхности и дегазировать. Часть расплава, из которого был образован образец 794-2, подверглась наиболее сильной дегазации, и контаминации компонентами рассола. Идентифицированный в настоящей работе механизм контаминации MORB благородными газами и азотом поверхностного происхождения, связанными с гидротермальными системами срединно-океанических хребтов (в отсутствии видимого воздействия на твердофазные изотопные системы и состав главных элементов), может оказаться универсальным и во многих случаях ответственным за наблюдаемые вариации изотопного состава высоколетучих элементов в закалочных стеклах MORB.

Район Тройного сочленения Буве

Исследование магматизма областей Тройных сочленений океанических плит предоставляет уникальные возможности для изучения и описания особенностей мантийной геодинамики при взаимодействии литосферных плит в ходе спрединга и образования новой океанической коры. Процесс корообразования в районе тройного сочленения Буве (ТСБ) в Южной Атлантике происходил при существенном влиянии плюмового магматизма (напр., Dickey, 1977; LeRoex et al., 1982, 1983, 1985, 1992; Пейве и др., 1995). Не смотря на то, что район ТСБ достаточно хорошо петрологически и геохимически исследован, флюидный состав родоначальной магматической системы остается малоизученным. Долгое время наши знания о составе летучих в расплавах ТСБ были ограничены лишь одной научной работой (Kurz et al. 1998), посвященной определению изотопного состава гелия. Для того чтобы лучше понять источники флюидной фазы и природу геохимической гетерогенности в этом регионе, мы изучили изотопный состав и элементные соотношения He, Ne, Ar, N и C в представительной коллекции свежих закалочных стекол, отобранных в пределах трех основных структур ТСБ (ЮЗИХ, хребет Шписс, САХ).

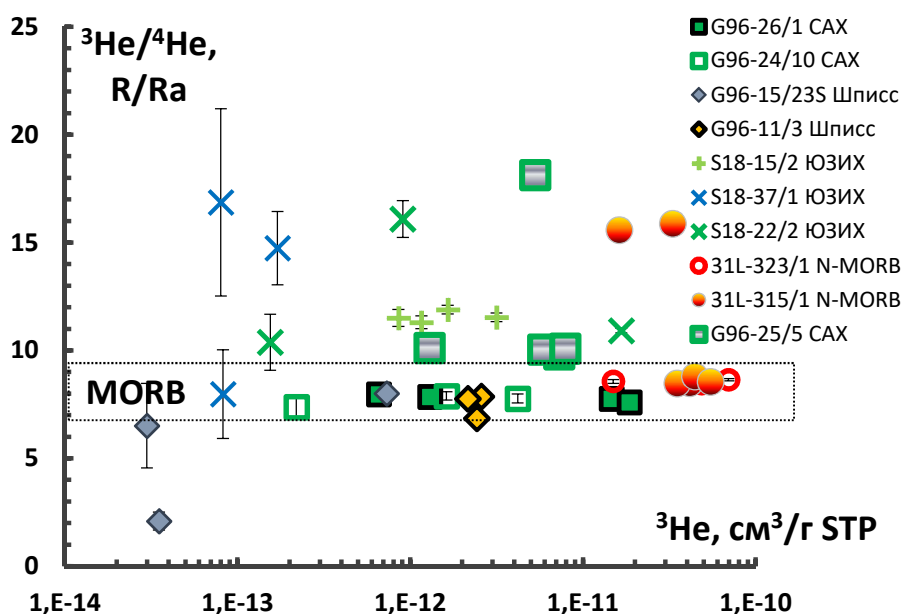


Рис. 25. Отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в зависимости от концентрации ^3He в ступенях дробления образцов из района ТСБ и рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта на 20°-22°30'с.ш.

Полученные нами данные указывают на сложную историю геохимической эволюции флюидной фазы и разные геохимические характеристики сегментов САХ, Шписс и ЮЗИХ.

Данные по гелию (рис. 25) подтверждают выводы, сделанные в работе (Kurz et al., 1998), о широко- и мелкомасштабной неоднородности в концентрациях и изотопном составе гелия. Данные по изотопному составу гелия и неона (рис. 26) указывают на то, что плюм в настоящее время расположен под островом Буве. Вклада плюма в сегменты Шписс и САХ не обнаружено.

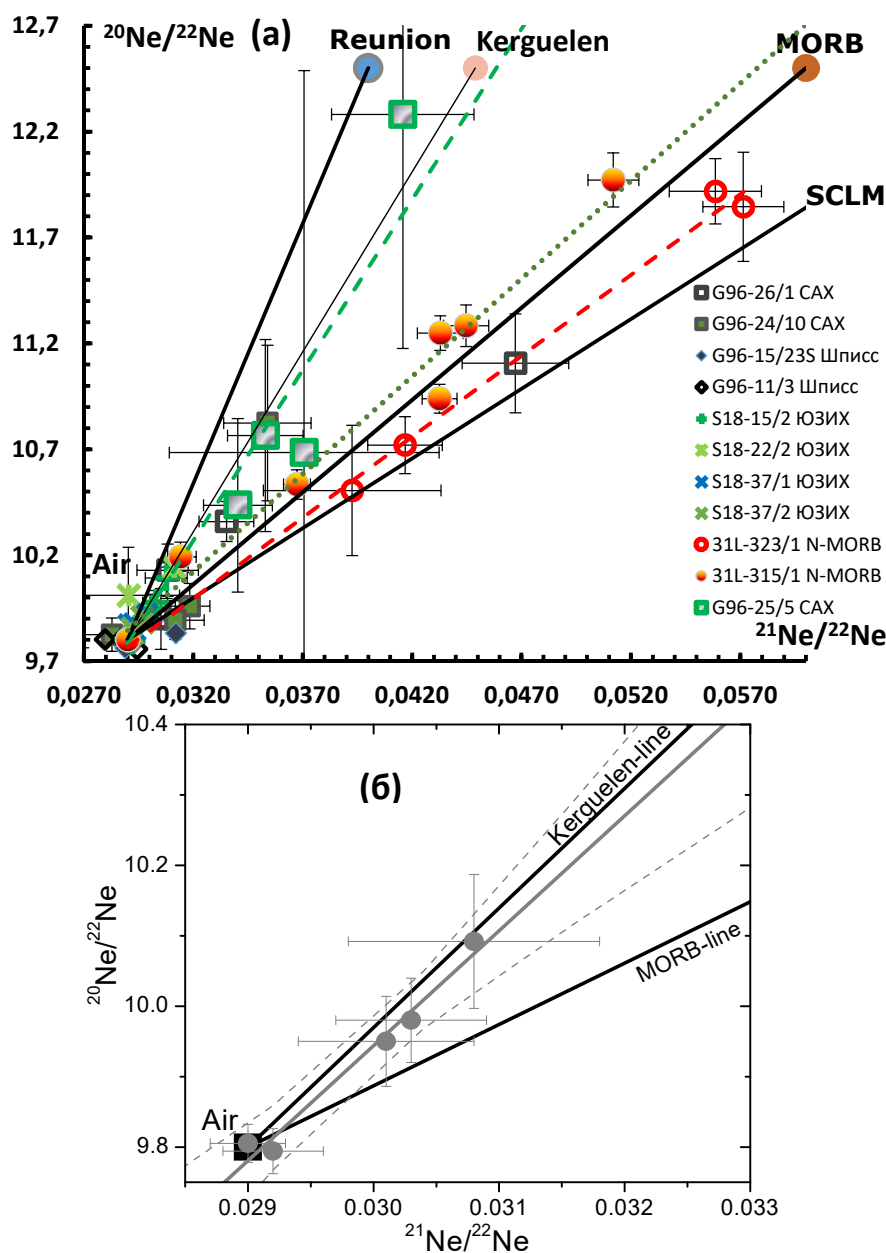


Рис. 26. Трёхизотопная диаграмма неона для ступеней дробления образцов из района ТСБ и рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта на 20°-22°30'с.ш. (а) Также на диаграмму помещены линии смешения для MORB, субконтинентальной литосферной мантии (SCLM) и плюмов Реюньон и Кергелен. Такая же диаграмма в более крупном масштабе – для образца ЮЗИХ S18-15/2 (б): данные хорошо коррелированы и ложатся вдоль линии смешения, которая отвечает отношению $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в конечном мантийном члене, равному 0.0465 ± 0.0075 (1σ).

He-Ne-Ar систематика предполагает, что малоглубинные процессы дегазации (возможно, в магматической камере) сопровождались постмагматическими потерями гелия в некоторых образцах сегмента ЮЗИХ и хребта Шписс. Все образцы демонстрируют сильное взаимодействие по крайней мере с двумя воздушными компонентами благородных газов: нефракционированным воздушным (Air) и морским глубоководным компонентом для одного образца САХ (G96-26/1) и нефракционированным воздушным + компонентом глин для остальных образцов (рис. 27). Присутствие последнего компонента предполагает попадание осколков древней литосферы или океанической коры в магматическую камеру. Атмосферная контаминация в меньшей степени сказалась на образцах сегмента САХ (за

исключением пробы G96-24/16). Образец хребта Шписс и большая часть образцов сегмента ЮЗИХ содержат более 80% атмосферного компонента в составе аргона.

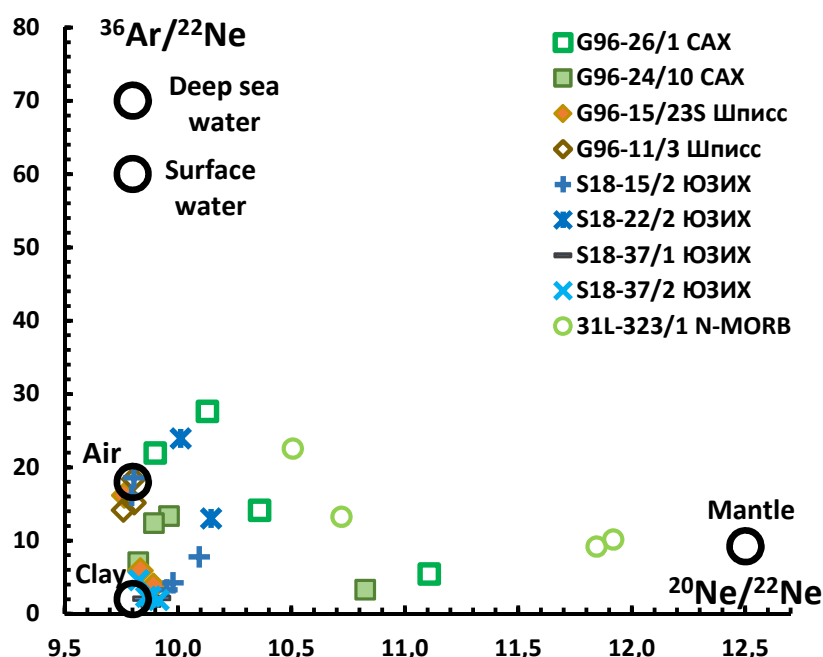


Рис. 27. Диаграмма в координатах $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для ступеней дробления образцов ТСБ. Данные указывают на смешение между воздушными и мантийными компонентами неона и аргона. Также указаны реперные точки для мантии, нефракционированного воздушного и нескольких типов фракционированных воздушных компонентов (Clay, Surface Water, Deep Sea Water).

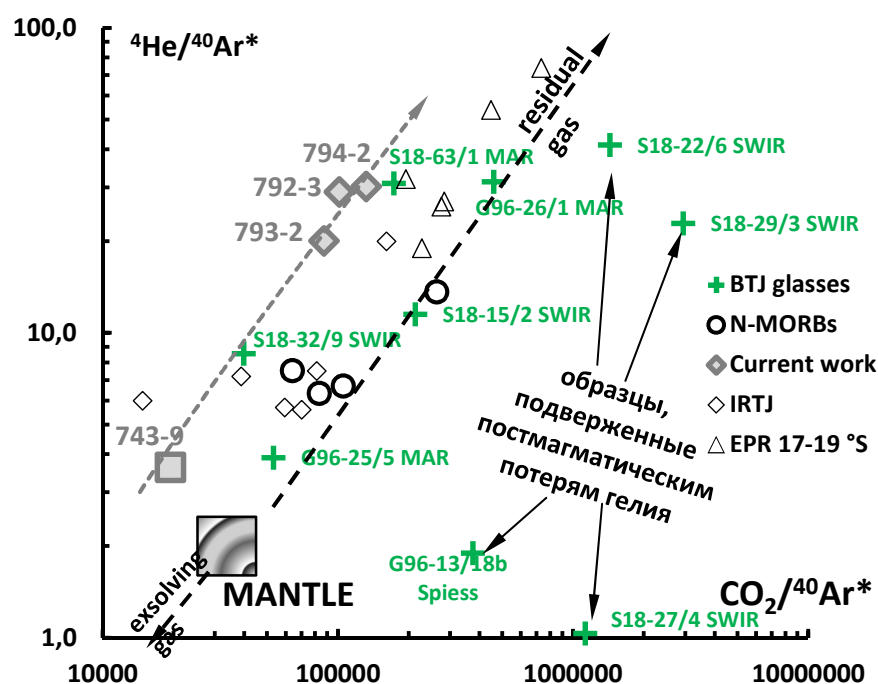


Рис. 28. Диаграмма в координатах $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ – $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$. Стрелками показаны направления эволюции отношений этих газов для первых порций отделяющихся от расплава пузырьков (exsolving gas), пузырьков из продолжающего дегазировать остаточного расплава (residual gas), а также для образцов, испытавших постмагматическую диффузионную потерю гелия. Для сравнения показаны образцы стекол N-MORB из CAX на 20° – $22^\circ 30'$ с.ш. (Буйкин и др., 2013), Indian Ridge Triple Junction (IRTJ) и East Pacific Rise (EPR) на 17° – 19° ю.ш. (Marty, Zimmermann, 1999). Мантийное значение дано по Fischer et al. (2009).

Мантийный компонент в изученных образцах претерпел элементное фракционирование и обеднен аргоном по отношению к неону и гелию. Вариации значений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ (рис. 28) указывают на разную степень дегазации родительских расплавов и для некоторых образцов – на постмагматические диффузионные потери гелия из газовых включений (пузырьков). Наблюдаемые ковариации отношений C/N и C/Ar также главным образом зависят от степени дегазации расплава, но определенный вклад дают добавка органического и атмосферного компонентов.

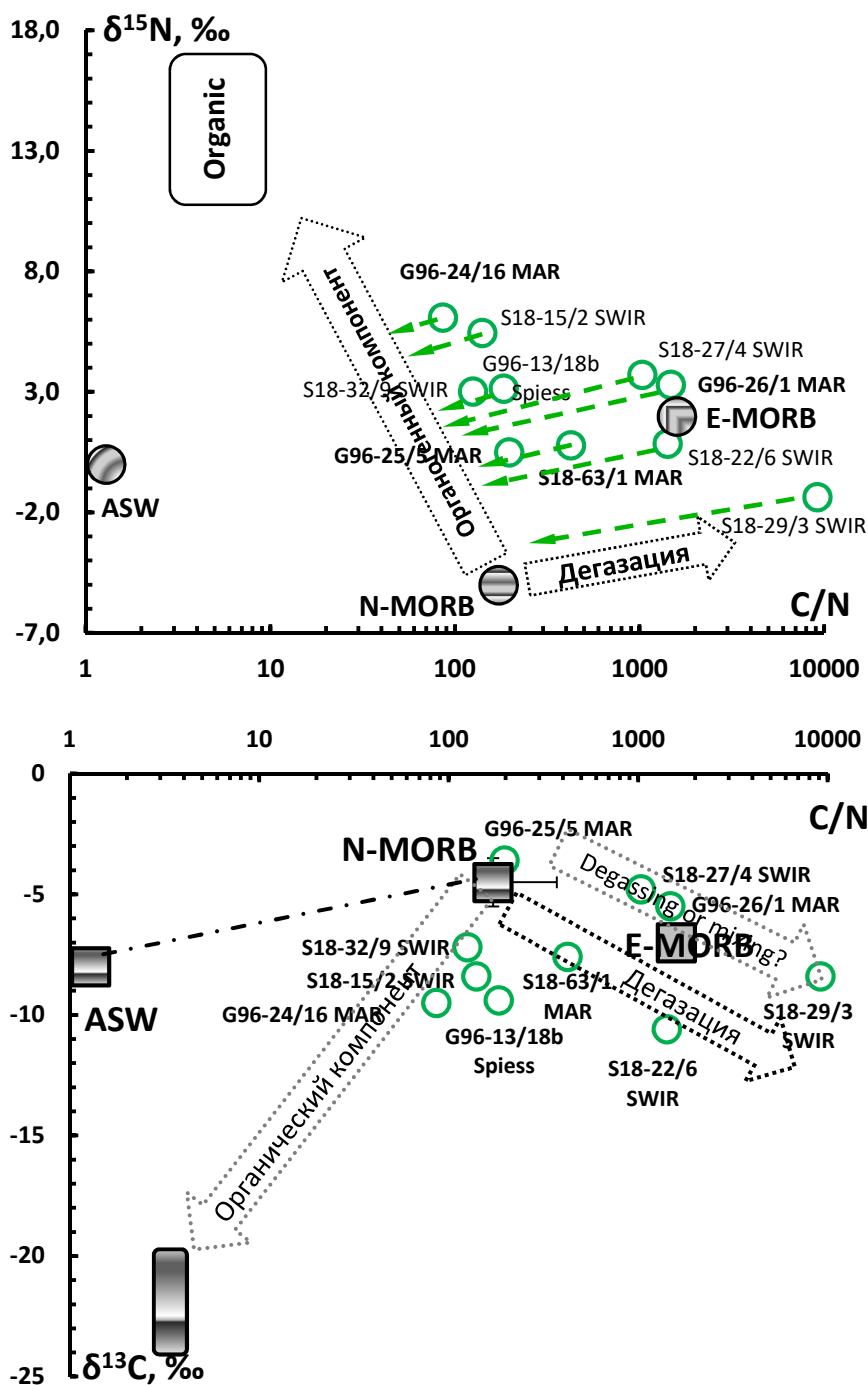


Рис. 29. Диаграмма в координатах $\delta^{15}\text{N}$ - C/N для валовых проб изученных закалочных корок. На диаграмме также показаны точки N-MORB, E-MORB, ASW и поле органики. Крупными стрелками показаны возможные объяснения эволюции составов. Зеленым пунктиром указана (качественно) поправка на дегазацию.

Рис. 30. Диаграмма в координатах $\delta^{13}\text{C}$ - C/N для валовых проб изученных закалочных корок. На диаграмме также показаны точки N-MORB, E-MORB, ASW и поле органики. Стрелками показаны возможные объяснения эволюции составов.

Азот-углеродная (и аргон-углеродная) изотопная систематика указывает на ведущее влияние процессов смешения и дегазации на изменение изотопного состава летучих, захваченных в стёкла в виде пузырьков (рис. 29, 30). Значительную роль в формировании вариаций изотопного состава углерода и в особенности азота играл «органогенный» компонент. Участие карбонатов, по всей видимости, можно исключить или предположить, что оно было минимальным, поскольку в образцах не обнаружено изотопно-тяжёлого углерода, ассоциирующегося с повышенными отношениями $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$. В некоторых образцах определяющим фактором изменения значения $\delta^{13}\text{C}$ был процесс дегазации (рис. 30).

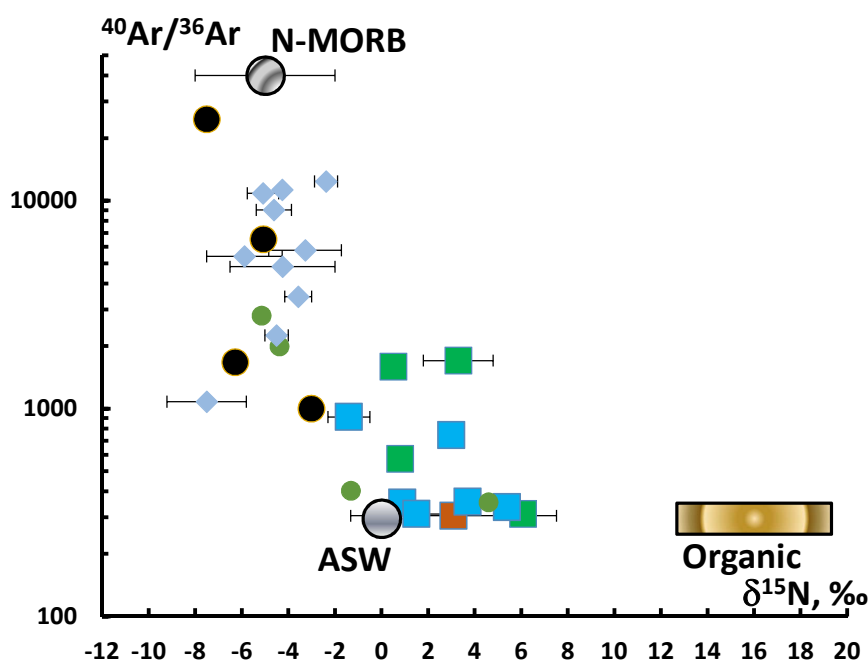


Рис. 31. Вариации значений изотопного состава аргона и азота (валовые значения) изученных образцов. На диаграмме также приведены реперные значения N-MORB, ASW и органики, и для сравнения – данные для закалочных стекол N-MORB из районов CAX 20-22° с.ш. (черные кружки, Буйкин и др. 2013), CAX 16-17° с.ш. (зеленые кружки, Buikin et al., 2022) и CAX 14° с.ш. (залитые ромбы, Bekaert et al., 2024). Зеленым цветом обозначены образцы сегмента CAX, синим – ЮЗИХ, темно-оранжевым – Шписс.

Азот-аргоновая изотопная систематика (рис. 31) указывает на смешение между компонентами Mantle – ASW – Organic. Отчасти (но не более, чем на 1.5-2‰), смещение величин $\delta^{15}\text{N}$ в область положительных значений может объясняться дегазацией расплава. Однако основным фактором здесь является попадание органического компонента в источник флюида. Источником самого органического компонента могли служить фрагменты древней литосферы или океанической коры, попавшие в магматическую камеру.

Глава 7. Океанические обстановки II (OIB). He, Ne, Ar, N₂, CO₂ систематика мантийных ксенолитов архипелага Фернандо-де-Норонья

Базальты океанических островов представляют своего рода «аномальные» расплавы, обычно связанные с активным мантийным апвеллингом. Изотопный состав благородных газов и азота в океанических базальтах существенно влияет на дискуссию о химической структуре мантии и о процессах ее взаимодействия с другими геохимическими резервуарами.

В этой главе представлены результаты исследования мантийных ксенолитов, отобранных на одном из островов архипелага Фернандо-де-Норонья (FN), расположенном в юго-западной Атлантике, в 345 км от побережья Бразилии. Несмотря на наличие структурных и геохимических намеков на участие горячей точки в формировании пород Фернандо-де-Норонья, ее плюмовое происхождение остается под вопросом (напр., Ernesto et al., 2002; Foulger, 2018).

Присутствие гелия и неона солнечного типа служит единственным однозначным геохимическим критерием глубинных мантийных плюмов (напр., Moreira, Allegre, 1998; Courtillot et al., 2003). Чтобы получить информацию об изотопных метках инертных газов в горячей точке Фернандо-де-Норонья и таким образом определить их конкретный мантийный источник, мы изучили изотопный состав He, Ne и Ar в двух мантийных ксенолитах (шпинелевых лерцолитах). Кроме того, мы изучили содержание He, Ar, N₂ и CO₂, а также изотопный состав Ar и N в одном из ксенолитов. Наше детальное исследование

мантйных ксенолитов из Саудовской Аравии (Buikin et al., 2010) показало, что пироксены имеют самые высокие концентрации мантийного аргона, что делает их наиболее подходящими кандидатами для изучения мантийных процессов с помощью измерения изотопного состава благородных газов. Предварительные анализы содержания и изотопного состава Ar позволили нам выбрать два (FN91-18Px и FN91-18BPx) из четырех имеющихся ксенолитов с достаточным количеством пироксена (4-6 грамм) и наибольшим количеством мантийного аргона для дальнейшего детального изучения благородных газов.

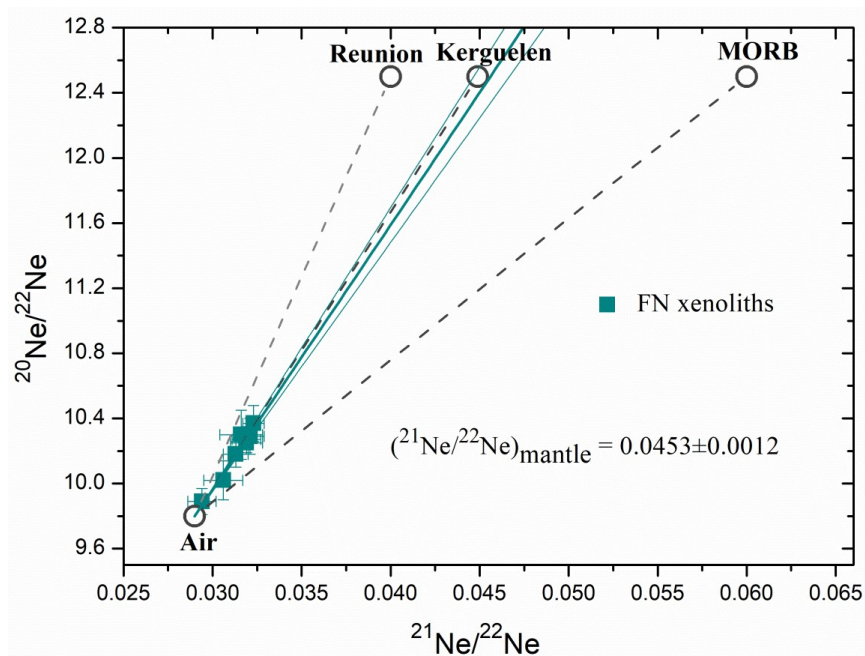


Рис. 32. Трехизотопная диаграмма неона для ступеней дробления образцов FN. Точки данных всех ступеней дробления образуют корреляционную линию (показана зеленым цветом с двумя дополнительными линиями, обозначающими 1σ доверительный интервал), которая расположена близко к линии смешения Кергеленского плюма (серый пунктир). Также показаны линии смешения для MORB (Moreira et al., 1998) и плюма Реюньон (Trieloff et al., 2002).

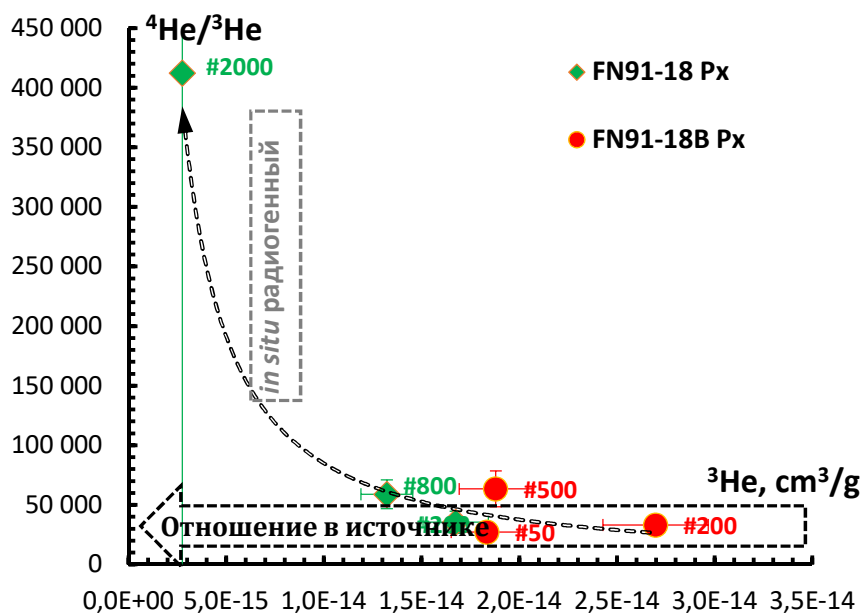


Рис. 33. Отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ в зависимости от концентрации ^3He в ступенях дробления мантийных ксенолитов Фернандо-де-Норонья. Рядом с экспериментальными точками показано кумулятивное количество ударов в ступенях дробления.

Полученные данные по благородным газам в мантийных ксенолитах Фернандо-де-Норонья доказывают наличие мантийного источника плюмового типа под архипелагом. Несмотря на очень ограниченное количество изученных образцов, хорошая корреляция высокоточных неоновых данных на трехизотопной диаграмме (рис. 32) позволила сделать точную оценку отношения $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном источнике флюидов ($^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{(mantle)}} = 0.0453 \pm 0.0012$). Это значение совпадает с ранее полученным для Кергеленского мантийного плюма (Valbracht et al., 1996). Отношения изотопов гелия (рис. 33) также соответствуют самым низким значениям $^4\text{He}/^3\text{He}$ в

ксенолитах Кергелена. Оценка изотопного состава аргона в мантийном источнике не столь точна (рис. 34) из-за неопределенности отношений $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном и атмосферном компоненте (и, соответственно, неопределенного параметра кривизны). Предполагаемая изотопная метка аргона находится в диапазоне оценки мантийного источника Лоихи 8000 ± 1000 (Trieloff et al., 2000) и покрывает максимальные измеренные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийных ксенолитах Кергелена (Valbracht et al., 1996).

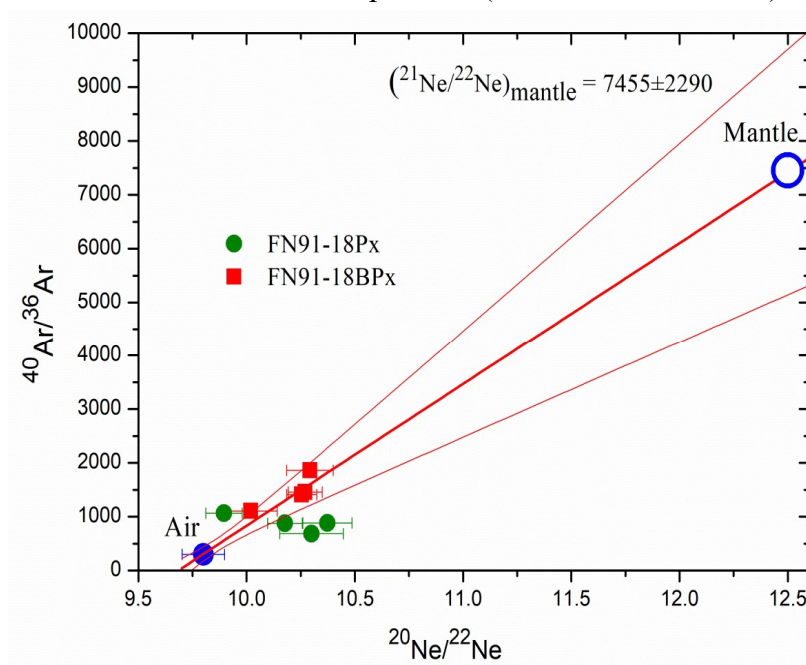


Рис. 34. Диаграмма $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Точки данных для FN91-18BPx демонстрируют корреляцию, которая позволяет оценить отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике (см. обсуждение в тексте). Здесь мы предполагаем, что отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантии составляет 12.5, а атмосферное значение – 9.8, и атмосферное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ равно 298.56 (Lee et al., 2006). Используя простую линейную зависимость и экстраполируя до значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантии (12.5), мы получаем $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{\text{mantle}} = 7455 \pm 2290$.

Азот характеризуется тяжелым изотопным составом ($\delta^{15}\text{N} = +5.4 \pm 0.2\text{‰}$), что соответствует концепции о субдукционной природе азота в глубинных мантийных плюмах. Возможно, именно субдуцированный аргон играет доминирующую роль в понижении отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в плюмах относительно N-MORB. В этой связи можно утверждать, что одновременное присутствие в образце изотопно-тяжелого азота и относительно высокого мантийного отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ может служить критерием плюмовой природы магматизма (см. также следующую главу).

Наши данные, указывающие на сходство изотопных мантийных меток легких благородных газов (в первую очередь He и Ne) в Фернандо-де-Норонья, Буве и Кергелене, могут служить подтверждением идеи единого первичного глубинного мантийного плюма для этих очень удаленных друг от друга регионов.

Глава 8. Азот-аргоновая изотопная систематика как индикатор глубинного (субдукционного) и приповерхностного взаимодействия в системе мантия-кора-гидросфера

Соображения, изложенные в этой главе, не претендуют на всестороннее и исчерпывающее изложение проблемы изотопного состава азота в мантии Земли, также как и на окончательное решение проблемы механизмов попадания атмосферного компонента благородных газов в мантийные породы. При этом автор считает, что существующие на сегодняшний день данные по азот-аргоновой систематике разных мантийных объектов позволяют прийти к важным выводам, способным существенно повлиять на наши представления о формировании изотопных меток благородных газов и азота в разных мантийных резервуарах.

Мы уже отмечали, что от правильной оценки изотопного состава благородных газов в мантийных источниках во многом зависит наше понимание структуры и эволюции мантии Земли, а также процессов взаимодействия этого глобального резервуара с корой и атмо-гидросферой.

Как известно, практически во всех мантийных образцах в той или иной степени присутствует атмосферный компонент благородных газов (напр., Tieloff et al., 2000). С точки зрения условий, в которых происходит контаминация мантийных расплавов атмосферным компонентом, можно выделить три принципиальных обстановки: 1) премагматическое взаимодействие на глубине в мантии, 2) приповерхностная синмагматическая контаминация (малоглубинное взаимодействие) мантийных расплавов/флюидов и 3) постмагматическая контаминация образцов, связанная с вторичными процессами или пробоподготовкой. Постмагматический этап можно без особого труда отличить от первых двух, поскольку вторичные изменения обычно легко обнаруживаются как по минералогическим-петрографическим, так и геохимическим признакам, а чистый воздушный компонент, попадающий в образцы в ходе пробоподготовки, легко отделяется от мантийного при ступенчатом дроблении или отжиге (напр., Tieloff et al., 2000; 2002). Иначе дело обстоит с разделением вклада глубинного и приповерхностного взаимодействия мантийных расплавов и контаминирующих агентов. Между тем, именно эти два типа контаминации вносят наибольшую неопределенность в оценки изотопных меток благородных газов в мантийных резервуарах и в масс-балансовые расчеты при построениях геодинамических моделей.

Современные представления о субдукционной природе некоторых газов в продуктах плюмового магматизма основаны, в частности, на исследованиях изотопного состава тяжелых благородных газов. Так, в работе (Holland, Ballentine, 2006) утверждается, что "рециклинг нефракционированной морской воды в источник OIB ответственен за снижение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ до воздухоподобных значений". Рециркуляция атмосферных Xe и Ar в мантию была также подтверждена в работах Kendrick et al. (2011; 2013) и Sumino et al. (2010). Позже Tucker et al. (2012) и Parai and Mukhopadhyay (2015) показали, что криптон и ксенон способны сохраняться при погружении субдуцирующей плиты на большую глубину. Возможно, именно проникновение атмосферного компонента приводит к значительно более низким соотношениям $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в образцах из плюмовых обстановок по сравнению с N-MORB.

Если субдукция ответственна за низкие мантийные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в OIBs, то ее вклад в состав N должен быть еще более выраженным, поскольку, в отличие от благородных газов, большая его часть химически связана в минералах. Фактически, именно это мы наблюдаем в образцах базальтовых стекол, карбонатитов и мантийных ксенолитов, связанных с плюмовым магматизмом (напр., Dauphas, Marty, 1999; Marty, Dauphas, 2003; Буйкин и др., 2014; Basu, Murty, 2015; Buikin et al., 2018b) – доля субдуцированного аргона мала, поэтому отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном конечном члене уменьшаются, но не достигают атмосферных значений, а вклад поверхностного азота очень велик (рис. 35, красные символы). В результате $\delta^{15}\text{N}$ достигает значений, близких к таковым в материале осадков ($\delta^{15}\text{N} = +7\text{‰}$, Sano et al., 2001) или в так называемом «пост-зрелом осадочном органическом веществе» ($\delta^{15}\text{N} = +4\text{‰} \dots +18\text{‰}$, Zhu et al., 2000). Таким образом, можно предположить, что одновременное присутствие изотопно-тяжелого азота и относительно

высоких мантийных отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в образце могут служить критерием плюмовой природы мантийного магматизма в изучаемом регионе.

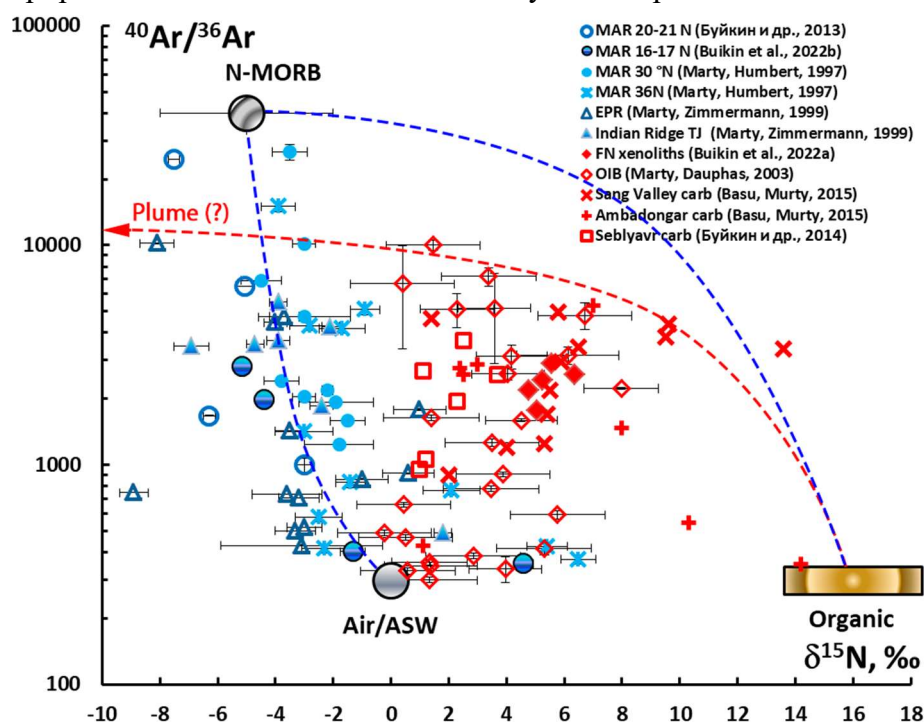


Рис. 35. Вариации изотопного состава аргона и азота в закалочных стеклах базальтов Срединно-океанических хребтов (синие символы) и в образцах из разных геологических объектов с подтвержденной плюмовой природой магматизма (красные символы). Можно отметить, что в большинстве «плюмовых» образцов, в независимости от степени атмосферной контаминации, доминирует изотопно-тяжелый азот, имеющий органическое происхождение.

Высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ при высоких значениях $\delta^{15}\text{N}$ в таких образцах – результат попадания в глубинный мантийный источник субдупцированного органического вещества; низкие $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – отражают разную степень контаминации (приповерхностной или постмагматической) атмосферным аргоном. Для образцов, представляющих выплавки из малоглубинной мантии-источника MORB, напротив, характерен изотопно-легкий азот при очень широких вариациях изотопного отношения аргона – в зависимости от степени атмосферной контаминации. Образцы MORB с изотопно-тяжелым азотом и низкими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, наиболее вероятно, отражают смешение между мантийным компонентом (на рисунке N-MORB) и насыщенными органикой гидротермальными рассолами – дериватами морской воды, циркулирующими в океанической коре. Линии смешения адаптированы по Mohapatra and Murty (2004). Здесь мы рассматриваем только данные, полученные дроблением, поскольку выделение с помощью нагрева в печи с металлическим тиглем может приводить к изотопному фракционированию азота (Yokochi and Marty 2006), а также к выходу аргона из калий-содержащих фаз с завышенными отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, связанными с *in situ* радиогенным аргоном.

В образцах MORB соотношение изотопных составов азота и аргона другое: в отсутствие контаминации атмосферным компонентом значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ достигают первых десятков тысяч, а азот характеризуется лёгким изотопным составом ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{(\text{mantle})} \sim 40000$ (Burnard et al., 1997); $\delta^{15}\text{N}_{(\text{mantle})} \sim -5\text{‰}$ (Cartigny and Marty, 2013)); в случае контаминации изотопные составы азота и аргона могут приближаться к таковым для воздушного компонента (рис 35). Но возможны одновременно положительные значения $\delta^{15}\text{N}$ и аргон с изотопным составом, близким к атмосферному (рис. 35, синие символы). Такие составы могут рассматриваться как результат влияния субдукционного компонента. Однако это противоречит следующим фактам: 1) формирование родительских расплавов MORB происходит на глубинах до 90 км (напр., Kushiro, 2001), тогда как субдукционные клинья погружаются до 600-700 км (и ниже) и обычно сильно удалены от современных центров спрединга; 2) мы не знаем объектов MORB с изотопно-тяжелым азотом и высокими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – близкими к линии смешения органического и мантийного компонентов (линия N-MORB – Organic, рис. 35). Поэтому логично предположить, что

такие изотопные составы азота и аргона в образцах MORB скорее отражают *приповерхностное взаимодействие* мантийного источника с субстратом, обогащенным органическим веществом. Примером такого субстрата могут быть дериваты морской воды, циркулирующие в океанической коре (Buikin et al., 2022b; подробно рассмотрено в предыдущей главе).

Таким образом, азот-аргоновая изотопная систематика способна эффективно разделять процессы, в которых происходило изменение начальных мантийных составов. Ее применение при исследовании мантийных образцов поможет надежно определять, когда такое изменение является результатом субдукции, а когда оно связано с приповерхностным взаимодействием между компонентами мантии и гидро- (атмо-) сферы. Это важно учитывать при использовании благородных газов и азота для построения моделей структуры и эволюции мантии Земли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для достижения поставленных целей и решения задач исследования нами был разработан и введен в эксплуатацию аппаратный комплекс, состоящий из 1) системы выделения и разделения газов из флюидных (газовых) включений для изотопного анализа и 2) устройства ввода ультрамалых навесок газов и газовых смесей в анализатор(ы) для их компонентного и изотопного анализа. Он позволяет изучать различные газы, выделяющиеся из одной навески образца, и применять мультиизотопный подход для изучения флюидной фазы мантийных пород и минералов.

В ходе выполнения работы доказано, что при механическом измельчении проб происходит выделение некоторой части *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов благородных газов, накопившихся в минералах с момента их образования. Установлено, что даже небольшая доля этих компонентов может существенно искажать составы изначально захваченных во включения газов и приводить к неверной интерпретации полученных аналитических данных. Предложен метод отбраковки *in situ* радиогенной/нуклеогенной компоненты благородных газов, базирующийся на анализе поведения изотопов He, Ne и Ar, а также наличия или отсутствия положительной корреляции между содержанием N и ^{40}Ar в ступенях дробления индивидуальных образцов.

Применение разработанных аппаратуры и методик позволили получить важные результаты, на основании которых сделан ряд выводов и обобщений.

- 1) Получены точные изотопные метки He, Ne и Ar, доказывающие плюмовый тип мантийного источника для щелочно-ультраосновного с карбонатитами комплекса Себлявр. Уточненные изотопные метки неона и аргона имеют несколько более примитивный состав, чем ранее идентифицированные в работах (Marty et al., 1998; Yokochi, Marty 2004). Метка He совпадает с опубликованными в этих работах. Выявлено, что отличительными чертами комплекса Себлявр являются преобладание плюмового компонента в составе благородных газов в породах всех стадий формирования, а также очень высокие концентрации захваченных мантийных благородных газов, которые на порядок (и более) превышают таковые в аналогичных комплексах других регионов мира. Эти черты составляют уникальность комплекса, которая является результатом геологических и тектонических обстановок, в которых он формировался. Показано, что ступенчатое дробление позволяет использовать очень ограниченное (2-3)

количество образцов для выявления конкретного типа мантийного источника и надежной оценки изотопных меток благородных газов в нем.

- 2) На основе He-Ne изотопных данных впервые выявлена субконтинентальная природа флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива. Кажущееся противоречие с Ar-Ne систематикой является следствием попадания в мантийный источник Ar с изотопным составом близким к атмосферному. Это могло произойти в случае добавки субдукционного материала, либо при добавке пластовых/метеорных вод (например, по тектоническим трещинам). Последнее предположение подтверждается Ar-Ne и Ar-H₂ изотопными данными. Применение комплексного мультиизотопного подхода позволило показать, что карбонатиты Гулинского массива ранних стадий образования отличаются от карбонатитов поздних стадий по концентрациям благородных газов и азота, а также по изотопному составу углерода, аргона и водорода. Выявлено, что мантийный компонент преобладает во флюиде на ранних стадиях формирования карбонатных пород, в то время как на поздних стадиях обнаружен дополнительный флюидный источник, привносящий аргон и неон атмосферного типа и изотопно-тяжелый углерод. Наиболее вероятным источником таких поздних флюидов являются высокотемпературные палеометеорные воды.
- 3) Ультраосновные породы Гулинского комплекса отличаются от карбонатитов по азот-аргоновой изотопной систематике. Они имеют существенно более высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, чем подавляющее большинство карбонатитов, что указывает на высокую долю мантийного аргона и низкую степень контаминации атмосферным компонентом на ранних этапах образования этого массива. Вклад органогенного азота в ультраосновных породах Гулинского комплекса существенно ниже, чем в других изученных аналогичных комплексах мира.
- 4) Впервые обнаружены закономерности распределения элементных и изотопных составов благородных газов для всех трех сегментов Тройного сочленения Буве. He-Ne систематика указывает на расположение мантийного плюма под островом Буве (сегмент ЮЗИХ), тогда как в сегментах Шписс и САХ вклада плюма не обнаружено. Установлен существенный вклад атмосферного компонента в мантийный источник флюидов для хребта Шписс и сегмента ЮЗИХ при значительно меньшем вкладе для сегмента САХ. Выявленные закономерности определяются геодинамическими особенностями района, непосредственно влияющими на процессы элементного фракционирования в ходе дегазации расплава, смешение газов из разных источников и постмагматические диффузионные потери гелия. В разных сегментах, характеризующихся отличающимися геодинамическими условиями, присутствие одного и того же компонента, например, органогенного азота, может говорить о разных процессах взаимодействия. В районе Тройного сочленения Буве можно предполагать попадание в магматический источник осколков древней литосферы или океанической коры. А в случае закалочных стекол из района 16°07' - 17°11' с.ш. САХ, контаминация магматических расплавов поверхностными благородными газами и органическим азотом происходила в результате их взаимодействия с высокосолеными гидротермальными рассолами. Такой механизм контаминации может быть универсальным и, во многом, ответственным за наблюдаемые вариации изотопного состава ряда летучих элементов в стеклах MORB.

5) Получено первое изотопно-геохимическое доказательство мантийного источника плюмового типа под архипелагом Фернандо-де-Норонья. Изотопные метки гелия ($^3\text{He}/^4\text{He}_{(\text{mantle})} \sim 23 \text{ Ra}$) и неона ($^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{mantle})} = 0.0453 \pm 0.0012$) в мантийном источнике совпадают с ранее полученными для Кергеленского мантийного плюма (Valbracht et al., 1996). Изотопная метка аргона ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{(\text{mantle})} = 7455 \pm 2290$) находится в диапазоне оценки мантийного источника Лоихи 8000 ± 1000 (Tieloff et al., 2000) и покрывает максимальные измеренные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийных ксенолитах Кергелена (Valbracht et al., 1996). Сходство изотопных мантийных меток легких благородных газов в плюмовых источниках Фернандо-де-Норонья, Буве и Кергелена, могут служить первым изотопно-геохимическим подтверждением гипотезы существования в прошлом единого глубинного мантийного корня (плюма Кару-Мод) для этих сильно удаленных друг от друга регионов.

Полученные результаты и сравнение океанических и континентальных обстановок показывают, что первые могут иметь не менее, а порой и более сложную историю взаимодействия разных геохимических резервуаров и формирования их изотопно-геохимического облика. По всей видимости, немалое значение имеют глубинность образования геологических объектов и скорость подъема расплавов к поверхности (наличие или отсутствие разломов, флюидонасыщенность и т.д.).

Таким образом, существенное влияние на формирование изотопной систематики благородных газов и азота в мантийных объектах оказывает геодинамическая обстановка, в которой эти объекты образуются. Ключевыми факторами такого влияния являются дегазация (степень дегазации) расплавов, постмагматические потери (в первую очередь, гелия), смешение газов из разных источников и разнообразные механизмы контаминации атмосферным/органогенным компонентом. Для одних объектов на первый план выходят процессы дегазации и постмагматических потерь, для других ведущую роль играет контаминация атмосферным/органическим компонентом, которая может быть пре-, син- или постмагматической (например, глубинное взаимодействие с субдущирующим веществом, приповерхностное взаимодействие с высокосолёными гидротермальными растворами и/или лабораторная контаминация в ходе пробоподготовки и т.д.).

Для выявления и учета влияния этих и других факторов при определении изотопных меток благородных газов в мантийном источнике необходимы правильная пробоподготовка, высокочувствительные приборы для изотопного анализа и усовершенствование методик, в том числе, применение комплексных (мультиизотопных) подходов к исследованию геологических объектов. Наиболее продуктивным, на наш взгляд, будет интеграция минералого-петрографических и изотопно-геохимических методов исследования, а также совместное изучение поведения не только благородных газов, азота и главных летучих (H_2O , CO_2), но и таких составляющих флюидной фазы, как галогены. Немаловажное значение будет иметь получение новых надежных экспериментальных данных, в частности, по растворимости благородных газов и азота в карбонатитовых расплавах, по их распределению между металлом и силикатом в условиях нижней мантии и ядра.

Несмотря на значительный прогресс последних десятилетий в изучении мантийной геохимии благородных газов и применении полученных результатов для расшифровки ранней истории Земли и эволюции ее оболочек, остается еще немало вопросов и

малоизученных объектов. Среди последних – субконтинентальная литосферная мантия, как резервуар, и мантийные ксенолиты, как ее представители (хорошо изучен гелий, но очень мало – Ne-Ar и N₂-Ar систематики), кимберлитовый магматизм и щелочно-ультраосновные-карбонатитовые комплексы. Наконец, важнейшей задачей на будущее является выявление того, как благородные газы коррелируют с C-H-N-S системой в мантийных условиях, т.к. это может предоставить ключевую информацию не только о дифференциации и эволюции мантийных резервуаров, но также об истории аккреции Земли.

Основные публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях:

1. **Buikin A.I.**, Tieloff M., Hopp J., Althaus T., Korochantseva E.V., Schwarz W. and Altherr R. (2005) Noble gas isotopes suggest deep mantle plume source of late Cenozoic mafic alkaline volcanism in Europe. *Earth and Planetary Science Letters* **230**, 143-162.
2. **Буйкин А.И.**, Трилофф М., Рябчиков И.Д. (2005) ⁴⁰Ar-³⁹Ar датирование флогопитового вебстерита: свидетельство в пользу древнего метасоматоза в субконтинентальной литосферной мантии под Аравийской плитой? Доклады Академии Наук. **400**(1), 64-68.
3. Tieloff M., Falter M., **Buikin A.**, Korochantseva E., Jessberger E., Altherr R. (2005) Argon isotope fractionation induced by stepwise heating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **69**(5), 1253-1264.
4. Hopp J., Tieloff M., **Buikin A.I.**, Korochantseva E.V., Schwarz W., Althaus T. and Altherr R. (2007) Heterogeneous mantle argon isotope composition in the subcontinental lithospheric mantle beneath the Red Sea region. *Chemical Geology*. **240**, 36-53.
5. **Буйкин А.И.**, Когарко Л.Н., Корочанцева Е.В., Хопп Й., Трилофф М. (2010) ⁴⁰Ar-³⁹Ar датирование вулканических пород архипелага Фернандо-де-Норонья. *Геохимия*. **48**(10), 1101-1104.
6. **Buikin A. I.**, Tieloff M., Korochantseva E. V., Hopp J., Kaliwoda M., Meyer H.-P., Altherr R. (2010) Distribution of Mantle and Atmospheric Argon in Mantle Xenoliths from the Western Arabian Peninsula: Constraints on Timing and Composition of Metasomatizing Agents in the Lithospheric Mantle. *Journal of Petrology*. **51**, 2547-2570.
7. **Буйкин А.И.**, Верховский А.Б., Гриненко В.А., Силантьев С.А., Севастьянов В.С., Невинный Ю.А., Смирнова Е.П. (2013) Изотопные и элементные отношения С, N, Ne, Ar во флюидных включениях в закалочных стеклах MORB по данным ступенчатого дробления. *Геохимия*. **4**, 378-384.
8. Пиллинджер К.Т., Гринвуд Р.С., Джонсон Д., Гибсон Дж.М., Тиндл А.Г., Верховский А.Б., **Буйкин А.И.**, Франки И.А., Грэди М.М. (2013) Геохимия легких элементов метеорита Челябинск. *Геохимия*. **51**(7), 599-608.
9. **Буйкин А.И.**, Соловова И.П., Верховский А.Б., Когарко Л.Н., Аверин А.А. (2014) PVT-параметры флюидных включений и изотопный состав С, О, N, Ar в ксенолите гранатового лерцолита из района Оазиса Джетти, Восточная Антарктида. *Геохимия*. **10**, 867-884.
10. **Буйкин А.И.**, Верховский А.Б., Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н. (2014) Состав и источники летучих и благородных газов во флюидных включениях в пироксенитах и карбонатитах Себляврского массива, Кольский полуостров. *Петрология*. **5**, 546-560.
11. **Буйкин А.И.**, Камалеева А.И., Мигдисова Н.А. (2016) Информативность и перспективы применения метода ступенчатого дробления при изучении флюидной фазы пород и минералов. *Петрология*. **24**(3), 325-336.
12. **Буйкин А.И.**, О.В. Кузнецова, В.С. Севастьянов, Ю.А. Невинный (2016) Способ ввода микроколичеств воды из флюидных включений в масс-спектрометр для измерения изотопного состава водорода и кислорода. *Геохимия*. **2**, 220-223.
13. **Буйкин А.И.**, А.Б. Верховский, Л.Н. Когарко, В.А. Гриненко, О.В. Кузнецова (2016) Эволюция флюидной фазы при формировании карбонатитов Гулинского массива по изотопным данным (С, N, Ar). Доклады Академии Наук. **466**(4), 459-461.
14. **Buikin A.I.**, Nevinny Yu.A., Kamaleeva A.I., Sevast'yanov V.S., and Kuznetsova O.V. (2017) Equipment and Newly Developed Methodological Approaches for Isotopic-Geochemical Studying Fluid Phases in Rocks and Minerals. *Geochemistry International*. **55**(1), 1-8.
15. **Буйкин А.И.**, Когарко Л.Н., Хопп Й., Трилофф М. (2017) Данные по изотопному составу лёгких благородных газов в карбонатитах Гулинского массива выявляют субконтинентальную литосферную мантию, как первичный источник флюидов. *Геохимия*. **5**, 445-452.

16. **Буйкин А.И.**, Мигдисова Н.А., Норр J., Корочанцева Е.В., Trieloff M. (2017) He, Ne, Ar в базальтовых стеклах из разных сегментов района Тройного сочленения Буве по данным ступенчатого дробления. *Геохимия*. **11**, 991-1002.
17. **Буйкин А.И.**, Камалеева А.И., Сорохтина Н.В. (2018) К вопросу об эффективности разделения захваченных и образованных *in situ* компонентов благородных газов при дроблении образцов в вакууме. *Геохимия*. **6**, 586-593.
18. **Buikin A.I.**, Verchovsky A.B., Migdisova N.A. (2018) N-C-Ar-He isotope systematic of the chilled glasses from Bouvet triple junction. *Geochemistry International*. **13**, 1368–1383.
19. **Buikin A.I.**, Kuznetsova O.V., Velivetskaya T.A., Sevastyanov V.S., Ignatiev A.V. (2020) An isotope ratio mass spectrometry-based method for hydrogen isotopic analysis in sub-microliter volumes of water: Application for multi-isotope investigations of gases extracted from fluid inclusions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. **34**:e8923.
20. **Буйкин А.И.**, Верховский А.Б., Асавин А.М., Когарко Л.Н. (2020) Изотопный состав Ar и N и элементные отношения Ar, N, He, C во флюидных включениях в ультраосновных породах Гулинского массива (Полярная Сибирь). *Геохимия*. **11**, 1199–1207.
21. Lorenz C.A., **Buikin A.I.**, Shiryayev A.A., Kuznetsova O.V. (2021) Composition and origin of the volatile components released from the Pesyanoe aubrite by stepwise crushing and heating, *Geochemistry*. **81**(1): 125686. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125686>
22. **Буйкин А.И.**, Норр J., Верховский А.Б., Когарко Л.Н., Trieloff M. (2021) Источники и эволюция флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива (Зап. Сибирь): обобщение данных по изотопному составу He, Ne, Ar, N₂, CO₂ и H₂O, полученных методом ступенчатого дробления. *Петрология*. **29**(6), 636-655.
23. **Buikin A.I.**, Silant'ev S.A., Verchovsky A.B. (2022) N–Ar–He–CO₂ Systematics Combined with H₂O, Cl, K Abundances in MORB Glasses Demonstrate Interaction of Magmatic and Hydrothermal Systems: a Case for MAR at 16°07'–17°11' N. *Geochemistry International*. **60**(11), 1068–1086.
24. **Buikin A.I.**, Hopp J., Kogarko L.N., Verchovsky A.B., Trieloff M. (2022) He-Ne-Ar-N₂-CO₂ systematics of Fernando de Noronha mantle xenoliths: Confirmation of Mantle Plume Origin. *Geochemistry International*. **60**(13), 1378-1390.
25. Силантьев С.А., **Буйкин А.И.**, Цховребова А.Р., Шабыкова В.В., Бельтенов В.Е. (2023) Вариации состава закалочных стекол MORB Срединно-Атлантического хребта, 12°–31° с.ш.: отражение эволюции состава родительских расплавов и влияния гидротермального компонента. *Петрология*. **31**(5), 463-481.
26. Цховребова А.Р., Шабыкова В.В., Силантьев С.А., **Буйкин А.И.** (2023) Особенности изотопного состава стронция и неодима в закалочных стеклах базальтов Срединно-Атлантического хребта, 12°–31° с.ш. *Геохимия*. **68**(12), 1241–1252.
27. Силантьев С.А., **Буйкин А.И.**, Гуренко А., Чугаев А.В., Шабыкова В.В., Цховребова А.Р., Бельтенов В.Е., Бич А.С. (2024) Геохимическая природа базальтов рифтовой долины САХ на 20°31' с.ш.: условия образования аномального вулканического центра Пюи-де-Фоль в осевой зоне Срединно-Атлантического хребта. *Геохимия*. **11**, 962–974.
28. **Buikin A.I.**, Verchovsky A.B., Hopp J., Lorenz C.A., Korochantseva E.V., Trieloff M., Ott U. (2024) Noble gases, carbon and nitrogen isotopes in different lithologies of Pesyanoe: irradiation history and impact processes on the aubrite parent body. *Geochemistry International*. **12**, 1291-1321.

Глава в монографии:

Буйкин А.И. Методы выделения в изотопной геохимии благородных газов // *В Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих элементов. Под общей редакцией д.т.н. Севастьянова В.С.* Москва: Физматлит. 2011. С. 305. // **Buikin A.I.** [Isolation methods in isotope geochemistry of noble gases in Isotope Ratio Mass Spectrometry of Light Gas-Forming Elements.](#) Aug 2014, 205 -212.

Патенты:

Патент на изобретение №2449270 от 27.04.2012 "Установка для пробоподготовки газов из флюидных включений в породах и минералах. Авторы: **Буйкин А.И.**, Невинный Ю.А. (приоритет изобретения 07.12.2010).

Патент на полезную модель №147559 от 19.08.2014 "Устройство ввода газов и их смесей в масс-спектрометр". Авторы: **Буйкин А.И.**, Невинный Ю.А. (приоритет изобретения 03.06.2014 г.).