

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

На правах рукописи

АК

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

МОСКВА – 2026

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Изотопный состав гелия, неона аргона и азота в мантии Земли.....	14
1.1. Структура и состав мантии Земли.....	14
1.2. Благородные газы.....	22
1.2.1. Общие свойства.....	22
1.2.2. Краткая характеристика природных изотопов гелия, неона и аргона.....	23
1.2.3. Благородные газы в мантии Земли.....	27
1.2.3.1 Океанические обстановки.....	27
Гелий.....	27
Неон.....	31
Аргон.....	38
1.2.3.2. Континентальные обстановки.....	46
Субконтинентальная литосферная мантия как самостоятельный геохимический резервуар благородных газов.....	46
Мантийные ксенолиты и фенокристы.....	48
Карбонатитовые комплексы.....	55
Кимберлиты.....	56
Выводы к разделу 1.2.....	58
1.3. Азот в мантии Земли.....	60
1.4. Краткое обобщение.....	63
Глава 2. Методы исследования и экспериментальные процедуры.....	64
2.1. Методика эксперимента при анализе благородных газов (He, Ne, Ar).....	66
2.2. Методика эксперимента при изучении изотопного состава и элементных соотношений азота, аргона, гелия и углерода (CO ₂) в одной навеске.....	68
2.3. Методика эксперимента при изучении изотопного состава H ₂ O и CO ₂ из флюидных включений в минералах и породах.....	70
Глава 3. Проблема присутствия <i>in situ</i> образованных компонентов благородных газов в мантийных породах.....	75
3.1. Разделение захваченных и образованных <i>in situ</i> компонентов благородных газов.....	85
Выводы к главе 3.....	88
Глава 4. Континентальные обстановки I. Источники и эволюция флюидной фазы пород щелочно-ультраосновного-карбонатитового комплекса Себлявр (Кольская Щелочная Провинция)	90
4.1. Краткое геологическое описание комплекса и минералого-петрографическая характеристика образцов.....	93
4.2. Результаты изучения газов.....	100

4.3. Обсуждение результатов.....	106
4.3.1. Характеристика мантийного источника: изотопные метки благородных газов.....	107
4.3.2. Атмосферный компонент – приповерхностная контаминация или (/и?) попадание в мантийный источник на глубине?.....	113
4.3.3. Сравнение с другими щелочно-ультраосновными-карбонатитовыми комплексами и влияние условий образования на геохимию благородных газов.....	114
Выводы к главе 4.....	118
Глава 5. Континентальные обстановки II. Источники и эволюция флюидной фазы карбонатитов и ультраосновных пород Гулинского комплекса (Полярная Сибирь).....	
5.1. Геологическое положение и описание образцов.....	121
5.2. Результаты изучения карбонатитов.....	127
5.2.1. Благородные газы.....	127
5.2.2. N ₂ , Ar, He и CO ₂	130
5.2.3. CO ₂ и H ₂ O.....	133
5.3. Результаты изучения ультраосновных пород.....	137
5.3.1. Содержание газов в образцах.....	137
5.3.2. Изотопный состав.....	140
5.4. Обсуждение результатов.....	142
5.4.1. Карбонатиты.....	142
5.4.1.1. He-Ne систематика и первичный источник флюидов в карбонатитах.....	142
5.4.1.2. Ne-Ar систематика карбонатитов: эволюция от мантийного к атмосферному составу.....	145
5.4.1.3. Источники CO ₂ и H ₂ O.....	149
5.4.1.4. N ₂ -Ar систематика карбонатитов.....	152
5.4.2. Ультраосновные породы.....	153
5.4.2.1. Вариации содержания и изотопного состава газов: влияние дегазации, <i>in situ</i> и органогенного компонентов.....	153
5.4.2.2. Азот-аргоновая изотопная систематика ультраосновных пород.....	155
5.4.3. Корреляция изотопных отношений аргона и водорода из флюидных включений в карбонатитах и ассоциирующих с ними ультраосновных породах....	158
Выводы к главе 5.....	160

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.....	162
6.1. Изотопно-геохимическое изучение закалочных стекол базальтов Срединно-Атлантического хребта. Район САХ 20°-22°30' с.ш.....	163
6.2. Район САХ 16°07' - 17°11' с.ш.	170
6.2.1. Результаты	172
6.2.2. Обсуждение результатов	174
6.2.2.1. Азот-аргоновая систематика	174
6.2.2.2. N ₂ – CO ₂ систематика	177
6.2.2.3. He – Ar – CO ₂ систематика	179
6.2.2.4. Корреляции изотопного состава Ar и N с концентрациями H ₂ O, Cl и K	180
6.2.2.5. Источники и возможные механизмы захвата атмосферного и органического компонентов	181
Закключение к разделу	193
6.3. He-Ne-Ar-N-C Изотопная систематика закалочных стекол толеитов района Тройного Сочленения Буве	195
6.3.1. Геологическое строение района и описание изученных образцов	196
6.3.2. Результаты	199
6.3.2.1. Благородные газы	199
6.3.2.2. Диоксид углерода и азот	204
6.3.3. Обсуждение результатов	209
6.3.3.1. He-Ne изотопная систематика	209
6.3.3.2. Ar-Ne изотопная систематика	210
6.3.3.3. Причины широких вариаций в изотопном составе и содержании гелия	211
6.3.3.4. Возможные источники и механизмы атмосферной контаминации благородных газов	213
6.3.3.5. CO ₂ -N ₂ -Ar-He систематика: элементные отношения, диапазон и причины вариаций	213
6.3.3.6. Азот-углерод-аргоновая изотопная систематика: природа изотопной гетерогенности	218
6.3.3.7. Вариации в ступенях дробления: причины и возможное приложение к природным процессам	223
Закключение к разделу	229
Выводы к главе 6	230

Глава 7. Океанические обстановки II (OIB). He, Ne, Ar, N₂, CO₂ систематика мантийных ксенолитов архипелага Фернандо-де-Норонья	232
7.1. Геологическая обстановка и описание образцов	233
7.2. Результаты и обсуждение	236
7.2.1. He-Ne-Ar	236
7.2.2. Систематика Ar-N и He - Ar - CO ₂	240
7.2.3. Изотопная метка, подобная плюму Кергелен: совпадение или результат геодинамического процесса в прошлом?	244
Выводы к главе 7.....	246
Глава 8. Азот-аргоновая изотопная систематика как индикатор глубинного (субдукционного) и приповерхностного взаимодействия в системе мантия-кора-гидросфера	247
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	251
Список публикаций автора по теме диссертации	256
Список литературы	260

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований

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 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. Методологические основы и методы исследования.

Фактическим материалом, послужившим основой для настоящей работы, являлась коллекция образцов карбонатитов и ассоциирующих с ними ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород (Гулинский и Себлявровский 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. Сущевской.

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.

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 CO_2 из флюидных/газовых включений. 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 , N_2 , CO_2 , He в одной навеске образца). 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; определение характеристик флюидных включений и термобарогеохимические исследования некоторых образцов были выполнены в ИГЕМ РАН.

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, 2002, 2005). 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 в проведенном исследовании.

В ходе выполнения исследований по теме диссертации нами была разработана система выделения и разделения газов из флюидных (газовых) включений для изотопного анализа (патент №2449270 от 27.04.2012). Разработанное дополнительно специальное устройство (патент №147559 от 19.08.2014) позволяет вводить ультрамалые навески (первые сотни нанолитров) проб выделенной из флюидных включений воды в режиме ConFlo в пиролизатор для дальнейшего изотопного анализа водорода и кислорода (а в перспективе и углеводородных газов). Этот аппаратный комплекс служит для пробоподготовки газов из флюидных включений для мульти-изотопного анализа – как в режиме «он-лайн», при непосредственном подсоединении к масс-спектрометрам, так и в режиме «офф-лайн», когда выделенные пробы газов консервируются в ампулах и «ждут» возможности проведения анализа. Важно, что он позволяет одновременно изучать различные газы, выделяющиеся из одной навески образца. Представленная работа является первым (по крайней мере, в России) систематическим применением мульти-элементного и мульти-изотопного подхода к исследованию флюидной фазы мантийных пород.

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.

Применение разработанных методов и подходов при изучении мантийных объектов из разных геодинамических обстановок позволило **доказать**, что в ходе ступенчатого дробления выделяются накопленные за геологическое время *in situ* изотопы благородных газов, даже небольшая доля которых может существенно исказить составы газов, изначально захваченных во включения, и приводить к неверной интерпретации полученных аналитических данных. **Предложен метод отбраковки** радиогенно-нуклеогенной компоненты благородных газов, накопленных за время существования породы. С помощью этого метода 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 (Маймеч-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 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 и 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).

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 аргоном 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.

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 опубликована 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.

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

Благодарности. Автор сердечно 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 неизменно доброжелательную помощь в выборе формулировок и редактировании текста. 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. Сушевскую, 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.

Глава I

Изотопный состав гелия, неона, аргона и азота в мантии Земли

1.1. Структура и состав мантии Земли

Состав и эволюцию мантии Земли геохимики начали систематически изучать в 60-х гг. прошлого века. По мере накопления геохимических данных среди международного научного сообщества укреплялось мнение, что мантия гетерогенна в пространственных и временных масштабах. В 70-х гг. была развита идея геохимически расслоенной мантии с верхним деплетированным и нижним недеплетированным (примитивным) слоями, поскольку было обнаружено, что существует значительная геохимическая разница между базальтами срединно-океанических хребтов (MORB), которые происходят из мантийных регионов, обедненных всеми несовместимыми элементами, и базальтами океанических островов (OIB), которые либо менее обеднены, либо даже обогащены этими элементами. MORB сильнее обеднены наиболее высоко несовместимыми элементами (например, Rb, Ba и Th) по сравнению с умеренно несовместимыми (например, Sm и Hf), т.к. этот тип коры формируется из расплавов того мантийного региона, который обеднен крупноионными литофильными элементами (LIL) и легкими редкоземельными элементами (LREE) из-за экстракции этих элементов в континентальную кору (напр., Hofmann et al., 1986). Этот эффект также объясняет взаимно дополняющие положительные и отрицательные аномалии Nb и Pb. Базальты океанических островов (OIB) по сравнению с MORB обогащены несовместимыми элементами и широко варьируют по составу (Hofmann 1997). Считалось, что химические и изотопные различия между MORB и OIB указывают на то, что первые происходят из верхнего, обедненного слоя, в то время как последние - из более глубинного, необедненного слоя мантии (Schilling 1973). Эта модель была поддержана геофизическими данными, показавшими резкое возрастание скорости сейсмических волн на глубине 660 км. Изучение изотопных систем других пород мантийного происхождения также привело исследователей к идее неоднородного строения мантии, к выделению несмешивающихся частей (слоев) с различной геохимической историей. Такое деление было произведено на основании Rb-Sr, Sm-Nd и U-Pb изотопной систематики, а также по изотопному составу He и Ar. Все это указало на то, что мантия состоит как минимум из двух резервуаров, которые различаются либо по химическому, либо по минералогическому составу, либо по тому и другому сразу (Hofmann 1997).

Таким образом, простая модель заключалась в представлении о существовании двух типов мантии. Один из них - “деплетированная” мантия, вещество которой по крайней мере однажды подвергалось частичному плавлению с образованием магмы, обогащенной несовместимыми элементами. По этой модели частичное плавление обедненной мантии приводит к образованию магматического очага - источника вулканических пород океанического дна, образующихся главным образом, но не всегда, в срединно-океанических хребтах. Второй тип - “недеплетированная” или “примитивная” мантия имеет более высокие концентрации несовместимых элементов благодаря меньшей степени дифференциации или даже полного ее отсутствия. Отсюда следует, что состав недеплетированной мантии близок к первичному, сохранившемуся с момента формирования Земли, в то время как деплетированная мантия является остатком после выплавления несовместимых элементов, которые сконцентрировались, главным образом, в коре. Со времени появления работы (Morgan 1972) считалось, что недеплетированная мантия при частичном ее плавлении является источником другого типа магм, главным образом щелочных, характерных для океанических островов типа Гавайских и других регионов, отвечающих так называемым горячим точкам).

Эта модель уже к концу XX века подверглась сомнению, поскольку все больше данных появлялось о том, что ОИВ сильно варьируют по составу и, таким образом, не могут происходить из химически однородного примитивного слоя мантии. Это привело к распространению теоретических моделей происхождения и распределения различных типов вещества в мантии. Некоторые из них сохранили принцип двухслойной мантии: два конвективных слоя изолированы друг от друга из-за разности плотностей или за счет отрицательного наклона Т-Р изохимического фазового перехода на границе 660 км (Christensen, 1995); мантийные плюмы происходят от основания верхнего слоя, но могут нести материал из нижнего слоя (Allegre and Turcotte 1985; Galer and O' Nions 1985). Другие модели были основаны на конвекции мантии в целом (Hart et al. 1992). В этом классе моделей субдуцирующая литосфера проникает за границу на глубине 660 км, а все плюмы происходят с границы ядро-мантия. Кроме того, были развиты гибридные модели, в которых два разделенных конвектирующих слоя перемежаются при опускании кусков субдуцирующей литосферы или при подъеме плюмов, которые проходят через границу 660 км (напр., Stein and Hofmann 1994). Однако геохимический масс-баланс все же указывал на бóльшую вероятность существования некоторого типа конвекции расслоенной мантии (Hofmann 1997).

Обедненную и необедненную части мантии часто отождествляли с верхней и нижней мантией, соответственно. Эта самостоятельная гипотеза может и не выполняться,

поскольку эти пары выделяются по разным критериям (геохимическому и геофизическому). Однако основное геохимическое различие между обедненной и необедненной мантиями будет иметь место даже в случае отсутствия пространственного различия. Например, возможно, что необедненная мантия представлена в виде небольших участков в обедненной мантии или наоборот. Основное структурное различие может быть также не по вертикали, а по горизонтали, например, если обогащенная мантия недеплетирована из-за существования участков малой подвижности среди участков, постоянно находящихся в движении и состоянии перемешивания. Или деплетированные (недеплетированные) резервуары каким-то удивительным образом связаны с океаническими (континентальными) структурами, несмотря на дрейф континентов. Таким образом, исключительно трудно точно указать положение источника магмы (напр., Morgan 1972).

Пожалуй, наиболее полный обзор существующих к началу XXI века моделей строения мантии дал в своей обзорной статье А. Хофманн (Hofmann 1997), сделав следующее обобщение. Земная мантия была частично обеднена несовместимыми элементами за счет образования континентальной коры, которая экстрагировала примерно половину общего запаса высоконесовместимых элементов из мантии. Эта остаточная обедненная мантия химически гетерогенна на локальном, региональном и глобальном уровнях. Конвективное перемешивание не гомогенизируют мантию – предположительно, из-за таких процессов, как частичное плавление и субдукция, которая продолжает вносить вклад в формирование химической и изотопной неоднородности мантии. Наиболее деплетированный и наименее гетерогенный район расположен выше 660 км границы мантии и продуцирует MORB путем пассивного апвеллинга и частичного плавления. Мантийные плюмы гетерогенны по составу и предположительно происходят с пограничного слоя где-то ниже этого верхнемантийного резервуара.

К этому времени стало понятно, что важную роль в образовании мантийной гетерогенности играет субдукция, которая транспортирует океаническую кору и небольшое количество осадков различного состава в мантию. Частичное плавление вещества субдуцирующей коры (на глубине ~150 км) приводит к потере летучих и переносу несовместимых элементов в континентальную кору и литосферу. При этом часть субдуцирующей океанической коры погружается дальше и накапливается в основании конвективной системы и, таким образом, временно изолирует несовместимые элементы. Остаток этой коры вновь смешивается с резервуаром MORB. Кроме того, как было показано еще в работе (Schilling 1973), химическую и изотопную гетерогенность регионального масштаба (100-1000 км) создают инъекции плюмов. В дискуссиях о

происхождении самих мантийных плюмов основные предположения заключались в том, что они могут возникать как на границе 660 км, так и на границе ядро-мантия (Hofmann, 1997; Tolstikhin and Hofmann 2005). Также предполагалось, что потенциальным источником плюмов может являться бывшая океаническая кора, т.е. обогащенная метка мантийных плюмов (рассматривая Nd, Sr, Pb изотопы или рассеянные элементы) может появляться благодаря субдуцированным или рециклированным литосферным компонентам.

Альтернативный взгляд на причины изотопной гетерогенности мантии Земли был изложен в работе (Костицын, 2007). Основываясь на большой базе данных по соотношениям между материнскими и дочерними элементами (Rb/Sr, Sm/Nd, Lu/Hf, U/Pb, Th/Pb) и изотопному составу Sr, Nd, Hf, Pb, автор пришел к выводу о генетической связи между этими параметрами и о единой истории этих элементов в мантии. Основной причиной химической гетерогенности мантии автор видит многократность повторения процессов частичного плавления и перемещения расплавов внутри мантии и, таким образом, создание множества участков внутри мантии с разными отношениями материнских и дочерних элементов, что в течение геологического времени привело к разнообразию изотопных отношений Sr, Nd, Hf, Pb (Костицын, 2007).

Таким образом, к началу XXI века геохимические и изотопно-геохимические исследования мантийных пород, главным образом океанических базальтов, показали, что мантия может содержать несколько резервуаров (доменов) с различным изотопным и химическим составом, которые отражают ее глобальную эволюцию. Эта эволюция характеризуется обеднением верхней мантии несовместимыми элементами, возможным добавлением вещества из глубинной, менее деплетированной мантии и рециклингом океанической коры и литосферы, но лишь небольшого количества континентального материала.

Достижения в области сейсмической томографии мантии, геохимии редких элементов и изотопной геохимии, сделанные в начале XXI века, привели к некоторому пересмотру вопроса о «слоистой» и «общемантийной» конвекции, включая глубину субдукции и происхождение мантийных плюмов.

Геофизические исследования

Сейсмическая томография использует анализ аномалий скорости сейсмических волн для определения модельной структуры мантии Земли. Модели фиксируют местоположение низко- и высокоскоростных аномалий. Ещё в 70-х – 80-х годах XX века геофизические наблюдения (напр., Dziewonski et al., 1977; Dziewonski, 1984; Woodhouse, Dziewonski, 1989)

показали, что в основании мантии Земли наблюдаются крупные области с низкой скоростью сдвиговых волн. (Large Low Shear Velocity Provinces, далее LLSVPs). Естественным объяснением образования таких провинций может служить длительное формирование океанической литосферы и ее переработка в зонах субдукции. Первая убедительная динамическая модель, показывающая образование структур типа LLSVP в результате переработки океанической литосферы с плотной корой, была представлена в работе (Christensen, Hofmann, 1994). Позднее Бранденбург и ван Кекен (Brandenburg, van Keken, 2007) подтвердили эти модели, привлекая в свои расчеты конвективную энергию. В дальнейшем возможность долгосрочного рециклинга океанической литосферы, вызывающего образование в мантии LLSVP, была показана еще в ряде работ (Davies, 2002; Brandenburg et al., 2008; Nakagawa et al., 2012; Mulyukova et al., 2015; Huang et al., 2020; Jones et al., 2021; Li, McNamara, 2022; Panton et al., 2023).

Дальнейшее развитие методов сейсмической томографии позволило получить убедительные изображения двух почти антиподальных LLSVP под Африкой и Тихим океаном, которые доминируют во всех современных томографических моделях (см. обзоры в Garnero et al., 2016; Cottaar, Lekic, 2016).

Распространенная интерпретация этих двух регионов заключается в том, что они и горячее, и плотнее окружающей мантии и представляют собой долгоживущие термохимические скопления, которые образуются либо из первичной мантийной неоднородности, которая не была полностью вовлечена в мантийную конвекцию либо из субдуцированной океанической литосферы, где эклогитовая природа метаморфизованной океанической коры обуславливает высокую плотность, или же их комбинации. Моделирование мантийной конвекции подтверждает такую интерпретацию, в которой непрерывные термохимические скопления сохраняют свою форму за счет окружающих нисходящих потоков (см. обсуждение в Garnero et al., 2016). Интересная интерпретация базируется на полной волновой модели, основанной на томографической модели SEMUCB-WM1 (French and Romanowicz, 2015), и заключается в том, что составляющее LLSVP вещество, по-видимому, представляет собой набор термохимических плюмов, а не непрерывные скопления (Davaille and Romanowicz, 2020). Конечно, химически отличный материал в этой интерпретации может по-прежнему состоять из переработанной океанической литосферы.

Результаты сейсмической томографии хорошо дополняются данными других геофизических методов. Так, Ишии и Тромп (Ishii, Tromp, 1999), проведя измерения гравитации в свободном воздухе, показали, что плотность выше в областях с более низкой скоростью Р- и S-волн, что предполагает термохимическое происхождение LLSVP.

Используя чувствительность суточных приливов Земли к распределению плотности в мантии, Лау и др. (Lau et al., 2017) показали, что LLSVP имеют средний контраст плотности с окружающей мантией 0.5–0.8%. Другим примером является анализ формы высокочастотной волны, который позволяет определить неоднородность состава в глубинной мантии с гораздо более высоким разрешением, чем то, которое дает сейсмическая томография (см. обзор в Kaneshima, 2016). Рассеянная волновая энергия в нижней мантии обычно интерпретируется как вызванная субдуцированной океанической корой. Например, Канешима и Хельфрич (Kaneshima, Helffrich, 2009) наблюдали скопления «рассеивателей» под тихоокеанскими зонами субдукции на глубинах 1100–1800 км. Это можно объяснить наличием сейсмически четко выделяемых деформированных базальтовых слоев с интервалом 100–200 км, что можно ожидать на ранних этапах погружения плиты. Другие недавние доказательства наличия погруженной океанической коры в нижней мантии под зонами субдукции, полученные методом рассеяния, предоставлены в работах (He, Zheng, 2018; Zhang et al., 2020; Ritsema et al., 2020).

Таким образом, современные геофизические модели говорят о наличии в мантии реликтов субдукционных плит и их фрагментов вплоть до глубин границы ядро-мантия. Низкоскоростные структуры, простирающиеся из глубины мантии до поверхности, указывают на наличие мантийных плюмов, которые способствуют вулканической активности и образованию крупных магматических провинций. По современным представлениям, мантийные плюмы возникают из-за тепловой неустойчивости на границе ядро-мантия. На сегодняшний день уже кажется общепринятым представление о существовании двух суперплюмов (LLSVP), расположенных под африканским континентом и Тихим океаном.

Геохимические исследования

Среди достижений работ по геохимии мантии, прежде всего, стоит отметить резкое усиление доказательства присутствия рециклированного материала океанической коры в мантии. Причем это касается не только источников базальтов океанических островов. Этому послужили данные по концентрациям главных и редких элементов, по радиогенным изотопам, по традиционным и нетрадиционным стабильным изотопам, а также по благородным газам. Большим шагом вперед послужила работа Соболева и др. (Sobolev et al., 2005) показавшая, что высокое содержание никеля и кремния в гавайских лавах не могло быть результатом простого плавления перидотитового источника. Авторы предположили, что в восходящем плюме переработанная океаническая кора, присутствующая в виде эклогита, реагирует с окружающим перидотитом, образуя пироксенит, который и плавится,

достигая литосферы под Гавайями. Доля переработанной коры в источнике Гавайского плюма оценивалась примерно в 20%. В других случаях она может быть гораздо ниже: около 10% для Исландии (Sobolev et al., 2007) и 5% для подводной горы Гамбье в цепи Питкэрн (Delavault et al., 2015). В целом, такая интерпретация хорошо принимается научным сообществом, хотя были представлены и альтернативные взгляды (напр., Herzberg et al., 2014; Weiss et al., 2016). Примеры рециклинга океанической коры и связанных с ней осадков, выявленные с помощью радиогенных изотопных систем показаны на рис. 1.1.

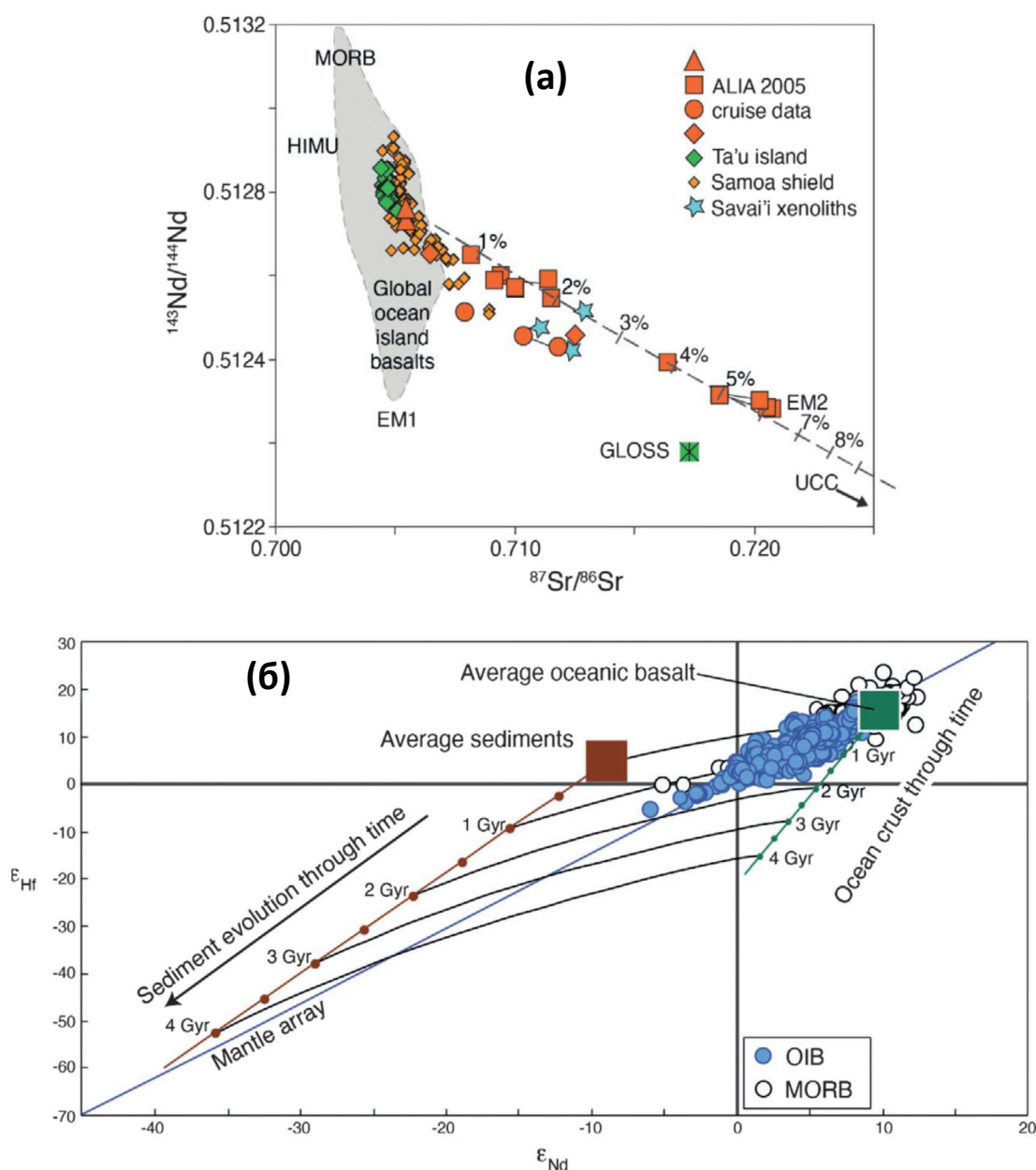


Рис. 1.1. (а) Чрезвычайно радиогенный изотопный состав Sr в базальтовом образце, отобранном на архипелаге Самоа в Тихом океане (по Jackson et al. 2007). Эти экстремальные значения напоминают то, что известно о континентальной коре или океаническом осадочном материале (GLOSS). Такие высокие изотопные отношения Sr можно объяснить только рециркуляцией корового материала в мантию Земли. (б) Hf-Nd тренд для некоторых мантийных пород (по Chauvel et al., 2008) требует участия как переработанной океанической коры, так и океанических осадков в источнике OIB и MORB.

Наиболее наглядный пример этого феномена представлен в работе (Jackson et al. 2007; рис. 1.1a). Авторы продемонстрировали, что попадание 6% осадочного материала в мантийный источник некоторых лав Самоа сместило изотопное отношение стронция Sr с 0.704 до экстремальных значений (0.720), не измеренных ни в одном другом ОИВ. Большинство базальтов, имеющих мантийный источник типа EM2, характеризуются значительно более низкими изотопными отношениями Sr, чем те, которые обнаружены в лавах Самоа, но и их изотопный состав Sr требует вклада до 2% материала осадков. В целом, в сообществе существует согласие в том, что большинство ОИВ с радиогенным Sr, связанным с нерадиогенными Nd и Hf, должны происходить из источника, содержащего некоторое количество переработанного осадочного материала (напр., Stracke 2012).

Обогащение источников мантийных магм ОИВ редкими элементами в количествах, которые невозможно объяснить простым плавлением перидотитовой мантии, также является доказательством вклада рециклированной коры. Кроме того, весьма информативными являются отношения некоторых следовых элементов. Наиболее яркими примерами являются отклонения от мантийных значений соотношений церия к свинцу (Ce/Pb) и ниобия к урану (Nb/U). Как известно, MORB и ОИВ имеют постоянные Ce/Pb (25 ± 5) и Nb/U (47 ± 10) отношения (по Hofmann et al., 1986), но эти «канонические» значения сильно отличаются как от BSE (Ce/Pb = 9 и Nb/U = 30), так и от континентальной коры (Ce/Pb = 4 и Nb/U = 10, Rudnick and Gao 2014). Такое постоянство этих отношений подразумевает, что Ce и Pb, с одной стороны, и Nb и U, с другой, имеют схожую несовместимость во время плавления мантии. Любое отклонение от канонических значений требует, чтобы в источнике вулканитов присутствовал материал экзотического происхождения. Если вулканиты ОИВ имеют соотношение Ce/Pb и/или Nb/U ниже реперных значений, это предполагает, что континентальный материал потенциально вносит вклад в источник лав. Конечно, и добавка вещества примитивной мантии (BSE) также привела бы к снижению обоих отношений, но масс-балансовые расчеты показали, что доля BSE, необходимая для модификации отношений Ce/Pb или Nb/U, намного, и неоправданно, больше, чем доля материала корового происхождения. Примерами ОИВ, имеющих отношения Ce/Pb и Nb/U ниже среднего, могут служить несколько островов архипелага Полинезия: Society (White, Duncan, 1996; Cordier et al., 2021), Маркизские острова (Chauvel et al. 2012), Питкэрн-Гамбье (Cordier et al., 2021), а также острова Самоа (Jackson et al., 2007). Среди базальтов срединно-океанических хребтов можно отметить Центральный Индийский хребет с рассматриваемыми отношениями немного ниже реперных (Rehkämper, Hofmann, 1997), что может говорить о присутствии плохо перемешанных рециклированных осадков в этой части верхней мантии. При этом, например, породы острова Св. Елены в

Южной Атлантике, нескольких островов вдоль Австралийской и Питкэрнской подводных горных цепей, а также лавы с Канарских островов имеют отношения Ce/Pb и Nb/U несколько выше реперных (см., напр., Van Keken et al., 2025).

Для отслеживания в источниках ОИВ присутствия материала, который когда-то уже побывал на поверхности Земли, также успешно используются традиционные и нетрадиционные стабильные изотопы. Наиболее убедительные доказательства получены по данным изотопного анализа серы некоторых океанических островов. Эти доказательства строятся на том, что до Великого события окисления (Great Oxidation Event), произошедшего около 2.4 млрд лет назад, атмосфера не была так богата кислородом, как сегодня, и материал, образованный на поверхности Земли, имел изотопный состав серы, который отклоняется от линии масс-зависимого фракционирования (Farquhar et al., 2007; Dottin III et al., 2020). Свидетельство такого масс-независимого фракционирования серы было получено для сульфидов, присутствующих в лавах с острова Мангаиа (Cabral et al., 2013), а также в образцах с подводных гор Питкэрна (Delavault et al., 2016). Наличие таких аномалий в современных вулканических породах требует существования в их источнике не только материала, который когда-то присутствовал на поверхности Земли, но и того, что это было более 2.4 млрд лет назад.

Потенциальными индикаторами присутствия поверхностного материала в источнике ОИВ также могут быть изотопные составы лития и таллия. Эти два элемента подвержены значительному изотопному фракционированию в низкотемпературных процессах (напр., Rehkämper et al., 2002; Penniston-Dorland et al., 2017; Nielsen et al., 2017), но не в мантийных условиях. Так, гетерогенность по изотопному составу лития была зарегистрирована для таких островов, как Гавайи, Руруту, Св. Елены и Азорские острова (Chan, Frey, 2003; Vlastélic et al., 2009; Krienitz et al., 2012; Harrison et al., 2015). О значительных вариациях изотопного состава таллия в мантийных породах также сообщали несколько групп исследователей (Blusztajn et al., 2018; Brett et al., 2021; Williamson et al., 2021).

К началу XXI века отдельно, как потенциально глобальный мантийный геохимический резервуар, стали выделять субконтинентальную литосферную мантию (СКЛМ). Более подробно о нем будет написано ниже – в главе, посвященной систематике благородных газов в мантии Земли.

1.2. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

1.2.1. Общие свойства

Обладая свойством химической инертности, благородные газы образуют самостоятельную группу, в которой геохимические параметры меняются более или менее

плавню от легких газов к тяжелым, что позволяет говорить о геохимии всей группы благородных газов в целом. Вторая характерная черта элементов этой группы - малая распространенность на Земле – также является следствием их инертности. Надо отметить, что благородные газы не так уж редки в космосе и, в частности, в Солнечной системе, т.е. на Солнце и на основных планетах (Озима и Подосек 1987). Однако в некоторый момент своей эволюции Солнечная система или, по крайней мере, наиболее близкая к нам ее часть прошла через стадию, в которой одни составляющие ее элементы находились в твердофазном состоянии, в то время как другие, включая наиболее распространенные, - в газовой фазе. Особенностью планет земной группы (и метеоритов) является то, что они образовались из твердых частиц, почти полностью лишенных газов. Благодаря химической инертности благородные газы практически целиком остались в газовой фазе, что и привело к столь низкому по сравнению с другими элементами содержанию их в Земле и других доступных для исследования объектах Солнечной системы.

Эти основные свойства благородных газов играют большую положительную роль при изучении различных природных процессов путем исследования изотопного состава инертных газов. Так, стремление перейти в газовую фазу и легкость, с которой благородные газы могут быть отделены от более активных компонентов, во многом определяют высокую чувствительность анализа. Низкая распространенность благородных газов позволяет использовать их при изучении процессов, характерной особенностью которых является добавление небольшого количества вещества к некоторому резервуару. Во многих случаях такие добавки неразличимы на фоне вещества, уже находящегося в резервуаре, но, когда фон низок, как это обычно имеет место для благородных газов, эффекты становятся доступными для наблюдений. Важной группой таких эффектов являются ядерные превращения, большинство из которых совершенно невозможно наблюдать, если дочернее ядро представляет собой “нормальный” элемент, а не малораспространенный благородный газ.

1.2.2. Краткая характеристика природных изотопов гелия, неона и аргона

Гелий

Природный гелий состоит из двух изотопов: ^3He и ^4He . Земной изотоп ^4He является в основном радиогенным, образовавшимся в результате распада урана и тория. Количество ^4He , образованного в закрытой системе при вековом равновесии и в течение времени t , рассчитывается по формуле:

$$^4\text{He}^* = {}^{238}\text{U} \{ 8(e^{\lambda_{238}t} - 1) + (7/137.88)(e^{\lambda_{235}t} - 1) + 6k(e^{\lambda_{232}t} - 1) \} \quad (1.1),$$

где ^{238}U – количество урана, λ_{238} , λ_{235} , λ_{232} , – константы распада для ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th (0.155125, 0.98485, и 0.049475 Ga^{-1} соответственно), $1/137.88$ – сегодняшнее отношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ и k – отношение $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$. Значение k варьирует в земной мантии от ~ 2 до ~ 4 (Allegre et al. 1986; O’Nions and McKenzie 1993).

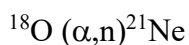
Изотоп ^3He в основном первичный с небольшой добавкой (при определенных условиях) спалогенного компонента. Образование ^3He происходит при взаимодействии элементарных частиц космического излучения с ядрами легких элементов (в основном Li, Be, B и в гораздо меньшей степени N, O и ^2H) в атмосфере и поверхностных слоях земной коры, а также в ядерных реакциях, протекающих в литосфере под воздействием естественного потока элементарных и α -частиц. Однако, рассматривая роль возможных источников образования ^3He на Земле следует помнить об их несопоставимости с масштабами генерации радиогенного ^4He . Континентальный гелий является преимущественно, если не сказать полностью, радиогенным. Традиционно изотопное отношение гелия часто выражают как $^3\text{He}/^4\text{He}$. Отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в породах континентальной коры, как правило, ниже атмосферного и непостоянно, в целом же соответствует образованию радиогенного гелия и обычно не превышает 0.02 Ra ($1 \text{ Ra} = 1.39 \times 10^{-6}$ – атмосферное отношение). В породах, теснее связанных с мантией, обычно обнаруживается “избыточный” или первичный гелий, который наследуется из мантийного источника. Этот феномен таков же, как избыточный ^{40}Ar , и точно таким же образом особенно проявлен в океанических вулканитах. Таким образом, отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ на Земле варьирует в очень широких пределах, от высоких значений ($>10^{-5}$) в мантийных лавах и флюидах, до низких значений ($<10^{-8}$) в континентальных районах из-за повышенных количества радиогенного ^4He .

Следует отметить, что традиционное выражение изотопного состава гелия через отношение нерадиогенного изотопа к радиогенному ($^3\text{He}/^4\text{He}$) вызывает неудобства при описании изменений, вызванных радиоактивным распадом. Поэтому в последние 1-2 десятилетия в большинстве работ авторы используют отношение $^4\text{He}/^3\text{He}$ (или комбинацию этих отношений, чтобы было проще сравнивать с ранее опубликованными данными). В настоящей работе при представлении и обсуждении данных, полученных автором, в основном будет использовано, как это принято и для аргона, отношение радиогенного к нерадиогенному изотопу гелия, т.е. $^4\text{He}/^3\text{He}$.

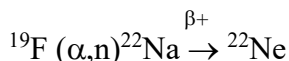
Неон

Природный неон состоит из трех изотопов: ^{20}Ne , ^{21}Ne и ^{22}Ne . Изотоп неона с атомной массой 20 является первичным (нерадиогенным). Два других образуются в малых

количествах при протекании в природе ядерных реакций, инициируемых распадом тяжелых радиоактивных элементов – урана и тория. Количество радиогенных ^{21}Ne и ^{22}Ne , возникающих в породах или минералах под действием естественного потока альфа-частиц по наиболее эффективным реакциям:



и



может быть рассчитано по формуле:

$$^{21,22}\text{Ne} = (N_{\alpha} * q * N_k * S_k) / \Sigma(N_i * S_i) \quad (1.2),$$

где N_{α} – число α -частиц, испущенных урановым и ториевым радиоактивными семействами за время, равное возрасту породы (минерала), 10^6 α -частиц; q – выход нейтронов под действием альфа частиц из толстых мишеней (на 10^6 α -частиц); N – количество атомов элемента в 1г породы; S – относительная тормозная способность элемента.

Неон атмосферы Земли существенно отличается по изотопному составу от солнечного и спалогенного неона и вообще не соответствует по изотопному составу ни одному из компонентов, определенных во внеземных образцах. Отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в атмосфере Земли (9.8) значительно ниже, чем в солнечном неоне (13.8), что предполагает сильно фракционированную природу неона земной атмосферы по отношению к первоначальному планетарному составу (Porcelli and Pepin 2000), либо что атмосферный неон был добавлен, как «поздний наружный слой» (Marty 1989). Как бы там ни было, проблема происхождения неона атмосферы Земли до сих пор не решена.

Не до конца решена и проблема изотопного состава неона, захваченного Землей при ее образовании. Наиболее активно обсуждались два сценария: захват планетезиμαлями непосредственно неона солнечной небулы ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8 \pm 0.1$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.0328 \pm 0.0005$) (напр., Marty et al., 1998; Mukhopadhyay, 2012; Moreira M., Charnoz S., 2016; Williams, Mukhopadhyay, 2019) и захват Ne-B ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.52 \pm 0.18$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.0335 \pm 0.0015$) (напр., Honda et al., 1991; Trieloff et al., 2000; Trieloff and Kunz, 2005). Как показали Бенкерт и др. (Benkert et al. 1993), последний представляет собой смесь низкоэнергетичных частиц солнечного ветра ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8 \pm 0.1$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.0328 \pm 0.0005$) и масс-фракционированных высокоэнергетичных частиц солнечного ветра ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 11.2 \pm 0.2$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.0295 \pm 0.0005$). В работах (Moreira, Charnoz, 2016; Péron et al., 2017) предлагается пересмотренное значение отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантии, равное 12.7. Таким образом, единого принятого значения для изотопного состава первичного неона на Земле на сегодняшний день нет. К проблеме его выбора мы еще вернемся ниже.

Аргон

Аргон имеет три природных изотопа: ^{40}Ar , ^{38}Ar и ^{36}Ar . Почти весь земной аргон представлен изотопом с атомной массой 40; земные ^{38}Ar и ^{36}Ar практически целиком являются первичными, а ^{40}Ar - радиогенным, образованным в результате радиоактивного распада ^{40}K . В закрытой системе количество радиогенного ^{40}Ar , образованного за время t , выражается как

$$^{40}\text{Ar}^* = a \times b \times K [\exp(\lambda_{40}t) - 1] \quad (1.3),$$

где a – распространенность ^{40}K (0.0117%), b – отношение разветвленности распада ^{40}K до ^{40}Ar путем электронного захвата (0.1048), K – количество калия в пробе (г/г) и λ_{40} – полная константа распада (0.554 Ga^{-1}).

В земном аргоне отношение $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (0.188) такое же, как и в планетарном (солнечном), и нет никаких причин предполагать наличие значительных ядерных, радиогенных или спалогенных компонентов в земных изотопах аргона с атомными массами 36 и 38 (Озима и Подосек 1987). Однако небольшие вариации отношения $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ встречаются в земных образцах. В очень редких случаях такие вариации могут быть приписаны фракционированию. Наблюдались также радиогенные ^{38}Ar и ^{36}Ar в образцах, богатых ураном и/или торием (Fleming and Thode 1953; Wetherill 1954). Реакции образования этих изотопов точно не известны, но разумные оценки скоростей их продуцирования указывают на то, что их количества в обычных породах и для Земли в целом должны быть ничтожны (Озима и Подосек 1987). Неизвестно, большая ли часть первичного аргона Земли находится в атмосфере, однако почти не вызывает сомнений то, что отношение $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ для Земли в целом такое же, как и в атмосфере.

Первичная распространенность изотопа ^{40}Ar , напротив, практически нулевая (Cameron, 1973), и обычное преобладание его в земных и других образцах связано с распадом изотопа ^{40}K при пренебрежимо низком содержании аргона по сравнению с калием.

Так как изотопы ^{40}Ar и ^{36}Ar имеют различное происхождение, атмосферное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (295.5 – конвенциональное; 298.56 по (Lee et al., 2006) – принято в настоящее время большинством исследователей) отличается от начального состава Земли и отражает его эволюцию. Поэтому оно является ключевым параметром для многих расчетов по происхождению и эволюции Земли и ее оболочек. Следует отметить, что отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в современной земной атмосфере уникально: оно не встречается в атмосферах других планет, в метеоритах, а также во внутренних областях Земли.

1.2.3. Благородные газы в мантии Земли

Изучение благородных газов в мантийных породах и магмах является одним из основных инструментов для понимания химической гетерогенности мантии Земли и образования атмосферы. На нашей планете распространенность благородных газов очень низка, так как они слабо удерживались в твердом веществе во время формирования планетного тела в условиях ранней солнечной системы. Такие важные свойства как высокая степень летучести, малая распространенность и химическая инертность благородных газов создают хорошие предпосылки для их использования в изучении структуры и эволюции мантии.

1.2.3.1. Океанические обстановки

Основными экспериментальными данными о благородных газах мантии являются результаты изучения базальтов срединно-океанических хребтов и базальтов океанических островов. Эти океанические базальты не подвержены такой сильной контаминации, как континентальные магмы, которые проходят через более мощную континентальную литосферу и кору. Базальты срединно-океанических хребтов представляют широкую выборку конвектирующей верхней мантии. Базальты океанических островов представляют своего рода «аномальные» расплавы, обычно связанные с мантийным апвеллингом. Вопрос о том, являются ли ОИВ представителями глубинного вещества мантии, пришедшего с термальной границы (например, в виде мантийного плюма) или же они представляют химически гетерогенное вещество, вкрапленное в мантийный конвективный поток (например, в виде мантийной «капли»), обсуждается в течение десятилетий и окончательное решение его до сих пор не найдено. Изотопный состав благородных газов в океанических базальтах существенно влияет на дискуссию о химической структуре мантии.

Гелий

На сегодняшний день измерения изотопного состава гелия в океанических базальтах, пожалуй, предоставляют наиболее фундаментальную информацию о мантийных источниках. С одной стороны, это связано с относительной легкостью анализа, так как, во-первых, гелий имеет всего два изотопа и, во-вторых, практически не подвержен атмосферной контаминации в образцах ввиду низкой концентрации гелия в воздухе (5.24 частицы на миллион по объему при стандартных условиях). Поэтому изотопных анализов гелия в мантийном веществе было проведено значительно большее количество, чем анализов других благородных газов, и изотопы гелия сыграли лидирующую роль в изучении мантийной гетерогенности.

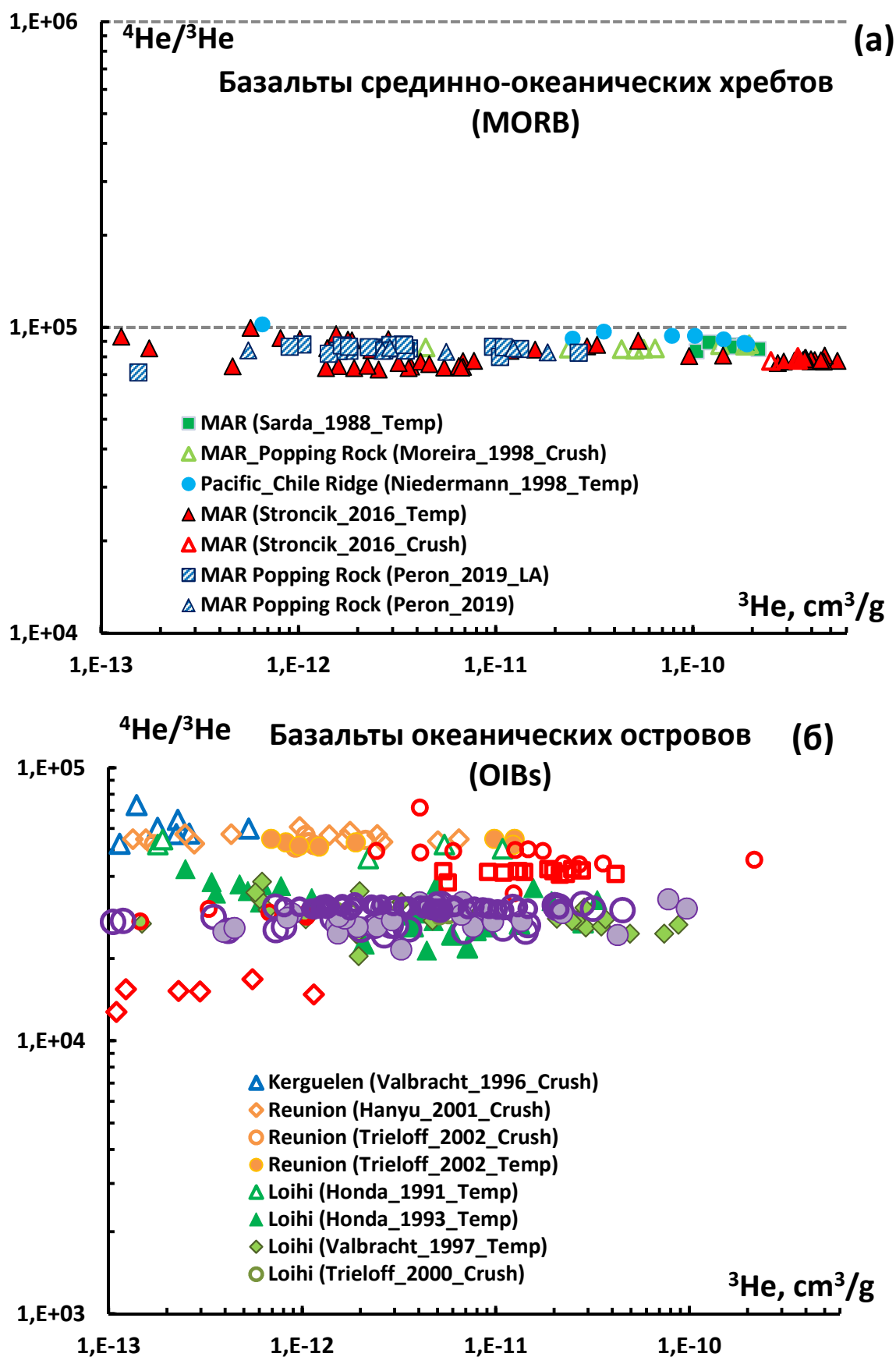


Рис. 1.2. Вариации изотопного состава и концентрации гелия в базальтах (а) срединно-океанических хребтов (MORB) и (б) океанических островов (OIB).

С другой стороны, гелий подвержен гравитационному уходу из термосферы (диссипации) и имеет время пребывания в атмосфере от 1 до 10 Ма, благодаря чему он не рециклирует при тектонических процессах, что делает отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ уникальным среди изотопных трасеров мантийных источников, вовлеченных в вулканические процессы (Мамырин и др. 1969; Clarke et al. 1969; Lupton 1983). Безусловно, наиболее важным источником гелия-3 на Земле является дегазация земных недр. Впервые об избытке ^3He в вулканических породах было сообщено в работах (Крылов и др. 1974; Lupton and Craig 1975). Присутствие этого избыточного ^3He в мантийном веществе имеет далеко идущие следствия: это означает, что Земля до сих пор дегазирует летучие, захваченные ею еще в ходе аккреции около 4.5 млрд. лет назад.

Срединно-океанические хребты. Из всех благородных газов наиболее полно были изучены изотопные вариации гелия вдоль срединно-океанических хребтов. Природу этих вариаций очень важно понять в контексте конвективного перемешивания и генерации расплавов в верхней мантии. Различия в отношениях $^4\text{He}/^3\text{He}$, наблюдаемые между MORB и OIB (рис. 1.2), большинством исследователей принимается как свидетельство существования двух разных мантийных резервуаров.

Изотопный состав гелия в мантии-источнике MORB вдали от воздействия горячих точек и плюмов характеризуется узким диапазоном отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$. Они варьируют (для более чем 90 % этих базальтов) между значениями 6.5 и 9.5 Ra. Среднее отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ близко для MORB из каждого из океанических бассейнов (от 8.08 до 8.24 Ra; табл. 1.1).

Таблица 1.1. Изотопный состав гелия в стеклах MORB (из Graham 2002).

Район	Количество измерений	Среднее значение, Ra	Стандартное отклонение
Атлантический океан	236	8.08	2.94
Тихий океан	245	8.14	0.98
Индийский океан	177	8.24	1.62
Для всех	658	8.11	2.14

Здесь следует отметить исключительный случай «взрывающейся породы» (porring rock, далее для обозначения породы будет использовано это оригинальное название) из Срединно-Атлантического хребта (14° с.ш.). Порода эта представляет собой стекловатые базальты срединно-океанического хребта, содержащие большое количество магматического газа. Название свое они получили за громкое растрескивание на палубе судна сразу после их поднятия со дна благодаря быстрому высвобождению газа, который

был захвачен породой при давлении более 250 бар. Popping rock с 14° с.ш. на Срединно-Атлантическом хребте были изучены многими авторами (Staudacher et al. 1989; Sarda and Graham 1990; Javoy and Pineau 1991; Pineau and Javoy 1994; Burnard et al. 1997; Moreira et al. 1998). Эти породы имеют наиболее высокие концентрации мантийных благородных газов из всех изученных закалочных корок MORB, и потому они часто рассматриваются как наиболее точно представляющие изотопный состав благородных газов верхней мантии.

Отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в popping rock равно $8.14 \pm 0.06 \text{ Ra}$ (Sarda and Graham 1990) – типичное для Североатлантических MORB. Концентрации гелия $50\text{--}90 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г STP}$ (стандартные температура и давление) (Staudacher et al. 1989; Sarda and Graham 1990; Moreira et al. 1998), что в 5-10 раз больше, чем в среднем для других стекол MORB. Popping rock также примечательны тем, что содержат исключительно большое количество пузырьков – до 17 %, и распределение пузырьков по размерам согласно с ходом их образования и ростом капелек без значительной потери пузырьков. Измеренные отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar} = 1.3\text{--}1.8$ самые низкие в стеклах MORB и близки к ожидаемому (расчетному) радиогенному отношению для верхней мантии (~ 3 за 1 Ga). Это дополнительное указание на отсутствие значительной потери пузырьков, иначе происходило бы сильное обогащение гелием по отношению к аргону, так как гелий лучше растворим в силикатном расплаве. Popping rock обычно рассматривается как аналог относительно недегазированной магмы MORB.

По данным обзорной статьи (Graham 2002), значения выше 11 Ra встречаются в MORB возле Исландской горячей точки (до 18 Ra вдоль хребта Рейкьянес и 13 Ra вдоль хребта Колбенси), возле острова Пасхи (12 Ra), вблизи горячих точек Шона-Дискавери-Буве (до 15 Ra) в Южной Атлантике, в Красном море и заливе Таджура (Tadjoura, 15 Ra) рядом с Эфиопским мантийным плюмом и вдоль Юго-Восточного Индийского хребта вблизи плато Amsterdam-St. Paul (14 Ra). В необычном случае района супербыстрого спрединга в южной части Восточно-Тихоокеанского поднятия были также обнаружены относительно высокие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ (до 11 Ra) между 16 и 18° с.ш. несмотря на отсутствие по соседству горячей точки. В этом регионе обнаружены и другие изотопные и геохимические аномалии, что предполагает присутствие либо (еще) необнаруженного плюма или мантийной «капли», которая была внедрена в верхнемантийный поток (Mahoney et al. 1994). Самые низкие значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ вдоль глобальной системы хребтов найдены в районах геохимических аномалий, таких как южная часть Чилийского поднятия (до 3.5 Ra) и Австралийско-Антарктическое Несогласие (6.2 Ra).

Тот факт, что диапазон отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ вдоль океанических хребтов невелик по сравнению с глобальным диапазоном, включая океанические острова, безусловно означает,

что скорость перемешивания в верхней мантии-источнике MORB относительно быстрая. Тем не менее, разброс в MORB значителен, и является результатом комбинации следующих факторов: (1) внедрение материала глубинной мантии с высокими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$, (2) образование радиогенных компонентов благородных газов в верхней мантии, (3) привнос вещества субдуцирующей коры и литосферы, которые обогащены ураном и торием, и (4) частичное плавление химически или минералогически гетерогенных участков верхней мантии.

Океанические острова. Наиболее высокие мантийные отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ были найдены на океанических островах. На протяжении двух десятилетий нашего века самыми высокими считались значения 35-43 Ra, обнаруженные в миоценовых щелочных базальтах на северо-западе Исландии (Breddam and Kurz 2001). Однако недавно в работе (Horton et al., 2023) сообщалось о существенно более высоких значениях, обнаруженных в образцах возрастом 61 млн лет с Земли Баффина, и достигающих по результатам многократных измерений 67.2 ± 1.8 Ra (или $^4\text{He}/^3\text{He} = 10700 \pm 300$). Самое высокое индивидуальное измерение в одном из образцов показало значение 90.7 ± 3.9 Ra (или $^4\text{He}/^3\text{He} = 7930 \pm 340$). Для сравнения, отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$, измеренное в атмосфере Юпитера, которое дает наилучшую оценку изотопного состава He в солнечной небуле, составляет 120 Ra (6020 ± 180 ; Mahaffy et al., 1998). Другие известные районы с высокими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ включают: Галапагос, Самоа, Реюньон, о-в Пасхи, Жуан Фернандес, Йелоустоун и Эфиопский рифт. Присутствие таких высоких гелиевых отношений в местах экстенсивного вулканизма согласуется с идеей существования мантийных плюмов или термального апвеллинга из глубинных регионов Земли. Некоторые части этих глубинных регионов могли быть в той или иной степени изолированными в течение геологического времени. В связи с этим, они менее дегазированы и имеют более низкие интегрированные по времени отношения $(\text{U}+\text{Th})/^3\text{He}$, по сравнению с верхней мантией - источником MORB. На океанических островах также встречаются существенные пространственные и временные вариации изотопного состава гелия. Эта изменчивость может быть связана с расстоянием от центра мантийного апвеллинга под островом, или со стадией вулканической эволюции (например, стадия подводной горы, щита или постэрозионная). Эта изменчивость отношений часто может быть объяснена непостоянством в смешении между материалом плюма и материалом верхней мантии, или же изотопной гетерогенностью самого плюма.

Неон

Неон мантии Земли довольно долгое время большинством авторов рассматривался, как фракционированный воздушный неон. Крэйг и Лаптон (Craig and Lupton 1976) первыми сообщили о немного более высоких, чем атмосферные (9.8), значениях $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в

некоторых подводных вулканических породах и вулканических газах. Они пришли к выводу, что это первичный неон, и поэтому атмосферный неон может являться его фракционированным остатком. К сожалению, эта пионерская работа не привлекла должного внимания, поскольку обнаруженный избыток ^{20}Ne был не очень большим (около 5 % от отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в атмосфере), и авторы не рассматривали вклад возможных процессов фракционирования. Лишь к началу 90-х годов прошлого века появилось достаточное количество данных по изотопному составу неона с отношением $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, выше атмосферного. Такие данные были получены при исследовании разных типов мантийного вещества: вулканических пород из срединно-океанических хребтов и горячих точек (Sarda et al., 1988; Marty, 1989; Honda et al., 1991; Hiyagon et al., 1992), алмазов (Honda et al., 1987; Ozima and Zashu, 1988) и мантийных ксенолитов (Staudacher et al., 1990; Poreda and Farley, 1992).

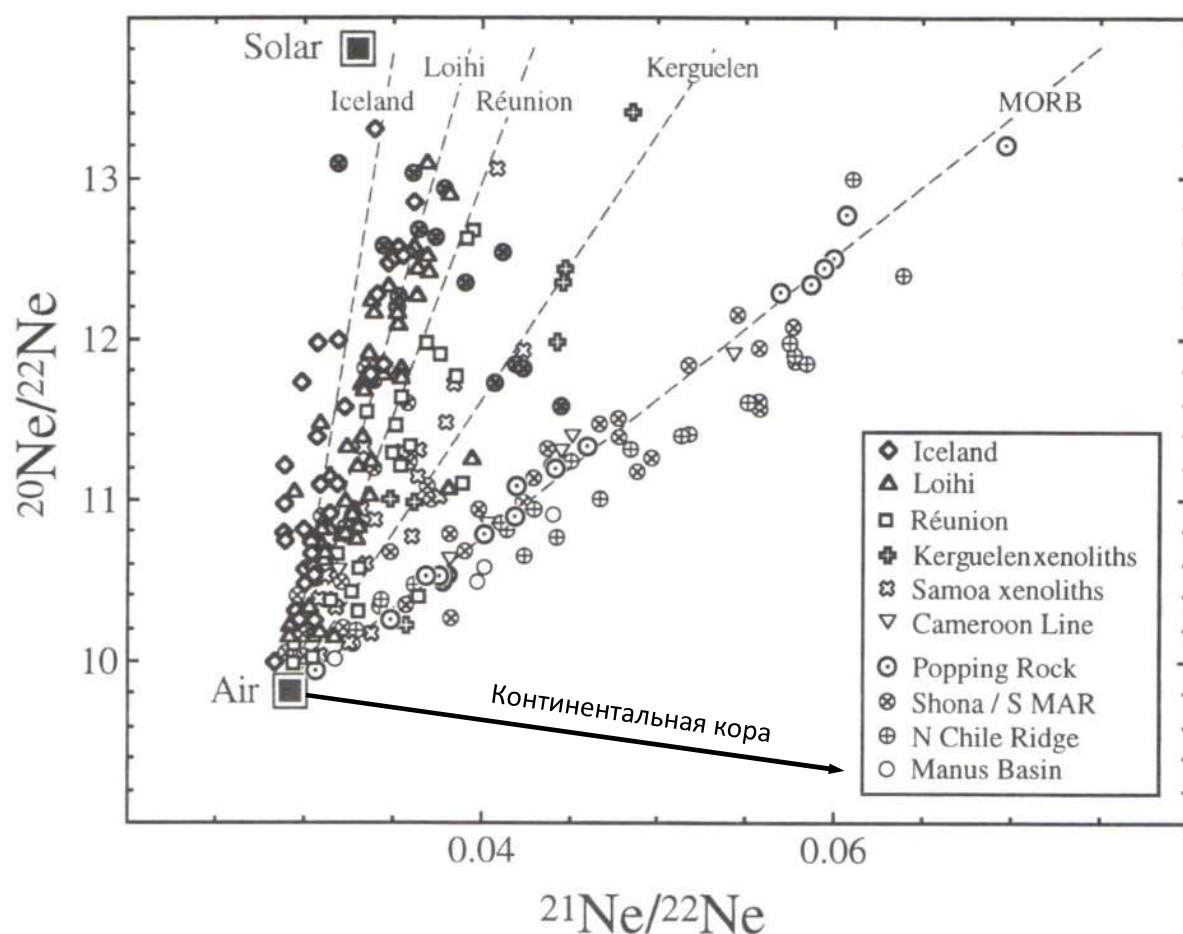


Рис. 1.3. Трехизотопная диаграмма неона (по Graham 2002 с модификациями). Нанесенные точки включают индивидуальные ступени (дробления или отжига), при условии, что измеренные изотопные отношения с погрешностью 2σ выше атмосферного значения.

Значения отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, выше атмосферного сейчас обычно рассматриваются как результат смешения неона мантийного источника с атмосферным неоном. Наглядно

такое смешение показано на трехизотопной диаграмме (рис. 1.3), на которой собраны данные по изотопному составу неона в разных типах мантийного вещества. Данные по каждому мантийному резервуару образуют линии (точнее, лучи) смешения, идущие от точки атмосферного состава ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9.8$) к соответствующему мантийному конечному члену с отношением $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \geq 12.5$ и специфичным для каждого резервуара отношением $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Как видно из рисунка 1.3, линия смешения для континентальной коры кардинально отличается от линий смешения для разных мантийных резервуаров, что является результатом гораздо более высокой скорости накопления нуклеогенных изотопов неона в коре, что, в свою очередь, является следствием значительно более высокого отношения $(\text{U}+\text{Th})/\text{Ne}$ в коровых породах.

Следует еще раз отметить, что величина $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{mantle})} = 12.5$ вытекает из предположительного захвата планетезиমাлями неона-В. В случае захвата непосредственно неона солнечной небулы отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в земной мантии должно быть 13.8. Пока этот вопрос остается открытым. Существуют серьезные доводы как в пользу меньшей, так и в пользу большей величины. Так, например, Баллентайн и др. (Ballentine et al., 2001) утверждали, что, так как некоторое количество атмосферного неона можно ожидать в любых анализах базальтов, то изотопный состав неона солнечной небулы ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8$) лучше всего отражает неон, захваченный Землей. Это заключение базируется на изотопной корреляции между неоном и аргоном, наблюдаемой для данных по ступенчатому дроблению *ropping rock* (Moreira et al., 1998; см. рис. 1.3) и на ее экстраполяции до очень высоких значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, полученных с помощью лазерной абляции индивидуальных пузырьков из этих же пород (Burnard et al., 1997), для которых точные измерения изотопного состава неона не были возможны.

В противоположность этому, Трилофф и др. (Trieloff et al., 2000) рассматривали Ne-В, как наиболее вероятный компонент неона, захваченный Землей при ее образовании. Они исходили из того, что наиболее высокие измеренные отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в Земных мантийных породах близки к 12.5: среднее из наиболее высоких измеренных на тот момент значений для нескольких объектов, включая Лоихи, Исландию и *ropping rock*, составляет 12.49 ± 0.06 (Trieloff et al. 2000). Немногие значения, превышающие 12.5 (до 13.2 на рис. 1.3), либо имеют большие погрешности, либо могут являться артефактом. Поскольку также существуют значения, измеренные в мантийных породах, существенно ниже атмосферного (9.8), то, следуя логике, приписывающей мантии значение 13.8, нужно принять, что на Земле существует источник с отношением $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ниже атмосферного. Однако на сегодняшний день нет никаких оснований полагать, что такой источник может реально существовать на Земле, и все величины ниже 9.8 относят к артефакту (либо, в очень редких

случаях, к вкладу флюорогенного неона, образованного на ядрах фтора). Поэтому и логическое построение, выдвинутое в пользу величины 13.8, не выдерживает критики. Кроме того, позднее Баллентайн с рядом соавторов (Ballentine et al., 2005), используя данные по магматическим природным газам, показал, что верхний предел для изотопной метки неона в конвектирующей (верхней?) мантии составляет 12.2-12.5, что соответствует Ne-B.

При этом авторы упомянутой статьи (Ballentine et al., 2005), а также Грэхэм (Graham, 2005) указали на то, что источник таких суперплюмов как Гавайского, Исландского или Кольского должен иметь скорее солнечный изотопный состав неона, чем состав Ne-B, так как Йокочи и Марти (Yokochi, Marty, 2004) сообщили о воспроизводимом отношении $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \geq 13.0 \pm 0.2$ в Кольском мантийном плюме. В пользу этого предположения говорят и позднее полученные данные для пробы базальтового стекла из подледникового извержения в Исландии ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.88 \pm 0.06$; Mukhopadhyay, 2012) и подводного базальтового стекла из участка южной части Срединно-Атлантического хребта, находящегося под влиянием плюма Discovery ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.03 \pm 0.02$; Williams, Mukhopadhyay, 2019). Поскольку все эти измерения, вероятно, подвержены некоторой степени контаминации атмосферным Ne с $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9.8$ (Eberhardt et al., 1965; Györe et al., 2024), отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном источнике может быть выше самых высоких измеренных значений.

Самые высокие отношения, измеренные в образцах, подвергшихся влиянию плюма, значительно выше, чем состав Ne-B, распространенный в метеоритах, выше, чем стационарные модели пыли, облученной и разрушенной солнечным ветром ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.7$; Raquin, Moreira, 2009), и выше, чем отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, полученные с помощью моделей облучения пыли в турбулентном диске (до 12.9; Moreira, Charnoz, 2016), что предполагает их возможное происхождение в результате растворения солнечного небулярного газа ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.36 \pm 0.09$; Heber et al., 2012) в земном магматическом океане.

Отношение $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном источнике может быть найдено путем экстраполяции корреляционной прямой до значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, соответствующего солнечному неону (12.5, 13.8 или промежуточное значение 13.4, соответствующее солнечному небулярному газу). Экстраполяцию проводят исходя из того, что неон в мантийных породах в простом случае представляет собой бинарную смесь между воздушной и мантийной составляющими (напр., Moreira et al., 1995). Расчет производится геометрически с использованием отношений $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для воздуха, первичного и нуклеогенного конечных членов (нуклеогенное образование ^{22}Ne мало по сравнению с

образованием ^{21}Ne). Экстраполированное до солнечного отношение $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{E}$ может быть определено для любой точки данных, лежащей на линии, проходящей через координаты для воздуха и этой точки на неоновой трехизотопной диаграмме, как показано на рис. 1.4. Его численное значение задается уравнением:

$$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{E} = (^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{M} - ^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{A})/f_{22} + ^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{A} \quad (1.4),$$

где f_{22} – пропорция мантийного неона в образце, которая определяется соотношением:

$f_{22} = (^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{M} - ^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{A})/(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{S} - ^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{A})$; символы E, S, M, A соответствуют экстраполированному, солнечному, измеренному и воздушному значениям.

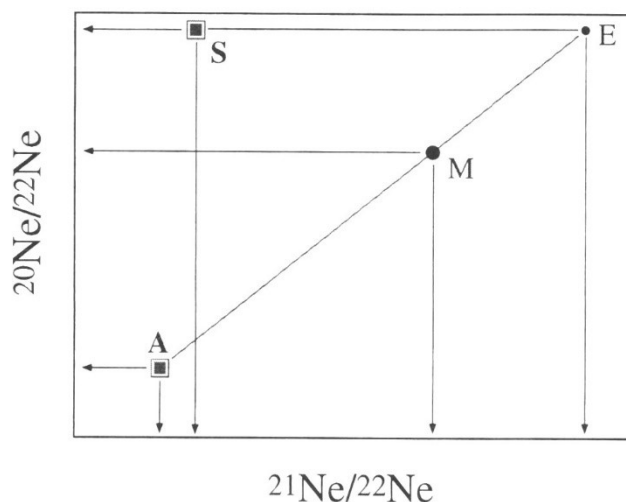


Рис. 1.4. Схематическая иллюстрация определения значения отношения $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_\text{E}$, экстраполированного до мантийного значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (по Graham, 2002). Обозначения E, S, M, A соответствуют экстраполированному, солнечному, измеренному и воздушному значениям.

На диаграмме в координатах $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ базальты срединно-океанических хребтов образуют четкую совокупность данных, проходящую через состав воздушного неона ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9.8$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.029$) и продолжающуюся до значений $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \geq 12.5$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \geq 0.06$ (рис. 1.4). Одни из наиболее высокоточных анализов изотопного состава неона в вулканических породах были выполнены для popping rock из срединно-атлантического хребта (Moreira et al., 1998). Эти данные ступенчатого дробления показывают строгую корреляцию изотопов неона, которую принято брать как точное определение верхнемантийного тренда на диаграмме в координатах $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 1.3). Недавно полученные данные (Stroncik, Niedermann, 2016) по закалочным стеклам базальтов из района САХ 4-12° ю.ш. также хорошо ложатся вдоль этого тренда.

Однако существуют пространственные вариации изотопного состава неона вдоль срединно-океанических хребтов. Наиболее детально в этом отношении были исследованы

южная часть Восточно-Тихоокеанского Поднятия (EPR) (Niedermann et al., 1997), южная часть Срединно-Атлантического Хребта в окрестностях мантийных плюмов Шона и Дискавери (Moreira et al., 1995; Sarda et al., 2000) и спрединговый центр задугового бассейна Манус на юго-западе Тихого океана (Shaw et al., 2001). В первых двух случаях в районах с высокими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ был обнаружен менее нуклеогенный неон (меньшие $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$), хотя не наблюдалось строгого соответствия между изотопами гелия и неона. Для районов Шона и Дискавери наблюдаемые изотопные вариации соответствуют подпитке материалом мантийного плюма, как следует из других геохимических и геофизических данных (Small, 1995; Douglass et al., 1999). Рядом с южной частью EPR, между 14 и 19 ° южной широты, нет заметных горячих точек, но геохимические аномалии вдоль этой секции хребта также предполагают присутствие плюмового материала, возможно, в виде «мантийной капли», которая была подхвачена верхнемантийным потоком (Mahoney et al., 1994).

Существуют также примеры того, что некоторые MORBs показывают отличный от *robbing rock* неоновый изотопный тренд. Базальты из северной части Чилийского хребта лежат правее линии смешения для *robbing rock* на трехизотопной диаграмме неона, что указывает на более радиогенную природу неона в этих базальтах (по сравнению с *robbing rock*). Niedermann and Bach (1998) предположили, что это могло быть результатом предшествующего плавления, которое привело к фракционированию отношения U/Ne остаточного вещества мантии. Некоторые из этих базальтов также имеют относительно низкие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($< 7 \text{ Ra}$), что соответствует модели остаточной мантии, имеющей повышенные отношения $\text{U}/^3\text{He}$. Однако небольшое количество лав имеют $^3\text{He}/^4\text{He} > 8 \text{ Ra}$, что предполагает возможность некоторого фракционирования по отношению $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$, которое также могло произойти в ходе предположенного раннего события плавления.

В некоторых случаях происходит существенное разделение гелия и неона. Наилучшей иллюстрацией могут служить базальты спредингового хребта из бассейна Манус (Shaw et al., 2001), в которых отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ достигают 15 Ra, в то время как неон является более радиогенным, чем в *robbing rock*. Авторы рассмотрели несколько возможных объяснений такого расхождения, исключив коровую контаминацию, добавку флюидов из субдуцирующей плиты или добавку неона древних плит, которые были рециклированы в мантию. Они пришли к выводу, что, либо гелий был фракционирован по отношению к неону в задуговой мантии путем плавления и дегазации в течение последних 10 Ma, либо мантия Земли сохранила некоторую первичную гетерогенность по отношению $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$.

Некоторые базальты океанических островов показывают более крутой по сравнению с MORB наклон линии смешения на трехизотопной диаграмме неона (рис. 1.3). Это в

особенности справедливо для таких объектов как Гавайи, Исландия, Галапагос (о-ва Фернандина и Сьерра Негра), Кергелен и Реюньон (Honda et al., 1991; Valbracht et al., 1996; Valbracht et al., 1997; Tieloff et al., 2000; Dixon et al., 2000; Moreira et al., 2001; Hanyu et al., 2001; Tieloff et al., 2002; Kurz et al., 2009; Taran et al., 2010; Mukhopadhyay, 2012; Peron et al., 2016; William, Mukhopadhyay, 2019). Эти тренды, с более высокими углами наклона, показывают, что мантийные источники этих объектов имеют менее нуклеогенный неон (меньшие $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$), по сравнению с источником MORB. Так как MORB имеет также более радиогенный гелий, чем базальты Гавайев, Исландии, Фернандина и Реюньона, источник MORB должен характеризоваться более низкими долговременными отношениями $^3\text{He}/(\text{U}+\text{Th})$ и $^{22}\text{Ne}/(\text{U}+\text{Th})$ по сравнению с источниками этих ОИВ. Поскольку источник MORB в сравнении с источниками большинства ОИВ также обеднен по следовым элементам, мантийный источник ОИВ, по крайней мере для таких случаев, как Гавайи, Исландия, Фернандина и Реюньон, должен быть менее дегазирован (то есть иметь более высокие концентрации ^3He и ^{22}Ne).

Так как образование нуклеогенного ^{21}Ne коррелирует с образованием радиогенного ^4He , можно *a priori* ожидать, что ОИВ с более крутым углом наклона на трехизотопной диаграмме неона будут иметь более высокие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$. Если бы гелий и неон были абсолютно взаимосвязаны на Земле (не было бы между ними фракционирования), то отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ на любом объекте могло бы быть предсказано, исходя из наклона прямой на диаграмме изотопов неона и полагая известным первоначальный изотопный состав гелия и неона (напр., Honda et al. 1993). Детальное сравнение корреляций изотопного состава неона для Исландии, Гавайев, Фернандина, Реюньона и MAR rorping rock является весьма интересным и продуктивным в этом отношении. Перечисленные четыре океанических острова характеризуются относительно высокими значениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($> 30 \text{ Ra}$ для некоторых базальтов Исландии и Гавайев, $> 60 \text{ Ra}$ для Фернандина и около 13 Ra для Реюньона), тогда как rorping rock, представляющая мантию-источник MORB, имеет отношение $^3\text{He}/^4\text{He} = 8 \text{ Ra}$.

Изотопные характеристики о-ва Реюньон ($^3\text{He}/^4\text{He} = 13 \text{ Ra}$, промежуточный наклон на трехизотопной диаграмме неона и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.704$) не могут быть объяснены смешением рециклированной коры или мантии-источника MORB с источником с высокими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$, таким как Лоихи или Исландия. Поэтому Hanyu et al. (2001) предположили, что плюмовый источник о-ва Реюньон отличается от источников Исландии или Лоихи, и что в мантии существует более одного сравнительно недегазированного резервуара, каждый из которых имеет повышенные, но разные отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$. Это предположение соответствует моделям глубинной мантийной стратификации, которые

вовлекают в рассмотрение крупные домены, имеющие сложную топографию, реагирующую на конвекцию и погружение субдуцирующих плит (напр., Kellog et al. 1999). Однако следует иметь в виду, что свой заметный вклад в разделение гелий-неоновой систематики может вносить элементное фракционирование во время процессов плавления и дегазации мантийных расплавов.

Таким образом, неон дегазированного (источник MORB) и менее дегазированного (источник некоторых OIB) участков мантии характеризуется как несколько отличающимся отношением $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (как было показано выше, этот вопрос все еще широко обсуждается, см. также Parai, 2025), так и разным отношением $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Разница в отношениях $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ может быть объяснена различием в отношениях U/Ne между дегазированной и недегазированной мантией. Логично предположить, что дегазированная мантия должна иметь более высокое отношение U/Ne (как и U/He), чем менее дегазированная, благодаря элементному фракционированию. Хонда с соавторами (Honda et al. 1991b), которые первыми предложили эту гипотезу смешения, в подтверждение ее продемонстрировали, что два линейных тренда (напр., Air-Loihi и Air-MORB, рис. 1.3) хорошо соотносятся с отношениями $^4\text{He}/^3\text{He}$ в соответствующих мантийных источниках. И это понятно, так как отношение $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ напрямую связано с отношением $\text{U}/^{22}\text{Ne}$, которое, в свою очередь, пропорционально отношению $^4\text{He}/^{22}\text{Ne} = ^4\text{He}/^3\text{He} \times ^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$.

Экспериментальные данные, а также корреляция между отношениями $^4\text{He}/^3\text{He}$ и соответствующими им аномалиями в изотопном составе неона (образцы с самыми низкими отношениями $^4\text{He}/^3\text{He}$ демонстрируют наименьшие избытки нуклеогенного ^{21}Ne для заданного значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$) говорят о том, что наиболее простой интерпретацией данных по изотопному составу неона земной мантии является представление о смешении трех глобальных резервуаров: атмосферы, деплетированного и недеплетированного участков мантии.

Аргон

Мантийное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ является ключевым параметром для моделей дегазации Земли. Высокое отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (в несколько раз выше атмосферного) в мантийных породах предполагает раннее массивное выделение газа из мантии, в результате чего происходит накопление радиогенного компонента ^{40}Ar относительно довольно небольшого количества остающегося изначального компонента ^{36}Ar , а низкое (не сильно превышающее атмосферное) - медленную и частичную дегазацию. В 90-е годы XX века был достигнут значительный успех в достоверном определении отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантии на основании изучения газов, захваченных поднятым из мантии веществом, таким

как ультраосновные ксенолиты, алмазы и вулканические породы, особенно корки закаливания подводных базальтов. Диапазон значений достаточно широк: от практически атмосферного значения до более чем 10^4 . И все же основной вопрос при этом остается следующим: насколько измеренный в породах изотопный состав Ar соответствует аргону, имеющемуся в их источнике?

Контаминация атмосферным компонентом. Основной проблемой при анализе аргона (как и неона) остается контаминация образцов атмосферным компонентом. Потенциальными источниками контаминации являются морская вода, измененные вмещающие породы или воздух. Несколько работ было посвящено исследованию атмосферной контаминации в стеклянных корках базальтов. Так, еще в 80-х годах прошлого века Марти и Озима (Marty and Ozima, 1986) и Жамбон с соавторами (Jambon et al., 1985) представили некоторые свидетельства того, что атмосферный компонент, наиболее вероятно, растворяется в стекле, а газы мантийного происхождения присутствуют в пузырьках. Чуть позже Фишер (Fisher, 1994) опроверг это утверждение, показав в своих опытах, что Ar пузырьков не является более радиогенным, чем растворенный в стекле Ar, и он не может рассматриваться в большинстве случаев как чистый компонент из верхней мантии. Однако после этого (Burnard et al. 1997) снова выявили, что в пузырьках атмосферная контаминация существенно ниже, потому что все измеримое количество ^{36}Ar в MORB “popping rock” объясняется количеством этого изотопа, выделенным в ходе анализа стекла, не содержащего газово-жидких включений. К тому же, не было обнаружено корреляции между ^3He и ^{36}Ar при анализе газа из пузырьков, что говорит об отсутствии одновременного нахождения в них атмосферной и мантийной компонент (Ballentine and Barfod 2000). Все это предполагает, что для MORB контаминация не может происходить за счет коровой ассимиляции, а скорее всего она происходит путем адсорбции или захвата после излияния лавы.

В случае многих океанических островов для анализа благородных газов отбираются фенокристы из субаэральных лавовых потоков. Такие образцы обычно показывают широкий диапазон измеренных отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ из-за смешения атмосферного и мантийного компонентов в разных пропорциях (Farley, Craig, 1994). Атмосферный компонент не может быть легко удален физической или химической обработкой. Он также в большой степени присутствует и во флюидных включениях совместно с мантийным газом, как выявлено в анализах с лазерным плавлением (Farley and Craig 1994; Burnard et al. 1994a). Это указывает на то, что контаминация в данном случае могла также происходить путем коровой ассимиляции или прямой добавки морской воды или воздуха в магму. Наиболее вероятно, что близкие к воздушному изотопные отношения аргона в базальтах

океанических островов являются таковыми за счет контаминации и не должны рассматриваться как свидетельство в пользу того, что нижнемантийный резервуар имеет изотопный состав аргона, близкий к атмосферному (Patterson et al. 1990). На поверку оказалось, что ОИБ с высокими значениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ могут варьировать до умеренно высоких отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – вплоть до 8000 (Farley and Craig 1994; Burnard et al. 1994a,b; Tieloff et al. 2000).

Ballentine and Barfod (2000) сделали детальный обзор эффектов атмосферной контаминации в образцах MORB и ОИБ. Они показали, что атмосферные контаминанты, выделенные при дроблении, предпочтительно находятся в тех позициях, которые наиболее легко вскрываются, а не в тех, где находится магматический (мантийный) газ. Это предполагает, что в большой степени контаминация происходит во время отжига микротрещин, следующего за захватом воздуха, который происходит либо в ходе отбора проб, либо во время пробоподготовки в лаборатории. В принципе, этот газ-контаминант должен быть отделен от магматического газа с помощью ступенчатого отжига или ступенчатого дробления, хотя диагностический тест того, когда он (контаминант) полностью удален, еще должен быть окончательно усовершенствован. В молодых базальтах измеренные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ должны рассматриваться как минимальные значения.

Общепринято допускать, что весь ^{36}Ar , присутствующий в мантийных образцах, является атмосферным. Это допущение позволяет сделать оценку минимального количества мантийного ^{40}Ar в образце. Это количество мантийного аргона обозначается как $^{40}\text{Ar}^*$ и находится по формуле:

$$^{40}\text{Ar}^* = (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_M - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_A) \times ^{36}\text{Ar}_M \quad (1.4),$$

где М и А означают измеренное (measured) и атмосферное (atmospheric) отношение аргона, соответственно. Прямого пути для оценки количества захваченного мантийного ^{36}Ar в образце не существует.

Срединно-океанические хребты. Отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, измеренные в закалочных стеклах MORB, варьируют в очень широком диапазоне: от близких к атмосферному значению (298.56, Lee et al., 2006) до нескольких тысяч и достигают 40000. Наиболее высокие значения были измерены в индивидуальных пузырьках в popping rock с использованием лазерной техники (Burnard et al., 1997). Значения выше 25000 были измерены в стеклянных корках базальтов из других регионов (Staudacher et al., 1989; Moreira et al., 1998; Marty, Humbert, 1997; Sarda et al., 1985, 2000; Niedermann, Bach, 1998; Stroncik, Niedermann, 2016). Следует отметить, что индивидуальные анализы popping rock показали

наиболее высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (>20000) лишь в последних двух ступенях дробления, в которых выделилось наименьшее количество ^{36}Ar ($<1.5 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ STP}$; Moreira et al., 1998). Это указывает на то, что даже в таких, наиболее богатых газом образцах, атмосферная контаминация весьма существенна для аргона. Поэтому значение 40000, измеренное в работе (Burnard et al., 1997) с использованием лазерной техники, вероятно, должно рассматриваться как минимальная оценка для верхней мантии.

Систематической согласованности между отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^4\text{He}$ для верхней мантии не наблюдается (если основываться на данных для MORB). В случае *porring rock*, наиболее высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ассоциируют с наиболее высокими измеренными отношениями $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 1.3), в согласии с наименьшей степенью атмосферной контаминации в этих анализах. Основываясь на данных для *porring rock* и экстраполяции значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ до солнечного неона ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8$) на диаграмме в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, Moreira et al. (1997) предположили максимальное значение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ для верхней мантии, равное 44000.

Следует отметить, что существуют вариации отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ среди источников MORB в районе Юго-Западного Индийского хребта (ЮЗИХ), которые не связаны с изотопными вариациями He или Ne (Parai et al., 2012). Эта вариативность, по-видимому, не связана с дегазацией и может быть вызвана привнесением атмосферного Ar в мантийный источник MORB в этом районе (Parai et al., 2012).

Океанические острова. Проблема атмосферной контаминации для образцов океанических островов еще более выражена, чем для MORB. Как было отмечено в ранних работах (Fisher, 1985; Patterson et al., 1990; Ballentine, Barfod, 2000), наблюдается систематически более высокий уровень атмосферной контаминации субэвральными изверженными породами ОИВ в сравнении с подводными выплавками MORB. Используя данные ступенчатого дробления, можно внести поправки на син- и пост-магматическую атмосферную контаминацию мантийных образцов и, таким образом, определить отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике (Moreira et al., 1998; Mukhopadhyay, 2012; Parai et al., 2012; Péron et al., 2016; Péron et al., 2019; Peto et al., 2013; Raquin, Moreira, 2009; Trierloff et al., 2002; Trierloff et al., 2000; Tucker et al., 2012). Полученные результаты (рис. 1.5) показали, что отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике, подверженном влиянию плюма, существенно ниже (<10000), чем оценки для мантийного источника MORB (20000 - 40000). Это согласуется с большей степенью долговременной дегазации мантии-источника MORB, которая зарегистрирована одновременно в изотопном составе He, Ne и Ar. Наряду с этим, было высказано и предположение, что низкие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в плюмовых источниках

отражают преимущественное внедрение в них потоков атмосферных газов (Holland, Ballentine, 2006; Tucker et al., 2022).

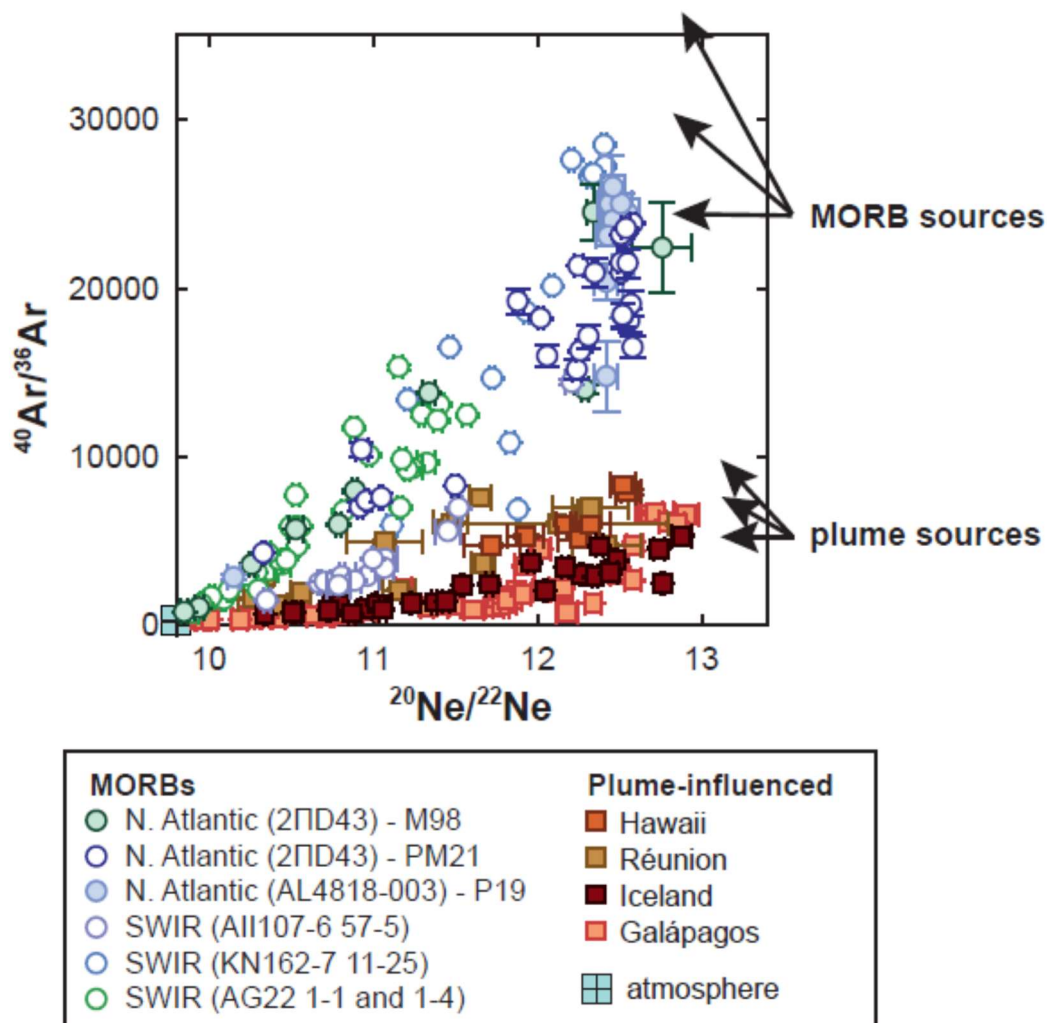


Рис. 1.5. Диаграмма в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для образцов MORB и OIB (по Parai, 2025). Нанесенные точки включают индивидуальные ступени дробления, изотопные отношения показаны с погрешностью на уровне 1σ . Данные MORB приведены для северной части Срединно-Атлантического хребта (Moreira et al., 1998; Parai, Mukhopadhyay, 2021; Péron et al., 2019) и юго-западного Индийского хребта (Parai et al., 2012). Избранные данные по плюмам получены по образцам Гавайев (Tieloff et al., 2000), Реюньона (Tieloff et al., 2002), Исландии (Mukhopadhyay, 2012) и Галапагосских островов (Péron et al., 2016). Син- и пост-магматическая атмосферная контаминация выражается в гиперболических трендах смешения между мантийным и атмосферным компонентами. Как видно, отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в источниках MORB существенно выше, чем в источниках OIB.

Наиболее высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в породах океанических островов были обнаружены в Самоанских ксенолитах, где они достигали 21500 (Farley et al. 1994). Однако происхождение таких высоких отношений неясно, поскольку флюидные включения в этих ксенолитах указывают на сильные метасоматические воздействия, которые произошли в верхней мантии (Burnard et al. 1997). Наиболее высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, полученные

по стеклам базальтов океанических островов, обнаружены на подводной горе Лоихи, где они достигают 8300 (Trieloff et al. 2000). При детальном исследовании изотопного состава аргона на океаническом острове Хуан Фернандес (горячая точка с высокими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$) Фарлей и Крэйг (Farley and Craig 1994) получили максимальное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 8000$ в фенокристах оливина.

Высокие значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, в частности, в стеклах подводной горы Лоихи (Trieloff et al. 2000), ассоциируют с отношениями $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, сравнимыми с наиболее высокими значениями, полученными для стекол MORB. Такая взаимосвязь свидетельствует, что эти анализы образцов Лоихи не были подвержены сильной атмосферной контаминации. Однако даже для таких первоклассных анализов трудно предполагать, что была устранена вся атмосферная контаминация. Можно утверждать, что отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 8000 \pm 1000$ является наилучшей оценкой для источника этих океанических островов. Оценка изотопной метки аргона в мантийном источнике Исландского плюма составила $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 6500 \pm 1500$ (Trieloff, Kunz, 2005); для Галапагосского плюма: $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 9400$ (Peron et al., 2016); для плюма Реюньон: $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 11053 \pm 220$ (Hopp, Trieloff, 2005).

Итак, основные наблюдения по изотопной систематике благородных газов в мантийных породах и магмах из океанических обстановок заключаются в следующем.

1. Вариации отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в MORB, не подверженных воздействию вещества горячих точек или мантийных плюмов, ограничены диапазоном 6.5 – 9.5 Ra (среднее 8.11 ± 0.16). Нижние (более радиогенные) значения обычно встречаются в тех частях хребтов, где геохимические аномалии по другим элементам указывают на присутствие отличных по составу мантийных «капель», которые были вовлечены в конвективный поток под хребтом. Более высокие значения в этом диапазоне обычно ассоциируют с мантийными источниками, наиболее деплетированными по редким элементам.

2. Отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в базальтах океанических островов достигают значений >40 Ra, что поддерживает идею существования глубинных мантийных плюмов. Наиболее типичными случаями являются Исландия и Гавайи. Пространственные вариации в мантийных плюмах океанических островов могут быть отчасти связаны с вариациями плюмовых потоков и процессами плавления. Некоторые океанические плюмы, как, например, Реюньон, могут иметь относительно постоянные и промежуточные отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$. Это предполагает возможность существования глубинных мантийных резервуаров с различными отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$.

3. Для мантии характерны повышенные по сравнению с атмосферой отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. MORB и OIB показывают различные тренды на трехизотопной

диаграмме в координатах $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, что интерпретируется как результат разной степени разбавления радиогенного неона, который образуется в соответствующих мантийных источниках, неоном первичным. Тренд MORB проходит через состав воздушного неона и продолжается до значений $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \geq 12.5$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \geq 0.06$. Тренды OIB имеют значительно более крутой угол наклона; в случае Исландии, он проходит через состав атмосферы и продолжается до значений $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \geq 12.5$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \geq 0.035$, а в случае о. Фернандина и о. Сьерра Негра (Галапагосский архипелаг) – угол наклона линии смещения еще более крутой: $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.0354$ при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8$ (Kurz et al., 2009; Taran et al., 2010).

4. Базальты срединно-океанических хребтов и океанических островов показывают диапазон измеренных значений отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, который объясняется смешением атмосферного и мантийного компонентов в разных пропорциях. Наиболее высокое из измеренных отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в MORB составляет около 40000. Корреляция между $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, обнаруженная для popping rock из срединно-атлантического хребта, при экстраполяции до отношения в солнечном неоне ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8$), указывает на возможный верхний предел отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 44000$ для верхней мантии. Значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в вулканитах океанических островов с высокими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ достигают 8000, что, возможно, является минимальным значением для мантийных источников OIB (ввиду потенциально высокой вероятности атмосферной контаминации).

5. Совместная He-Ne систематика выявила, что наиболее высокие значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в вулканитах океанических островов сопровождаются наиболее низкими значениями $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_E$ – отношение $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, скорректированное на атмосферную контаминацию и экстраполированное до солнечного значения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Общее положение данных в координатах $^3\text{He}/^4\text{He}$ - $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_E$ предполагает, что либо происходит смешение между компонентами MORB и OIB, либо что мантия Земли гетерогенна по отношению $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$, которое варьирует примерно от 1 до 20. Эта гетерогенность может происходить в процессах фракционирования, связанных с плавлением и дегазацией, либо она может быть первичной, присутствующей со времени планетной аккреции. Среднее, интегрированное по времени отношение $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$, выявленное из совместной гелий-неоновой изотопной систематики, близко для MORB и OIB (~9 и ~6 соответственно) и оказывается выше этого отношения в солнечном ветре (~4).

6. Большинство измеренных отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, $(^3\text{He}/^{22}\text{Ne})_{\text{Solar}}$, $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}^*$ в MORB и OIB указывают на относительно недавние процессы фракционирования (* - радиогенный). Это фракционирование контролируется дегазацией магмы и эффектами частичного плавления. Примечательные исключения составляют глубоководные базальты

морской горы Лоихи (Гавайи) и серия базальтовых стекол Исландии, изученные (Trieloff et al., 2000), и ropping rock из срединно-атлантического хребта, изученная (Moreira et al., 1998). Эти образцы содержат благородные газы с отношениями радиогенных изотопов, аналогичными значениям, ожидаемым для мантии. Отношения распространенностей первичных благородных газов ($^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$, $^{22}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$) в мантийных источниках этих образцов существенно фракционированы по отношению к солнечным отношениям. Отношение $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ является исключением и лишь немногим выше солнечного (в среднем 6.0 ± 3.6 для MORB и 8.8 ± 3.5 для OIB, против ~ 3.8 для современного солнечного ветра).

1.2.3.2. Континентальные обстановки

Благородные газы в мантийных породах из континентальных обстановок изучены в существенно меньшей степени и отчасти, как уже было отмечено выше, это из-за того, что интерпретация их составов осложняется возможным вкладом вмещающих коровых пород. Типичными представителями внутриконтинентальных мантийных пород, в которых изучались благородные газы, являются мантийные ксенолиты, кимберлиты, а также карбонатиты и ассоциирующие с ними ультраосновные и щелочно-ультраосновные породы. В большей степени благородные газы изучены в мантийных ксенолитах.

Субконтинентальная литосферная мантия как самостоятельный геохимический резервуар благородных газов

Характеристики верхней мантии обычно выводятся из данных по вулканитам срединно-океанических хребтов и океанических островов. Однако, значительная часть верхней мантии изолирована от конвектирующего резервуара MORB как часть субконтинентальной литосферы. Термин «литосфера» применяется для обозначения верхней твердой оболочки Земли, имеющей большую прочность и переходящей без определенной границы в нижележащую астеносферу, прочность вещества которой относительно мала. Литосфера включает земную кору и отделенную от нее границей Мохоровичича жесткую верхнюю часть верхней мантии - субконтинентальную литосферную мантию или СКЛМ (SCLM). Мощность континентальной литосферы неопределенна и колеблется обычно от 50 до 200 км, достигая 400 км под архейскими кратонами. Для очерчивания границ литосферы как геохимического резервуара, возможно, наиболее подходящим будет граничный термальный слой, отделяющий конвектирующую часть мантии от вышележащей мантии (с кондуктивным теплопереносом), являющейся благодаря отсутствию конвективного перемешивания химически отличным резервуаром (Dunai, Porcelli, 2002). Сверху литосфера ограничена атмосферой и гидросферой, которые частично в нее проникают.

Образование континентальной литосферы, вероятно, происходило в результате обеднения материала, поднимающегося под кратонами плюма (напр., Jordan, 1988; Stein, Hofmann 1994; Griffin et al., 1999); аккреции сходящихся мантийных клиньев, включая океаническую литосферу, океанические плато и субдуцирующие плиты (Jordan, 1988; Stein, Goldstein, 1996; Herzberg, 1999). Таким образом, существует возможность привноса материала, включая благородные газы, из разных мантийных доменов. Кроме того, по некоторым данным, имело место вековое изменение валового состава литосферы (Griffin et al., 1999).

Основным процессом, контролирующим геохимическое поведение главных элементов в субконтинентальной литосферной мантии, является обеднение мантийного вещества путем перемещения частичных расплавов из подстилающей конвектирующей системы непосредственно перед, или во время периода стабилизации. Вдобавок к этому, характеристики многих следовых элементов и изотопных систем указывают также как на древнее, так и на недавнее обогащение пород (Frey, Green, 1974; Richardson et al., 1984; Hawkesworth et al., 1990; Carlson, Irving, 1994). Последнее происходит в результате инфильтрации водных флюидов, силикатных или карбонатных расплавов, которые обогащают прежде обедненные породы редкими землями и другими редкими элементами. Эти обогащающие флюиды, вероятно, были привнесены из многих источников с различными характеристиками, включая флюиды из надсубдукционных зон, флюиды, связанные с базальтовыми и кимберлитовыми вулканитами и с высокоомобильными карбонатными расплавами (напр., Menzies, Chazot, 1995). Источники флюидов могут включать различные мантийные домены, такие как источники океанического и островодужного вулканизма или вещество литосферы, претерпевшее нагрев или подъем. К тому же, многократный транзит флюидов через литосферу может привести к формированию различных по элементному и изотопному составу литосферных структур.

Разные части субконтинентальной мантии эволюционируют на протяжении различных временных интервалов, что также приводит к образованию доменов с разными изотопными характеристиками. Время обеднения и последующего обогащения субконтинентальной литосферы связано с возрастом вышележащей коры и со временем тектонических процессов, приведших к ее консолидации. Так, архейские кратоны могут иметь мантийные корни, которые были обеднены до 3.3 млрд лет назад, как это наблюдается по Sm-Nd изохронным и модельным возрастам для включений в алмазах (Richardson et al., 1984; Richardson, Harris, 1997), Re-Os модельным возрастам обеднения мантийных ксенолитов (напр., Walker et al., 1989; Pearson, 1999a, b) и Pb изотопным данным для литосферных лав и ксенолитов (напр., Rogers et al., 1994). Литосфера, подстилающая более молодые и тектонически более активные континентальные регионы, такие как Вайоминг, Юго-Восточная Австралия, и Западная Европа, могла быть обеднена менее чем 2 млрд лет назад (напр., Carlson, Irving, 1994; Handler et al., 1997; Burnham et al., 1998). В то время как эти возраста могут относиться к первоначальной стабилизации литосферных блоков, последующие события обогащения и, таким образом, поведение системы как геохимически открытой, могли продолжаться вплоть до времени вулканизма, связанного с относительно недавней (несколько млн лет) деформацией и рифтогенезом.

Информация о составе и эволюции субконтинентальной литосферной мантии определенного региона может быть получена при изучении мантийных магм и/или материала ксенолитов, захваченных и перенесенных к поверхности быстро поднимающимися расплавами. К сожалению, магмы, изверженные субаэрально, обычно сильно дегазированы и не сохраняют измеримые концентрации мантийных благородных газов, хотя некоторые данные можно получить, изучая фенокристы. В противоположность этому, благородные газы ультраосновных ксенолитов из континентальных вулканических провинций предоставляют существенную информацию о литосферных процессах и эволюции субконтинентальной мантии. Алмазы также содержат значительные количества благородных газов – с больших глубин - и предоставляют информацию о существенно более древних источниках. Образцы литосферной мантии часто указывают на сложную историю метаморфизма, деформации пород и их взаимодействия с флюидами, и благородные газы могут обеспечить информацию о флюидных источниках и об эволюции изотопных систем.

Мантийные ксенолиты и фенокристы

Большая часть имеющихся данных сконцентрирована на изотопах гелия – в первую очередь из-за относительной легкости анализа, а также потому, что гелий не подвержен атмосферной контаминации в той степени, как это имеет место для других благородных газов. На рис. 1.6 показан диапазон изотопных отношений гелия в фенокристах и ксенолитах из различных районов внутриконтинентального вулканизма. Как видно из рисунка, данные варьируют в довольно узком диапазоне и, в целом, близки к диапазону значений, типичному для «нормальных» базальтов срединно-океанических хребтов (N-MORB), и существенно отличаются как от радиогенного гелия, характерного для коровых пород (~ 0.05 Ra), так и от значений, полученных для базальтов таких океанических островов как Гавайи, Галапагос или Исландия, где отношения достигают 40-67 Ra (напр., Graham, 2002; Parai, 2025). Однако полного соответствия с изотопным составом MORB не наблюдается, и общей чертой некоторых регионов (как, например, Европа) является то, что отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в них несколько ниже и, соответственно, более радиогенные по сравнению с MORB (Dunai, Baur, 1995; Buikin et al., 2005).

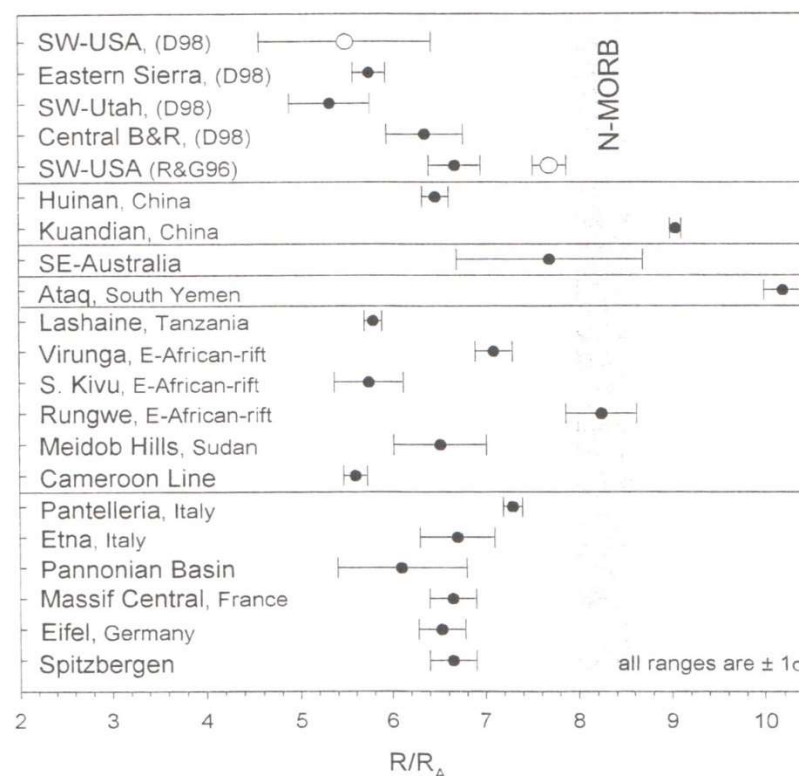


Рис. 1.6. Вариации отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ (нормированных к атмосферному отношению $R_A = 1.39 \times 10^{-6}$) для фенокристов и ксенолитов из разных континентальных районов. Приводится по (Dunai, Porcelli, 2002).

В образцах мантийных ксенолитов благородные газы могут быть представлены несколькими компонентами, для разделения и идентификации которых существуют специальные методы пробоподготовки и газовыделения (как ступенчатый отжиг и ступенчатое дробление). Компоненты благородных газов различаются как по источнику, так и по способу их образования. Помимо самой литосферной мантии, потенциальными источниками благородных газов в ксенолитах могут быть: вещество нижележащей астеносферы, вещество глубинных плюмов, кора и атмосфера. По способу образования здесь можно различить радиогенные (напр., ^4He , ^{40}Ar), нуклеогенные (^{21}Ne , ^{22}Ne) и космогенные (^3He , ^{21}Ne). В целом, наиболее перспективными для изучения мантийных благородных газов будут образцы ксенолитов, вынесенные на поверхность молодыми вулканами, и, таким образом, имеющие минимальный возраст экспозиции космическими частицами и/или минимальный вклад постмагматического, образованного *in situ*, ^4He .

Многие работы были направлены на исследование ультраосновных ксенолитов и фенокристов, найденных в щелочных базальтах. Районы с относительно молодым возрастом вулканизма предоставляют возможность исследовать относительно свежие образцы, сохранившие мантийные благородные газы. Наиболее изученными являются такие регионы, как Центральная и Западная Европа (вулканические поля Эйфель, Германия,

и Центральный Французский Массив, Франция (Dunai, Baur, 1995), Victorian Newer Volcanics, Юго-Восточная Австралия (Porcelli et al., 1986, 1987, 1989, 1992; Matsumoto et al., 1997, 1998, 2000), некоторые районы Африки (Камерун (Barfod et al., 1999; Hanyu, Kaneoka 1997; Hilton et al., 2000); Meidob Hills, Западный Судан (Franz et al., 1999); Восточно-Африканская рифтовая система (Marty et al., 1993; Scarsi, Craig, 1996; Porcelli et al., 1986; Graham et al., 1995; Furman, Graham 1999), вулканические поля Саудовской Аравии (Норр, 2004), юго-западные районы США (Reid, Graham, 1996; Dodson et al., 1998). Ниже следует краткий обзор данных, приведенных в некоторых из этих работ.

Европа. Интенсивное изучение ксенолитов из кайнозойских вулканических центров Эйфеля, Германия, и Центрального Массива, Франция, показало очень ограниченный диапазон вариаций отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ (Dunai, Baur, 1995; Buikin et al., 2005). В среднем по 11 кратерам Центрального Массива $^3\text{He}/^4\text{He} = 6.53 \pm 0.25 \text{ Ra}$, а по двум вулканам Эйфеля $^3\text{He}/^4\text{He} = 6.03 \pm 0.14 \text{ Ra}$. Два других вулкана Эйфеля имеют более низкие значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ – между 4.4 и 5.3 Ra. Образцы были представлены разными породами, включая пироксениты, дуниты и лерцолиты, и часто содержали водные фазы. Изотопные данные по литофильным элементам и распределение следовых элементов также указали как на обеднение, так и на последующее обогащение следовыми элементами (напр., Stosch et al. 1980). Примечательно, что такое единообразие изотопных отношений гелия сохраняется для многих вулканических кратеров и независимо от петрографического типа мантийных ксенолитов (Dunai, Baur, 1995).

Обзор данных по Nd, Sr и Pb указывает на то, что каждая из европейских вулканических провинций, включая Эйфель и Центральный Массив, попадает на корреляционные прямые, которые протягиваются от общего компонента с характеристиками HIMU мантии (Wilson, Downs, 1991). Эти корреляции были интерпретированы как результат смешения между материалом HIMU мантии и небольшим количеством вещества локального литосферного источника в каждом из районов. Геохимия редких элементов и изотопные данные по кислороду исключают значительную коровую контаминацию магм (Wilson, Downs, 1991). Сейсмические профили предполагают, что небольшие плюмоподобные структуры питают вулканические центры под континентальной Европой, а геохимическое сходство указывает на то, что они имеют общий глубинный плюмовый источник (Granet et al., 1995; Hoernle et al., 1995). Сейсмические данные, полученные в работе (Goes et al., 1999), указывают на то, что более широкий апвеллинг начинается на глубинах около 2000 км, и что этот единый источник может питать более мелкие плюмы под вулканами.

При этом гелий в ксенолитах не указывает на присутствие материала глубинных плюмов (подобного Гавайскому или Исландскому). Во многих европейских районах гелий в ксенолиты и в несущие их магмы был, вероятно, доставлен расплавами из одного и того же источника. Эти магмы внедрились в литосферную мантию перед захватом ксенолитов и принесли растворенный диоксид углерода и другие летучие (Dunai, Porcelli, 2002). Как отмечают Дунай и Баур (Dunai, Baur, 1995), в некоторых районах такие летучие также могли быть извлечены из несущих магм. Диапазон отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ ниже ожидаемых для мантии указывает на то, что благородные газы в этих внедряющихся расплавах претерпели элементное фракционирование (Dunai, 1993).

Детальное изучение He-Ne-Ar систематики в ксенолитах Эйфеля (вулкан Драйзер Вайер) и Паннонского бассейна (вулкан Сценбекалла, Венгрия) показало разделение гелиевой и неон-аргоновой изотопных систем в Центральной Европе (Buikin et al., 2005). В отличие от He, Ne-Ar систематика указала на вклад плюмового компонента, что подтвердило основанные на геохимических и геофизических данных предположения, о том, что неоген-четвертичный щелочно-базальтовый вулканизм Эйфеля и Паннонского бассейна имеет плюмовый мантийный источник. Была предложена модель смешения компонентов гелия и неона из разных мантийных резервуаров, объясняющая отсутствие гелия с высокими (выше, чем в MORB) отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ в такой плюмовой континентальной обстановке, как вулканическая формация Эйфель. Модельная оценка изотопных меток благородных газов в Европейском плюме составила: $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 15000 \pm 1200$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(12.5)} = 0.042 \pm 0.005$, $^4\text{He}/^3\text{He} \sim 36000 - 86000$ (Buikin et al., 2005).

Южная Сибирь и Центральная Монголия. В Южной Сибири исследования были проведены в вулканической провинции Джиды (южный склон Хамар-Дабана, оливины и пироксены из базальтов и мантийного ксенолита), а в Центральной Монголии – вулканические провинции Тариат и Орхон (оливиновые фенокристы и оливин и пироксен из мантийного ксенолита). В оливиновых фенокристах из базальтов Южной Сибири среднее значение отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ составляет $7.87 \pm 0.32 \text{ Ra}$ при максимальном $8.12 \pm 0.2 \text{ Ra}$ (Barry et al., 2007). Максимальное отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в базальтах Центральной Монголии составляет $9.5 \pm 0.5 \text{ Ra}$, а средние значения в пределах аналитической ошибки оказались неотличимы от значений в базальтовых стеклах Срединно-океанических хребтов. Таким образом, авторы сделали вывод об отсутствии существенного вклада первичного компонента с высокими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$, который бы убедительно свидетельствовал о вовлечении плюмового (нижнемантийного) источника в кайнозойский вулканизм Центральной Азии (Barry et al., 2007).

Австралия. В юго-восточной части Австралии были изучены ксенолиты из плиоценовых и более молодых щелочных базальтов. В безводных шпинелевых лерцолитах отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ варьируют от 7.1 до 9.8 Ra без систематического различия между разными вулканическими кратерами (Matsumoto et al., 1998). Эти значения перекрывают диапазон значений для MORB и сопровождаются изотопным составом неона, также перекрывающим диапазон MORB. Анализы перидотитов, содержащих амфибол и апатит, а также гранатовых пироксенитов, показали значения 6-10 Ra (Porcelli et al., 1986, 1992; Matsumoto et al., 2000), за исключением тех более высоких отношений, которые явно образовались за счет вклада космогенных изотопов (Porcelli et al., 1987). Однако значения ниже 7.2 Ra были интерпретированы как результат радиогенной добавки, что лучше всего видно в низкотемпературных фракциях, выделявшихся при ступенчатом отжиге. Таким образом, гелий во всех ксенолитах мог происходить из региона мантии – источника MORB. Благородные газы, извлеченные из источника с характеристиками MORB, вероятно, из конвектирующей верхней мантии, либо были внедрены совсем недавно, либо в таких больших концентрациях, что изотопные составы не были существенно изменены образованием ^4He в литосфере.

Матсумото и др. (Matsumoto et al., 1997) сообщили, что один образец имел избыток первичного неона по отношению к источнику MORB, и его состав на трехизотопной диаграмме неона ложился на линию, типичную для глубинных плюмов Гавайского или Исландского типа. Это было первое указание на то, что в литосфере могут присутствовать благородные газы плюмового типа. Впоследствии Матсумото и др. (Matsumoto et al., 2000) сообщили о похожих неоновых характеристиках в гранатовом пироксените с отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$, близкими к MORB. Однако, так как все данные по неону для этих ксенолитов при погрешности 2σ перекрываются с линией MORB, вероятность присутствия в них неона плюмового типа требует дополнительного подтверждения.

Африка. Наиболее изученные среди африканских вулканических провинций: Камерунская Линия (Cameroon Line), Darfur Dome и Восточно-Африканская рифтовая система. В ксенолитах из континентальных вулканитов Камерунской Линии Барфодом и др. (Barfod et al., 1999) были обнаружены отношения $^3\text{He}/^4\text{He} = 4-6.7$ Ra. Эти измеренные составы перекрываются с составами лав из Сао Томе (океаническая часть Камерунской Линии), отношения в которых варьируют между 5.9 и 7.1 Ra. Эти значения также неотличимы от HIMU-лав с других океанических островов (Hanyu, Kaneoka 1997; Hilton et al., 2000).

Холмы Мейдоб (Meidob Hills) являются частью внутриконтинентальной вулканической провинции Дарфур на западе Судана. Измеренные в оливиновых фенокристах отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ варьируют от 6.6 до 9.2 Ra (Dunai, Porcelli, 2002). Данных по ксенолитам нет. Кажется, этот район представляет еще один пример воздействия HIMU расплавов на литосферу. Однако вполне вероятно, что значения отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ несколько ниже таковых для MORB являются присущими самой литосферной мантии под большинством районов внутриконтинентального вулканизма.

В районе Восточно-Африканской рифтовой системы, включающей Эфиопскую рифтовую долину и Афарский регион, значения отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ сильно варьируют – от 6 до 17 Ra (Marty et al., 1993; Scarsi, Craig, 1996), и, таким образом, указывают как на вклад источника с более радиогенным, чем MORB, составом, так и на вклад плюмового компонента. Южнее рифтовая система делится на западную и восточную ветви. Ксенолиты из Танзанийских вулканов (восточная ветвь) имеют отношения $^3\text{He}/^4\text{He} = 5.8\text{--}7.3$ Ra (Porcelli et al., 1986, 1987). Отношения в оливинах из этих образцов равны 7 Ra. Вулканиты Киву и Вирунги из западной ветви Восточно-Африканского рифта показывают значительно различающиеся отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ (Graham et al., 1995), что наряду с вариациями по редким элементам (Furman, Graham, 1999) отражает смешение литосферного и астеносферного источников.

Северная Америка. Для вулканитов юго-восточной части США Рэйд и Грэхэм (Reid, Graham, 1996) обнаружили, что наиболее радиогенный гелий (5.5 Ra) ассоциирует с базальтами, в которых Th и Pb изотопные данные указывают на то, что они были извлечены из обогащенного источника в литосферной мантии, не претерпевшего существенных изменений за последние 1.7 млрд лет. Более того, была обнаружена строгая позитивная корреляция между отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ и ϵ_{Nd} , что предполагало связь между обогащением легкими редкоземельными элементами и долговременным отношением $(\text{U}+\text{Th})/^3\text{He}$. Авторы (Reid, Graham, 1996) пришли к выводу, что протерозойская литосферная мантия на юго-востоке США, скорее всего, является резервуаром лишь с незначительно повышенными отношениями $(\text{U}+\text{Th})/^3\text{He}$ (и, следовательно, немного более низкими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$) по сравнению с MORB. С другой стороны, диапазон отношений (5.5 – 7.7 Ra) может быть объяснен смешением между астеносферными и литосферными расплавами. Додсон и др. (Dodson et al., 1998) существенно расширили базу данных по этому району и обнаружили существенно больший диапазон значений, продолжающийся в сторону более радиогенных меток (2.8 – 7.8 Ra). Они интерпретировали это как отражение вариаций в возрасте литосферной мантии и степени дегазации. Однако для окончательного

решения вопроса характеризуют ли низкие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ мантийный источник или же они являются следствием процессов коровой контаминации необходимо изучить большее количество образцов из каждой местности, особенно из районов, наиболее близких по составу к конечным членам.

Вслед за авторами обзорной статьи (Dunai, Porcelli, 2002), посвященной рассматриваемой проблеме, можно сделать следующие выводы с некоторыми добавлениями:

1) Гелий в ультраосновных ксенолитах и алмазах находится преимущественно во флюидных включениях и, вероятно, был внедрен вместе с флюидами, богатыми CO_2 . Распределение благородных газов в ксенолитах контролируется захватом и удержанием этих включений.

2) Отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в ультраосновных ксенолитах относительно однородно, что весьма примечательно, учитывая изотопные вариации по другим элементам, таким как Sr и Nd. Это расхождение поведения гелия с другими изотопными системами, вероятно, происходит из-за относительно недавней добавки He в ксенолит с флюидами, обогащенными гелием по отношению к другим следовым элементам, либо в мантии, либо во время транспортировки ксенолита к поверхности.

3) Отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в ультраосновных ксенолитах бывают близки наблюдаемым для MORB (в среднем $8 \pm 1 \text{ Ra}$). Однако общая черта некоторых регионов заключается в том, что отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в них ниже, то есть более радиогенны, чем в обедненном источнике N-MORB.

4) Надежных данных по изотопному составу неона в СКЛМ очень мало. Часть из них показывает, что неон в СКЛМ неотличим от состава MORB. В случае ксенолитов Красноморского региона надежно обнаружено как несколько менее нуклеогенное отношение $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, свидетельствующее о добавке в ксенолиты неона плюмового типа, так и более нуклеогенный неон, интерпретированный Хоппом и др. (Hopp et al., 2004) как характерный для литосферного источника ксенолитов. Подобное распределение изотопных отношений неона наблюдалось в ксенолитах вулканического поля Эйфель (Buikin et al., 2005). Пожалуй, наиболее надежно изотопный состав неона в СКЛМ определяется данными для ксенолитов шпинелевых лерцолитов из вулкана Драйзер Вайер, в которых наблюдается соответствие по гелий-неоновой изотопной систематике (Buikin et al., 2005).

5) Данные по изотопному составу аргона в ксенолитах показывают значительные вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. В целом, измеренные отношения существенно выше атмосферного (298.6) и достигают 10000 – 26000, что, однако, ниже значений для MORB

(до 40000). Оценки отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в СКЛМ, сделанные по Ne-Ar систематике, достигают 39000 для Красноморского региона (Hopp et al., 2007) и 34000-52000 для района Центральной Европы (Buikin et al., 2005).

Карбонатитовые комплексы

Щелочно-ультраосновные комплексы с карбонатитами – одни из наиболее глубинных формаций, доступных для геохимических исследований на нашей планете. Немало работ посвящено проблеме генезиса карбонатитов, в которых хорошо установлена роль мантии – она может служить либо как прямой источник карбонатно насыщенной магмы, образованной в результате низкой степени плавления, либо как источник первично карбонатизированных силикатных магм, которые вследствие несмесимости продуцируют карбонатиты и недонасыщенные кремнеземом силикатные расплавы (напр., Mitchell, 2005). Однако вопрос о природе источника(ов) углерода карбонатитов до сих пор остается открытым, в частности, все более популярными становятся модели, требующие участия рециклинга карбонатов (Ray et al., 1999; 2009; Hoernle et al., 2002; Walter et al., 2008). Знание источников флюида и его эволюции при образовании карбонатитов и ассоциирующих с ними ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород способствует лучшему пониманию механизмов взаимодействия мантии, коры и гидросферы и выявлению вклада в процесс карбонатитообразования каждого из этих резервуаров. Для установления генетической принадлежности того или иного вещества необходимо использовать изотопные методы исследования. В частности, когда речь идет о генезисе флюидов, наиболее информативными будут изотопные данные по таким элементам как благородные газы, азот, углерод, водород.

На сегодняшний день существует лишь несколько карбонатитовых комплексов, для которых имеются данные по благородным газам. Среди них щелочно-ультраосновные с карбонатитами комплексы Кольской (Marty et al., 1998; Tolstikhin et al., 2002; Yokochi, Marty, 2004) и Маймеча Котуйской щелочных провинций в России (Buikin et al., 2017; 2021), карбонатитовые комплексы Индии (Basu, Murty, 2006; Hopp, Viladkar, 2018), единственный известный проявляющий карбонатитовую активность вулкан Олдойнио Ленгаи в Танзании (Fischer et al., 2009), карбонатитовые комплексы Бразилии и Канады (Sasada et al., 1997), Уганды (Benkó et al., 2021), океанических островов Кабо Верде (Mata et al., 2010; Mourão et al., 2012) и Канары (Gurenko et al., 2006; Carnevale et al., 2021).

Лишь в некоторых объектах были получены надежные данные, позволяющие выявить тип мантийного резервуара и охарактеризовать изотопные метки благородных газов в нем. Результаты этих исследований показывают, что источником карбонатитов могут быть

совершенно разные мантийные резервуары, отличающиеся по степени дегазированности и соотношения первичных (солнечных) и радиогенных благородных газов. Так, изотопный состав гелия в газовых эманациях вулкана Олдойнио Ленгаи соответствует составу субконтинентальной литосферной мантии с отношением $^4\text{He}/^3\text{He} \sim 120000$ ($\sim 6\text{Ra}$; Dunai, Baur, 1995; Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005). Гелий-неоновая изотопная систематика карбонатитов Гулинского массива также указывает на субконтинентальную природу их источника. Карбонатиты и мантийные ксенолиты Канарских островов показывают изотопную метку гелия, соответствующую источнику MORB (Carnevale et al., 2021; Grachev, 2012; Gurenko et al., 2006). В противоположность этому, карбонатиты и ультраосновные породы Кабо Верде показали изотопные отношения $^4\text{He}/^3\text{He} < 50000$ (Mata et al., 2010; Mourão et al., 2012), что указывает на участие в их петрогенезисе вещества глубинного мантийного плюма. Наконец, на основании изучения гелий-неоновой систематики карбонатитовых комплексов Тороро и Сукулу в Уганде, Бенко с соавторами (Benkó et al., 2021) пришли к выводу о смешении компонентов плюма и деплетированной мантии (MORB-source) в источнике родительских для этих карбонатитов расплавов. В единственной известной нам работе, посвященной изучению флюидно-газовой фазы карбонатитов Бразилии и Канады (Sasada et al., 1997), четких мантийных сигналов в изотопном составе благородных газов обнаружено не было. Это может быть связано как с относительно невысокими содержаниями благородных газов в изученных пробах, так и со значительным вкладом *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов, которые невозможно отделить от захваченных мантийных газов при пиролизе, примененном цитируемыми авторами в качестве метода выделения. Учитывая тот факт, что возраст изученных пород варьировал от 70 до 2700 млн лет и среди образцов преобладали U-Th-содержащие минералы, вклад *in situ* компонентов должен был быть огромным.

Таким образом, благородные газы остаются малоизученными в карбонатитовых комплексах и, в целом, говорят об отсутствии единого источника карбонатитов. Актуальным представляется комплексное изучение распределения летучих компонентов и изотопного состава благородных газов, азота, углерода и водорода во флюидных включениях как в самих карбонатитах, так и в ассоциирующих с ними ультраосновных и щелочно-ультраосновных породах.

Кимберлиты

Кимберлиты внедрялись в кору стабильных ядер континентов (кратонов), начиная, по крайней мере, с 2 млрд лет назад (Kjarsgaard et al., 2022; Tappe et al., 2018). Географическое соответствие между периферийными зонами *крупных провинций с низкой скоростью сдвига*

волны (LLSVP) в мантии и реконструированным местоположением большинства фанерозойских кимберлитов во время их извержения авторами работ (Torsvik et al., 2010; Bodur et al., 2023) использовалось в качестве доказательства глубинного мантийного происхождения кимберлитов. Эти и другие авторы исходили из предположения, что LLSVP представляют собой места генерации мантийных плюмов, в том числе, источников нескольких OIB и LIPs (Burke et al., 2008). Эта точка зрения подтверждается пространственно-временной ассоциацией некоторых кимберлитовых провинций с LIPs (Ernst, 2014). Другие модели образования кимберлитов подразумевают частичное плавление верхнемантийных источников в результате тектонического растяжения (Jelsma et al., 2004) или мелкомасштабной конвекции (Zhang et al., 2019). Верхнемантийное происхождение может подтверждаться временным соответствием между образованием кимберлитов и эпизодами реорганизации суперконтинента (Tappe et al., 2018; Jelsma et al., 2004), что указывает на отсутствие единого триггера кимберлитового магматизма (Guiliani et al., 2023).

На сегодняшний день существует лишь очень ограниченное количество работ, посвященных изучению благородных газов в кимберлитах. Результаты этих работ довольно противоречивы и требуют дополнительных и более детальных исследований для того, чтобы пролить свет на происхождение кимберлитов. Так, в оливинах из двух кимберлитовых провинций в западной и южной Гренландии (Сарфарток и Пирамидефельд, соответственно) были зарегистрированы контрастные изотопные составы гелия: очень высокие значения отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ (до 27 Ra, т.е., указывают на типично плюмовый компонент) в провинции Сарфарток и существенно более низкие (4.6–9.7 Ra, указывающие на источник, подобный источникам СКЛМ/MORB) в провинции Пирамидефельд (Tachibana et al., 2006). Зерна оливина из голоценового кимберлита Игвиси Хиллс в Танзании имеют относительно низкие значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ (~ 5 Ra; Brown et al., 2012), указывающие на субконтинентальную природу их источника. В оливинах из кимберлита трубки Удачная-Восточная в Сибири изотопный состав He с субконтинентальной меткой (< 8 Ra) сочетается с Ne плюмового типа (Sumino et al., 2006). Используя Ne-Ar систематику, авторы этой работы дали примерную оценку изотопной метки аргона в мантийном источнике ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 8200$), которая соответствует оценке для Гавайского плюма (Trieloff et al., 2000).

Таким образом, имеющиеся данные, как и для карбонатитовых комплексов, указывают на отсутствие единого источника кимберлитов. Следует отметить, что кимберлиты обеспечивают дополнительную и во временном отношении более обширную перспективу изучения происхождения вариаций составов в конвектирующей мантии, чем

OIB. В связи с этим, можно ожидать появления в будущем систематических и детальных исследований изотопного состава благородных газов в этих глубинных породах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К РАЗДЕЛУ 1.2

Суммируя все вышесказанное о сегодняшнем понимании геохимии благородных газов в мантии Земли, можно сделать следующие обобщения. Вариации изотопного состава благородных газов связаны с процессами, контролирующими распределение калия, урана и тория – главных теплогенерирующих нуклидов на Земле. Базальты срединно-океанических хребтов имеют отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, варьирующие от 3 до 15 Ra, в то время как полный диапазон этого отношения в базальтах океанических островов шире – от 3.5 до 67 Ra. В СКЛМ отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в целом относительно однородно и близко к наблюдаемым в MORB, однако имеет тенденцию быть несколько ниже среднего для MORB (около 6 Ra против 8 Ra). Повсеместное присутствие избыточного ^3He в мантийных породах доказывает, что земные недра все еще дегазируют первичные летучие элементы. Кроме того, если сравнивать разные океанические обстановки, отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ выше 15 Ra существуют только в районах океанических островов, указывая на более низкое отношение $(\text{U}+\text{Th})/^3\text{He}$ в их мантийных источниках по сравнению с источником MORB.

Вся мантия также характеризуется повышенными по сравнению с атмосферой отношениями $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантии-источнике MORB и плюмовых источниках, по-видимому, различаются. Отношение $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ непостоянно в мантии из-за нуклеогенной добавки изотопа ^{21}Ne в резервуарах, имеющих разные отношения $(\text{U}+\text{Th})/^22\text{Ne}$. Этот нуклеогенный вклад относительно выше в мантийных источниках MORB и СКЛМ, в сравнении с источниками OIB (в особенности Исландии, Гавайев, Галапагоса и Реюньона).

Мантийное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ также изменчиво из-за вариаций отношения $\text{K}/^{36}\text{Ar}$, и достигает более 40000 в MORB. Наиболее надежные оценки для OIB составляют 8000 – для подводной горы Лоихи (Гавайи), 9400 для Галапагос и 11000 – для о-ва Реюньон. Для субконтинентальной литосферной мантии нет одного определенного значения, но, по всей видимости, оно должно быть более радиогенным, чем в MORB, по аналогии с более радиогенным составом гелия и более нуклеогенным составом неона.

Верхнемантийные источники (MORB, СКЛМ), таким образом, характеризуются более высоким отношением радиогенных к первичным нуклидам благородных газов из-за их более дегазированной природы и, как следствие, более высоких отношений родительских нуклидов к дочерним (например, $(\text{U}+\text{Th})/^3\text{He}$, $(\text{U}+\text{Th})/^21\text{Ne}$ и $\text{K}/^{36}\text{Ar}$). Относительно недегазированная природа мантийных источников некоторых океанических

островов также явно следует из соотношений $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Вообще, различие в изотопном составе благородных газов между MORB и OIB является наиболее фундаментальным геохимическим доказательством стратификации мантии Земли. Базальты океанических островов из таких районов как Гавайи, Исландия, Галапагос и Реюньон имеют более глубокий источник, чем базальты срединно-океанических хребтов.

Наконец, следует еще раз отметить, что одним из главных открытых вопросов в геохимии благородных газов остается вопрос о роли субдукции и других механизмов попадания атмосферных благородных газов в мантийные породы и минералы. Без выявления вклада этих механизмов в формирование изотопного состава благородных газов в продуктах мантийного магматизма невозможен прогресс в нашем понимании процессов взаимодействия между основными резервуарами Земли: мантией, корой и атмосферой/гидросферой, как невозможно и построение адекватных геодинамических моделей.

Многое из наших знаний о геохимии благородных газов в мантии основывается на данных анализов ограниченного числа образцов из нескольких ключевых районов: *porring rock* с 14° с.ш. Срединно-Атлантического хребта, базальтовых стекол с подводной горы Лоихи, стекол базальтов Исландии, изверженных подо льдом, а также образцов острова Реюньон и Галапагосских островов. Удивительно, какое большое количество информации о мантии Земли содержится в изотопном составе благородных газов этих немногих образцов. Следует ожидать, что гораздо больше нам предстоит узнать с улучшением аналитических методов и открытием других ключевых образцов, в том числе, в еще малоизученной субконтинентальной литосферной мантии, включая карбонатиты и ассоциирующие с ними щелочные и ультраосновные породы, а также кимберлиты.

1.3. Азот в мантии Земли

На основании совместных анализов изотопного состава азота и аргона, извлеченных из флюидных включений закалочных стекол MORB методом дробления в вакууме (Marty, Humbert, 1997), было показано, что содержание азота и мантийного аргона хорошо коррелирует, что указывает на мантийное происхождение азота в этих включениях. Относительное постоянство отношения N_2/Ar в изученных включениях независимо от содержания пузырьков в них, предполагает, что и аргон, и азот в одинаковой степени ведут себя несовместимо при частичном плавлении и имеют сравнимую растворимость в базальтовых расплавах (Marty, 1995). Так как аргон в большей степени распределяется в CO_2 -включениях, чем в базальтовый расплав из-за крайне низкой растворимости аргона в последнем (Marty, Ozima, 1986), подобное поведение было предсказано для азота, с ожиданием, что изотопный состав азота, содержащегося во флюидных включениях, богатых CO_2 , является представительным для азота мантийного источника MORB.

Авторы работы Dauphas and Marty (1999) на основании анализов изотопного состава азота и аргона во флюидных включениях в карбонатитах и ассоциирующих с ними породах Кольского полуострова сделали предположение, что глубинный плюмовый источник карбонатитов обогащен тяжелым азотом ($\delta^{15}N = +3 \text{ ‰}$ по отношению к воздуху) в отличие от малоглубинной мантии ($\delta^{15}N = -5 \text{ ‰}$). Однако природа азота и его изотопная метка в мантии, в особенности в глубинной, остается предметом острой дискуссии (напр., Yokochi et al., 2009; Fischer et al., 2005; Marty, Dauphas, 2003; Mohapatra, Murty, 2004; Mohapatra et al., 2009; Mallik et al., 2018).

В работе Tolstikhin and Marty (1998) была предложена модель эволюции изотопного состава азота от времени аккреции Земли до настоящего времени. За начальный состав азота был принят состав, наблюдаемый в энстатитовых хондритах (ЕС). Действительно, изотопный состав кислорода Земли близок к таковому в энстатитовых хондритах, поэтому последние могли быть источником и Земного азота (Javoy, Pineau, 1983). Значения $\delta^{15}N$ в ЕС (-30 ‰ , Grady et al., 1986) несколько ниже, чем наименьшие измеренные значения в алмазах и в конвектирующей мантии, поэтому выбор такого изотопного состава азота в качестве начального для Земли представляется достаточно обоснованным. Основным фактором, влияющим на изменение изотопного состава азота в мантийном веществе, авторы рассматривали процесс дегазации мантии и уход части азота в кору и атмосферу. В ходе массивной дегазации на ранних этапах геологической эволюции Земли в дегазированных участках мантии азот преимущественно терял легкий изотоп (^{14}N), в результате чего к нашему времени значение $\delta^{15}N$ в них могло подняться до около -5 ‰ (рис.

1.7). Изотопный состав азота в недегазированной мантии при этом должен был остаться близким к начальному.

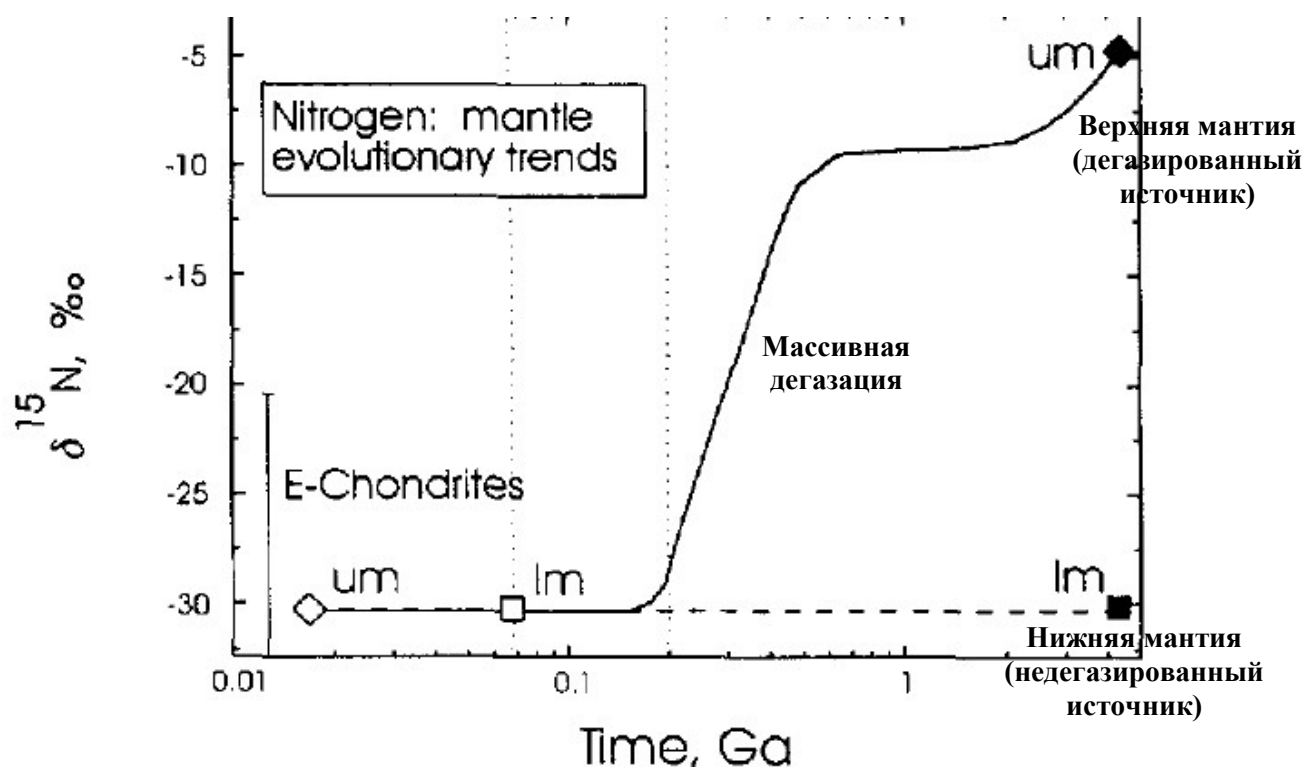


Рис. 1.7. Эволюция изотопного состава азота от аккреции Земли до настоящего времени (по Tolstikhin, Marty, 1998).

На сегодняшний день в большинстве работ так или иначе принимается, что захваченный в ходе образования Земли азот должен был быть изотопно-легким, и значения $\delta^{15}\text{N}$ в нем не должно было превышать -25 – -30 ‰ относительно современного воздушного азота (напр., Mohapatra, Murty 2002; Mohapatra et al., 2009; Cartigny, Marty 2013; Barry, Hilton 2016; Mallik et al., 2018; Bekaert et al., 2021). Отчасти этому способствуют данные для небольшого числа перидотитовых алмазов, в двух из которых значение $\delta^{15}\text{N}$ достигает -40 ‰ (Palot et al., 2012). Однако, за редким исключением, мы не наблюдаем мантийных образцов с таким изотопным составом азота и одновременно с существенно мантийным ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} > 1000$) аргоном. Более того, образцы, связанные с глубинными мантийными плюмами, т.е. предположительно представляющие вещество участков недегазированной мантии, характеризуются изотопно-тяжелым азотом (напр., Dauphas, Marty 1999; Marty, Dauphas 2003; Basu, Murty, 2015; Buikin et al., 2014, 2022a). Наиболее правдоподобное объяснение этому заключается в попадании субдуцированного осадочного азота в плюмовые источники (напр., Barry, Hilton 2016; Bekaert et al., 2021).

Некоторые авторы рассматривают возможность других источников земного азота (Johnson, Goldblatt 2015; Labidi 2022). Так, в работе (Johnson, Goldblatt 2015) указывается на

возможное влияние гетерогенной аккреции, в ходе которой свой вклад могли внести углистые хондриты, большинство из которых содержит азот с положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$ (Grady, Wright 2003). Такой вклад в формирующуюся Землю, похожую по составу на вещество энстатитовых хондритов, мог произойти либо во время основных стадий аккреции, либо посредством добавления так называемого позднего слоя (Marty, Zimmermann, 1999; Piani et al., 2020). При этом сами авторы отмечают, что не ясно, позволит ли существенное добавление углистых хондритов, особенно во время поздней аккреции, сохранить наблюдаемое сходство между составами Земли и энстатитовыми хондритами для широкого спектра нуклеосинтетических аномалий (см. Dauphas, 2017).

Гетерогенную аккрецию не обязательно привлекать для объяснения изотопного состава азота в современной мантии, если учесть, что азот мог подвергаться изотопному фракционированию во время формирования и дифференциации Земли. Изотопное фракционирование, связанное с масштабной дегазацией мантии, описанное выше в модели (Tolstikhin, Marty 1998), также было показано для других летучих (Young et al. 2019). Кроме того, фракционирование при распределении между металлом и силикатом также могло повысить мантийное значение $\delta^{15}\text{N}$ от начального состава, подобного ЕС, хотя ведутся споры о том, каково истинное фракционирование изотопов азота между металлом и силикатом (Li et al., 2016; Dalou et al., 2019). Эти два процесса не являются взаимоисключающими, и их совместное влияние на значения $\delta^{15}\text{N}$ (а также $\text{N}_2/{}^3\text{He}$ и $\text{N}_2/{}^{36}\text{Ar}$) необходимо исследовать экспериментально и с помощью расчетов из первых принципов.

Таким образом, современное понимание мантийной геохимии азота заключается в том, что его начальный состав, приобретенный Землей в ходе аккреции, должен быть изотопно более легким по сравнению с составом современной малоглубинной (дегазированной) мантии – источника MORB. Изотопный состав азота в последней относительно хорошо изучен и составляет $\delta^{15}\text{N} = -5 \pm 2 \text{ ‰}$ (относительно атмосферного). Изотопный состав глубинной, менее дегазированной мантии – источника мантийных плюмов точно не выявлен, но должен быть более легким, подобным составу азота в энстатитовых хондритах (или между ними и MORB). Присутствие изотопно-тяжелого ($\delta^{15}\text{N} > 0 \text{ ‰}$) азота в образцах, подверженных влиянию мантийных плюмов, наиболее вероятно, связано с попаданием в плюмовые расплавы субдуцированного осадочного (органогенного) азота. Последний может быть транспортирован на большие глубины в таких минералах-концентраторах как К-кимрит и К-холландит (согласно Сокол и др., 2024 могут переносить азот на глубины 250 км и ниже).

1.4. КРАТКОЕ ОБОБЩЕНИЕ

Подводя итог обзору современного понимания мантийной геохимии благородных газов и азота, следует еще раз отметить, что одним из ключевых вопросов остается вопрос о механизмах попадания атмосферных благородных газов (и органического азота) в мантийные породы и минералы. Немаловажной задачей, связанной с этим вопросом, является создание изотопно-геохимических критериев определения того, на каком этапе эволюции флюидно-магматической системы происходит контаминация атмосферным/органическим компонентом.

Имеющиеся свидетельства о выделении в ходе дробления образцов некоторой части радиогенных и нуклеогенных компонентов благородных газов, образованных *in situ* за время существования образца, ставят задачу более детального изучения этого вопроса, в том числе, для разработки критериев разделения захваченных и *in situ* образованных компонентов. Без решения этих задач невозможно получить правильную оценку изотопного состава благородных газов в мантийных источниках. А без этого невозможен и прогресс в нашем понимании процессов взаимодействия между основными резервуарами Земли: мантией, корой и атмосферой/гидросферой, а следовательно, и построение адекватных геодинамических моделей.

Попыткой продвинутся в решении означенных задач и является представленная работа. Для этого, помимо высокоточного изотопного анализа благородных газов, мы применили такой мощный и одновременно тонкий геохимический инструмент как азот-аргоновая изотопная систематика, а также, где возможно, такие трасеры как водород (H_2O) и углерод (CO_2). Таким образом, мы предприняли комплексное изучение распределения летучих компонентов и изотопного состава благородных газов, азота, углерода и водорода во флюидных/газовых включениях в мантийных образцах, в частности, в таких еще малоизученных объектах, как ультраосновные и щелочно-ультраосновные-карбонатитовые комплексы и мантийные ксенолиты, а также закалочные стекла базальтов из района Тройного сочленения Буве.

Глава 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ

Методологической основой проведенных исследований служил комплексный подход, включающий тщательный подбор подходящего геологического материала, отбор мономинеральных фракций, выделение газов из образцов наиболее подходящим методом, разработку аппаратного комплекса и усовершенствование существующих методов и подходов к пробоподготовке газов для мульти-изотопного анализа.

Отбор геологического материала

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. В случае изучения мантийных ксенолитов предпочтительными были фракции пироксенов, поскольку они захватывают при образовании наибольшее количество мантийных газов и наименее подвержены контаминации атмосферным компонентом благородных газов (напр., Tieloff et al., 1997; Buikin et al., 2010). При исследовании продуктов магматизма Срединно-океанических хребтов отбирались закалочные стекла базальтов, поскольку, в сравнении с полнокристаллическими базальтами, стекла содержат на порядки больше мантийных газов, что во многих случаях позволяет получить надежные аналитические данные с высокой точностью. Для изучения карбонатитов и ассоциирующих с ними ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород упор был сделан на отборе тех минералов, которые содержали наибольшее количество флюидных/газовых включений и при этом, как предполагалось, не являлись фазами-носителями радиоактивных элементов – материнских для радиогенных и нуклеогенных изотопов благородных газов.

Важным источником объективной генетической информации являются флюидные (газовые) включения, захваченные минералами на разных этапах формирования и преобразования пород. Изотопные исследования газов, выделенных непосредственно из таких включений в породах и минералах, позволяют выявить источники флюидов и проследить эволюцию элементных и изотопных соотношений газов в ходе син- и/или постмагматических преобразований. Как известно, благородные газы (и азот) не способны создавать собственную флюидную фазу, но почти полностью переходят в таковую при её создании главными составляющими флюида (CO_2 , H_2O). Поэтому при отсутствии в образцах флюидных включений (или газовых пузырьков, в случае закалочных стекол базальтов), изучение изотопного состава мантийных газов практически невозможно ввиду крайне низких (на уровне бланка) их содержаний. Мантийные породы и минералы могут

захватывать флюидные включения разного генезиса (магматические, метасоматические), отличающиеся по размерам, давлениям, составу и степени сохранности («удерживаемости») в образце.

Выделение газов из образцов

Для выделения газов из флюидных включений существует несколько методов: 1) метод термической декрипитации, при котором образец подвергается одноактному или ступенчатому нагреву, в результате чего включения растрескиваются, высвобождая законсервированные в них газы (например, Сокерина и др., 2010), при этом, однако, далеко не всегда ясно, какая часть газов выделяется непосредственно из включений, а какая – из решетки минерала; 2) лазерная абляция, которая принципиально позволяет изучать индивидуальные включения, – и снова возникает проблема возможной контаминации летучих из включений газами из решетки минерала, а также в получении достаточного для изотопного анализа количества газов; этим методом владеют лишь считанное количество лабораторий в мире; 3) метод механического измельчения и его «продвинутой» модификация – ступенчатое дробление.

Среди существующих методов выделения для изучения вариаций изотопного и элементного состава благородных газов мантийных пород наиболее эффективным и хорошо зарекомендовавшим себя является метод ступенчатого дробления (например, Sarda et al., 1985; Staudaher et al., 1989; Moreira et al., 1998; Tieloff et al., 2000, 2002, 2005; Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005; и др.). 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 в проведенном исследовании.

В ходе выполнения исследований по теме диссертации нами была разработана система выделения и разделения газов из флюидных (газовых) включений для изотопного анализа (патент №2449270 от 27.04.2012). Разработанное дополнительно специальное устройство (патент №147559 от 19.08.2014) позволяет вводить ультрамалые навески (первые сотни нанолитров) проб выделенной из флюидных включений воды в режиме ConFlo в пиролизатор для дальнейшего изотопного анализа водорода и кислорода (а в перспективе и углеводородных газов). Этот аппаратный комплекс служит для пробоподготовки газов из флюидных включений для мульти-изотопного анализа – как в

режиме «он-лайн», при непосредственном подсоединении к масс-спектрометрам, так и в режиме «офф-лайн», когда выделенные пробы газов консервируются в ампулах и «ждут» возможности проведения анализа. Важно, что он принципиально позволяет изучать различные газы, выделяющиеся из одной навески образца. Более подробное описание работы этого комплекса будет дано в главе, посвященной изучению изотопного состава водорода (H₂O) и углерода (CO₂).

2.1. Методика эксперимента при анализе благородных газов (He, Ne, Ar)

Поскольку контаминация атмосферным компонентом благородных газов зачастую в той или иной степени «стирает» мантийный сигнал, вызывая тем самым серьезные аналитические ошибки при анализах аргона и особенно неона, мы минимизировали количество контаминированных образцов, проведя анализы аргона со ступенчатым отжигом для некоторых проб (прежде всего, мантийных ксенолитов). Используя изотопный состав аргона как репер для оценки состава неона, мы отобрали для анализов благородных газов (и в последующем, азота) подходящие образцы – с высоким содержанием мантийного аргона (т.е. с относительно высоким отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и содержанием $^{40}\text{Ar} > 5 \times 10^{-7}$ см³/г STP), обеспечив тем самым достаточно точное измерение изотопного состава гелия и неона.

Отбор мономинеральных образцов проводился вручную под биноклем. Особое внимание уделялось удалению измененных фаз – потенциальных носителей атмосферных газов. Размер зерен варьировал в основном от 0.3-0.5 мм до 2-3 мм, достигая в редких случаях 10 мм. Отобранные пробы подвергались ультразвуковой чистке в разбавленной азотной кислоте, деионизированной дистиллированной воде и этаноле, после чего были загружены в сушильный шкаф и выдерживались 2-3 часа при температуре 70-90 °C.

Для того, чтобы отделить мантийный флюидный компонент благородных газов от радиогенного, нуклеогенного или возможного космогенного компонентов, расположенных в кристаллической решетке, газ выделялся методом ступенчатого дробления. Для этого подготовленные образцы помещались в металлические (немагнитные) цилиндры, которые затем подсоединялись к высоковакуумной системе выделения и очистки. Вся эта система подвергалась предварительному нагреву при 120-140 °C и откачке на высокий вакуум ($n \times 10^{-8}$ mbar) в течение 24-48 часов для удаления поверхностно-адсорбированных атмосферных газов. Выделение газа проводилось путем ступенчатого механического дробления образцов металлическими шарами, находящимися внутри цилиндров. Шары приводились в движение вручную с помощью постоянного магнита. С каждой ступенью (фракцией) дробления количество ударов увеличивалось; соответственно увеличивалась и

степень измельчения образца. Таким образом, по мере дробления увеличивался вклад газов из все более мелких включений/пузырьков. Эффективность такого дробления рассматривается как высокая, поскольку изучение полученной пудры под микроскопом показало, что более 90 % частиц имело размер от 1 до 10 мкм (при этом подавляющее количество частиц имели размеры 2-3 мкм). Кроме того, сравнения для образцов, проанализированных ранее как методом дробления, так и методом отжига, не показали сколько-нибудь значительных различий в количестве выделенного газа.

Выделенный из образца газ очищался от химически активных газов в двухступенчатой системе очистки – на титановых и цирконий-алюминиевых геттерах. Затем аргон был отделен от гелия и неона, будучи сорбированным на активированном угле при температуре жидкого азота. После этого гелий и неон были «заморожены» на втором угле с помощью криогенной установки при температуре 11 К. Для криогенного разделения гелия и неона мы использовали температуру 30 К, при которой гелий транспортировался в камеру масс-спектрометра для измерения изотопного состава. За анализом гелия следовало измерение неона, который экстрагировался с угля при температуре ~60 К, чтобы избежать выделения возможных остатков аргона, который даже при малых количествах сильно влияет на анализ неона. Аргон снимался с угля при комнатной температуре и во время анализов гелия и неона проходил дополнительную очистку на холодных геттерах.

Измерение изотопного состава гелия, неона и аргона проводилось на модифицированном масс-спектрометре VG-3600 в Институте наук о Земле Университета города Хайдельберг (Германия). Изотопы аргона и ^4Ne измерялись в аналоговом режиме, все остальные изотопы – в счетном режиме. При анализах неона делались поправки на вклад дважды ионизированных атомов и молекул ($^{40}\text{Ar}^{2+}$, масса- 42^{2+} , CO_2^{2+}). Перед каждым анализом до напуска газа в камеру масс-спектрометра проводился мониторинг «пустой» камеры масс-спектрометра. Для интерферирующих ионов массы- 42^{2+} и CO_2^{2+} заметных изменений после напуска газа не наблюдалось. В случае $^{40}\text{Ar}^{2+}$ поправка обычно составляла менее 1% от сигнала изотопа ^{20}Ne . Значения системного бланка варьировали между $3.2\text{--}5.6 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{г STP}$ для ^4He , $1.1\text{--}3.8 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{г STP}$ для ^{20}Ne и $0.5\text{--}4.5 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{г STP}$ для ^{36}Ar . Калибровка масс-дискриминации и чувствительности масс-спектрометра проводилась посредством регулярных измерений стандартной смеси газов атмосферного состава – для неона и аргона – и отношением $^3\text{He}/^4\text{He} = 14.7 \text{ Ra}$ («Потсдамский газовый стандарт», (Althaus, 1999)).

2.2. Методика эксперимента при изучении изотопного состава и элементных соотношений азота, аргона, гелия и углерода (CO₂) в одной навеске

Как и в случае с изучением гелия, неона и аргона, для выделения газов образцы помещались в металлические (немагнитные) цилиндры, которые затем подсоединялись к высоковакуумной системе выделения и очистки. Однако в отличие от Хайдельбергского Университета, в Открытом Университете при исследованиях большинства образцов нами были использованы модернизированные трубки, позволяющие проводить автоматическое дробление металлическим пестиком, приводимым в движение с помощью внешних соленоидов. Кроме того, конструкция таких трубок позволяет проводить гораздо более эффективную очистку их внутренних поверхностей и, что особенно важно – донышка – после изучения предыдущего образца. Это практически полностью снимает проблему кросс-контаминации проб с сильно контрастным содержанием и изотопным составом газов.

Процедура пробоподготовки во многом повторяла описанную выше, однако здесь выделяющийся в ходе дробления CO₂ (как и другие конденсируемые газы) первоначально высаживался на стеклянный холодный палец при температуре жидкого азота (-196 °C). После окончания дробления на каждой ступени холодный палец перекрывался от остальной части системы выделения с помощью высоковакуумного вентиля, и неконденсируемые газы (в том числе интересующие нас благородные и азот) с помощью криогенных ловушек транспортировались в систему разделения и пробоподготовки комплекса «Finesse» (см. ниже). Затем CO₂ отделялся от остальных конденсируемых газов (прежде всего, от воды) и также транспортировался в ту часть комплекса, где происходит изотопный анализ углерода.

Анализ выделенных методом ступенчатого дробления газов производился на масс-спектрометрическом комплексе “Finesse”, разработанном в Открытом Университете (далее описание процедуры изотопного анализа дано по (Верховский, 2017)). Главная особенность этого прибора – способность анализировать изотопный состав и количество нескольких элементов (He, Ne, Ar, Xe, азота и углерода), выделенных из одного и того же образца, одновременно. Он состоит из 3-х масс-спектрометров, присоединенных к общей системе экстракции. Два из них магнитные с радиусом 12 см и один квадрупольный. Все работают в статическом вакуумном режиме. Один из магнитных масс-спектрометров предназначен для анализа углерода в форме CO₂, другой – для анализа молекулярного азота и аргона, а квадрупольный - для анализа He, Ne и Xe (последний не изучался в наших образцах в виду недостаточного количества).

Аналитическая процедура заключается в следующих действиях. Выделенные газы разделяются на фракции (He+Ne, CO₂+Xe и Ar+N₂) с помощью криогенных ловушек и подвергаются дополнительной очистке: благородные газы – на Ti-Al геттерах, а азот – на

окси меди. Фракция $\text{Ar}+\text{N}_2$ разделяется на две примерно равные части, которые используются для анализа отдельных элементов после соответствующей очистки. Все объемы вакуумной системы откалиброваны, поэтому после деления точно известно какая часть каждого газа от его общего выделенного количества находится в каждой фракции. Количество выделенного CO_2 определяется с помощью баратрона по давлению с точностью не хуже 1%. Перед напуском в масс-спектрометр CO_2 подвергается дополнительной процедуре деления в зависимости от его общего количества для обеспечения надежного измерения изотопного состава и во избежание превышения предельно допустимого сигнала усилителя постоянного тока. Это достигается путем калибровки объемов, где происходит деление, и определением чувствительности масс-спектрометров.

Аналогичная процедура деления азота основывается на предварительном измерении его количества в небольшой (5%) его фракции на квадрупольном масс-спектрометре, калиброванном соответствующим образом. Масс-спектрометры для анализа азота с аргонном и для CO_2 имеют трехколлекторный приемник ионов, настроенные на массы 28, 29, 30 и 44, 45, 46, соответственно. Сам процесс измерения занимает около одной минуты, за которую аккумулируется 300 значений для каждого изотопа, что обеспечивает точность в 0.3–0.5 %. При измерении в статическом вакуумном режиме CO_2 быстро (с периодом полураспада ~ 20 с) превращается в CO , поэтому более длительные измерения лишены смысла. Уменьшение сигнала азота также происходит в процессе его измерения на масс-спектрометре, хотя и в значительно меньшей степени, чем для CO_2 .

Для расчета $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ измерения образцов чередуются с измерениями соответствующих стандартов. При этом для обеспечения одинаковых условий для обоих измерений, количество стандарта должно соответствовать количеству образца. Для этого используется система отбора, в которой эталонный газ непрерывно вытекает из резервуара через капиллярную трубку. Нужное количество газа отбирается по времени его накопления в определенном объеме. Такой способ обеспечивает высокую точность соответствия количества газа при измерениях образца и эталона (не хуже 2%). Поскольку при вытекании через капилляр происходит некоторое изотопное фракционирование, эталоны калибруются с помощью стандартов NBS (кальцита для CO_2) или атмосферного азота (для N_2). Система отбора эталона для благородных газов устроена аналогично, и также соответствующим образом калибруется. Кроме того, для всех систем отбора эталонов определяется скорость потока газа, что потом используется для определения чувствительности масс-спектрометров и определения количества газа (азота и благородных газов) по интенсивности пика.

2.3. Методика эксперимента при изучении изотопного состава H_2O и CO_2 из флюидных включений в минералах и породах (ГЕОХИ РАН)

Проба (от 0.4 до 3 г) загружалась в трубку дробления, подсоединенную к вакуумной системе пробоподготовки газов (рис. 2.1 верхняя часть). Вся система откачивалась на форвакуум (10^{-3} mbar) и прогревалась при $\sim 120^\circ\text{C}$ в течение 12 часов или более для удаления газов, сорбированных на поверхности образца. Выделение H_2O и CO_2 из флюидных включений проводилось путем механического или автоматического дробления образцов металлическим шаром или пестиком, находящимся внутри трубки, и приводившимся в движение вручную/программно с помощью постоянного или электромагнита. При этом система прогревалась до $\sim 150^\circ\text{C}$, а выделяемые из включений конденсируемые газы непрерывно перемораживались на холодный палец (CF) при температуре жидкого азота (-196°C). Неконденсируемые газы по окончании эксперимента скачивались, а выделенные из образца воду и диоксид углерода также криогенно (при температуре -130°C , используя гелеобразную смесь пентана с жидким азотом) разделяли и после оценки количества (по показаниям вакуумметра в калиброванном объеме, рис. 2.2) помещали в стеклянную ампулу, которую затем герметично отпаивали и использовали для проведения изотопного анализа. Перед загрузкой следующего образца трубка дробления очищалась механически абразивными материалами, а затем промывалась в дистиллированной воде и этаноле в ультразвуковой ванне.

Изотопный состав углерода и кислорода в диоксиде углерода определяли на масс-спектрометре Delta Plus (Thermo Finnigan, Германия) с помощью системы концентрации пробы в микрообъеме, которая обеспечивает надежный анализ для небольших количеств газа ($0.005\text{--}0.020\text{ см}^3\text{ STP}$).

Изотопный анализ водорода в H_2O , извлеченной из включений, выполнялся в режиме ConFlo с использованием специально разработанного устройства ввода (суб)микроколичеств воды (рис. 2.1 нижняя часть) в систему TC-EA/IRMC, соединенную с масс-спектрометром Thermo Finnigan Delta Plus Advantage. Для этого ампула с H_2O помещалась в Устройство ввода (далее в тексте Устройство). После загрузки ампулы, вся система откачивалась на форвакуум при температуре $180\text{--}200^\circ\text{C}$ для удаления поверхностно-сорбированных газов. По достижении вакуума $n \times 10^{-3}$ mbar откачка прекращалась, и открывался клапан подачи чистого гелия, которым система промывалась в течение 5 минут. Затем ампула с (суб)микроколичеством воды ломалась с помощью ампулодавателя (рис. 2.1 нижняя часть), и вода в потоке гелия направлялась в пиролизатор, где она преобразовывалась в H_2 и CO , которые, в свою очередь, поступали в масс-

спектрометр DELTA Plus XP Thermo Finnigan для изотопного анализа.

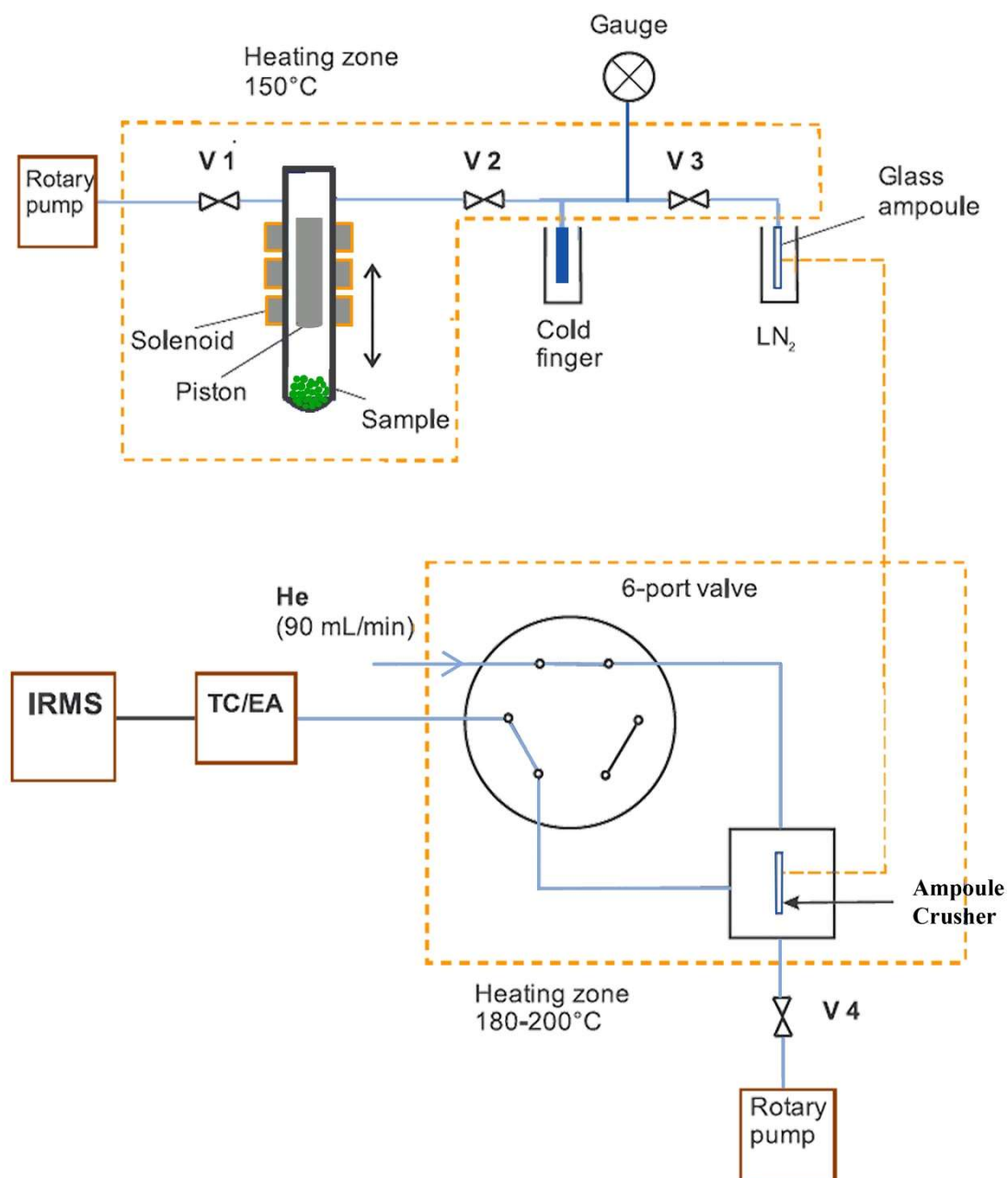


Рис. 2.1. Упрощенная схема системы выделения газов (верхняя часть) и устройства ввода (нижняя часть) в ГЕОХИ РАН (пояснения см. в тексте).

Для определения изотопного состава исследуемых проб воды перед каждой серией измерений исследовались международные (IAEA) водные стандарты: ОН-1 ($\delta^2\text{H} = -3.9\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -0.1\text{‰}$), ОН-3 ($\delta^2\text{H} = -61.3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -8.7\text{‰}$), ОН-4 ($\delta^2\text{H} = -109.4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -15.3\text{‰}$), SLAP ($\delta^2\text{H} = -428\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -55.5\text{‰}$) и GISP ($\delta^2\text{H} = -189.5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -24.76\text{‰}$). Для этого пробы стандартов в количестве 0.4-0.6 мкл вводили (от 3 до 6 раз) с помощью шприца через резиновую прокладку (септу) в систему пробоподготовки газов (рис. 2.1), где они повторяли обычный путь воды, выделяемой из флюидных включений геологических образцов, и запаивались в ампулы. Ампулы помещались в Устройство ввода, далее

проводилась процедура, описанная выше. По результатам измерений стандартных образцов воды строились градуировочные графики (рис. 2.3), представляющие собой линейную зависимость между измеренными величинами δD ($\delta^{18}O$) стандартов ($\delta D_{изм}$) и их аттестованными значениями ($\delta D_{ст}$). $\delta D_{изм}$ представляет собой среднее из нескольких измерений стандарта. Величина δD образца определяется как значение ординаты в уравнении: $y = a \cdot x + b$, где $x = \delta D_{изм}$. Воспроизводимость анализа природных проб варьировала между 1.7 и 3.6 ‰ (1 σ).

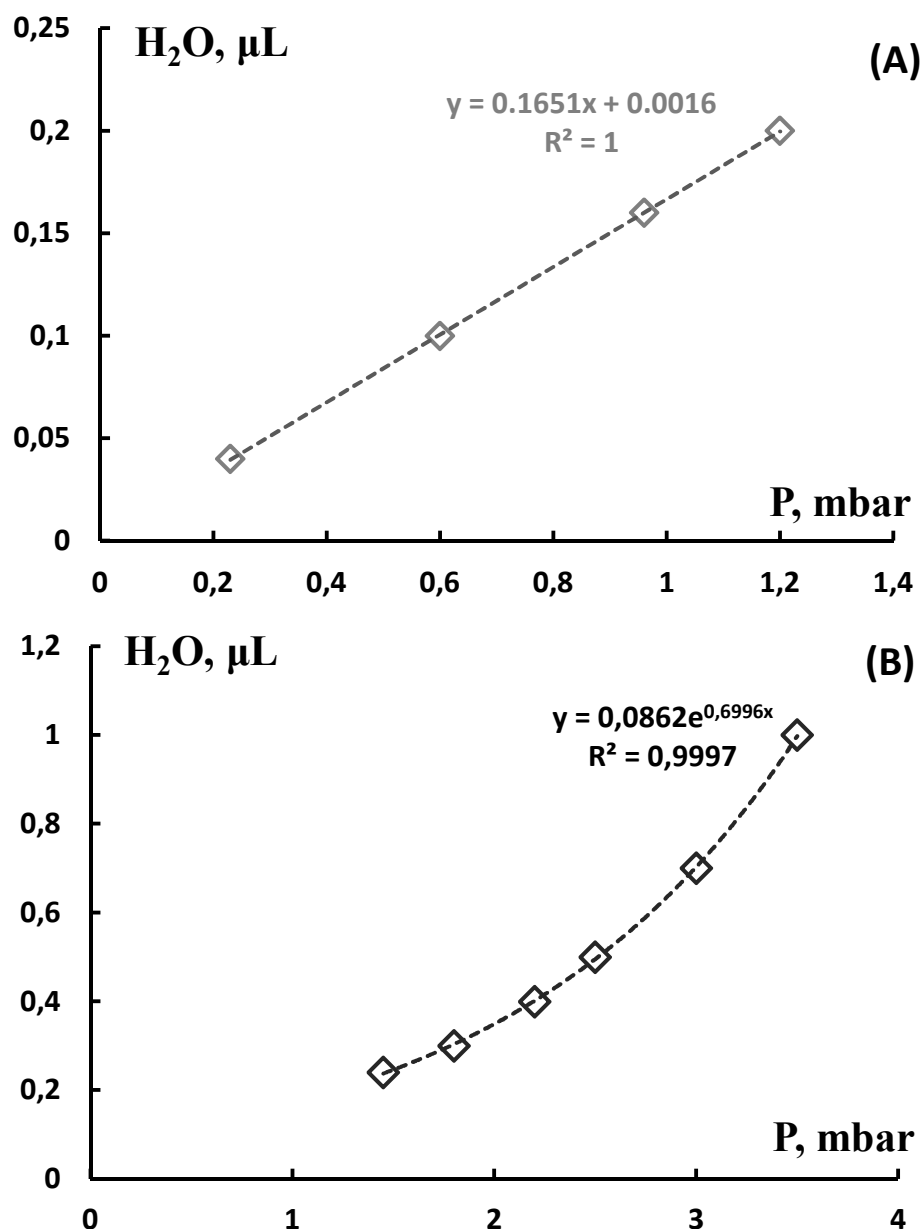


Рис. 2.2. Калибровочные графики для оценки содержания жидкой воды, извлеченной из флюидных включений. Если количество воды меньше или равно 0.2 мкл, данные лучше аппроксимируются линейной аппроксимацией (А). При большем содержании воды – данные лучше аппроксимируются экспоненциальной линией (В).

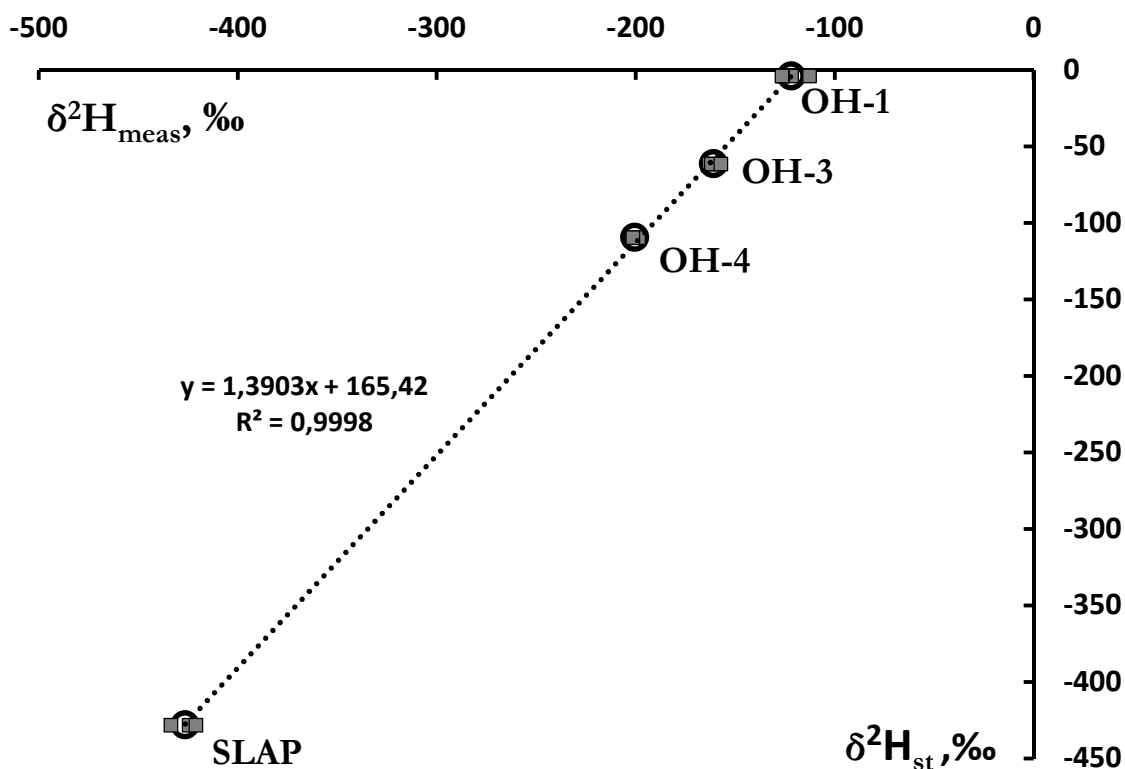


Рис. 2.3. Калибровочная линия, полученная по измерениям международных стандартов воды, прошедших через систему подготовки проб газа. Квадраты показывают точки данных стандартов, которые использовались для расчета средневзвешенного значения для построения калибровочной линии.

Разработанный нами аппаратный комплекс предназначен для экстракции газов из флюидных включений и их подготовки для изотопного анализа. Та часть системы, в которой происходит выделение газов, может быть легко подключена к любому масс-спектрометрическому комплексу через соединения типа VCR (или с использованием адаптеров), что позволяет, например, измерять благородные газы и азот в режиме реального времени, а воду и CO_2 собирать в стеклянные ампулы для последующего анализа их изотопного состава. Это важное преимущество нашей системы по сравнению с другими опубликованными установками, так как она дает возможность проводить изотопный анализ не только водных включений, но и одновременно исследовать другие чувствительные индикаторы мантийных процессов и источников флюидной фазы, такие как азот и благородные газы.

Один из примеров, приведенных в главе 5, демонстрирует корреляцию изотопных соотношений аргона и водорода в карбонатитах и ассоциированных щелочных породах из различных объектов. Это четко указывает на поступление аргона атмосферного типа в магматический источник вместе с высокотемпературными палеометеорными водами.

Хорошая сходимость результатов по изотопному составу водорода во флюидных включениях, полученных различными физическими методами, убедительно показывает,

что влияние обратной сорбции или химико-механических реакций при дроблении на изотопные результаты может быть значительно минимизировано, если в ходе эксперимента вся Система выделения газов нагревается, а выделяющаяся из образца вода непрерывно замораживается на “холодном пальце”. Воспроизводимость результатов на уровне 4‰ для водорода находится на верхней границе по сравнению с другими опубликованными методами. Однако это является удовлетворительным показателем, учитывая, что вариации изотопного состава водорода в природных объектах могут достигать десятков и даже сотен промилле. Более того, наиболее вероятно, что наблюдаемые вариации воспроизводимости связаны с неоднородностью природного образца, о чем свидетельствует сопряженный разброс данных (воспроизводимость) в сериях $\delta^2\text{H}_{(\text{H}_2\text{O})} - \delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ и $\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})} - \delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ в изученных аликвотах. В будущем мы планируем провести эксперимент по созданию искусственных образцов кварца и флюорита, насыщенных флюидными включениями с известным изотопным составом, чтобы разработать изотопный стандарт для анализа флюидных включений.

С помощью нашего Устройства ввода мы можем анализировать до 20–25 проб воды (подготовленных в автономном режиме в ампулах) с практическим нижним пределом содержания H_2O менее 0.2 мкл. Эффект памяти в нашей системе экстракции не наблюдался.

В заключение еще раз отметим, что разработанный нами методический подход к определению изотопного состава водорода и кислорода во флюидных включениях в породах и минералах не является рутинным и не ставит целью получение быстрых и высокоточных данных только по изотопному составу водорода. Наша задача – дать исследователям возможность получать данные по различным изотопным системам в одном образце одновременно, извлекая газы преимущественно из флюидных включений и минимизируя риски их смешения с теми же компонентами, но находящимися в химически связанном состоянии в решетке минералов. Комбинация разработанной Системы выделения газов и Устройства ввода в принципе позволяет проводить мультиизотопный анализ газов (CO_2 , H_2O , азота и благородных газов) из флюидных включений в одном образце при наличии соответствующих масс-спектрометров.

ГЛАВА 3

ПРОБЛЕМА ПРИСУТСТВИЯ *IN SITU* ОБРАЗОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В МАНТИЙНЫХ ПОРОДАХ

В последние годы все большее развитие получают исследования флюидной фазы пород и минералов с применением различных методик механического измельчения образцов в вакууме для извлечения захваченных в виде флюидных включений газов (Норр et al., 2007; Буйкин и др., 2013, 2014а,б, 2017а,б; Акимова и др., 2017; Прасолов и др., 2018; Wilske et al., 2023 и др.). Такие исследования дают важную информацию об источниках и эволюции флюидов и их участии в образовании и преобразовании геологических объектов. Это особенно важно, учитывая, что флюидная фаза зачастую является транспортным агентом стратегических металлов и многих других рудных компонентов (Au, Ag, халькофильные, редкоземельные и другие элементы).

Наиболее информативными при изучении генезиса флюидов являются данные по изотопному составу благородных газов, поскольку они, в отличие от главных летучих компонентов (H_2O , CO_2), являются химически инертными и их состав не подвержен изменениям при химических взаимодействиях в ходе магматической эволюции. Другое их свойство – крайне низкая распространенность в геологических объектах – приводит к тому, что они очень чувствительно реагируют на добавки газовых компонентов, образующихся при различных ядерных процессах. Именно поэтому благородные газы широко используются, в том числе, в космохимических исследованиях. Однако есть и «неудобная» сторона в этом свойстве редких газов. А именно, образующиеся *in situ* (за время, прошедшее с момента образования пород и минералов) компоненты благородных газов способны существенно менять первоначально захваченную породой или минералом изотопную метку. До недавнего времени среди исследователей (особенно отечественных) преобладало мнение, что такие изменения касаются лишь решетки минерала и не затрагивают при этом газовой-жидкие включения. Из этого следовал вывод, что при извлечении газов из флюидных включений механическим измельчением, которое не способно разрушить решетку минерала, вкладом *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов можно пренебречь.

В то же время, Scarsi показал, что в ходе продолжительного измельчения оливина и клинопироксена может выделяться гелий, «содержащийся во вторичных включениях или в решетке этих минералов» (Scarsi, 2000). А Yokochi с соавторами (Yokochi et al., 2005) сообщили о выделении значительного количества (до 25 %) космогенного гелия из решетки оливина при длительном дроблении. 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, отобранной в комплексе Себлявр (Кольская щелочная провинция). Авторы пришли к выводу, что радиогенный гелий мог попасть во включения за счет диффузии из кристаллической матрицы, тогда как нуклеогенный неон мог образоваться непосредственно внутри включения за счет воздействия альфа-частиц, образующихся в минерале при распаде урана и тория и диффузионно проникающих внутрь включения, на атомы кислорода (реакция $^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}$).

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. Было показано, что в ходе продолжительного дробления таких образцов выделяются благородные газы, образованные при облучении на ядрах хлора ($^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$), калия ($^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$), брома ($^{80}\text{Kr}_{\text{Br}}$) и йода ($^{128}\text{Xe}_{\text{I}}$). Авторы предположили, что такое выделение из решетки минерала происходит как за счет выхода благородных газов из узлов решетки, пересекаемых трещинами, образующимися при уменьшении размера зерна (Harrison et al., 1993), так и за счет диффузионных потерь газов, обусловленных образованием быстрых диффузионных путей, вызванных нарушением решетки скаполита во время дробления в вакууме. Опираясь на полученные данные и свой предыдущий опыт (см. Kendrick, 2007; Kendrick and Phillips, 2009b), авторы предположили, что аналогичное выделение инертных газов, находящихся в решетке, следует ожидать при длительном дроблении в вакууме различных минералов. По результатам эксперимента авторы пришли к выводу, что, хотя их «данные подтверждают, что вакуумное дробление может быть использовано для выборочного анализа газов из флюидных включений, но они также указывают на то, 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.

Таблица 3.1. Содержание и изотопный состав гелия, неона и аргона в пироксеновой и кальцитовых фракциях из пироксенита и карбонатита комплекса Себляярв, Кольский полуостров.

Кумулятивное количество ударов	$^4\text{He} \times 10^{-8}$, см ³ /г	$^3\text{He} \times 10^{-12}$, см ³ /г	$^4\text{He}/^3\text{He}$	±	$^{22}\text{Ne} \times 10^{-12}$, см ³ /г	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	±	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	±	$^{36}\text{Ar} \times 10^{-11}$, см ³ /г	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	±
Sbl 97-47Px (1.601 г)												
50	752	208	36180	149	60	0.0310	0.0004	10.22	0.02	56	838	10
150	504	134	37572	131	30	0.0323	0.0004	10.07	0.02	27	949	12
400	1003	272	36835	123	37	0.0350	0.0004	10.31	0.03	31	1585	19
800	688	163	42229	164	24	0.0403	0.0005	10.24	0.03	25	3436	42
1600	439	78	56052	264	17	0.0481	0.0009	9.82	0.05	26	9041	110
3000	320	36	89632	602	15	0.0539	0.0007	9.44	0.05	10	18490	228
5000	88	5	175671	1531	12	0.0602	0.0012	9.36	0.06	7	25187	92
Сумма	3796	897	42332	177	195	0.0381	0.0002	10.07	0.01	183	4472	64
Sbl 97-47Cal (0.5053 г)												
30	265	26	102503	892	136	0.0297	0.0004	10.12	0.03	160	797	5
90	217	21	101655	1239	63	0.0319	0.0005	10.23	0.05	69	1206	7
300	201	17	119634	1348	38	0.0325	0.0007	10.51	0.10	26	1787	11
900	125	6	227714	6007	20	0.0407	0.0012	10.68	0.13	14	2235	15
3000	177	2	716656	18454	19	0.0473	0.0013	10.36	0.09	123	2410	16
Сумма	985	72	136946	1091	275	0.0325	0.0001	10.25	0.03	281	1132	4
Sbl 97-11Cal (2.0652 г)												
20	113	0.17	6492909	350327	46	0.0346	0.0003	10.90	0.03	22	1966	4
60	114	0.15	7564460	794716	35	0.0359	0.0004	11.18	0.04	18	2446	5
150	118	0.18	6417148	505246	37	0.0362	0.0003	11.32	0.04	44	2692	4
350	144	0.19	7495273	877298	39	0.0381	0.0004	11.54	0.03	20	3102	6
1050	67	0.11	6230788	786084	17	0.0450	0.0005	11.45	0.05	11	3398	7
Сумма	556	0.81	6878939	300764	175	0.0370	0.0002	11.25	0.02	114	2649	3

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., 2014а), что соответствует значениям, характерным для мантии-источника MORB (Marty, Zimmermann, 1999; Буйкин и др., 2013). Данные представлялись интригующими, учитывая, что щелочно-ультраосновной комплекс Себлявр является одним из ярких представителей Кольского девонского плюма, и ранее опубликованная оценка мантийного отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в нем составляла 5000 ± 1000 (Marty et al., 1998; Tolstikhin et al., 2002).

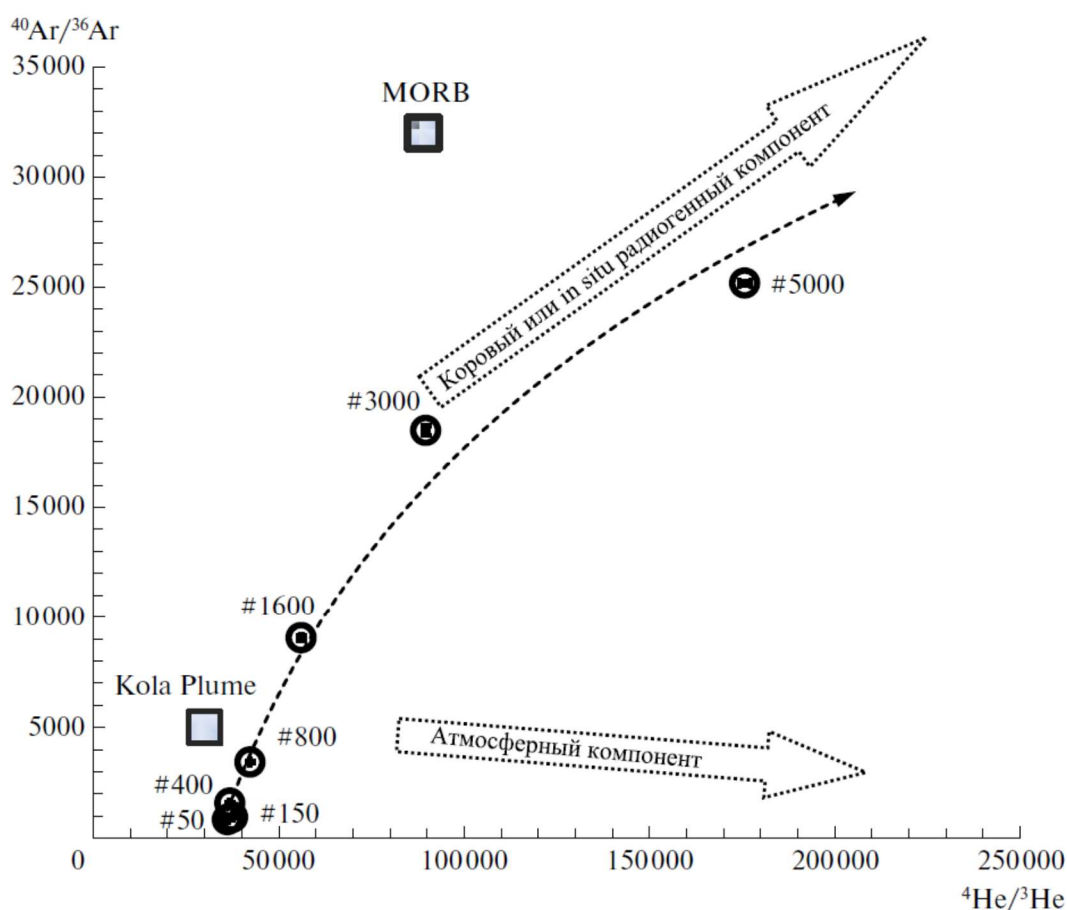


Рис. 3.1. Корреляция отношений радиогенных к нерадиогенным изотопам гелия и аргона, указывающая на коровую или *in situ* радиогенную природу высоких значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ во фракции пироксена из пироксенита 97-47. Рядом с каждым полученным значением (круги) указано кумулятивное количество ударов (#800). 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.

Исходя из анализа имеющихся на тот момент изотопных данных, нами был сделан вывод о том, что очень высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в пироксенах могут предполагать существование глубинного источника с высокими – более 30000 – отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и очень низкими отношениями $N/^{40}\text{Ar}$ (<1), либо – отражают привнос палеометеорными водами корового аргона из вмещающих архейских гнейсов (Буйкин и др., 2014а). Последний механизм объяснял и необычно высокие для плюмовой обстановки отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, и очень низкие отношения $N/^{40}\text{Ar}$. Однако позже, в дополнение к имеющимся данным, нами были получены для тех же образцов данные по изотопному составу гелия, неона и аргона в одной навеске (табл. 3.1; анализ выполнен на модифицированном газовом масс-спектрометре VG-3600 в Институте наук о Земле Университета города Хайдельберг, Германия; методика описана в главе 2.1).

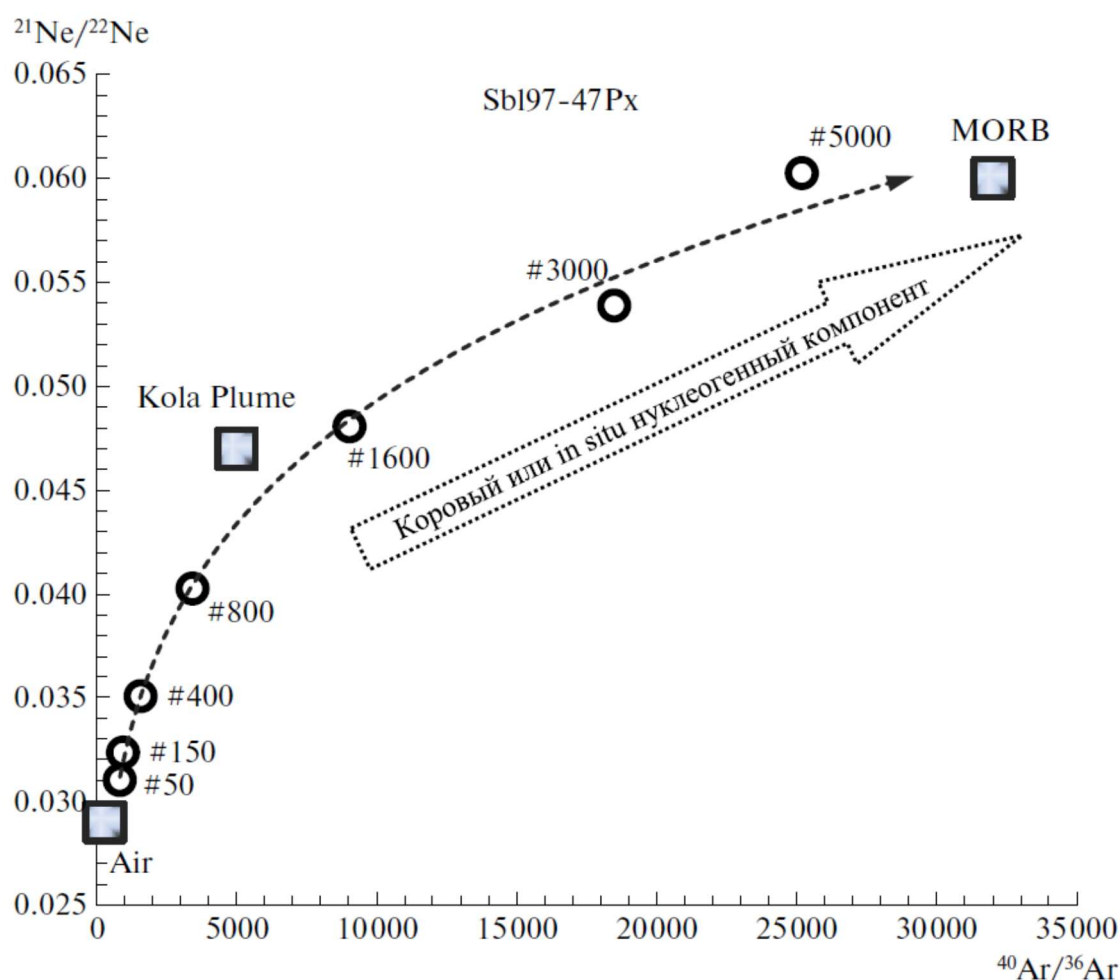


Рис. 3.2. Корреляция отношений радиогенных/нуклеогенных к нерадиогенным изотопам неона и аргона, указывающая на *in situ* радиогенную природу высоких значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в пробе пироксена из пироксенита 97-47 (круги). Рядом с каждой ступенью дробления указано кумулятивное количество 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.

Детальное изучение пироксеновой фракции из карбонатизированного пироксенита Sb197-47Px 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. 3.1, 3.2). Поэтому высокие значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ не могут быть связаны с мантийным аргоном.

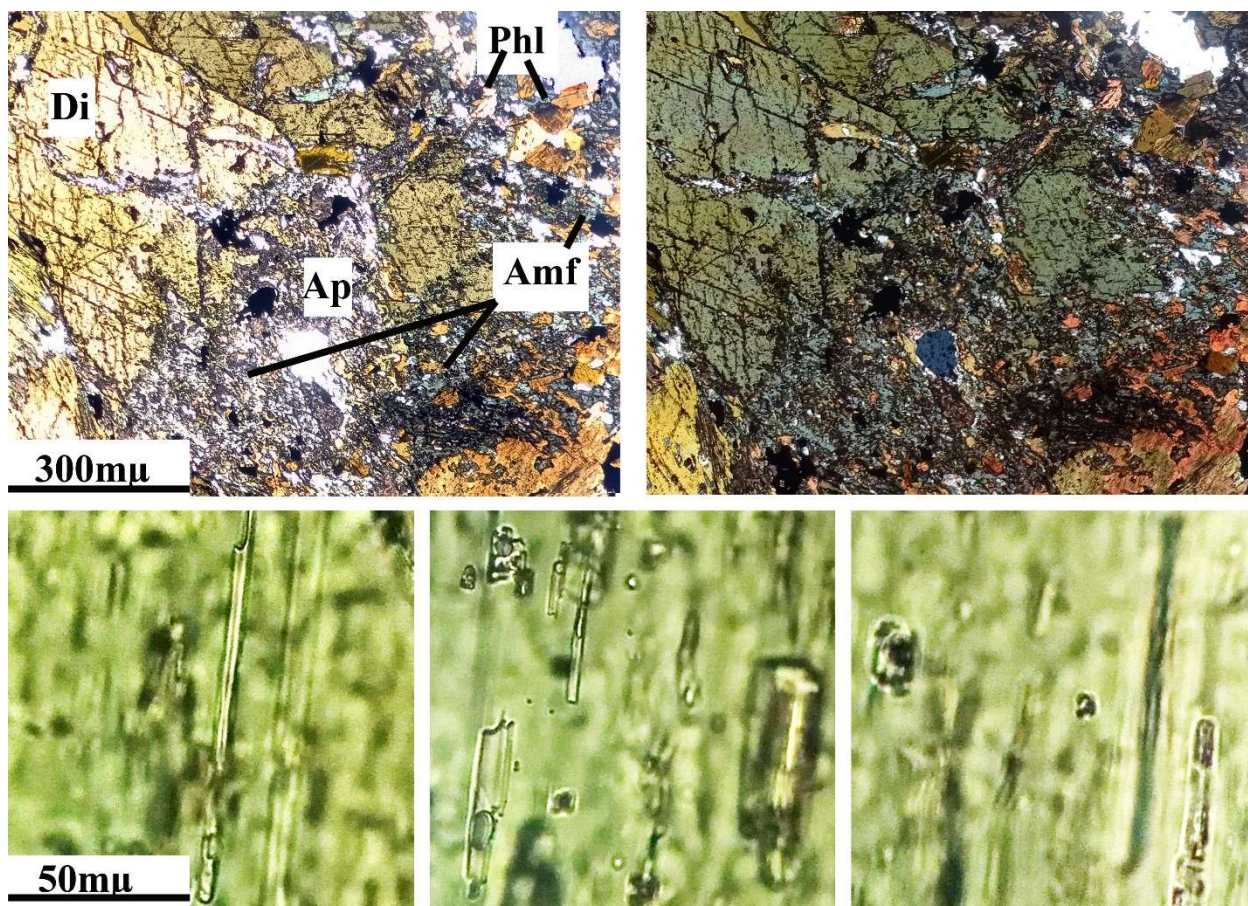


Рис. 3.3. Замещение пироксена мелкозернистым кальцит-флогопит-амфиболовым агрегатом, образец Sb197-5 (a - проходящий, b – отраженный свет). Вторичные флюидно-газовые включения расположены вдоль спайности в диопсиде (c, d, e).

Минералогическое изучение образца Sb197-47 показало, что пироксенит претерпел сильные вторичные изменения – ослоденение, 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 срастаниях (рис. 3.3). Эти минералы существенно загрязняют фракцию пироксена, использованную в работе. Согласно составу

породы, именно минералы групп слюд (K_2O до 9 мас.%) и амфиболов (K_2O до 1 мас.%) отвечают за концентрацию калия в темной фракции (табл. 3.2). Состав порошка, оставшегося после дробления фракции, показал высокое содержание калия 2.07 мас.% (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Содержание элементов (ppm) по данным ICP-MS анализа в породах и выделенных из них минералах.

Компоненты	Порода	Пироксеновая фракция	Кальцитовая фракция	Порода	Кальцитовая фракция
	Обр. Sb197-47			Обр. Sb197-11	
K	10704*	20746	1045	456*	135
Th	25.9	17.9	3.2	21	2.2
U	6.0	6.6	0.6	46	1.5

Примечания: ICP-MS анализ выполнен Быковой Я.В. на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой Element-2 в лаборатории экспериментальной геохимии Геологического ф-та МГУ.

* - Выполнено методом РФА в лаборатории ГЕОХИ РАН.

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 3.4×10^{-5} см³/г радиогенного изотопа ⁴⁰Ar. Суммарное измеренное содержание ⁴⁰Ar в образце 0.8×10^{-5} см³/г составляет около 18% от образованного в результате распада ядер ⁴⁰K. 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. В случае одноактного дробления это принципиально невозможно.

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, 3.5). На рис. 3.4. видно, что отношение радиогенного изотопа гелия-4 к нерадиогенному (захваченному мантийному) гелию-3 обратно пропорционально концентрации последнего в ступени дробления. И если на первых трех ступенях при достаточно большом содержании мантийного гелия и небольшом количестве ударов по образцу (низкая степень измельченности пробы) отношение ⁴He/³He 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 гелия-3 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 Sbl97-47Px, отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ даже на первых ступенях дробления существенно более высокие и достигают коровых значений (рис. 3.4).

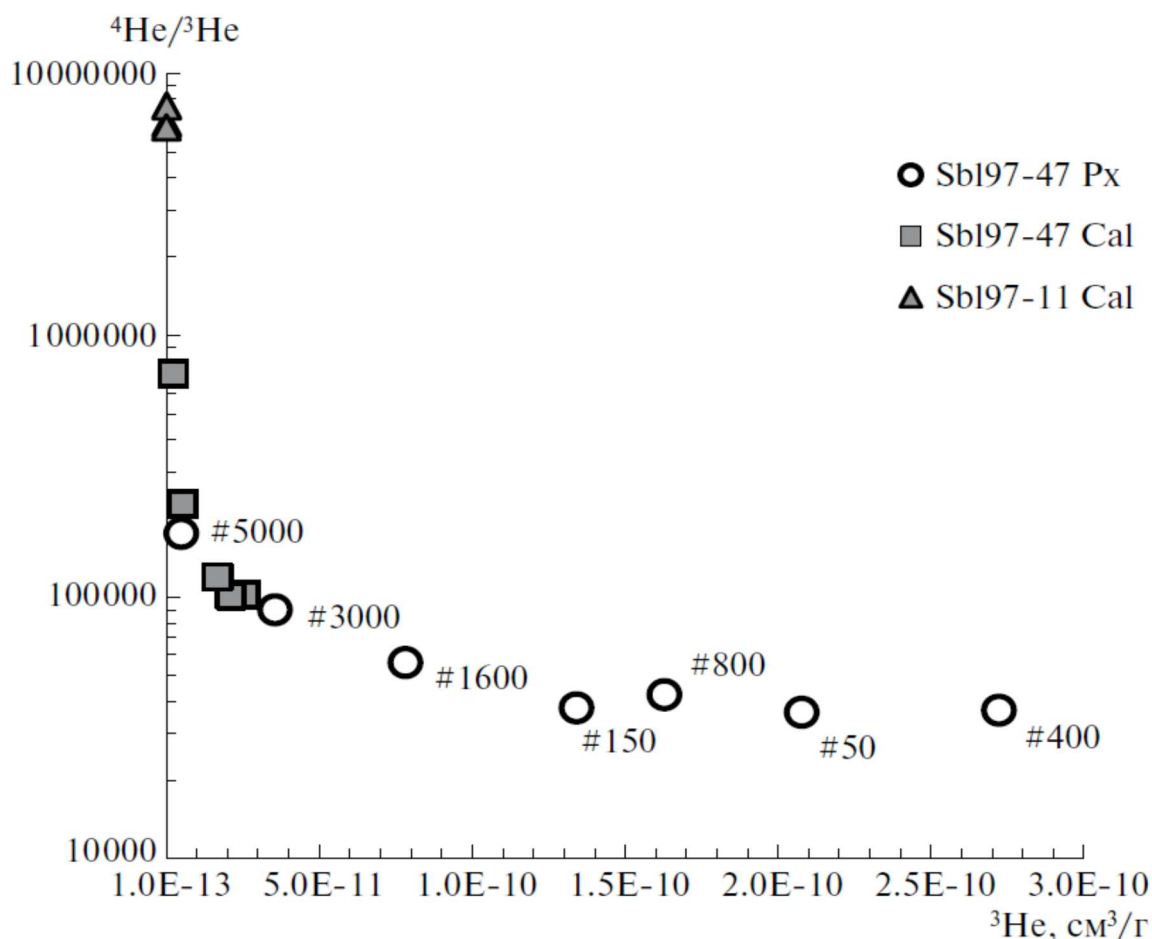


Рис. 3.4. Зависимость отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ от содержания ^3He в ступенях дробления проб пироксена и кальцита из пироксенита и карбонатита Себляврского массива. Чем меньше первичного изотопа гелия-3, тем выше отношение $^4\text{He}/^3\text{He}$ в ступенях дробления. Рядом с каждым значением для пироксеновой фракции (Sbl97-47Px) указано кумулятивное количество ударов в каждой ступени.

На рис. 3.5 данные представлены в координатах $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} - ^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, где первая дробь отношение первичного неона-20 к условно первичному неону-22, а вторая – отношение нуклеогенного неона-21 (образуется в минералах при воздействии альфа-частиц на ядра кислорода) к условно первичному неону-22 (он также образуется, но в существенно меньших количествах под действием естественного потока альфа частиц на ядра фтора).

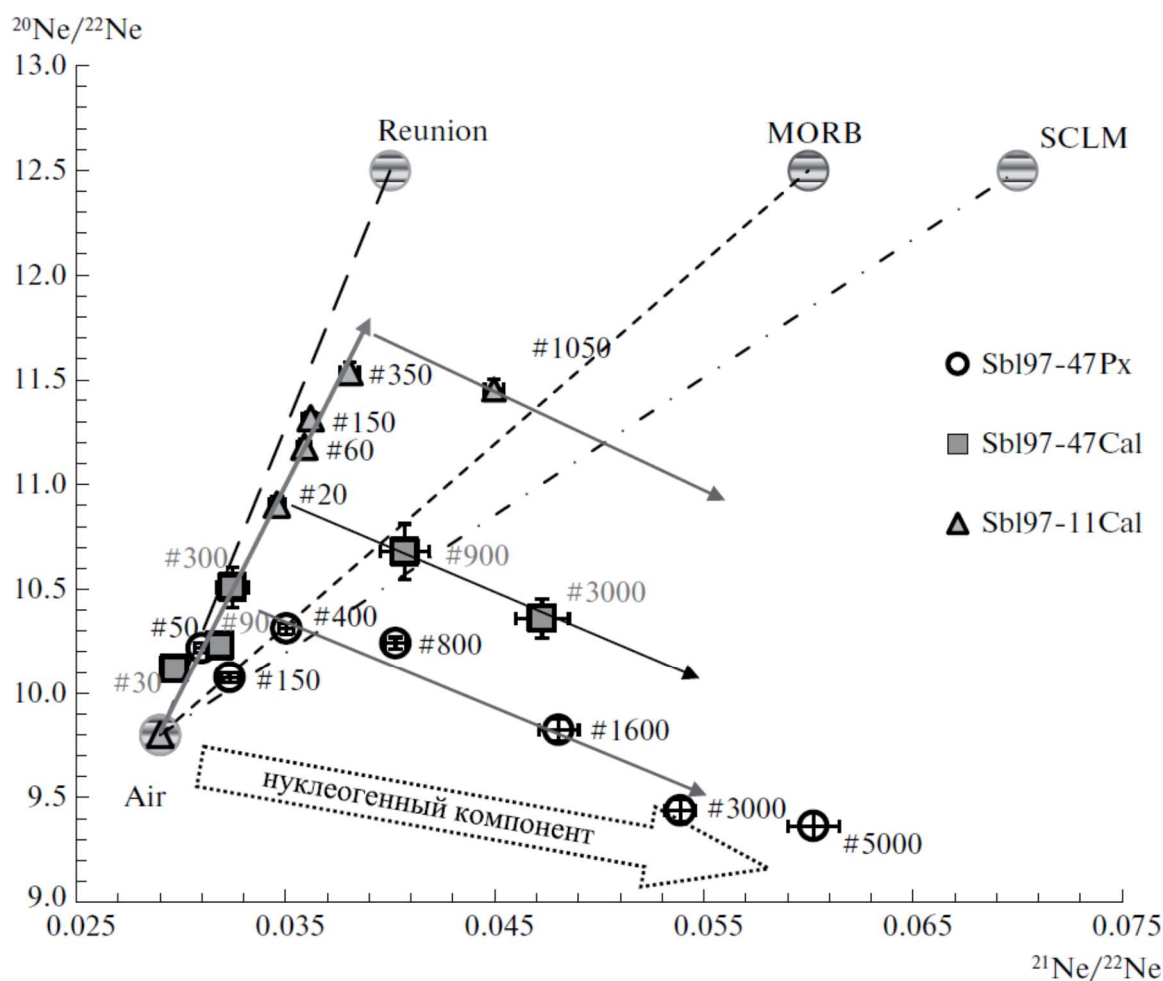


Рис. 3.5. Диаграмма в координатах $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ – $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для проб пироксена и кальцита из пироксенита и карбонатита Себлявского массива. Рядом с каждой точкой указано кумулятивное количество ударов. Показана доминирующая роль *in situ* нуклеогенного компонента неона в пироксене из Sbl97-47Px, 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 Sbl97-11. 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).

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 3.5, данные для фракции пироксена Sbl97-47Px со второй ступени дробления начинают смещаться в область нуклеогенных значений. После ступени #400 это смещение резко усиливается, отражая увеличивающийся вклад нуклеогенного неона-21.

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 $Sb197-11Ca1$ 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 смешения плюма Реюньон), однако уже следующая точка, при значительном увеличении количества ударов (#1050), - существенно уходит с линии смешения 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 (табл. 3.2).

Подобное поведение неона наблюдалось нами в образцах карбонатитов Гулинского массива (Буйкин и др., 2017б), возраст которого около 250 млн лет, а содержания урана и тория в исследованных пробах также существенны.

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 $^{40}Ar_{rad}$, $^4He_{rad}$, $^{21}Ne_{nuc}$. 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. Таким образом, в процессе продолжающегося дробления доля захваченных газов уменьшается, а вклад *in situ* образованных компонент возрастает, что приводит к искажению состава первоначально захваченных газов.

Такой же вывод был сделан в работе Hopp and Viladkar (2018) и Buikin et al. (2021), посвященных изучению щелочно-карбонатитовых комплексов Амбадонгар и Санг Вэллей

на полуострове Индостан и Гулинского в Полярной Сибири. Даже небольшая доля этих компонентов может существенно искажать составы изначально захваченных во включения газов и приводить к неверной интерпретации полученных аналитических данных.

3.1. РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАХВАЧЕННЫХ И ОБРАЗОВАННЫХ *IN SITU* КОМПОНЕНТОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

В связи с вышеизложенным, при оценке состава захваченного (мантийного) компонента благородных газов 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 3.4, Табл. 3.1). При этом содержание захваченного ^3He падает, а ^4He – повышается. То есть в таких образцах по мере дробления (увеличения степени измельчённости 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. 3.5). При этом обычно атмосферный компонент доминирует на начальных ступенях, а мантийный – на заключительных. Как видно из рисунка 3.5, 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 (табл. 3.2) 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, Podosek, 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. 3.6). 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 также образованным *in situ* ^4He .

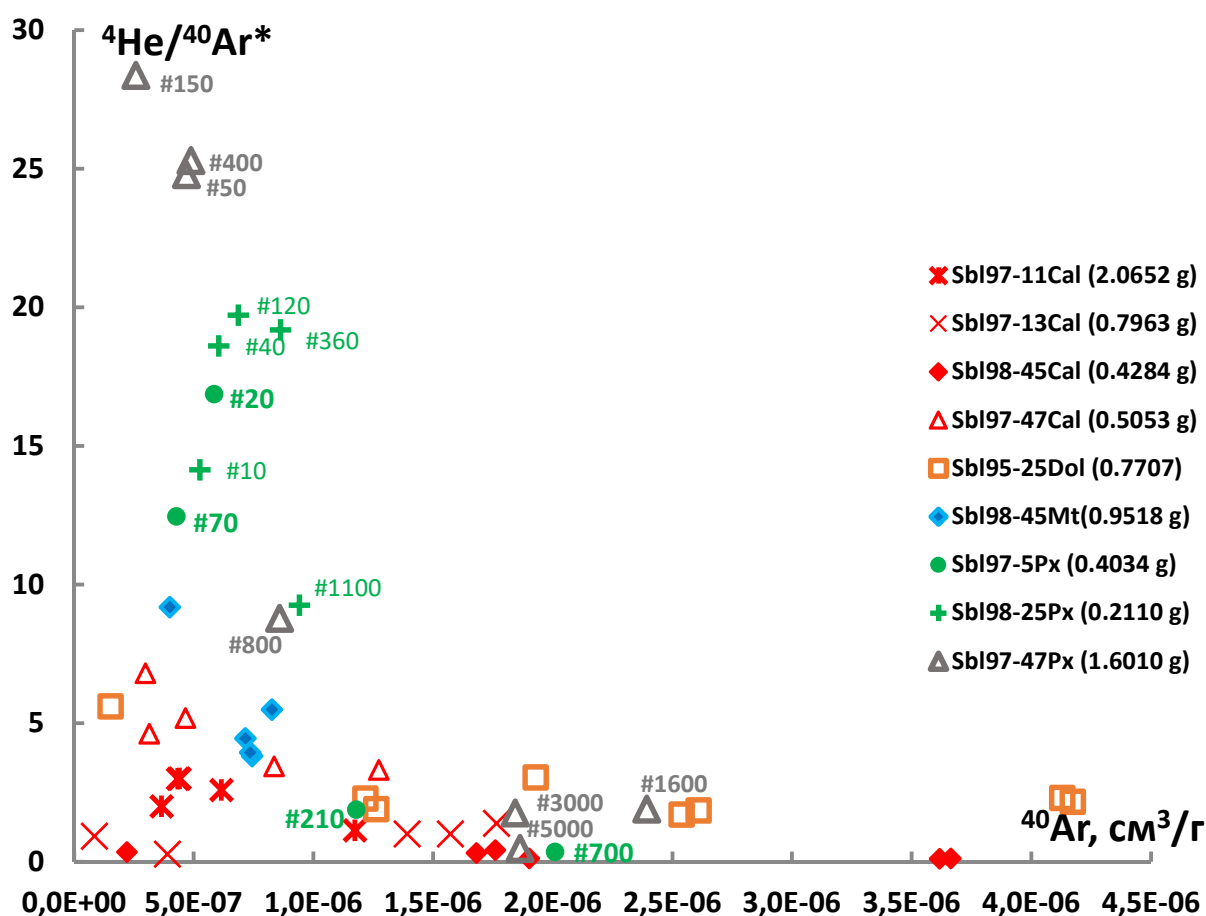


Рис. 3.6. Диаграмма в координатах $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ - ^{40}Ar как критерий значительного вклада *in situ* радиогенного аргона в некоторых пироксенах. Кумулятивное количество ударов при выделении газов для пироксенов показано рядом с точками данных. Чем выше пропорция вторичных К-содержащих фаз (например, в образцах Sbl97-5Px, Sbl97-47Px), 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 Sbl97-47Cal). См. также разъяснения в тексте.

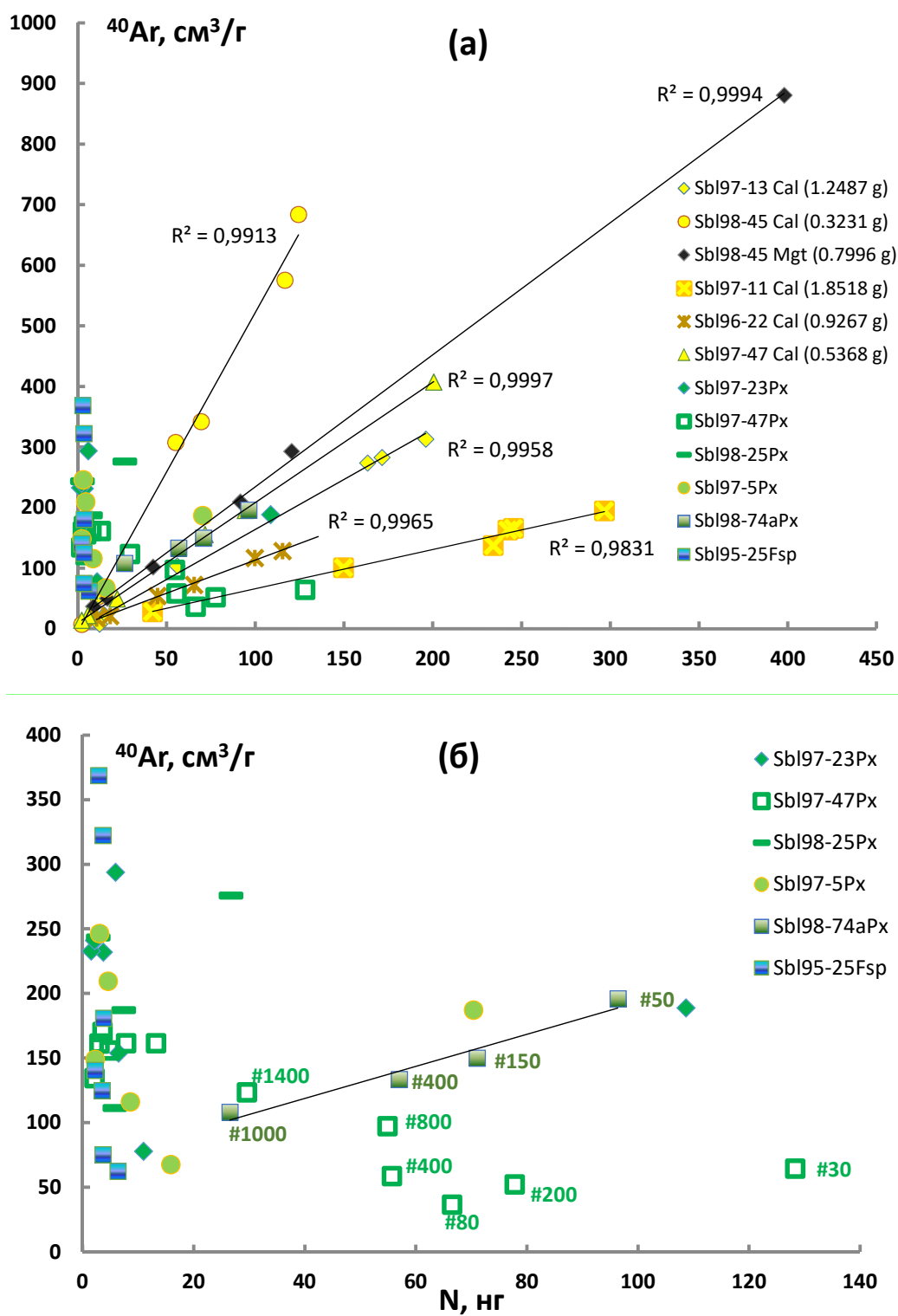


Рис. 3.7. Вариации содержаний аргона и азота в ступенях дробления всех изученных образцов (а) и только пироксенов и полевого шпата (б). В образцах кальцитов и магнетита изменение концентраций этих газов коррелировано, тогда как в полевом шпате и пироксенах, в которых содержится большое количество включений 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.

Еще одним критерием, возможно более определенным (поскольку $^4He/^{40}Ar^*$ 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. 3.7). Как видно из рис. (рис. 3.7а), в образцах кальцитов, доломита и магнетита изменение содержания аргона и азота в ступенях дробления очень хорошо скоррелировано. 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. 3.7б), 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).

В изученных нами новых образцах пород щелочно-карбонатитового 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 минералогическими петрографическими данными, которые указывают на замещение зерен пироксенов калий-содержащими минералами (амфибол, флогопит; рис. 3.3). 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. 3.7) 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. 3.6, 3.7). Для образца полевого шпата с высоким содержанием калия (и, соответственно, радиогенного аргона) это влияние можно предполагать уже на самой первой ступени дробления.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

В процессе 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. Даже небольшая доля этих компонентов может существенно исказить составы изначально захваченных во включения газов и приводить к неверной интерпретации полученных аналитических данных. Применение метода ступенчатого дробления, при индивидуальном подходе к интерпретации данных для каждого образца, позволяет решить эту проблему. Механизм выделения образованных *in situ* компонентов благородных газов при измельчении пока не до конца ясен. Возможно, за геологическое время они частично (диффузионно?) перераспределяются в мелкие пустоты и включения в образце. Либо выделение *in situ* образованных компонент инициируется самим процессом дробления в вакууме – путём образования системы трещин, проходящих через позиции, в которых находятся $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$, $^4\text{He}_{\text{rad}}$, $^{21}\text{Ne}_{\text{nuc}}$. При этом, будучи химически не связанными в кристаллической решетке минералов, эти газы должны уходить из них.

Таким образом, наши данные служат ярким подтверждением того факта, что даже небольшая доля *in situ* образованных компонентов благородных газов, выделенных в ходе дробления, может существенно исказить состав изначально захваченных газов и приводить к неверной интерпретации геохимических и изотопно-геохимических 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.

В заключение отметим, что как *in situ* радиогенные компоненты изменяют изотопную метку первоначально захваченных газов, так и захваченные во флюидные включения газы могут существенно влиять на определение возраста пород и минералов. Это особенно важно учитывать при К-Аг датировании, когда возраст пород небольшой, а концентрация захваченного аргона высокая, и изотопный состав захваченного компонента отличается от атмосферного.

ГЛАВА 4

КОНТИНЕНТАЛЬНЫЕ ОБСТАНОВКИ I

ИСТОЧНИКИ И ЭВОЛЮЦИЯ ФЛЮИДНОЙ ФАЗЫ ПОРОД ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО-КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА СЕБЛЬЯВР (КОЛЬСКАЯ ЩЕЛОЧНАЯ ПРОВИНЦИЯ)

Изучение изотопных характеристик благородных газов и азота в мантийных породах позволяет определять изотопные метки этих элементов в мантийных резервуарах. 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 карбонатах. 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; Rukhlov et al., 2015), привел к образованию более 20 щелочно-ультраосновных интрузий с карбонатами (рис. 4.1).

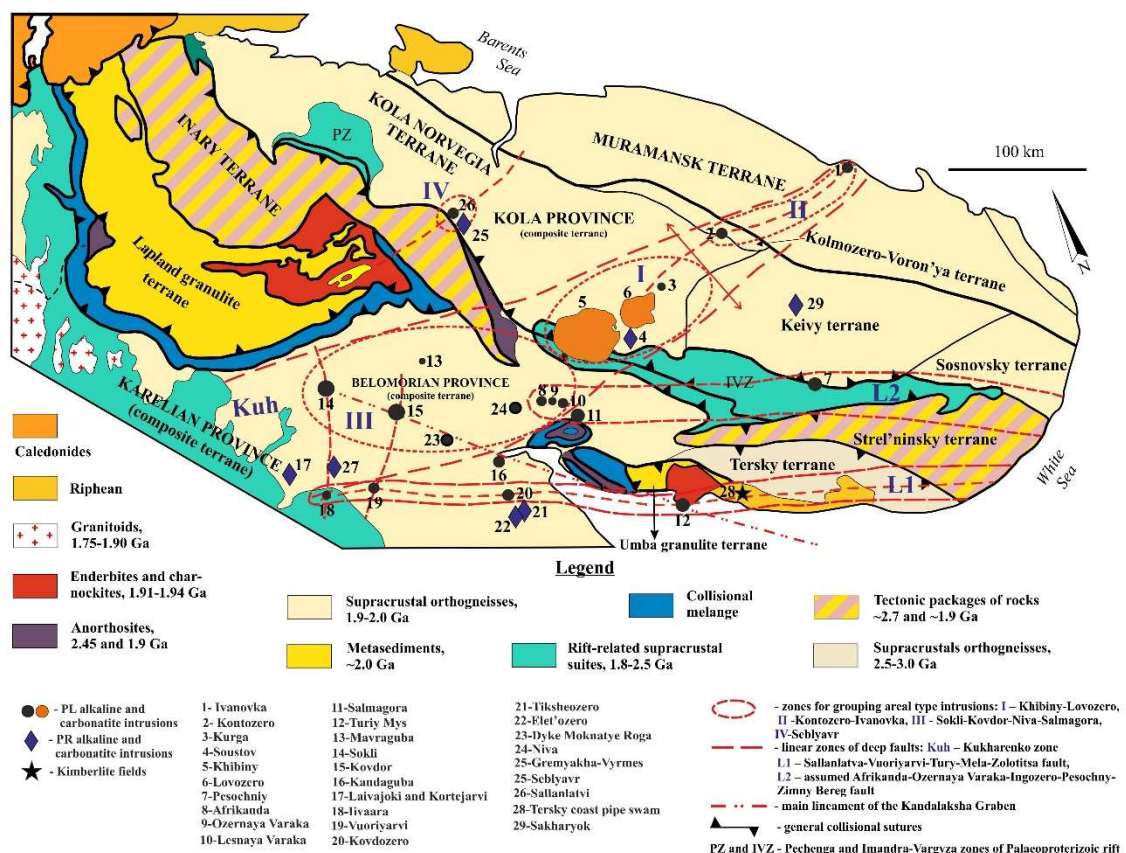


Рис. 4.1. Схематическая геологическая карта Кольского полуострова и соседних регионов северной Фенноскандии с указанием расположения щелочных, щелочно-ультраосновных

комплексов с карбонатитами и кимберлитов по отношению к главным тектоническим структурам и границам (Zhiron, 2016; Balagansky et al., 2016).

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 (Kramm, Kogarko, 1994; Marty et al., 1998; Арзамасцев, Митрофанов 2009; Downes et al., 2005; Ernst, Bell, 2010; Rukhlov, Bell 2010; Kogarko et al., 2010; Rukhlov et al., 2015; Kogarko, 2023). В диссертационной работе В.А. Нивина (2013) было отмечено, что щелочно-ультраосновные массивы различаются степенью сохранности первичного мантийного флюида и что наиболее высок этот показатель в породах Себляврского комплекса, который является одним из наиболее глубоких.

Известно, что магматические карбонатиты могут формироваться в условиях верхней мантии из карбонатизированного силикатного расплава, насыщенного углекислым газом (Jones et al., 2013; Yaxley et al., 2022). Для палеозойских щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексов КЩП материнским расплавом служил мантийный субстрат лерцолитового состава, а фракционирование его дифференцированного оливин-меланефелинитового расплава, обогащенного CO_2 , привело к образованию карбонатитового расплава (Veksler et al., 1998; Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Арзамасцев и др., 2017). Этот карбонатитовый расплав был обогащен HFSE, REE и LILE и насыщен CO_2 , H_2O , Cl, F, S, Na, K.

В карбонатитах выделяются четыре типа флюидных включений по составу: H_2O -NaCl флюиды, H_2O -NaCl- CO_2 флюиды, многокомпонентные флюиды, многокомпонентные флюиды с высоким содержанием CO_2 (Walter et al., 2021).

Магматические и карботермальные флюиды воздействовали на щелочно-ультраосновные комплексы с карбонатитами на протяжении всего периода их формирования. Эти флюиды были представлены системами концентрированных растворов, рассол-расплавной и парогазовой фазами и флюидонасыщенными остаточными расплавами. Первоначально карбонатитовые магмы выделяли солевые рассолы, которые эволюционировали в Na-K-сульфат-карбонатные/бикарбонатно-хлоридные рассолы с CO_2 или без него, захватывая вместе с собой слабосолёные CO_2 -обогащённые флюиды, образованные в результате несмесимости (Walter et al., 2021; Yaxley et al., 2022).

Флюидная несмесимость была связана с быстрым сбросом давления при стремительном, форсированном и прерывистом подъёме магмы. Циклический и прогрессивный флюидный поток через нарастание давления и последующий катастрофический сброс давления привели к самоподдерживающемуся внутрикоровому подъёму плавучей низковязкой магмы. Этот процесс позволил магме подниматься относительно быстро. Оба типа флюидов – выделяющиеся при подъёме магмы и остаточные флюиды – инициировали процессы фенитизации и метасоматоза вмещающих пород (Walter et al., 2021).

Согласно последней классификации (Yaxley et al., 2022), в флюид-карбонатитовой системе выделяются несколько типов флюидов:

Синмагматический флюид – любая флюидная фаза, находящаяся в химическом равновесии с более плотным карбонатитовым расплавом;

Рассол-расплав – обогащённый H_2O эволюционировавший карбонатитовый расплав, потерявший большую часть первоначального $CaCO_3$ и теперь насыщенный щелочными или Fe-содержащими карбонатами;

Парамагматический флюид – любая флюидная фаза, находящаяся в химическом неравновесии с современным ей более плотным карбонатитовым расплавом;

Постмагматический флюид – любая флюидная фаза, взаимодействующая с полностью затвердевшей карбонатитовой системой и не содержащая синмагматических или парамагматических компонентов.

На всех этапах формирования и последующих изменений основных типов пород (пироксенитов, ийолитов, фоскоритов и карбонатитов) Себляврского комплекса флюидная фаза, несомненно, играла важную роль. Исследования флюидных включений в минералах пород палеозойских карбонатитовых комплексов КЦП выявили наличие первичных синмагматических жидких, солевых и твёрдофазных включений, а также вторичных парамагматических газовой-жидких включений (Соколов, 1993). В составе флюидных включений в апатите, кальците и доломите Вуориярвинского, Себляврского и Ковдорского комплексов были идентифицированы водный щелочной карбонатно-хлоридный раствор, водно-углеводородные фазы, а также газовой-жидкие и газовой-жидко-кристаллические фазы (Соколов, 1993; Соколов, Векслер, 1999; Соколов, 2014).

Исследованию газового режима массива (наряду с другими объектами КЦП) были посвящены работы Marty et al. (1998); Tolstikhin et al. (2002); Dauphas and Marty (1999); Marty and Dauphas (2003); Yokochi and Marty (2004); Буйкин и др. (2014; 2023). 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*. Последнее очень важно, поскольку щелочно-ультраосновные породы и карбонатиты характеризуются повышенными содержаниями урана и тория, что наряду с большим возрастом массива (~400 Ma, Downes et al., 2005) приводит к образованию значительного количества *in situ* радиогенных/нуклеогенных благородных газов, способных привести к существенному искажению изначально захваченного изотопного состава (Буйкин и др., 2018). В работе Yokochi and Marty (2004) авторы использовали ступенчатое дробление при изучении пироксенита и пород фоскоритовой группы, ранее уже изученных в работах (Marty et al. 1998; Tolstikhin et al. 2002). Новые данные подтвердили вклад глубинного мантийного плюма и уточнили изотопный состав неона в мантийном источнике.

С целью выявления источников и эволюции флюидной фазы при образовании и преобразовании пород Себляврского комплекса мы провели комплексное изотопно-геохимическое (He, Ne, Ar, N, C) изучение флюидных включений в минералах и породах *разных стадий формирования* этого массива. Для выделения газов мы применили метод ступенчатого дробления, который хорошо зарекомендовал себя при изучении благородных газов в различных мантийных породах (напр., Sarda et al., 1985; Staudacher et al., 1989; Tieloff et al., 2000; Hopp et al., 2004, 2018; Buikin et al., 2005, 2017, 2018, 2020, 2021, 2022) и который на сегодняшний день является наиболее информативным при определении изотопных характеристик газов из флюидных включений.

4.1. Краткое геологическое описание комплекса и минералого-петрографическая характеристика образцов

Щелочно-ультраосновной-карбонатитовый комплекс Себлявр занимает площадь около 23 км² и расположен в северо-западной части Кольского полуострова (68°42' с.ш., 32°05' в.д.), где пересекается рекой Туломой (Рис. 4.2). 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 Себляврского комплекса формировались в следующей последовательности (Табл. 4.1): 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).

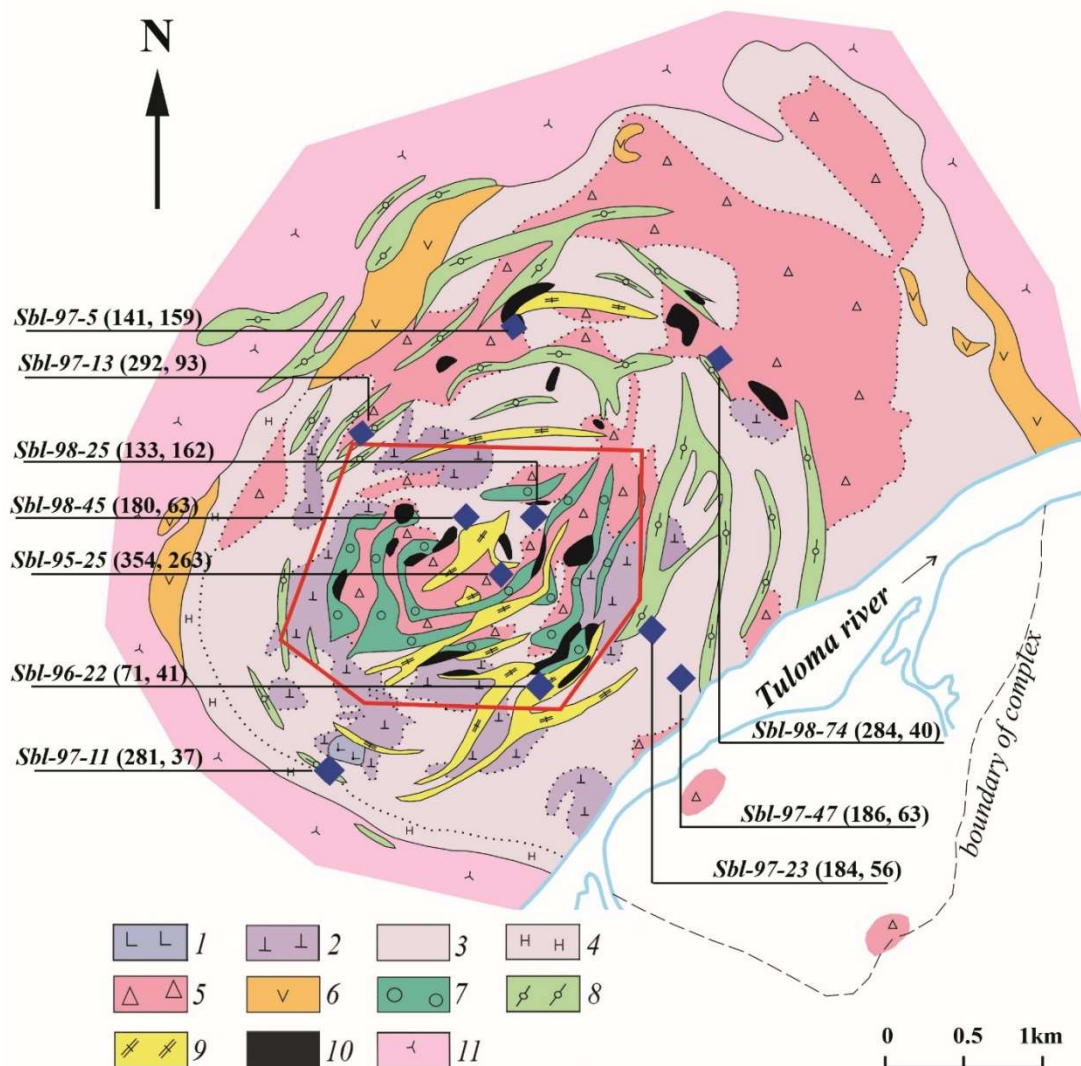


Рис. 4.2. Геологическая карта Себляврского комплекса по Афанасьеву (2011). Условные обозначения: 1 — оливиниты, 2 — клинопироксениты, 3 — флогопитсодержащие клинопироксениты, 4 — нефелиновые клинопироксениты, 5 — карбонатизированные клинопироксениты с апатитом, 6 — ийолит-мельтейгиты, 7 — флогопит-диопсидовый (форстерит) фоскорит, 8 — флогопит-диопсидовый (форстерит)-кальцитовый карбонатит, 9 — тетраферрифлогопит-кальцитовый карбонатит, 10 — апатит-магнетитовые руды, 11 — фениты по гнейсам. Красным контуром показана «Центральная зона» комплекса с наибольшим распространением карбонатитов. Линиями показаны количество и места отбора проб. В скобках указан номер скважины и глубина пробы в метрах.

Согласно современным представлениям (Mitchell, 2005; Mitchell, Gittins, 2022; Yaxley et al., 2022), магматические фоскориты и карбонатиты щелочно-ультраосновных комплексов рассматриваются как последовательные производные карбонатитового расплава, при этом фоскориты представляют собой первые выплавки этого расплава. Петрографическое различие пород основано на количественном соотношении основных

минералов в магматических породах. Некоторые авторы (напр., Le Maitre, 2002) считают карбонатитами породы, содержащие более 50 об.% карбонатов и около 20 об.% силикатов.

Таблица 4.1. Минеральная ассоциация в последовательном формировании пород Себлявского комплекса по данным собственных наблюдений и Афанасьева (2011).

Стадия, порода (индекс)	Ассоциированные минералы		Изученные образцы
	Основные	типичные акцессорные	
<i>Щелочно-ультраосновные породы магматической стадии</i>			
Оливиниты (Ol)	оливин	перовскит, магнетит	
Пироксениты (Px)	эгирин-авгит или диопсид, амфибол, флогопит	перовскит, магнетит , апатит, кальцит , нефелин, полевошпат , канкринит, ильменит, титанит, биотит, андрадит , анатаз, сульфиды	Sbl97-5*; Sbl98-25*; Sbl97-23**; Sbl98-45**; Sbl97-47***
Ийолит-мельтейгиты (Ij)	нефелин, эгирин	биотит, шорломит, титанит, апатит, цеолиты, сульфиды	
<i>Фоскориты и карбонатиты магматической стадии</i>			
Флогопит-диопсид-(форстерит) фоскорит (PI)	флогопит, диопсид, форстерит, апатит, магнетит	кальцит, перовскит, бадделит, кальцитрит, пироксенол (Th- и U-содержащий), ильменит, сульфиды	
Флогопит-диопсид-(форстерит)-кальцитовый карбонатит (CI)	флогопит, эгирин-авгит или диопсид (эгирин), форстерит, кальцит	apatит, перовскит, магнетит, бадделит, кальцитрит, пироксенол (Th- и U-содержащий), ильменит, сульфиды	Sbl98-74
Тетраферри-флогопитовый фоскорит (PII)	тетраферри-флогопит, апатит, магнетит	кальцит, клиногумит, люешиит, флогопит, цирконолит, ильменит, пироксенол, кальцит, доломит, сульфиды	
Тетраферри-флогопит-кальцитовый карбонатит (CII)	тетраферри-флогопит, флогопит, кальцит	apatит, клиногумит, люешиит, флогопит, магнетит, ильменит, доломит, цирконолит, пироксенол, сульфиды	
Кальцит-тетраферри-флогопит-амфиболовый фоскорит (PIII)	тетраферри-флогопит, магнезио-арфведсонит или рихтерит, апатит, кальцит	доломит, пироксенол, магнетит, ильменит, циркон, хлорит, сульфиды	
Тетраферри-флогопит-амфибол-кальцитовый карбонатит (CIII)	тетраферри-флогопит, магнезио-арфведсонит или рихтерит, кальцит	apatит, доломит, пироксенол, магнетит, ильменит, циркон, хлорит, сульфиды	Sbl97-11; Sbl97-13
<i>Карбонатиты магматическо-карботермической стадии</i>			
Доломитовые карбонатиты, карботермальные жилы (CIV)	доломит , анкерит, анкилит-(Ce)	тетраферри-флогопит, кальцит , барит, стронцианит, циркон, анатаз, монацит-(Ce), сульфиды	Sbl95-25; Sbl96-22****

* - нефелин-содержащие, ** - карбонатизированные и *** - флогопит-содержащие пироксениты, и **** - Доломитовый карбонатит, контактирующий с тетраферрифлогопитовым фоскоритом. Изученные минералы помечены полужирным.

Другие исследователи (Mitchell, 2005; Mitchell, Gittins, 2022) характеризуют карбонатиты как породы, содержащие более 30 об.% магматических карбонатов независимо от содержания силикатов, а также магматическо-карботермальные (гидротермальные) карбонатные породы – карботермалиты.

Фоскориты представляют собой меланократовые аналоги ассоциирующих с ними карбонатитов, содержащие различные пропорции апатита, магнетита и Mg-доминирующих силикатов (оливина, клинопироксена и флогопита).

Оливиниты (в нашей работе не изучались) комплекса Себляяр встречаются в виде реликтовых блоков и линз (мощностью 10-150 м) среди клинопироксенитов, с которыми имеют реакционные контакты (рис. 4.2). Оливиниты представляют собой средне- до гигантозернистые породы, состоящие из оливина (до 90 об.%), а также переменного количества перовскита и магнетита. Оливиниты из контактной зоны с клинопироксенитами содержат диопсид и флогопит, в некоторых местах оливин замещается клиногумитом.

Клинопироксениты – преобладающие породы (1/3 площади), занимающие центральную часть комплекса (рис. 4.2). Выделяются четыре типа: 1) неизменные ранние клинопироксениты центральной зоны; 2) перекристаллизованные флогопитсодержащие клинопироксениты промежуточной зоны; 3) нефелинсодержащие клинопироксениты контактной зоны с ийолит-мельтейгитами; 4) карбонатизированные апатитсодержащие клинопироксениты контактов с фоскоритами и карбонатитами (рис. 4.2; табл. 4.1)

Текстура клинопироксенитов варьирует от мелко- до крупнозернистой (до 1 см). Они состоят из диопсида или эгирин-авгита (80 об.%), флогопита (до 30-50 об.% в измененном состоянии), различного количества магнетита и перовскита (до 60 об.%). В акцессорной ассоциации присутствуют амфибол, апатит, кальцит, нефелин, канкринит, ильменит, титанит, биотит, шорломит, анатаз, сульфиды, серпентин и минералы группы хлорита.

Ийолитовые породы (мельтейгиты, уртиты, ийолит-уртиты) образуют прерывистый пояс вокруг клинопироксенитовых ядер, располагаясь между нефелиновыми клинопироксенитами и вмещающими породами. Ийолит-мельтейгиты составляют около 5% площади комплекса. Для них характерны средне- до крупнозернистые текстуры. Главные минералы – нефелин и эгирин, акцессорные – биотит, шорломит, титанит, апатит, цеолиты и сульфиды (табл. 4.1).

Фоскориты и карбонатиты образуют концентрическую сеть даек, линзовидных тел и жил мощностью 40-200 м, а также штокверковые тела, секущие клинопироксениты и ийолиты (рис. 4.2). Их внедрение происходило на четвертой последовательной стадии. Выделяются три главные магматические стадии ранней карбонатитовой серии: 1) флогопит-диопсидовые (форстеритовые) фоскориты (PI) и флогопит-диопсид-(форстерит)-

кальцитовые карбонатиты (CI); 2) кальцит-тетраферрифлогопитовые фоскориты (PII) и тетраферрифлогопит-кальцитовые карбонатиты (CII); 3) кальцит-тетраферрифлогопит-амфиболовые фоскориты (PIII) и тетраферрифлогопит-амфибол-кальцитовые карбонатиты (CIII), а также биотит-эгирин-кальцитовые карбонатиты (CIIIa). Ранние фоскориты и карбонатиты преобладают среди пород карбонатитовой серии, они распространены по всей территории комплекса и занимают около 10% его площади. Контакты раннестадийных карбонатитов с вмещающими породами обычно резкие, в некоторых случаях наблюдаются постепенные переходы через метасоматизированные зоны, где часто формируются эгирин-биотит-кальцитовые карбонатиты.

Поздние карбонатиты представлены доломитовыми, доломит-анкеритовыми разностями и карботермальными анкилит-барит-стронцианит-доломитовыми жилами (CIV) (табл. 4.1).

Флюиды воздействовали на ранние магматические щелочно-ультраосновные породы, фоскориты и карбонатиты, вызывая автометасоматические и карботермальные изменения первичных минеральных ассоциаций. Эти изменения проявились в:

- карбонатизации, серицитизации, хлоритизации ультраосновных пород
- карбонатизации и цеолитизации щелочных пород

Тонкие карботермальные анкилит-барит-стронцианит-доломитовые жилы могут пересекать все вмещающие породы. Составы главных и редких элементов пород приведены в таблице 4.2.

Интрузия Себлявского комплекса проходила под влиянием син- и постмагматических флюидов. Синмагматические флюиды подразделяются на первичные и вторичные типы, состоящие из H_2O , CO_2 , 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. 3.3, 4.3)

Первичные включения образуют три группы: 1) двухфазные (газ+жидкость, CO_2+H_2O); 2) многофазные (газ+жидкость+кристаллические фазы: рудные минералы, карбонаты, графит); 3) вторичные включения с преобладанием газовой фазы (CO_2) над жидкостью (H_2O).

Синмагматические первичные флюидные включения обнаружены только в апатите. Первичные парамагматические флюидные включения фиксируются в центральных частях зерен кальцита и доломита, а вторичные парамагматические – в краевых частях, по спайности и трещинам минералов.

Таблица 4.2. Концентрации главных оксидов (wt %) и следовых элементов (ppm) в породах комплекса Себлявр.

Образец	Sbl-97-47	Sbl-98-25	Sbl-98-45	Sbl-98-74	Sbl-97-11	Sbl-97-13	Sbl-95-25
Порода	Px			СII	СIII	СIII	CIV
SiO ₂	22.50	26.05	23.49	4.91	1.23	0.67	2.12
TiO ₂	2.52	2.03	8.56	0.08	0.11	0.06	0.17
Al ₂ O ₃	4.54	7.10	4.68	1.46	0.18	0.13	0.21
FeO*	9.79	14.17	19.48	2.40	1.31	0.44	4.68
MnO	0.43	0.22	0.36	0.13	0.11	0.09	0.86
MgO	8.99	4.50	13.90	0.47	0.67	0.89	13.39
CaO	27.28	25.93	15.73	52.44	38.83	55.37	34.46
Na ₂ O	0.96	2.79	1.28	0.75	0.14	0.15	0.18
K ₂ O	2.58	0.81	2.54	0.33	0.11	0.04	0.11
P ₂ O ₅	3.80	9.27	0.66	1.10	2.42	0.58	0.57
LOI	13.79	3.27	6.71	34.38	54.11	40.77	40.90
Всего	97.18	96.14	97.39	98.45	99.22	99.19	97.65
Li	16	6.8	5.0	1.6	1.8	0.90	11
Be	5.5	-	-	-	1.2	-	-
Rb	50	20	84	8.5	6.3	1.1	5.6
Cs	1.3	0.45	2.0	0.09	0.2	0.034	0.12
Sr	1891	864	832	6876	5482	4095	7446
Ba	1833	4319	1622	652	428	258	6247
Zr	655	1976	222	218	79	22	13
Hf	17	34	11	2.5	2.3	0.77	1.4
Nb	363	75	1018	17	151	8.4	512
Ta	13	11	160	1.3	15	1.0	6.7
Th	26	23	196	3.0	21	10	33
U	6.0	6.5	21	0.49	46	0.49	6.8
Sc	37	13	43	-	9.3	1.4	21
Y	64	151	54	42	60	48	17
La	304	150	750	229	197	183	1450
Ce	741	342	1975	451	476	382	2095
Pr	88	44	256	49	60	44	178
Nd	341	200	990	173	235	176	506
Sm	58	47	139	24	40	29	41
Eu	16	17	34	6.7	11	9	10
Gd	58	48	117	20	43	25	17
Tb	5.3	7.9	13	2.6	4.0	3.5	4.4
Dy	20	40	31	10	15	14	7.1
Ho	3.0	7.1	4.0	1.8	2.4	2.2	0.9
Er	7.3	19	12	3.9	6.2	5.8	4.6
Tm	0.6	2.3	0.6	0.50	0.6	0.6	0.2
Yb	3.5	13	2.4	3.1	3.5	3.1	0.5
Lu	0.4	1.7	0.40	0.4	0.4	0.4	0.1
Cu	-	795	66	3.5	-	6.5	53

Zn	270	71	182	12	-	6.6	421
Pb	13	5.9	10	3.7	5.5	6.7	12
Mn	2922	-	-	1193	1016	-	-
V	103	266	285	92	9.5	6.5	11
Cr	-	16	6.5	2.1	-	5.9	4.0
Co	32	73	33	3.8	17	0.8	9.7
Ni	12	14	19	8.7	3.9	27	8.7
Mo	-	3.8	1.5	-	-	667	1.7

Обозначения символов пород - см. табл. 4.1; LOI – потери при прокаливании; т-пунктир означает, что концентрации были ниже предела обнаружения.

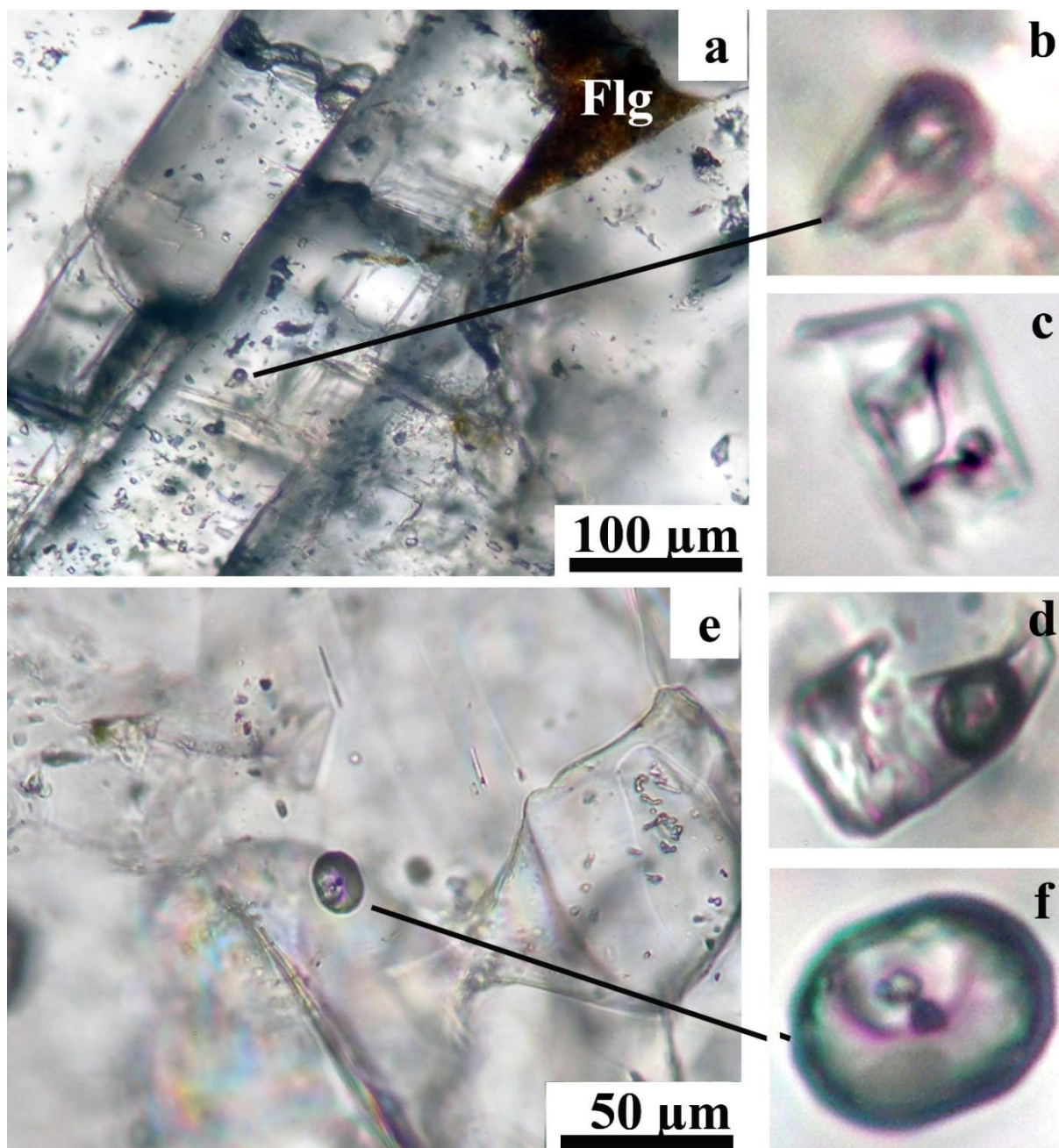


Рис. 4.3. Микрофотография в проходящем свете первичных и вторичных флюидных включений, размещенных в кальците из образцов Sb197-13 (a-d) и Sb197-11 (e, f): b - CO₂-H₂O, c, d – карбонат-CO₂-H₂O и f – CO₂-H₂O- кристаллические фазы.

4.1.2. Результаты изучения газов

Гелий

Содержание ^3He варьирует в образцах от 8×10^{-13} до 3×10^{-9} cm^3/g STP (Табл. 4.3). Минимальные концентрации гелия в кальцитах, а максимальные – в пироксенах и гранате. Доломит и магнетит содержат почти одинаковое количество гелия – больше, чем в кальцитах, но на порядок меньше, чем в пироксенах. Валовый изотопный состав гелия варьирует в широких пределах – от типично коровых/радиогенных значений в кальцитах ($^4\text{He}/^3\text{He}$ достигает 7×10^7) до плюмовых в пироксенах и гранате ($^4\text{He}/^3\text{He}$ ниже 38000). Более того, отношение $^4\text{He}/^3\text{He}$ в большинстве образцов сильно варьирует в ступенях дробления (Табл. 4.3). Причем в некоторых образцах это отношение растет в ходе дробления, а в других, наоборот, падает. Причина первого явления, как было показано выше, заключается в выделении некоторого количества *in situ* радиогенного ^4He , доля которого по отношению к изначально захваченному мантийному гелию растет по мере дробления.

Причину второго определить сложнее, однако для образца граната Sb198-25Grt она, по всей видимости, заключается в том, что эта проба была загружена в трубку, в которой перед этим изучался образец метеорита Песьяное, очень богатого космогенными гелием и неоном (Buikin et al., 2024). Несмотря на тщательную очистку трубки, в ней могло остаться очень небольшое количество вещества метеорита, вбитого в доньшко трубки и не удаленного при чистке, которое могло внести свой вклад в искажение изотопного состава гелия и, особенно, неона в ходе продолжительного дробления (когда газы из флюидных включений уже выделены, а космогенные из треков все еще продолжают выделяться). Отметим, что содержание, например, ^{21}Ne в метеорите составляло почти на 3 порядка величины больше (при отношении $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.8$), чем в образце граната.

В связи с этим, обсуждение результатов по гелию в этом образце ограничится лишь первыми ступенями, а результаты по неону в гранате, как не имеющие геологического смысла, обсуждаться не будут.

Таблица 4.3. Концентрация, изотопный состав и элементные отношения благородных газов, полученные путем ступенчатого дробления мономинеральных образцов из пород комплекса Себлявр. Выделено синим цветом – данные, взятые для оценки изотопной метки He в источнике плюма; выделено зеленым цветом – данные, взятые для оценки изотопной метки Ne в источнике плюма.

Кумулятивное количество ударов	^4He , ccm/g	^3He , ccm/g	$^4\text{He}/^3\text{He}$	±	^{22}Ne , ccm/g	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	±	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	±	^{36}Ar , ccm/g	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	±	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
Sbl97-5Px (0.4034 g)													
20	6.75E-06	1.98E-10	34175	265	4.59E-11	0.0328	0.0008	10.79	0.06	6.3E-10	936	2	16.9
70	4.04E-06	1.14E-10	35267	309	2.43E-11	0.0350	0.0010	10.95	0.10	3.5E-10	1228	2	12.5
210	(-)	(-)	(-)	(-)	1.55E-11	0.0395	0.0015	11.09	0.12	1.9E-10	1984	4	(-)
700	2.10E-06	3.91E-11	53557	496	9.13E-12	0.0715	0.0025	11.01	0.18	2.2E-10	5281	9	1.9
1800	6.93E-07	8.60E-12	80524	1810	3.90E-12	0.1410	0.0068	9.05	0.50	1.2E-10	16973	47	0.4
Total	1.36E-05	3.60E-10	37739	826	9.87E-11	0.0423	0.0002	10.83	0.06	1.5E-09	3042	7	3.3
Sbl98-45Cal (0.4284 g)													
3	3.57E-07	1.36E-13	2619570	549978	1.18E-10	0.0318	0.0005	10.70	0.04	2.62E-09	1399	9	0.1
10	3.34E-07	8.43E-14	3958429	1132977	9.97E-11	0.0329	0.0004	11.06	0.04	2.12E-09	1705	11	0.1
30	6.49E-07	1.9E-13	3406323	722506	1.43E-10	0.0338	0.0005	11.37	0.04	8.24E-10	2135	14	0.4
90	4.79E-07	2.37E-13	2024816	333486	8.02E-11	0.0361	0.0004	11.82	0.05	6.20E-10	2709	18	0.3
300	2.22E-07	2.24E-13	989641	156664	5.39E-11	0.0373	0.0009	12.02	0.07	5.89E-10	3230	22	0.1
900	7.12E-08	2.41E-13	295901	43662	7.26E-12	0.0418	0.0022	11.57	0.33	7.90E-11	2792	20	0.4
Total	2.11E-06	1.11E-12	1898154	143746	5.02E-10	0.0340	0.0003	11.30	0.02	6.85E-09	1874	13	0.2
Sbl98-45Mt(0.9518 g)													
3	2.77E-06	5.88E-11	47127	340	5.00E-11	0.0326	0.0005	11.12	0.04	3.16E-10	2268	2	4.5
10	2.54E-06	5.46E-11	46592	336	3.62E-11	0.0353	0.0006	11.58	0.06	2.58E-10	2879	3	3.8
50	2.62E-06	4.76E-11	54983	399	2.68E-11	0.0360	0.0006	11.70	0.05	2.43E-10	3033	3	3.9
150	4.11E-06	5.95E-11	69098	457	2.44E-11	0.0388	0.0008	11.80	0.06	2.61E-10	3170	6	5.5
450	3.29E-06	3.97E-11	82970	638	1.32E-11	0.0557	0.0009	11.47	0.10	1.40E-10	2865	3	9.2
Total	1.53E-05	2.60E-10	58947	291	1.51E-10	0.0369	0.0003	11.47	0.03	1.22E-09	2812	3	5.0
Sbl98-25Px (0.2110 g)													
10	5.81E-06	1.68E-10	34498	364	2.11E-11	0.0307	0.0020	11.11	0.23	3.89E-10	1353	3	14.1

40	8.83E-06	2.53E-10	34847	344	3.08E-11	0.0308	0.0012	11.16	0.14	4.39E-10	1375	3	18.6
120	1.09E-05	2.98E-10	36698	356	3.26E-11	0.0366	0.0011	11.64	0.16	4.43E-10	1548	3	19.7
360	1.37E-05	3.13E-10	43675	440	2.98E-11	0.0411	0.0017	12.05	0.14	5.08E-10	1700	3	19.2
1100	7.60E-06	1.76E-10	43191	460	2.11E-11	0.0462	0.0023	10.31	0.12	4.06E-10	2320	4	9.3
Total	4.69E-05	1.21E-09	38757	358	1.35E-10	0.0368	0.0002	11.33	0.08	2.18E-09	1657	3	15.8
Sbl98-25Grt (0.4605 g)													
10	1.12E-05	3.36E-10	33396	298	-	-	-	-	-	8.76E-10	1050	2	17.0
25	1.04E-05	3.13E-10	33082	282	-	-	-	-	-	5.71E-10	1179	2	20.5
70	1.25E-05	3.82E-10	32725	269	-	-	-	-	-	6.68E-10	1318	2	18.3
200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.91E-10	1550	3	-
600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.78E-10	1824	6	-
1600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.22E-10	3604	7	-
Total	3.41E-05	1.03E-09	33052	283	-	-	-	-	-	3.01E-09	1400	3	18.6
Sbl97-13Cal (0.7963 g)													
15	1.86E-07	2.63E-13	706332	84423	4.82E-11	0.0337	0.0005	11.31	0.04	7.23E-10	2441	4	1.4
45	1.23E-07	1.64E-13	748813	167259	3.15E-11	0.0345	0.0005	11.64	0.07	5.29E-10	2973	6	1.0
120	1.09E-07	3.17E-13	343473	34129	2.25E-11	0.0353	0.0008	11.73	0.08	4.30E-10	3234	8	1.0
360	9.54E-08	4.63E-13	206151	19023	7.36E-12	0.0335	0.0010	11.71	0.16	1.39E-10	2814	3	0.3
1600	5.62E-08	3.99E-13	140910	8955	2.31E-12	0.0432	0.0032	11.16	0.43	8.19E-11	1039	1	0.9
Total	5.69E-07	1.61E-12	354471	17816	1.12E-10	0.0344	0.0001	11.51	0.03	1.1E-9	2415	5	0.7
Sbl95-25Dol (0.7707)													
3	8.35E-07	1.03E-11	80778	910	1.48E-10	0.0289	0.0003	9.87	0.02	2.79E-09	453	1	1.9
9	1.13E-06	1.36E-11	82777	963	1.56E-10	0.0295	0.0003	9.92	0.02	2.44E-09	498	1	2.3
21	2.13E-06	2.49E-11	85500	916	2.51E-10	0.0296	0.0003	9.92	0.02	4.95E-09	528	1	1.9
45	2.29E-06	2.77E-11	82970	602	2.03E-10	0.0296	0.0003	9.94	0.02	4.03E-09	629	1	1.7
125	3.14E-06	7.22E-11	43456	436	2.85E-10	0.0304	0.0002	10.14	0.02	5.15E-09	810	1	2.2
375	3.91E-06	9.38E-11	41657	431	1.67E-10	0.0308	0.0003	10.40	0.03	3.39E-09	1218	2	2.3
1125	4.98E-06	6.3E-11	78968	525	5.74E-11	0.0338	0.0004	10.84	0.04	9.87E-10	1953	2	3.0
2500	7.64E-07	5.34E-12	143081	1698	3.83E-12	0.0669	0.0023	11.25	0.19	6.62E-11	2310	3	5.6
Total	1.92E-05	3.11E-10	61666	513	1.27E-09	0.0301	0.0003	10.07	0.02	2.15E-08	746	1	2.3

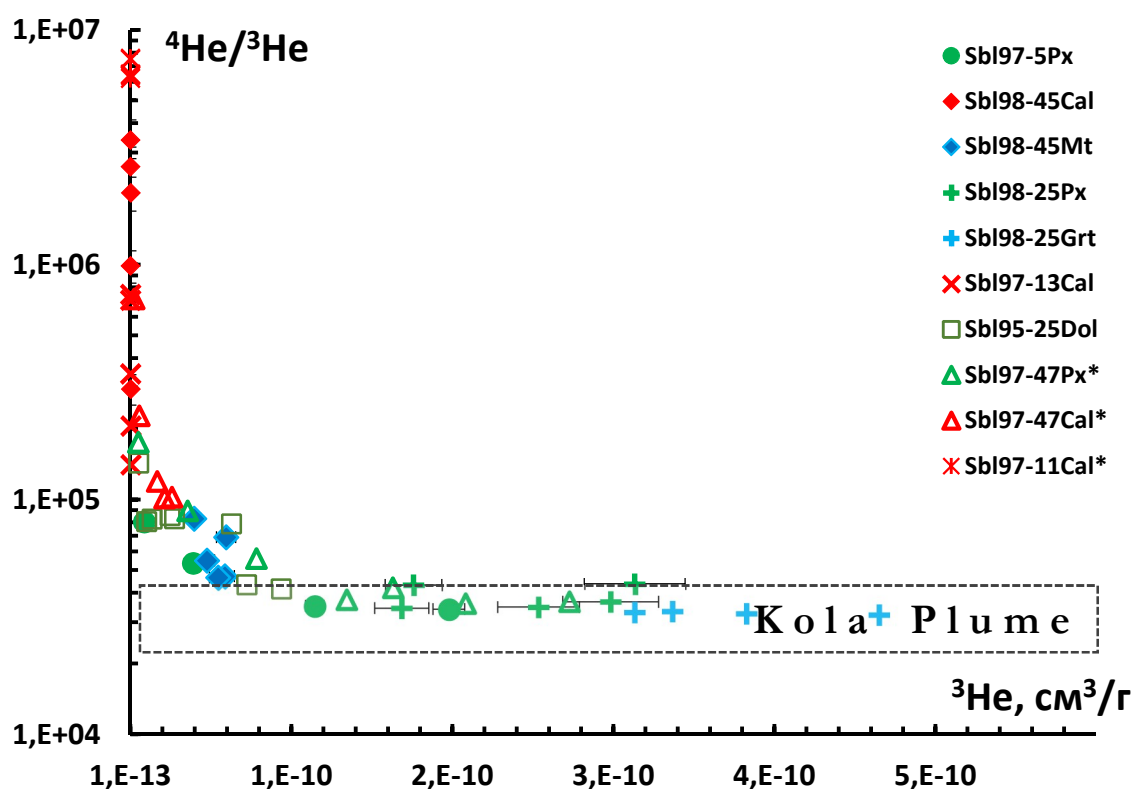


Рис. 4.4. Зависимость отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ от концентраций мантийного (^3He) гелия в ступенях дробления минералов из пород комплекса Себлявр. * - данные были впервые представлены в работе (Buikin et al., 2018).

Неон

Концентрации ^{22}Ne в изученных образцах варьируют в пределах порядка величины – от 1×10^{-10} до 1×10^{-9} cm^3/g STP (Табл. 4.3), в независимости от минерального типа. Самая высокая концентрация в образце доломита – за счет довольно большого количества атмосферного неона. Изотопный состав неона в ступенях дробления образцов изменяется от более близкого к атмосферному ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9.8$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.029$) на первых ступенях до плюмовых значений (Табл. 4.3, Рис. 4.5), близких к характерным для источника плюма Реюньон и ранее выявленным для т.н. Кольского девонского плюма (Marty et al., 1998). Валовые отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в большинстве образцов достигают значений, близких к 11 и выше, указывая на большую долю мантийного компонента. В ходе дробления точки некоторых образцов смещаются в сторону понижения отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и одновременно резкого увеличения отношения $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, отражая выделение *in situ* нуклеогенного компонента (Буйкин и др., 2018). Более подробно это обсуждено в главе «Разделение захваченных и *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов».

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 (Trieloff 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 (В) 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). Однако в пределах неопределенности эти две линии смешения неразличимы.

Аргон

Самая низкая концентрация ^{36}Ar наблюдается в образце Sbl97-13Cal ($4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{g STP}$), самая высокая – в доломите Sbl95-25Dol ($2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g STP}$), как и в случае с неоном, за счет большого вклада атмосферного компонента (Табл. 4.3). На последний указывает низкое отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (746) в валовой пробе доломита. В остальных образцах это отношение выше 1000 и достигает 2812 в образце магнетита Sbl98-45Mt_HD (данные Хайдельбергского Университета) и 3689 в магнетите Sbl98-45Mt_OU (данные Открытого Университета). В ступенях дробления вариации изотопного отношения аргона существенно шире – от близких к атмосферному значению ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{\text{atm}} = 298.56$) в доломите Sbl95-25Dol до 3600 в образце граната Sbl98-25Grt и до 4316 в образце магнетита Sbl98-45Mt_OU. В некоторых образцах пироксенов эти отношения достигают 16000-25000 – за счет выделения *in situ* радиогенного аргона из калий-содержащих включений (см. главу 3, раздел «Разделение захваченных и *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов»).

Азот

Содержание выделенного азота в образцах варьирует от 94 ppm в Sbl98-25Fsp до 1175 ppm в Sbl98-45Cal (Буйкин и др., 2014). В ступенях дробления выход азота, в целом, уменьшается от первых ступеней к последним, отражая, в итоге, факт практически полного выделения азота из флюидных/газовых включений. Валовый изотопный состав азота в образцах варьирует в довольно узком диапазоне от $\delta^{15}\text{N} = +1.4 \pm 1.0 \text{ ‰}$ в пироксене Sbl98-74aPx до $\delta^{15}\text{N} = +5.2 \pm 1.9 \text{ ‰}$ в образце полевого шпата Sbl98-25Fsp. В ступенях дробления образцов вариации значений $\delta^{15}\text{N}$ существенно шире: от $-0.7 \pm 0.6 \text{ ‰}$ в образце Sbl98-45Cal до $+11.0 \pm 1.3 \text{ ‰}$ в образце Sbl98-45Mgt. В целом, эти значения соответствуют ранее опубликованному диапазону вариаций изотопного состава азота в ультраосновных породах и карбонатитах Кольской щелочной провинции (Dauphas, Marty, 1999; Буйкин и др., 2014).



Содержание CO_2 в образцах составляет от 8.1 ppm в пироксене Sb198-74a до 4628 ppm в полевом шпате Sb198-25Fsp. В отличие от азота и благородных газов, выделение диоксида углерода в некоторых образцах увеличивалось от первых ступеней к последним, что особенно характерно для образцов пироксенов и, в еще большей степени, – полевого шпата. Для понимания причины этого феномена требуются дальнейшие исследования. Сейчас можно лишь констатировать, что в ходе дробления из некоторых образцов был выделен далеко не весь CO_2 .

4.3. Обсуждение результатов

Как видно на рис. 4.4, отношения $^4He/^3He$ в ступенях дробления показывают обратную зависимость от содержания мантийного гелия (3He) и, в целом, почти во всех пробах повышаются с увеличением кумулятивного количества ударов по образцу (Табл. 4.3). 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 же особенность поведения гелия наблюдалась в образцах из некоторых других щелочно-ультраосновных комплексов Кольской Щелочной Провинции (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. В работе (Baхter 2010) было показано, что константы диффузии благородных газов в карбонатах значительно выше, чем в силикатах. В результате этого диффузионные потери гелия из кальцитов могут приводить к существенно более низким содержаниям гелия в них, чем в пироксенах, и, как следствие, к значительно более выраженному влиянию добавки *in situ* радиогенного 4He . Кроме того, ранее было показано (Cherniak et al., 2015), что разные карбонатные минералы также отличаются способностью удерживать гелий: в ряду анкерит-доломит-кальцит способность гелия к диффузии увеличивается, что приводит к бóльшим потерям изначально захваченного гелия в кальците, чем в доломите и анкерите. Это подтверждается нашими данными. На рисунке 4.4 и в табл. 4.3 видно, что доломит содержит на 1-2 порядка величины больше захваченного мантийного гелия (3He), и, соответственно, отношения $^4He/^3He$ существенно ближе к таковым для пироксенов, чем для кальцитов (ближе к оценке для Кольского мантийного плюма). В работе (Buikin et al., 2021) по Гулинским карбонатитам также было выявлено более высокое содержание захваченного мантийного гелия в доломитах и более низкие (отвечающие значениям в источнике) отношения $^4He/^3He$ в сравнении с кальцитами.

В нашей работе был изучен лишь один образец магнетита, показавший невысокое содержание мантийного ^3He и повышенные (в сравнении с оценкой для мантийного источника) отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$. Анализ данных (одноступенчатое дробление) по гелию в магнетитах из нескольких комплексов КЩП, опубликованных в (Tolstikhin et al., 2002), в целом, подтверждает тенденцию увеличения отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ с понижением концентрации захваченного ^3He . Однако при этом он также показал, что величина отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ в магнетите может сильно зависеть от еще одного фактора – наличия или отсутствия примесей пирохлора, порой очень трудноотделимого от магнетита и содержащего высокие концентрации Th и U.

Таким образом, можно отметить, что карбонатные минералы, в целом, не могут рассматриваться в качестве хорошего материала для изучения захваченного гелия и определения изотопной метки источника флюида. Магнетит, нередко содержащий высокие концентрации захваченного гелия, может использоваться для этих целей с осторожностью. Пока не до конца ясно, насколько он подвержен постмагматическим диффузионным потерям гелия. 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.

4.3.1. Характеристика мантийного источника: изотопные метки благородных газов

В работе Marty et al (1998) была впервые проведена оценка изотопных меток благородных газов в мантийном источнике щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов Кольской щелочной провинции: $^4\text{He}/^3\text{He}_{(\text{plume})} \sim 38000$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{plume})} \sim 0.045$ (при экстраполяции до $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8$) и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{(\text{plume})} = 5000 \pm 1000$ (при экстраполяции до $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8$). Позднее Tolstikhin et al (2002) уточнили гелиевую изотопную метку: $^4\text{He}/^3\text{He}_{(\text{plume})} \sim 30000$ – согласно сходящимся расчётным и наименьшим измеренным в образцах дунитов значениям. В работе Yokochi and Marty (2004) по 4 образцам было получено близкое значение: $^4\text{He}/^3\text{He}_{(\text{plume})} = 33200 \pm 2600$.

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

Как уже было изложено выше, в главе «Разделение захваченных и *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов», при определении изотопной метки неона в мантийном источнике мы использовали графический подход для отбраковки точек, подверженных заметному влиянию вклада *in situ* нуклеогенных компонентов неона. После такой коррекции данных, точки большей части образцов довольно компактно ложатся вдоль единой линии смешения (рис. 4.5б). Исключение составляет образец кальцита (Sbl97-11Cal), выделенного из карбонатита (стадия образования СШ, Табл. 4.1), отобранного из зоны контакта с вмещающими гранито-гнейсами архейского возраста (рис. 4.2). Точки данных этого образца ложатся вдоль собственной линии смешения (рис. 4.5б), указывающей на более нуклеогенный состав неона ($^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{mantle})} = 0.0432$ при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(\text{mantle})} = 12.5$) 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, а также несколько левее линии, полученной в работе Yokochi and Marty (2004) (рис. 4.5б). 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).

Аргон

На рисунке 4.6б 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 смешения 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. В случае образца Sbl95-25Dol мы выполнили линейную аппроксимацию, поскольку гиперболическая аппроксимация привела к нереалистичному значению $r > 1$, учитывая довольно противоположную тенденцию ($r \leq 1$), выведенную из соответствующего взаимоотношения $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne} - ^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 4.6а). Получаемые мантийные отношения, безусловно, зависят 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). Очевидно, что отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 3700$, полученные для $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ между 12.5 и 12.9, согласуются 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. Обращаем внимание, что обе оценки имеют неопределенность не менее ± 500 (1σ).

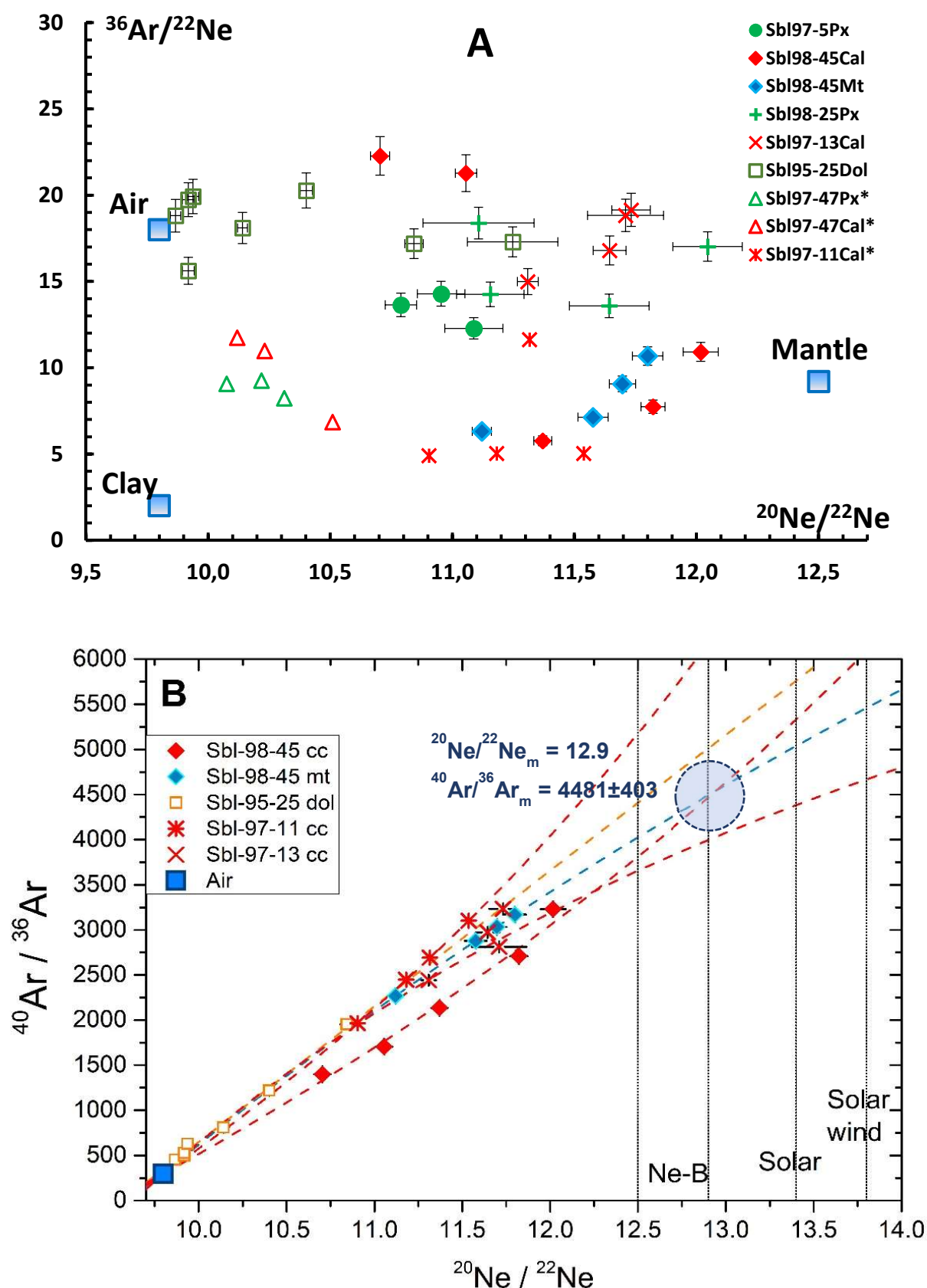


Рис. 4.6. Ne-Ar изотопная систематика (A) и диаграмма в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (B) для ступеней дробления образцов комплекса Себлявр. Точки данных, подверженные сильному влиянию *in situ* нуклеогенного компонента, не включены. Составы мантийного и разных воздушных компонентов (A) и Ne-B, неона солнечной небулы и солнечного ветра (B) также указаны.

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 Кольская щелочная провинция 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.

Элементные отношения

Отношение $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ полезно при оценке значимости гипербола смешения на диаграмме зависимости отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, как показано в предыдущем подразделе. Параметр кривизны зависит от соотношения $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ в двух смешивающихся субкомпонентов бинарной системы. Поэтому в идеальном случае двухкомпонентного смешения можно ожидать линейной зависимости между отношениями $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ и

$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Однако это не всегда так (рис. 4.6а). Большой разброс в распределении данных может указывать на присутствие более одного вида атмосферного компонента с разными отношениями $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$. Лишь несколько образцов, показывают довольно постоянное соотношение $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном и атмосферном компоненте, которое примерно соответствует радиусу кривизны соответствующей наблюдаемой на рис. 4.6б гиперболы смешения (Sbl95-25 Dol; Sbl 97-13 Cc; Sbl 98-45 Mt). Однако в целом элементное отношение $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$, по-видимому, довольно хаотично связано с мантийным неоном. Это, в свою очередь, делает интерпретацию построенных гипербол как бинарных линий смешения не вполне однозначной. Тем не менее, выявленные линии зависимостей могут быть использованы в качестве эмпирической оценки отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике этих образцов.

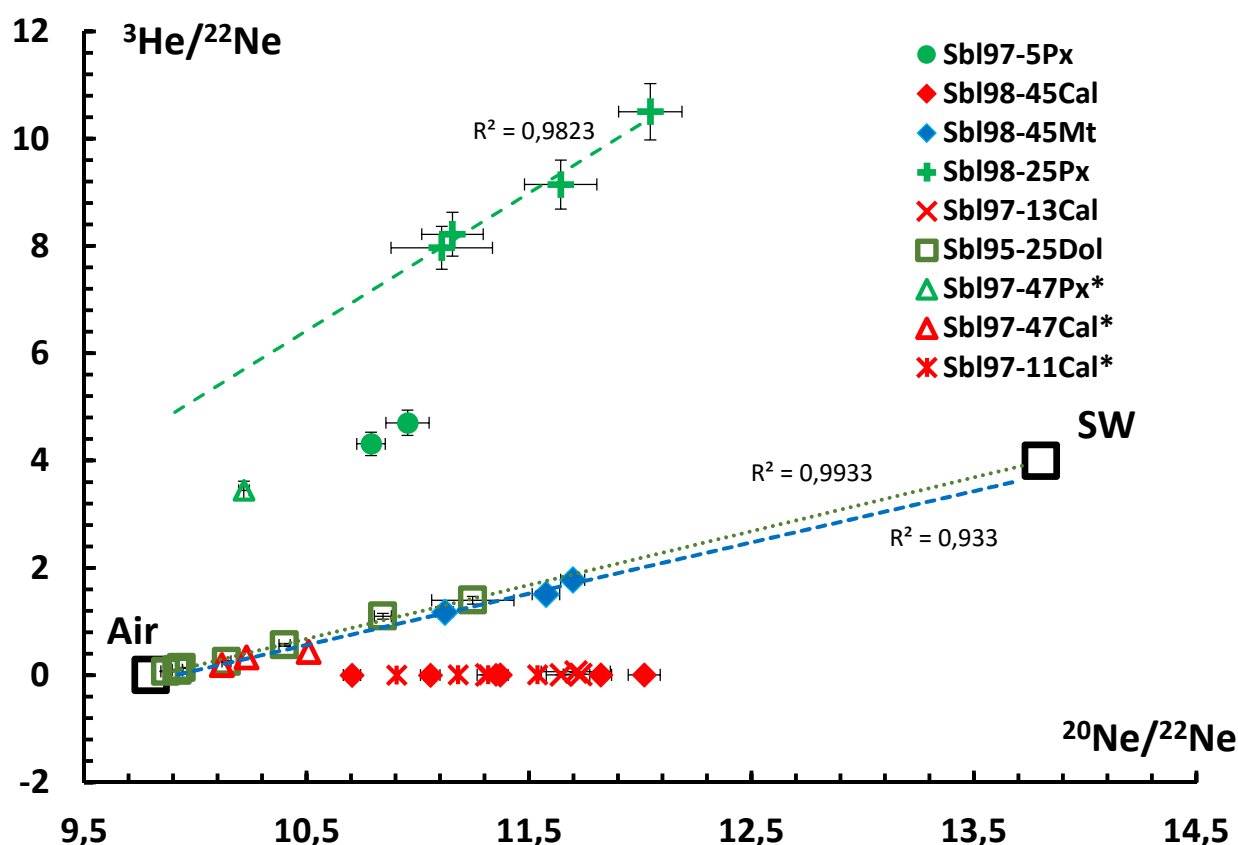


Рис. 4.7. Диаграмма в координатах $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ - $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для ступеней дробления образцов комплекса Себлявр. Точки данных, в которых высок вклад *in situ* нуклеогенного компонента, убраны из рассмотрения. В качестве реперных указаны значения для солнечного ветра (SW, или нефракционированная мантия) и воздуха (Air). В то время как магнетит (Sbl98-45Mt), доломит (Sbl95-25Dol) и кальцит из Sbl97-47 показывают смешение нефракционированных атмосферного и мантийного компонентов, данные для образцов пироксенов предполагают элементное фракционирование между Ne и Ne, особенно сильное для Sbl98-25Px. Ступени дробления большинства кальцитов демонстрируют очень низкие отношения гелия и неона, отражающие постмагматическую диффузионную потерю Ne.

В отличие от данных Ar-Ne системы, несколько образцов показывают линейную зависимость между отношениями $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ и $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 4.7). Это может быть

следствием доминирования гелия мантийного происхождения. Линейные линии смешения атмосфера – мантия наблюдаются для образцов Sb197-47Cal, Sb198-45Mt, Sb195-25Dol, Sb198-25Px и, возможно, Sb197-5Px. В то время как линии смешения для доломита, магнетита и кальцита указывают на нефракционированный воздушный компонент, образец Sb198-25Px, по-видимому, содержит атмосферный компонент с повышенным отношением $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$, равным примерно 4.4. Отношение $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном компоненте образцов Sb197-47Cal, Sb198-45Mt, Sb195-25Dol находится в диапазоне между 2.8 (при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.5$) и около 4 (при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13.8$), т.е. соответствуют предполагаемым составам мантии (напр., Graham, 2002; Hopp and Tieloff, 2008). Образец пироксена показывает значительно более высокое отношение, около 15, что указывает на довольно позднее образование пироксена из уже предварительно дегазированных порций силикатного расплава. Поскольку гелий лучше растворяется в силикатных расплавах по сравнению с неоном, это могло бы объяснить наблюдаемое повышенное отношение $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$. Информация о растворимости благородных газов в карбонатитовых расплавах довольно скудная (Burnard et al., 2010; только данные по He и Ar), но общий порядок растворимости, по-видимому, аналогичен таковому в силикатных расплавах, и, следовательно, интерпретация не зависит от типа расплава.

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

Как видно из данных по изотопному составу неона и аргона (рис 4.5, 4.6, 4.7), 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 Sb195-25Dol (стадия CIV, Табл. 1), 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 аутометасоматического замещения таких пород.

На рис. 4.6а и 4.7 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. 4.6а), благодаря чему линия смешения на диаграмме $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (рис. 4.6б) представляет линейную зависимость.

Таким образом, 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.

4.3.3. Сравнение с другими щелочно-ультраосновными-карбонатитовыми комплексами и влияние условий образования на геохимию благородных газов

На сегодняшний день существует несколько карбонатитовых комплексов, для которых имеются данные по благородным газам. Среди них щелочно-ультраосновные с карбонатитами комплексы Кольской (Marty et al., 1998; Tolstikhin et al., 2002) и Маймеча Котуйской щелочных провинций в России (Buikin et al., 2017; 2021), карбонатитовые комплексы Индии (Basu, Murty, 2006; Норр, Viladkar, 2018), единственный известный проявляющий карбонатитовую активность вулкан Олдойнио Ленгаи в Танзании (Fischer et al., 2009), карбонатитовые комплексы Бразилии и Канады (Sasada et al., 1997), Уганды (Benkó et al., 2021), океанических островов Капе Верде (Mata et al., 2010; Mourão et al., 2012) и Канары (Gurenko et al., 2006; Carnevale et al., 2021).

Лишь в некоторых объектах были получены надежные данные, позволяющие выявить тип мантийного резервуара и охарактеризовать изотопные метки благородных газов в нем. Результаты этих исследований показывают, что источником карбонатитов могут быть совершенно разные мантийные резервуары, отличающиеся по степени дегазированности и соотношения первичных (солнечных) и радиогенных благородных газов. Так, изотопный состав гелия в газовых эманациях вулкана Олдойнио Ленгаи соответствует составу субконтинентальной литосферной мантии с отношением $^4\text{He}/^3\text{He} \sim 120000$ (Dunai, Baur, 1995; Норр et al., 2004; Buikin et al., 2005). Гелий-неоновая изотопная систематика карбонатитов Гулинского массива также указывает на субконтинентальную природу их источника. Карбонатиты и мантийные ксенолиты Канарских островов показывают изотопную метку гелия, соответствующую источнику MORB (Carnevale et al., 2021; Grachev, 2012; Gurenko et al., 2006). В противоположность этому, карбонатиты и ультраосновные породы Капе Верде показали изотопные отношения $^4\text{He}/^3\text{He} < 50000$ (Mata

et al., 2010; Mourão et al., 2012), что указывает на участие в их петрогенезисе вещества глубинного мантийного плюма. Наконец, на основании изучения гелий-неоновой систематики карбонатитовых комплексов Тороро и Суккулу в Уганде, Бенко с соавторами (Benkó et al., 2021) пришли к выводу о смешении компонентов плюма и деплетированной мантии (MORB-source) в источнике родительских для этих карбонатитов расплавов. В единственной известной нам работе, посвященной изучению флюидно-газовой фазы карбонатитов Бразилии и Канады (Sasada et al., 1997), четких мантийных сигналов в изотопном составе благородных газов обнаружено не было. Это может быть связано как с относительно невысокими содержаниями благородных газов в изученных пробах, так и со значительным вкладом *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов, которые невозможно отделить от захваченных мантийных газов при пиролизе, примененном цитируемыми авторами в качестве метода выделения.

Комплекс Себлявр отличается от большинства изученных карбонатитовых объектов очень высокими концентрациями захваченных мантийных благородных газов, на порядок и более величины превышающими таковые в других комплексах. Это обстоятельство, а также применение метода ступенчатого дробления позволило разделить мантийные, атмосферные и радиогенные/нуклеогенные компоненты и надежно определить мантийный источник и изотопные метки благородных газов в нем. Полученные нами результаты показывают, что на всех этапах образования комплекса – от ультраосновных до карбонатитовых – в мантийном флюиде доминировали плюмовые благородные газы. Какие-либо сигналы, свидетельствующие о взаимодействии с другими мантийными резервуарами (DMM, SCLM), отсутствуют.

Такая уникальность комплекса Себлявр (прежде всего, его насыщенность мантийными газами) может быть обусловлена геологическими и тектоническими причинами. Комплекс расположен между Кольским и Инарским террейнами – крупными устойчивыми тектоническими единицами. Внедрение его происходило по глубинному разлому, расположенному в длительно существующей тектонической зоне субмеридионального простиранья, пересекающему протяженную палеопротерозойскую рифтовую структуру – Печенгско-Имандра-Варзугский зеленокаменный пояс (рис. 4.1). Разлом сформировался в протерозойский период щелочной магматической активности Фенноскандинавского щита и был реактивирован в палеозое при участии плюм-тектонических процессов (Bulakh et al., 2004; Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Kogarko et al., 2010; Zhironov 2016; Balagansky et al., 2016; Kogarko et al., 2023). Все это создало предпосылки для достаточно активного подъема кремнисто-карбонатного расплава с больших глубин. Возможные процессы, влияющие на состав благородных газов,

захваченных в виде флюидных включений в минералах, рассмотрены в модели, представленной на рис. 4.8.

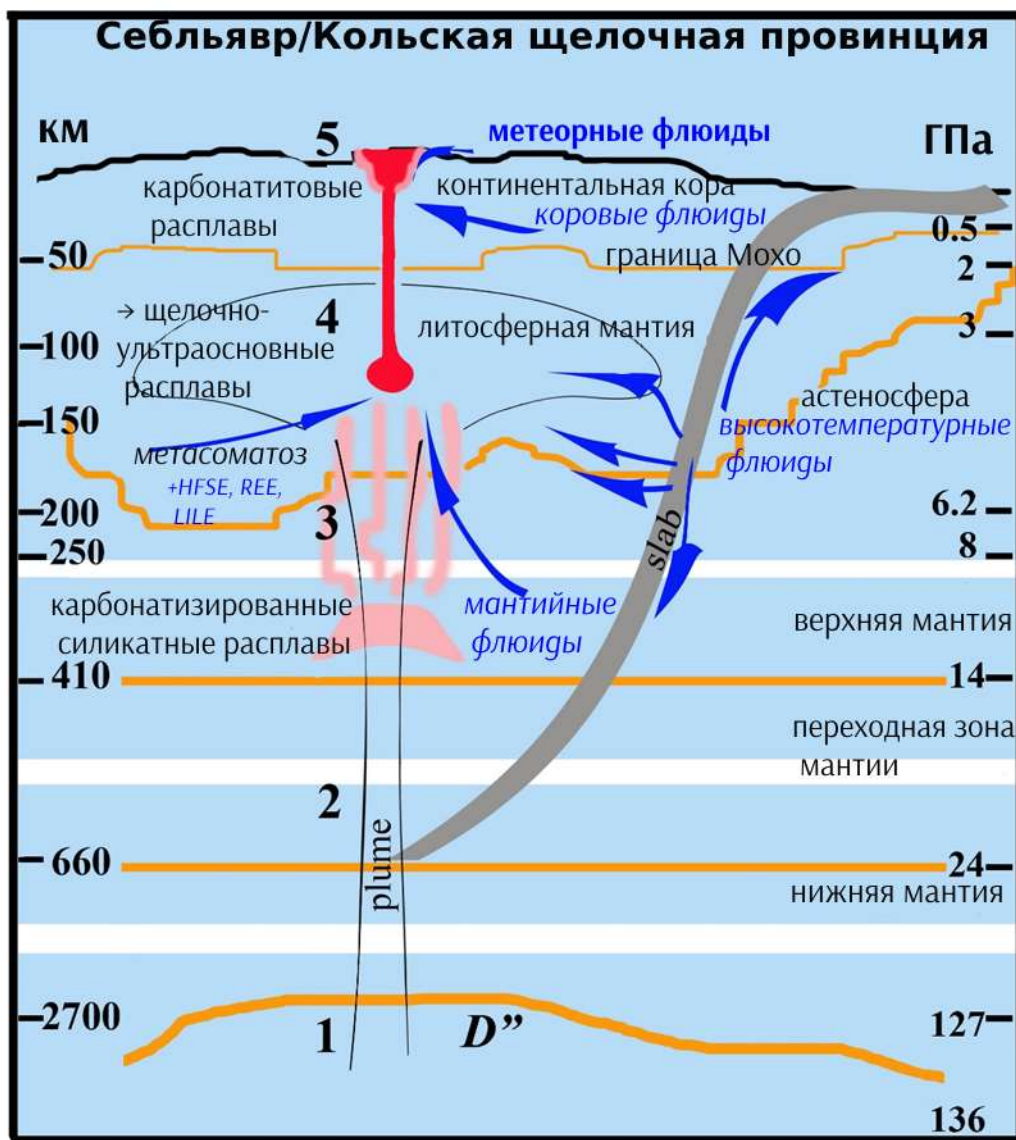


Рис. 4.8. Схематическая модель формирования щелочно-ультраосновного комплекса Себлявр по (Arzamastsev et al., 2000; Арзамасцев и др., 2017; Arzamastsev, Glaznev, 2008; Beard et al., 2022; Braungera et al., 2020; Edgar, 1987; Giebel et al., 2019; Haifler et al., 2024; Kaminsky, 2017; Rukhlov et al., 2015; Vlasov et al., 2023; Walter et al., 2021; Woodard, 2021; Yaxley et al., 2022), и возможные процессы, влияющие на концентрацию и состав благородных газов. Модель основана на гипотезе общемантийной конвекции (Honda et al., 1993; Moreira et al., 1995; Hofmann, 1997; Tieloff et al., 2000; Ballentine et al., 2001).

Этапы: 1 – Область формирования плюма и источник благородных газов солнечного типа; 2 – одна из возможных областей взаимодействия плюма (plume) и погружающейся плиты (Slab) и попадания в восходящий плюм тяжелых благородных газов воздушного типа, (Ar, Kr, Xe, напр., Holland, Ballentine, 2006; Tucker et al., 2012; Parai, Mukhopadhyay, 2015) и органогенного изотопно-тяжелого азота (Dauphas, Marty, 2003; Buikin et al., 2014) полученных из субдуцирующей плиты; 3 – зона образования первичных карбонатизированных силикатных расплавов и насыщения летучих метасоматическими флюидами в ходе мантийной конвекции; 4 – генерация карбонатитовых и щелочно-

ультраосновных расплавов и флюидов, состоящих из H_2O , CO_2 , Cl , F , S , Na и K ; 5 – возможное попадание циркулирующих метеорных вод, насыщенных атмосферными газами.

Установлено, что зона магмагенерации на территории Кольского полуострова в палеозое охватывала область диаметром 400 км, что коррелирует с областью развития щелочных и щелочно-ультраосновных интрузий с карбонатитами. Эта зона располагалась на глубине не менее 120 км, что определено по геофизическим (метод 3D плотностного моделирования) и геохимическим (физико-химические параметры формирования ксенолитов даек и кимберлитовых трубок взрыва в регионе) данным (Arzamastsev et al., 2000; Арзамасцев, Митрофанов, 2009). По геофизическим данным (Afanas'ev, 2011) контакты Себляврского комплекса с вмещающими породами крутые и достигают максимальных глубин к центру. Проведенные расчеты показали, что глубина магматического очага комплекса составляла около 15 км, а глубина подводящего канала ~ 42 км.

Себляврский комплекс является наименее эродированным комплексом КЩП. Высота его эрозионного разреза оценивается в 2 км, что позволяет наблюдать представителей всех производных щелочно-ультраосновного расплава. Он является наиболее ранним из палеозойских комплексов КЩП. По исследованиям (Gogol, Delenitsyn, 1999; Баянова, 2006) время формирования пироксенитов оценивается в 410 ± 7 млн лет, а карбонатитов — в 382 ± 5 млн лет. Это свидетельствует о достаточно длительной активности магматической системы, в течение которой в составе мантийного флюида преобладали плюмовые благородные газы. Некоторые изотопные и геохимические характеристики пород палеозойских щелочных и карбонатитовых интрузий Кольской щелочной провинции (системы $Rb-Sr$, $U-Th-Pb$, $Sm-Nd$) свидетельствуют об их образовании из первичных карбонатизированных силикатных расплавов путем плавления истощенного древнего мантийного субстрата с минимально возможным участием коровых компонентов (Kramm, Kogarko, 1994; Zaitsev, Bell, 1995; Lee et al., 2006; Arzamastsev et al., 2014; Rukhlov et al., 2015). Последнее подтверждается данными по благородным газам. Только кальцит $Sb197-11Ca1$, отобранный из зоны контакта с вмещающими гранитогнейсами, демонстрирует более нуклеогенный состав неона и более радиогенный состав захваченного аргона, что предполагает очень небольшую добавку корового компонента к источнику мантийного флюида.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Высокоточные данные (полученные с помощью ступенчатого дробления) по изотопному составу He, Ne, Ar в магматических и магмато-карботермальных карбонатитах и щелочно-ультраосновных породах комплекса Себлявр убедительно подтверждают плюмовый тип мантийного источника для этого комплекса. Мы уточнили изотопные метки неона и аргона – они имеют более примитивный состав (менее нуклеогенный/радиогенный), чем идентифицированные в работах Marty et al. (1998) и Yokochi and Marty (2004), тогда как изотопная метка гелия такая же, что и в упомянутых работах.

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 надежно разделять атмосферные, *in situ* радиогенные/нуклеогенные и мантийные компоненты благородных газов. Здесь мы должны отметить, что дробление в одну ступень (продвигаемое некоторыми исследователями, как наиболее подходящий метод, напр., Rizzo et al., 2018; Mata et al., 2010) может быть пригоден только для характеристики изотопного состава гелия в конкретном мантийном источнике, поскольку гелий практически не подвержен атмосферной контаминации в отличие от более тяжелых благородных газов. Однако при анализе методом дробления (как в одну, так и в несколько ступеней) необходимо учитывать некоторые методологические нюансы. Так, при повышенных концентрациях U, Th и K в исследуемом образце, радиогенные и нуклеогенные изотопы, образующиеся *in situ* (в основном ^4He , ^{21}Ne , ^{22}Ne , ^{40}Ar) частично выделяются в ходе дробления (напр., Буйкин и др., 2018, Scarsi, 2001, Yokochi et al., 2005; Yokochi and Marty 2004; Kendrick and Phillips 2009a). Даже небольшая доля этих компонентов может значительно исказить состав газов, первоначально захваченных включениями, и привести к неверной интерпретации полученных аналитических данных.

В отличие от предыдущих работ (Yokochi and Marty 2004; Kendrick and Phillips 2009a), мы полагаем, что простое сокращение времени измельчения (количества ударов) недостаточно для действительно надежного разделения захваченных и образовавшихся *in situ* газов и, следовательно, не подходит для получения корректной изотопной метки благородных газов в мантийном источнике. Вместо этого мы предлагаем графический подход, который включает получение достаточного количества точек (ступеней дробления) для каждого образца, чтобы определить, на какой ступени точки начинают смещаться от предполагаемой линии смешения атмосфера–мантия в сторону нуклеогенной

составляющей неона. Такие ступени, точки которых начали и продолжили смещаться в сторону нуклеогенной составляющей, считаются подверженными значительному вкладу *in situ* компонента и исключаются при построении линии смешения.

На основании наших данных по карбонатитам комплексов Себлявр и Гули (см. следующую главу) можно предположить, что доломит в меньшей степени подвержен постмагматической диффузионной потере Не и, таким образом, более пригоден для изотопной систематики Не, чем кальцит. Однако доломит также может подвергаться диффузионной потере Не. То же самое, по-видимому, относится и к магнетиту. Наиболее надежными минеральными фазами в этом отношении являются пироксен и гранат.

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 $^4\text{He}/^3\text{He} = 33999 \pm 952$; $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(12.9)} = 0.0384 \pm 0.0007$). 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 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{mantle}} = 12.9$). Лишь один образец (97-11Cal) дает более радиогенный изотопный состав аргона в его источнике ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{(12.9)} = 6180 \pm 35$), также как и более нуклеогенный неон ($^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{(12.9)} = 0.0446 \pm 0.0009$), чем все остальные образцы. Это может указывать на добавление очень небольшой порции корового флюида к мантийному источнику этого образца; гомогенная смесь обоих флюидов затем была захвачена кальцитом во время его образования.

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. Как известно, уникального мантийного резервуара, который можно связать с карбонатитами, не существует. Более того, источник углерода в карбонатитах до сих пор остается предметом дискуссий, и все более популярными становятся модели, использующие рециклированный углерод земной коры (напр., Ray et al., 1999, 2009; Hoernle et al., 2002; Walter et al., 2008). Знание об источниках флюида и его эволюции во время образования карбонатитов позволяет проследить механизмы взаимодействий мантия–кора–гидросфера и выявить вклад этих резервуаров в процесс образования карбонатитов.

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 мы представляем 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. В связи с этим представляется более удобным рассмотреть результаты по этим типам пород отдельно.

5.1. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Маймеч-Котуйская ультраосновная щелочная магматическая провинция является одной из крупнейших в мире и простирается на площади 70000 км² в северо-восточной части Сибирской трапповой вулканической провинции и охватывает западный склон Анабарского щита от границы Сибирской платформы на севере до верховий р. Котуй на юге. В Маймеч-Котуйской провинции широко развиты экструзивные вулканические породы. Провинция включает 30 интрузий и многочисленные дайки.

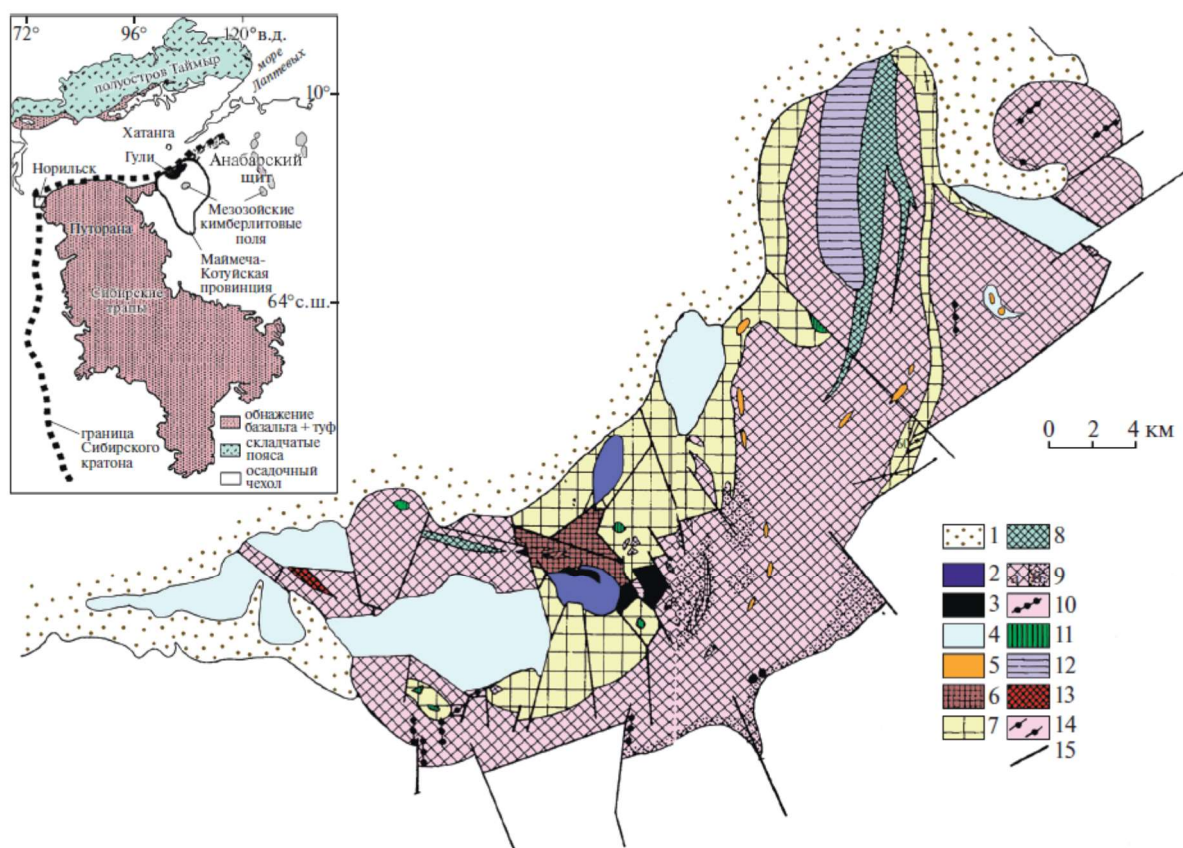


Рис. 5.1. Упрощенная геологическая карта Гулинского массива, по (Kogarko, Zartman, 2011). 1 – мезозойские породы; 2 – карбонатитовый комплекс; 3 – мелилитсодержащие породы; 4 – меймечиты; 5 – сиениты, кварцевые сиениты, нефелиновые сиениты, шонкиниты, гранитные дайки; 6 – ийолиты, мельтейгиты и якупирангиты; 7 – меланефелиниты, нефелиновые пикриты и биотит-пироксеновые пикриты; 8 – косъвиты; 9а – дуниты и 9б – измененные дуниты.

Гулинский массив является крупнейшим щелочно-ультраосновным интрузивно-вулканическим комплексом в мире и занимает территорию между реками Маймеч и Котуй на границе Сибирской платформы с Хатангским прогибом (рис. 5.1). Он примерно овальной формы, площадью около 2000 км² (Егоров, 1991; Васильев и др., 2017), которая на две трети перекрыта четвертичными отложениями. Геофизические данные указывают на почти вертикальные контакты с окружающими породами и, следовательно, на штокообразную форму интрузивных тел (Kogarko et al., 1995). 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.

Таблица 5.1. Основные интрузивные стадии, подстадии и типы пород Гулинского массива (по Егоров, 1991).

Интрузивная стадия	Подстадия	Тип породы
Первая	Первая	дуниты
	Вторая	Ti-Fe-рудные пироксениты (косъвиты), порфиритовые оливиновые пироксениты и перидотиты
Вторая		Мелилитовые породы
Третья	Первая	Мельтейгиты, малиньиты, шонкиниты
	Вторая	Меланефелиниты, оливиновые меланефилиниты, нефелиновые пикриты, биотит-пироксеновые пикриты
	Третья	Якупирангиты и мельтейгиты
Четвертая		Йолиты и йолитовые пегматиты
Пятая	Первая	Агпаитовые сиениты, нефелиновые сиениты, кварцевые сиениты
	Вторая	Микро-шонкиниты и сольвсбергиты
Шестая	Первая	Фоскориты и рудные форстериты
	Вторая	Крупнозернистые кальцитовые карбонатиты
	Третья	Мелкозернистые кальцитовые карбонатиты
	Четвертая	Доломитовые карбонатиты

Массив Гули, как и многие другие щелочно-ультраосновные интрузии, представляет собой сложный многостадийный плутон. Сложная полифазная эволюция массива началась с образования ультраосновных пород (дуниты, косъвиты) и закончилась формированием серий жил и штоков пород фоскоритовой и карбонатитовой групп (Егоров, 1991; табл. 5.1). По времени формирования позднюю серию пород можно разделить на четыре стадии: фоскориты, кальцитовые карбонатиты 1-й стадии, кальцитовые карбонатиты 2-й стадии и поздние доломитовые карбонатиты (Егоров, 1991). По мнению многих геологов (напр., Васильев и др., 2017; Егоров, 1991; Fedorenko et al., 1997; Kamo et al., 2003), Маймеча-Котуйская провинция образовалась одновременно с активизацией Сибирского суперплюма (и представляет собой его часть), который является наиболее масштабным и эксплозивным континентальным вулканическим событием на Земле в фанерозойское время, вызвавшим массовое вымирание на границе перми и триаса.

Авторы работы (Kogarko, Zartman, 2011) показали, что U-Pb возраст пород Гулинского массива (250 ± 8.7 млн лет) аналогичен возрасту толеитовой вулканической толщи Сибирских траппов (251.2 ± 0.3 млн лет; Kamo et al., 1996), связанных с Cu-Ni-PGE

норильскими месторождениями мирового уровня. Мантийные резервуары Сибирских трапповых базальтов и пород Гулинского массива (Kogarko et al., 1995; Малич и др., 2018) характеризуются схожими изотопными метками твердофазных изотопных систем (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Th-Pb, Lu-Hf, Re-Os).

Из ультраосновной серии пород нами были изучены пироксенит (97-74, Px), косьвит, (Guli85-151), оливиновый нефелинит (97-69, WR), мелилитолит (Gh-3, мелилит и магнетит), и меймечит (30-46, фракция Olv+Mt).

Образцы оливинового нефелинита и пироксенита отобраны в керне скважины №14, пробуренной при проведении разведочных работ в центральной части Гулинского массива, вблизи от контакта центрального мелилитового штока и якупирангит-ийолитового тела. Они отобраны с глубины 41 м и 450 м, соответственно, и представляют собой неизменные плотные породы. Образец мелилитолита отобран с поверхности центрального мелилитового штока в стенке разведочной канавы (правый борт реки Гулэ). Меймечит отобран в керне скважины с глубины ~ 50 м.

Оливиновый нефелинит (97-69) – плотная стекловатая порфировидная порода с хорошо ограниченными вкрапленниками оливина и слабо раскристаллизованной основной массой. В шлифах наблюдаются очень редкие порфировидные выделения клинопироксена (гломеропорфирового облика). В стекловатой основной массе видны мелкие вкрапленники нефелина, оливина и пироксена.

Пироксенит (97-74) представляет собой практически мономинеральную крупнокристаллическую породу, сложенную тёмно-зелёными кристаллами клинопироксена с редкими зёрнами магнетита. В шлифах наблюдаются интерстициальные пойкилитовые кристаллы флогопита и редкие зёрна нефелина. Из акцессорных минералов характерен титанит и перовскит. Отмечены также зёрна кальцита, возможно, вторичного поздне-гидротермального генезиса, поскольку в образце был обнаружен гидротермально-метасоматический прожилок клинопироксена второй генерации с кальцитом, титанитом и магнетитом.

Косьвит, обр. Guli85-151, был отобран с поверхности продолговатого тела длиной 20–30 м. Эта крупнозернистая порода состоит из клинопироксена (85%), оливина, титано-магнетита, шпинели и апатита.

Мелилитолит (Gh-3) – характерная, почти мономинеральная мелилитовая крупнокристаллическая порода с широко развитой магнетит-перовскитовой минерализацией. В шлифах, кроме того, наблюдаются клинопироксен, флогопит, кальцит. Редко встречается нефелин, титанит. Кристаллы флогопита ксеноморфные, заполняют интерстиции между крупными мелилитовыми зёрнами.

Меймечит (30-46) – порфировидная порода, состоящая из большого числа оливиновых вкрапленников и черной слабо раскристаллизованной основной массы. Слабо раскристаллизованная основная масса сложена оливиновыми зернами, с мелкими кристаллами магнетита и шпинели. Оливин вкрапленников частично серпентинизирован. В основной массе часто наблюдаются глобулы, заполненные карбонатным веществом и серпентином. В шлифах в оливине в виде вкрапленников наблюдается шпинель. Редко крупные шпинелевые вкрапленники округлой формы можно наблюдать как самостоятельные зерна. В целом, процессы серпентинизации затронули, главным образом, основную массу или краевые части оливиновых вкрапленников.

Из пород карбонатитовой группы нами были изучены образцы, представляющие все стадии формирования карбонатитов.

Фоскоритовая стадия

Guli85-134 – отобран из скважины (гл. 6 м) на южном карбонатитовом штоке. Этот образец представляет самую раннюю интрузивную стадию формирования карбонатитов и состоит из кальцита (40–50%), апатита (до 35–40%), магнетита (до 5%), оливина (5–10%) и флогопита (~10%).

Кальцитовый карбонатит 1-й фазы

Guli85-107 был отобран из карьера (глубина ~1-2 м) на северном карбонатитовом штоке. Это свежий образец, состоящий преимущественно из крупнозернистого кальцита (размерами до нескольких см) и апатита (до 10–15%), с примесью магнетита и слюды. GuliGH-4 – кальцит-магнетит флогопитовый карбонатит с апатитом; отобран на севере южного карбонатитового штока.

Кальцитовые карбонатиты 2-й фазы

Guli85-100 отобран в карьере (гл. ~1 м) на северном карбонатитовом штоке из дайки, которая прорывает породы 1-й фазы; состоит в основном из мелко- и среднезернистого кальцита; аксессуарные минералы представлены апатитом и магнетитом.

Guli85-125 – минерализованный карбонатит из карьера на южном карбонатитовом штоке, состоящий из мелкозернистого и среднезернистого кальцита, с примесью апатита и пирохлора (до 5%).

Таблица 5.2. Концентрации и изотопный состав гелия, неона и аргона в мономинеральных образцах из карбонатитов и косъвита Гулинского массива (данные ступенчатого дробления). Аналитическая ошибка 1 σ .

Кумулятивное количество ударов	^4He , $\times 10^{-8}$ см ³ /г STP	^3He , $\times 10^{-13}$ см ³ /г STP	$^4\text{He}/^3\text{He}$	$\pm$	^{22}Ne , $\times 10^{-12}$ см ³ /г STP	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$\pm$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$\pm$	^{36}Ar , $\times 10^{-11}$ см ³ /г STP	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$\pm$	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
Guli 85-151 Px (1.1001 г)													
50	127	41	310740	5683	26	0.0311	0.0008	9.68	0.05	13	875	3	16.5
200	59	23	250013	9735	5	0.0458	0.0070	9.74	0.19	15	1331	5	3.8
1600	141	94	149420	4359	11	0.0314	0.0009	9.74	0.09	33	956	3	6.5
Сумма	327	159	205980	4422	41	0.0330	0.0002	9.70	0.04	61	1031	2	7.2
Guli 85-151Mgt (0.5000г) *													
30	49	13	392146	17522	5	0.0341	0.0035	9.83	0.24	12	1061	18	5.2
120	29	7	421420	35499	2	0.0293	0.0070	8.80	0.68	8	1413	24	3.4
900	38	6	623792	56562	3	0.0284	0.0036	7.99	0.36	11	837	14	6.2
Сумма	116	25	455504	20478	10	0.0316	0.0008	9.15	0.28	31	1065	24	4.8
Guli 85-134 Cal (0.6245 г)													
50	38	13	298521	16366	29	0.0326	0.0008	9.85	0.07	56	1462	2	0.6
200	51	31	165401	20554	12	0.0356	0.0014	10.00	0.10	16	1716	5	2.2
500	45	23	195069	8659	6	0.0343	0.0016	9.98	0.19	13	1058	4	4.6
1400	118	77	154329	4975	9	0.0358	0.0014	9.66	0.12	33	583	2	12.5
2800	125	68	183503	6301	8	0.0348	0.0016	9.55	0.15	51	469	1	14.0
Сумма	378	212	178460	4614	64	0.0341	0.0003	9.82	0.05	169	983	2	3.2
Guli 85-134 Cal_II (0.6058 г) *													
30	27	8	322675	21205	35	0.0327	0.0006	10.05	0.05	55	1650	15	0.4
100	26	9	280412	11212	14	0.0380	0.0012	10.34	0.10	26	2775	24	0.4
350	60	22	274059	8659	6	0.0430	0.0017	10.80	0.17	13	3664	32	1.3
1800	51	13	384652	19388	2	0.0477	0.0063	9.51	0.41	6	2298	20	4.5
Сумма	165	53	310821	7077	57	0.0357	0.0003	10.18	0.05	101	2245	40	0.8

Guli 85-107 Cal_II (0.5884 г) *													
20	4.0	1	289172	44130	41	0.0313	0.0005	9.74	0.05	122	877	1	0.06
70	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	20	0.0331	0.0009	9.76	0.07	64	1056	1	n.a.
300	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	8	0.0328	0.0014	9.54	0.08	41	1083	1	n.a.
1200	0.5	n.a.	n.a.	n.a.	2	0.0384	0.0037	9.49	0.38	11	486	1	n.a.
Сумма	4.7	1	289172	44130	72	0.0322	0.0002	9.72	0.04	238	942	1	0.06
Guli 85-100 Cal (0.6361 г) *													
20	13	2	569738	58708	69	0.0397	0.0006	9.68	0.04	149	2225	14	0.04
70	15	3	502194	54484	39	0.0509	0.0009	9.67	0.04	95	3554	22	0.05
280	7	1	533789	92156	17	0.0659	0.0011	9.84	0.08	60	4900	30	0.03
1200	2	1	180299	28353	3	0.0698	0.0050	10.03	0.26	19	2973	18	0.04
Сумма	36	8	480834	31324	128	0.0472	0.0003	9.70	0.03	322	3157	33	0.04
Guli 85-126Dol (1.3345 г) *													
70	1994	1718	116061	767	136	0.0300	0.0002	9.80	0.02	345	428	1	43.5
150	840	696	120831	1010	23	0.0312	0.0004	9.83	0.04	54	581	1	54.2
350	723	579	124920	1016	12	0.0334	0.0009	9.94	0.06	39	693	1	46.9
1000	430	320	134234	1187	4	0.0483	0.0017	9.82	0.13	11	830	2	73.7
2500	184	125	146760	1676	2	0.0922	0.0040	9.12	0.23	17	496	1	52.3
Сумма	4170	3437	121327	1548	179	0.0316	0.0001	9.80	0.02	467	480	1	48.5
Guli GH-9 Dol (0.1892 г) *													
30	2600	1840	141292	1093	222	0.0294	0.0005	9.76	0.04	563	407	1	41
90	1465	1030	142196	1265	41	0.0308	0.0010	9.90	0.11	90	578	2	58
360	955	639	149514	1526	11	0.0346	0.0045	10.14	0.29	28	670	1	92
1200	279	153	182550	5123	4	0.0323	0.0066	10.51	0.89	13	499	1	104
Сумма	5299	3662	144703	3063	278	0.0299	0.0002	9.81	0.04	693	442	2	52

Примечание. n.a. – не анализировалось; образцы **Guli 85-134** и **Guli 85-107** были проанализированы на изотопный состав гелия, неона и аргона дважды, римская II в их названии означает повторное измерение. После названия образца в скобках указана навеска.

*Данные по He и Ne для этих образцов взяты из (Буйкин и др., 2017).

Доломитовые карбонатиты

GuliGH-9 и Guli85-126 (из карьера, гл. ~0.5 м), Guli85-119 и Guli85-111 были отобраны из южного карбонатитового штока. Это неравномернозернистые почти мономинеральные породы – от мелкозернистых до крупнозернистых. В некоторых из них можно обнаружить акцессорный апатит, пироклор и хатчеттолит.

5.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ КАРБОНАТИТОВ

Для анализа благородных газов использовался модифицированный масс-спектрометр VG 3600 (Институт наук о Земле Университета г. Хайдельберг, Германия). Изотопный анализ Ar, N₂, и определение содержаний этих элементов, C(CO₂) и He проводились в Открытом Университете (Милтон Кинс, Объединенное Королевство) с использованием комплекса Finesse. Изучение изотопного состава углерода в CO₂ и водорода в H₂O проводилось в ГЕОХИ РАН (описание методов см. в главе 2). Результаты анализа изотопного состава и концентраций благородных газов, азота, углерода и водорода в карбонатитах и косьвите представлены в табл. 5.2–5.5.

5.2.1. Благородные газы

Гелий. Концентрации ⁴He и ³He в образцах охватывают широкий диапазон от 4.6×10^{-8} и 4.8×10^{-13} см³/г STP в обр. Guli85-107Cal до 5.3×10^{-5} и 3.7×10^{-10} см³/г STP в обр. GuliGH-9Dol, соответственно. Общая тенденция такова, что карбонатиты поздних стадий образования характеризуются более высокими концентрациями гелия, чем карбонатиты ранних стадий (табл. 5.2). Отношения ⁴He/³He в ступенях дробления варьируют от значений, типичных для субконтинентальной литосферной мантии (СКЛМ, ~120000; Norr et al., 2004; Buikin et al., 2005), до существенно более радиогенных (1300000). Эти отношения зависят от концентрации гелия, в частности, от первичного ³He: чем выше его содержание, тем ниже отношения ⁴He/³He, приближающиеся к значениям СКЛМ в наиболее богатых ³He образцах (рис. 5.2, табл. 5.2). На диаграмме ⁴He/³He–1/³He (рис. 5.2б) 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 ⁴He/³He характерны для СКЛМ (напр., Gautheron, Moreira, 2002; Buikin et al., 2005; Day et al., 2005).

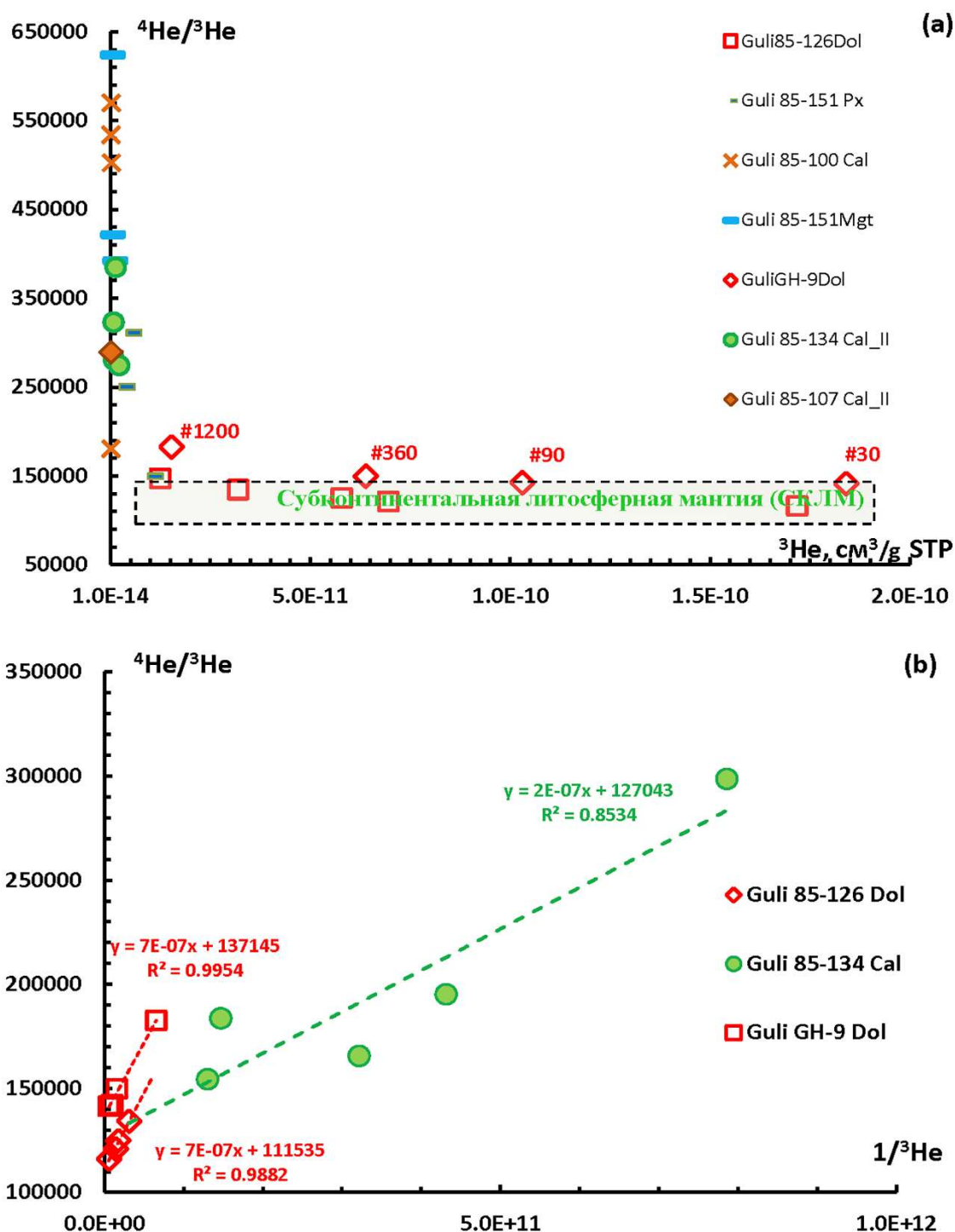


Рис. 5.2. Вариации отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ в зависимости от концентрации ^3He в ступенях дробления образцов Гулинского массива (а) и диаграмма в координатах $^4\text{He}/^3\text{He}$ – $1/^3\text{He}$ (б). Данные образцов GuliGH-9Dol, Guli85-134Cal и Guli85-126Dol ложатся вдоль корреляционных 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.

Неон. Концентрация неона в образцах варьирует в существенно меньшем диапазоне, чем гелия – в пределах одного порядка, между $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{g STP}$ ^{20}Ne в обр. Guli85-151Mgt

и 3×10^{-9} см³/г STP ^{20}Ne в обр. GuliGH-9Dol (табл. 5.2). При этом для неона наблюдается та же тенденция, что и для гелия: в карбонатах поздних стадий концентрации неона выше. На диаграмме $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ – $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 5.3) данные для начальных ступеней дробления образцов Guli85-134Cal_II, GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol (в которых вклад мантийного ^{21}Ne высокий) расположены близко к линии смешения между атмосферным компонентом и СКЛМ (Hopp et al., 2004; 2007; Buikin et al., 2005). С увеличением степени измельчения пробы наблюдается увеличение количества образовавшегося *in situ* ^{21}Ne , извлекаемого из кристаллической решетки минерала при большом количестве ударов. В то же время количество выделяемого первичного неона в каждой последующей ступени уменьшается. Таким образом, отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ снижаются, тогда как $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ увеличиваются в сторону обогащения нуклеогенным компонентом (рис. 5.3).

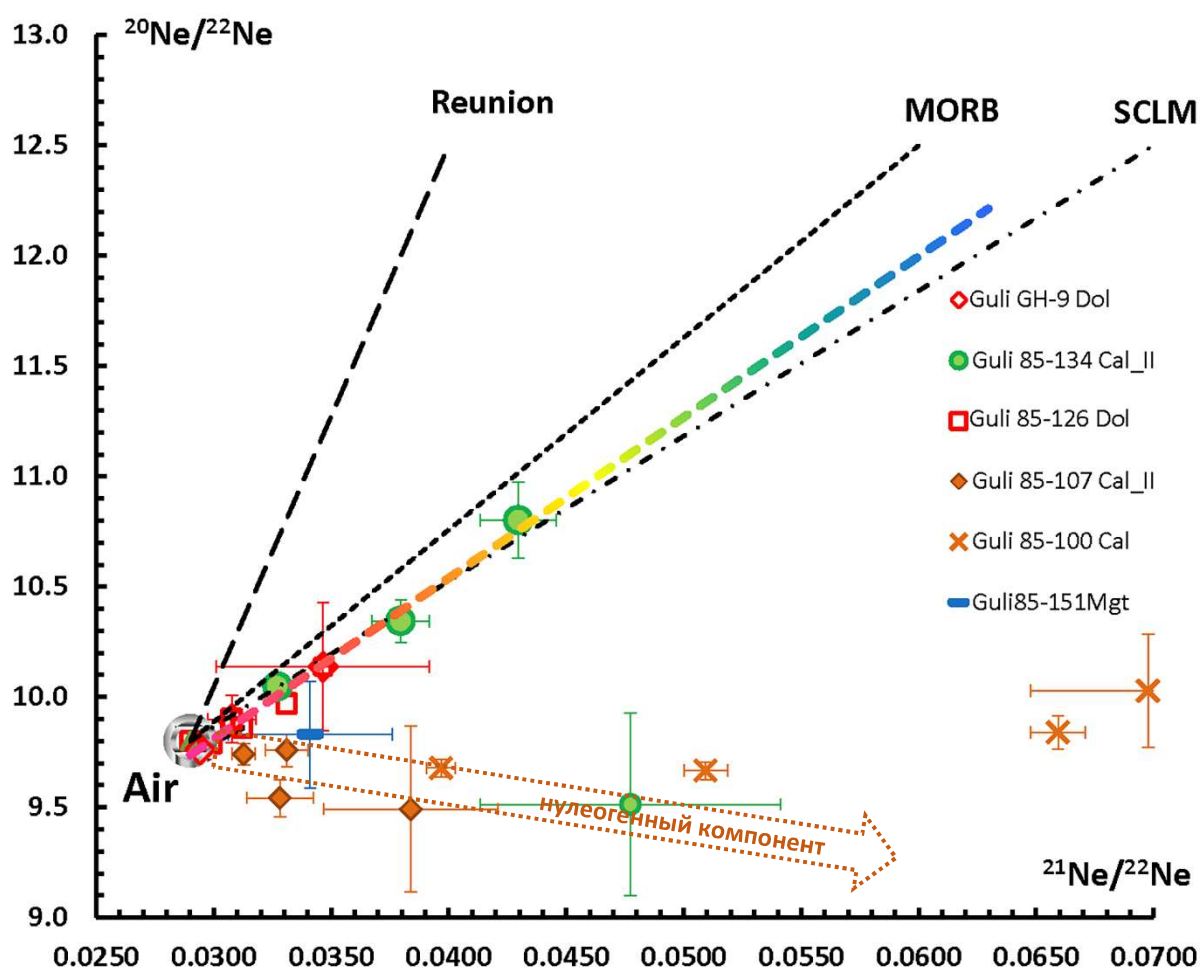


Рис. 5.3. Трехизотопная диаграмма неона по данным ступенчатого дробления образцов Гулинского массива. Показаны линии смешения с воздушным компонентом (Air) для MORB (Moreira et al., 1998), СКЛМ (Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005) и плюма Reunion (Trieloff et al., 2002). Для самых первых ступеней дробления (в которых вклад мантийного ^{21}Ne достаточно высок) данные для образцов Guli85-134Cal_II, GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol (увеличенные символы) ложатся вдоль линии, близкой к линии смешения СКЛМ.

Аргон. Концентрация ^{36}Ar в образцах, изученных в Университете г. Хайдельберг варьирует от 3.1×10^{-10} до 6.9×10^{-9} см³/г STP (табл. 5.2). Карбонатиты поздней стадии содержат наибольшее количество аргона – в основном атмосферного – с отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в ступенях дробления не превышающим 830, что полностью согласуется с данными, полученными в Открытом Университете (см. ниже и табл. 5.3). Кальциты, отобранные из раннего фоскорита (обр. Guli85-134Cal) и из карбонатита второй стадии (обр. Guli85-100Cal), характеризуются наиболее высокими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – до 3664 и 4900 соответственно (табл. 5.2).

5.2.2. N_2 , Ar, He и CO_2

Концентрация азота в образцах варьирует от 65 до 1260 ppb, независимо от стадии образования карбонатитов. Изотопный состав азота на удивление гомогенен в ранних и поздних карбонатитах: валовые значения $\delta^{15}\text{N}$ в пределах аналитической ошибки одинаковы (табл. 5.3). Единственным исключением для карбонатитов является обр. GuliGH-9Dol, который показывает широкие вариации по $\delta^{15}\text{N}$ в ступенях дробления (от -1.8 до -14.4 ‰). Образец пироксена из косьвита показал значения $\delta^{15}\text{N}$, типичные для MORB (от -4 до -8 ‰, при среднем значении -5.1 ‰) (табл. 5.3).

Концентрация аргона в образцах, изученных в Открытом Университете, варьирует от 1.7 до 9.5×10^{-6} см³/г STP ^{40}Ar (табл. 5.3). Отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в ступенях дробления варьируют в широком диапазоне от близких к атмосферному значению (~298.6) до 5800. Отметим, что наиболее высокие значения характерны для кальцита из раннего фоскорита, обр. Guli85-134Cal, тогда как карбонатиты поздней стадии показывают отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ниже 800 (табл. 5.3).

Концентрация гелия в образцах, изученных в Открытом Университете, варьирует в широком диапазоне – от 0.4 до 56×10^{-6} см³/г STP ^4He в (табл. 5.3) и составляет чуть более двух порядков величины.

Концентрация углерода (в форме CO_2) также варьирует в пределах двух порядков величины: от 4652 ppb в обр. Guli85-125Cal до 454323 ppb в обр. Guli85-126Dol (табл. 5.3). Общая тенденция состоит в том, что от ранних к поздним карбонатитам концентрации CO_2 во флюидных включениях резко возрастают. При этом на порядки величины увеличиваются отношения C/N , $\text{C}/^{40}\text{Ar}$ и $\text{C}/^4\text{He}$ (рис. 5.4).

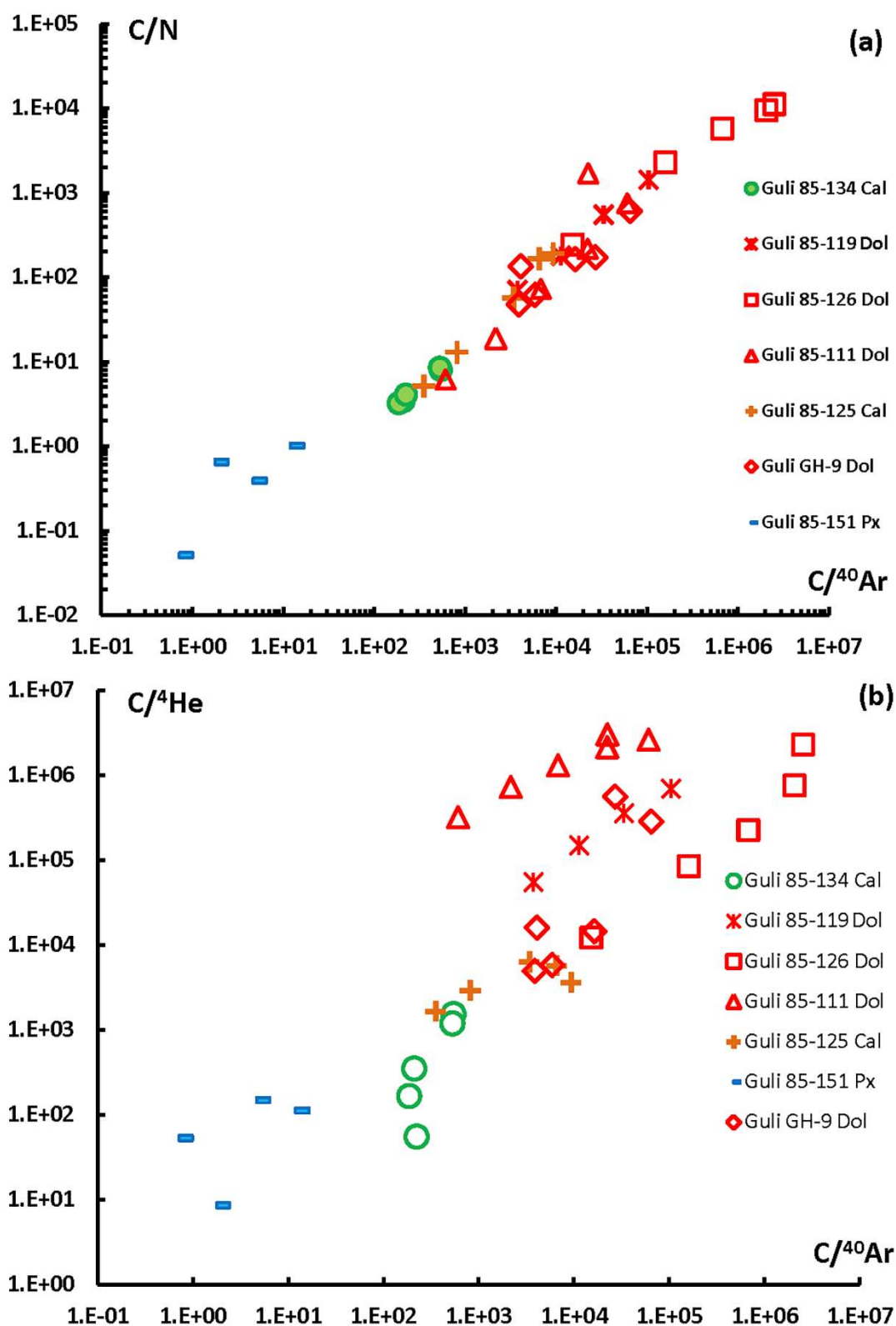


Рис. 5.4. Ковариации отношений $C/^{40}\text{Ar}$ и C/N (а) и $C/^4\text{He}$ и $C/^{40}\text{Ar}$ (б) в ступенях дробления мономинеральных образцов из карбонатитов Гулинского комплекса.

Таблица 5.3. Концентрации и изотопный состав гелия, углерода, азота и аргона из мономинеральных образцов карбонатитов и косгвита Гулинского комплекса. Ошибка 1 σ .

Кумулятивное количество ударов	^4He , 10^{-8} см ³ STP/g	C, нг	N, нг	^{40}Ar , 10^{-8} см ³ STP/g	$\delta^{15}\text{N}$, ‰ Atm	($\pm$)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	($\pm$)	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
Guli85-151Px (2.9933 г)									
150	19	2	35	141	-4.0	0.4	879	2	0.7
500	34	9	23	107	-6.0	0.6	962	3	1.6
1050	23	5	5	22	-8.0	0.6	2206	6	4.5
2100	66	1	2	32	-6.4	0.7	1934	5	8.9
Сумма	142	16	65	301	-5.1	0.5	1115	3	2.4
Guli85-134Cal (1.9760 г)									
100	1251	3410	433	351	0.95	0.11	2442	39	4
300	1452	3069	365	324	-0.29	0.46	3930	62	5
600	1131	706	209	187	-0.21	0.19	4839	77	6
1100	682	201	63	60	1.20	0.37	5804	99	12
2100	1091	107	27	27	-0.08	0.20	4003	70	44
Сумма	5607	7494	1096	949	0.31	0.27	3680	69	6
Guli85-125Cal (2.0009 г)									
70	180	533	105*	84*	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	376	4	6
180	139	722	56	49	0.66	0.20	783	9	5
360	134	1513	27	25	3.57	0.22	1143	14	7
900	131	1327	8	11	3.69	1.00	1350	16	15
1600	87	558	3	3	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	2218	25	30
Сумма	671	4652	199	173	0.82	0.47	791	15	7
Guli85-119Dol (1.0490 г)									
250	368	36280	520	540	0.39	0.14	660	8	1
425	86	22928	128	114	0.26	0.15	654	8	1
700	55	34977	64	59	0.10	0.17	667	9	2
1500	50	61891	44	33	-0.63	0.15	616	8	3
Сумма	559	156076	756	746	0.28	0.15	657	8	1
Guli85-111Dol (1.5576 г)									
50	5.9	3363	552	308	0.9	0.4	330	2	0.2
120	4.5	5823	309	150	-1.3	0.3	321	3	0.4
300	6.5	15116	209	124	4.2	0.8	324	4	0.6
600	6.5	24757	114	62	0.8	0.3	342	4	0.8
1100	7.8	36179	49	34	-0.5	0.2	361	5	1.3
1800	8.3	44926	27	112	-1.1	0.2	346	3	2.2
Сумма	39	130164	1259	791	0.8	0.4	326	3	0.5
GuliGH-9Dol (1.8604 г)									
10	979	7219	152	124	-1.8	0.3	469	7	21
250	568	4928	80	56	-7.0	0.4	398	2	39
550	491	10642	66	44	-7.1	0.5	386	2	48
1050	165	3942**	30	65	-6.4	0.4	400	2	10

кальците из раннего фоскорита (обр. Guli85-134Cal) до -151 ‰ VSMOW в поздних карбонатитах (табл. 5.5).

Таблица 5.4. Изотопный состав углерода и кислорода в CO₂, выделенном методом ступенчатого дробления из образцов карбонатитов Гулинского комплекса. Погрешности для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляют ± 0.4 ‰ и ± 0.9 ‰, соответственно (1 σ).

Кумулятивное количество ударов	CO ₂ , см ³ /г	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ VSMOW
Образец / навеска			
Guli85-134Cal / 2.4284 г			
120	0.004	-10.7	30.1
360	0.005	-14.2	19.0
720	0.006	-14.2	14.3
1100	0.007	-13.8	13.4
1600	0.011	-13.9	1.6
Сумма/средневзвешенное	0.033	-13.6	12.4
Guli85-107Cal / 1.7431 г			
120	0.005	-9.7	22.8
360	0.007	-15.7	7.0
540	0.014	-13.2	6.7
900	0.010	-15.9	0.0
1400	0.016	-15.3	0.9
Сумма/средневзвешенное	0.052	-14.4	5.3
GuliGH-4Cal / 1.8020 г			
250	0.009	-17.1	9.1
500	0.013	-16.6	3.0
750	0.010	-16.1	-0.4
1000	0.013	-15.1	0.7
1250	0.008	-16.6	-1.7
Сумма/средневзвешенное	0.053	-16.2	2.1
Guli85-100Cal / 0.7404 г			
50	0.016	-12.2	16.9
150	0.022	-14.5	8.4
350	0.016	-15.9	5.4
650	0.033	-14.5	3.1
950	0.031	-14.9	2.7
1250	0.032	-14.7	2.8
1600	0.033	-15.1	5.4
1900	0.034	-14.2	3.8
2200	0.032	-14.7	7.2
2500	0.044	-14.1	4.6
2800	0.022	-15.1	3.0

3100	0.034	-13.5	3.2
3400	0.031	-15.0	6.0
3700	0.040	-14.1	4.3
Сумма/средневзвешенное	0.419	-14.4	5.0
Guli85-125Cal / 2.0491 г			
120	0.004	-15.0	10.4
420	0.007	-16.2	3.0
900	0.010	-13.0	4.3
1500	0.013	-13.7	-0.9
Сумма/средневзвешенное	0.033	-14.2	2.8
Guli85-126Dol / 2.0476 г			
100	0.012	-8.1	18.3
200	0.013	-8.9	13.4
300	0.014	-9.1	9.1
400	0.012	-9.4	8.6
850	0.012	-10.6	13.3
1050	0.012	-10.0	9.8
1250	0.011	-10.3	5.3
1525	0.015	-9.0	8.2
1800	0.013	-10.1	2.6
2100	0.014	-9.1	5.2
2400	0.013	-9.7	1.5
2700	0.014	-9.4	2.7
2950	0.015	-8.8	3.5
3150	0.016	-5.9	7.1
3300	0.014	-7.8	3.3
3450	0.014	-8.2	3.6
Сумма/средневзвешенное	0.216	-9.0	7.1
GuliGH-9Dol / 0.9667 г			
50	0.011	-7.2	20.1
150	0.015	-10.8	15.3
325	0.026	-11.1	9.0
600	0.028	-11.3	5.5
1000	0.023	-12.4	3.4
1600	0.032	-12.0	5.1
2100	0.034	-11.0	4.3
2500	0.028	-10.9	4.9
3000	0.043	-11.8	7.8
3250	0.038	-11.3	5.8
3750	0.038	-11.3	4.6
4000	0.034	-11.4	6.2
4250	0.028	-11.6	4.7
4750	0.030	-11.6	2.8
5000	0.030	-11.8	2.8

Сумма/средневзвешенное	0.438	-11.4	6.0
Guli85-111Dol / 0.8489 г			
70	0.012	-8.6	20.7
150	0.019	-8.8	18.7
300	0.034	-3.4	27.2
600	0.040	-10.2	12.5
1100	0.047	-10.0	10.9
1800	0.047	-10.6	10.2
2300	0.032	-11.4	8.6
2800	0.041	-10.4	9.9
3300	0.041	-10.3	9.7
3800	0.041	-10.4	9.3
4400	0.037	-10.7	8.0
5000	0.041	-9.8	9.6
Сумма/средневзвешенное	0.431	-9.7	12.0
Guli85-111Cal / 0.7150 г			
200	0.018	-12.2	7.6
400	0.048	-10.3	7.8
600	0.050	-7.0	12.8
800	0.048	-10.0	6.1
1100	0.047	-10.6	5.1
1500	0.047	-12.3	3.8
2000	0.056	-11.0	5.1
2500	0.053	-11.0	5.3
3000	0.069	-10.2	5.6
3500	0.051	-11.4	4.4
4000	0.047	-11.2	4.5
4500	0.053	-10.5	5.0
5000	0.046	-11.5	4.0
Сумма/средневзвешенное	0.633	-10.6	5.8
Guli85-119Dol/ 2.2377 г			
75	0.007	-8.4	23.1
150	0.008	-8.0	19.1
230	0.011	-9.0	16.3
310	0.010	-10.3	13.8
420	0.011	-10.8	12.8
570	0.012	-11.0	12.9
720	0.014	-10.8	10.6
870	0.013	-10.1	10.6
1020	0.010	-12.0	7.9
1250	0.009	-12.9	10.0
1500	0.013	-11.2	9.6
Сумма/средневзвешенное	0.117	-10.5	12.8

Таблица 5.5. Изотопный состав водорода в воде, извлеченной из карбонатитов Гулинского массива методом ступенчатого дробления. Погрешность для δD составляет $\pm 3.6 \text{ ‰}$ (1σ).

Номер образца	Кумулятивное количество ударов	Содержание воды, $\text{см}^3/\text{г}$	δD , ‰ VSMOW
Guli 85-134 Cal (ранняя фоскоритовая стадия)	120	0.03	-108
Guli 85-100 Cal (кальцитовый карбонатит второй фазы)	50	0.05	-134
Guli 85-119 Sid (поздний карбонатит)	100	0.14	-135
	270		-147
	700		-143
	1200		-144
Guli 85-111 Dol (поздний карбонатит)	70	0.12	-151

5.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД

Результаты анализа изотопного состава и концентраций аргона, азота, гелия и углерода в ультраосновных породах представлены в табл. 5.6.

5.3.1. Содержание газов в образцах

Для всех образцов характерно крайне низкое содержание диоксида углерода, которое составляет от 1 ppb в мелилите до 318 ppb в меймечите (Табл. 5.6). Это на несколько порядков меньше, чем в фоскоритах и карбонатитах Гулинского массива или в ультраосновных породах и карбонатитах массива Себлявр (Buikin et al., 2014). Как результат, отношения углерода, выделенного в форме CO_2 , к азоту и аргону предельно низкие. При этом между этими отношениями наблюдается хорошая корреляция (за исключением образца меймечита) и экспериментальные точки образуют линию с углом наклона, указывающим на отношение азота к аргону ~ 24 , что в 3 раза ниже этого отношения в карбонатитах (рис. 5.6).

Концентрация азота в образцах варьирует от 62 до 398 ppb с общим трендом на увеличение от мелилитолита к оливиновому нефелиниту и далее к пироксениту. Наименьшее содержание азота – в меймечите. Концентрация ^{40}Ar также ниже в мелилитолите ($2 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) и повышается в оливиновом нефелините ($7.9 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) и в пироксените ($8.3 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$). В меймечите концентрация аргона составляет лишь $0.3 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Содержание ^4He наиболее высоко в пироксените ($114 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$), почти на порядок ниже в оливиновом нефелините и мелилитолите и на два порядка ниже – в меймечите.

Таблица 5.6. Содержание гелия, CO₂, аргона и азота и изотопный состав аргона и азота, выделенных методом ступенчатого дробления из образцов ранних стадий формирования Гулинского комплекса.

Образец/кумулят. кол-во ударов	⁴ He, 10 ⁻⁸ cm ³ /g	CO ₂ , ppb	N, ppb	⁴⁰ Ar, 10 ⁻⁸ cm ³ /g	δ ¹⁵ N, ‰	(±)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	(±)	⁴ He/ ⁴⁰ Ar*
Guli 97-69 WR (2.15743 г)									
30	37	4	7	13	-1.3	0.6	959	12	4
90	54	4	11	23	0.5	0.2	1338	13	3
280	275	5	42	68	-0.5	0.3	1282	7	5
700	409	0	61	130	-0.9	0.3	1713	7	4
1200	330	0	42	144	1.0	0.3	3207	13	3
2000	228	0	21	186	0.8	0.2	12704	221	1
3200	187	0	13	224	0.9	0.3	28240	901	1
Сумма	1521	14	197	789	-0.1	0.3	1253*	168	4*
Guli 97-74 Px (0.72795 г)									
30	1558	0	95	124	3.5	0.2	632	4	24
90	1498	0	74	108	5.9	0.2	840	6	21
270	1470	4	105	156	4.3	0.2	1205	7	12
720	1475	15	63	135	6.7	0.2	1778	11	13
1600	1536	20	21	115	0.4	0.4	3357	143	15
3000	1402	24	15	90	-2.8	0.2	4819	217	17
5000	1161	28	11	61	-3.6	0.2	4834	441	20
7500	891	23	8	28	-7.3	0.3	3770	310	35
10000	457	23	6	15	-8.1	0.3	2445	156	35
Сумма	11448	135	398	832	3.7	0.2	2227	144	16

Guli Gh-3 Mel (0.50419 r)									
30	118	0	19	33	-5.6	0.2	1144	57	5
90	129	1	18	30	-4.9	0.2	1015	110	6
300	341	0	24	45	-1.2	0.2	1721	84	9
800	603	0	25	60	2.1	0.4	2314	13	11
1600	303	0	7	25	-4.6	0.4	4202	219	13
3200	134	0	3	19	-8.4	0.5	6620	780	7
Сумма	1628	1	95	213	-2.4	0.3	2435	210	9
Guli Gh-3 Mgt (0.49805 r)									
30	103	13	28	48	-5.1	0.2	830	24	3
90	102	10	19	37	-6.5	0.2	952	45	4
270	231	11	18	40	-3.5	0.3	1235	41	8
750	391	13	15	54	-3.7	0.3	2100	95	8
1500	422	12	9	40	-6.2	0.4	2692	186	12
3000	765	0	7	13	-6.0	0.4	3045	114	65
5500	996	38	4	3	-	-	3072	130	334
Сумма	3010	96	101	236	-4.8	0.3	1679	91	6**
Guli 30-46 Olv+Mgt (0.50216 r)									
30	8	50	11	4	-4.0	0.3	-	-	-
120	17	64	13	5	-4.6	0.3	295	11	-
360	28	50	14	6	-4.0	0.2	319	11	62
1080	40	29	17	8	-6.0	-0.3	362	11	27
2100	15	39	5	4	-11.9	0.5	410	17	12
3500	9	86	3	3	-15.4	0.7	349	18	22
Сумма	116	318	62	29	-5.9	0.3	302	14	31

Примечание: значения, выделенные курсивом, подразумевают вклад *in situ* радиогенных изотопов аргона (обр. 97-69) или гелия (обр. Gh-3 Mgt); прочерки – не анализировалось из-за технических проблем.

* Ступени с *in situ* радиогенным ⁴⁰Ar не учитывались

** Ступени с *in situ* радиогенным ⁴He не учитывались

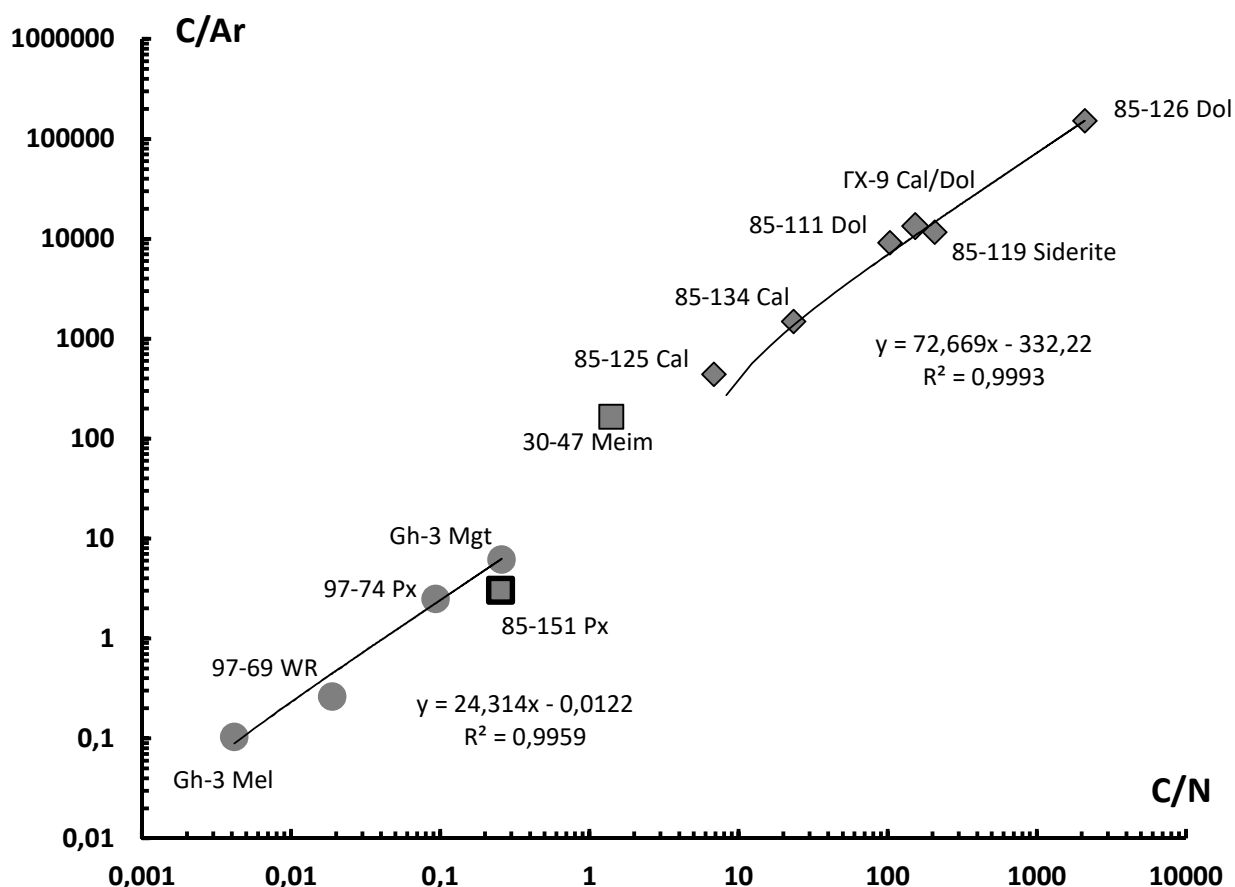


Рис. 5.6. Отношения углерода (CO_2) к аргону и азоту в образцах ультраосновных пород Гулинского комплекса. Для сравнения приведены данные для пород карбонатитового этапа (ромбы) и для козьвита (квадрат), согласно Егорову (1991) представляющего 2-ю подстадию 1-й фазы образования массива. Меймечит, который, строго говоря, не принадлежит к той ультраосновной серии пород (2-я – 3-я стадия образования массива), которую мы здесь рассматриваем, имеет отличающиеся $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ характеристики и не лежит на тренде для интрузивных ультраосновных пород. Однако все изученные нами ультраосновные породы Гулинского комплекса отличаются крайне низкими содержаниями CO_2 .

5.3.2. Изотопный состав

АЗОТ

Изотопный состав азота в ступенях дробления варьирует от +6.7 ‰ в пироксените (Guli97-74) до -15.4 ‰ в меймечите (Guli30-46). Наиболее широкие вариации в ступенях дробления наблюдаются в пироксените и составляют -8.1...+6.7 ‰. Самый однородный образец в этом отношении – оливиновый нефелинит (от -1.3 до +1.0 ‰). Валовый изотопный состав азота в изученных образцах варьирует между -5.9 ‰ в меймечите и +3.7 ‰ в пироксените и показывает закономерное увеличение $\delta^{15}\text{N}$ от концентрации азота в образце (рис. 5.7).

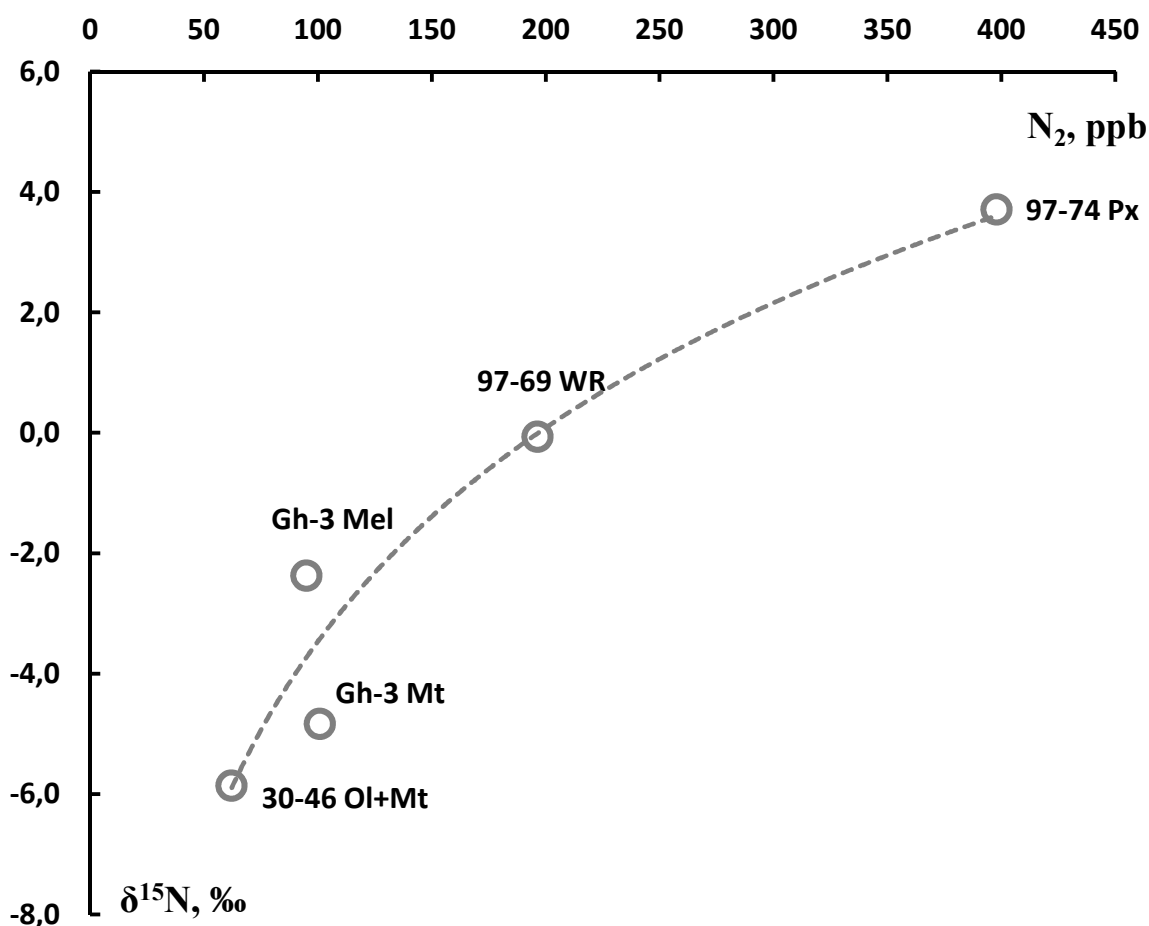


Рис. 5.7. Зависимость изотопного состава азота от его содержания в образцах ультраосновных пород Гулинского комплекса.

АРГОН

Изотопный состав аргона в ступенях дробления меймечита варьирует от атмосферного значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (298.6) до 410, что указывает на сильную атмосферную контаминацию, произошедшую, по всей видимости, во время излияния меймечитового расплава в поверхностных условиях и/или серпентинизацией оливина. Остальные образцы содержат аргон с существенно более высокими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (выше 1600 в валовых пробах), что указывает на значительный вклад мантийного компонента аргона. В ступенях дробления пироксенита и мелилитолита величины отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ достигают 5000-6000 (Табл. 5.6), что соответствует максимальным значениям, полученным для фоскорита из Гулинского массива и оценке для мантийного источника карбонатитов по Ne-Ar систематике (Буйкин и др., 2021). Такое отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ существенно ниже оценок для СКЛМ (50000-60000, Buikin et al., 2005; Hopp et al., 2007) и, таким образом, демонстрирует расхождение He-Ne (Буйкин и др., 2017) и Ne-Ar изотопной систематики карбонатитов Гули.

В последних трех ступенях дробления оливинового нефелинита отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ резко возрастают с 3200 до 28000. При этом растет и содержание ^{40}Ar , в то время как концентрации азота и гелия падают (Табл. 5.6). Такое расхождение в поведении аргона и других высоколетучих элементов наряду с повышенным содержанием калия в образце (~1.5 вес %, данные РФА) указывает на существенный вклад *in situ* радиогенного аргона, то есть выделяющегося в последних ступенях дробления не из включений, а из решетки оливинового нефелинита, как это наблюдалось в некоторых образцах комплекса Себлявр (Буйкин и др., 2018).

5.4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.4.1. КАРБОНАТИТЫ

5.4.1.1. *He-Ne систематика и первичный источник флюидов в карбонатах*

Как следует из табл. 5.2 и рис. 5.2, 5.3, изотопный состав He и Ne указывает на субконтинентальную литосферную мантию в качестве основного источника флюидов для карбонатитов Гулинской интрузии.

Данные на рис. 5.8 показывают корреляцию между отношениями первичного и радиогенного Ne к Ne в образцах Гулинского комплекса, что указывает на сильное элементное фракционирование (вероятно, из-за потери Ne) в карбонатах ранних стадий. Например, экспериментальные точки для ступеней дробления раннего кальцита, образец Guli85-134Cal, из фоскорита образуют тренд, который проходит через точку солнечного отношения $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ (Heber et al., 2009) и отношения радиогенных $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}$, генерируемых в мантии (Ozima, Podosek, 2002). Отметим, что экспериментальные точки для большинства образцов на рис. 5.8 следуют тому же тренду. Подобная тенденция наблюдалась ранее для кольских карбонатитов (Tolstikhin et al., 2002) и была объяснена преимущественной постмагматической потерей гелия за счет диффузии. Однако это объясняет только те экспериментальные данные, которые располагаются ниже точки, соответствующей соотношению скоростей образования ^4He и ^{21}Ne и солнечному отношению $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$. Исключение составляют образцы (Guli85-126Dol и GuliGH-9Dol) карбонатитов поздней стадии, в которых Ne/Ne соотношения образуют корреляционный тренд, явно выходящий за пределы значений, характерных для солнечного компонента и состава, соответствующего скоростям генерации радиогенных изотопов в мантии.

На диаграмме $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 5.9) данные, полученные для поздних карбонатитов и кальцита ранней фоскоритовой стадии, образуют два разных тренда: один направлен к Ne–В (кальцит из фоскорита, обр. Guli85-134Cal_II), а другой – к составу с высокими отношениями $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ (образцы Guli85-126Dol и GuliGH-9Dol).

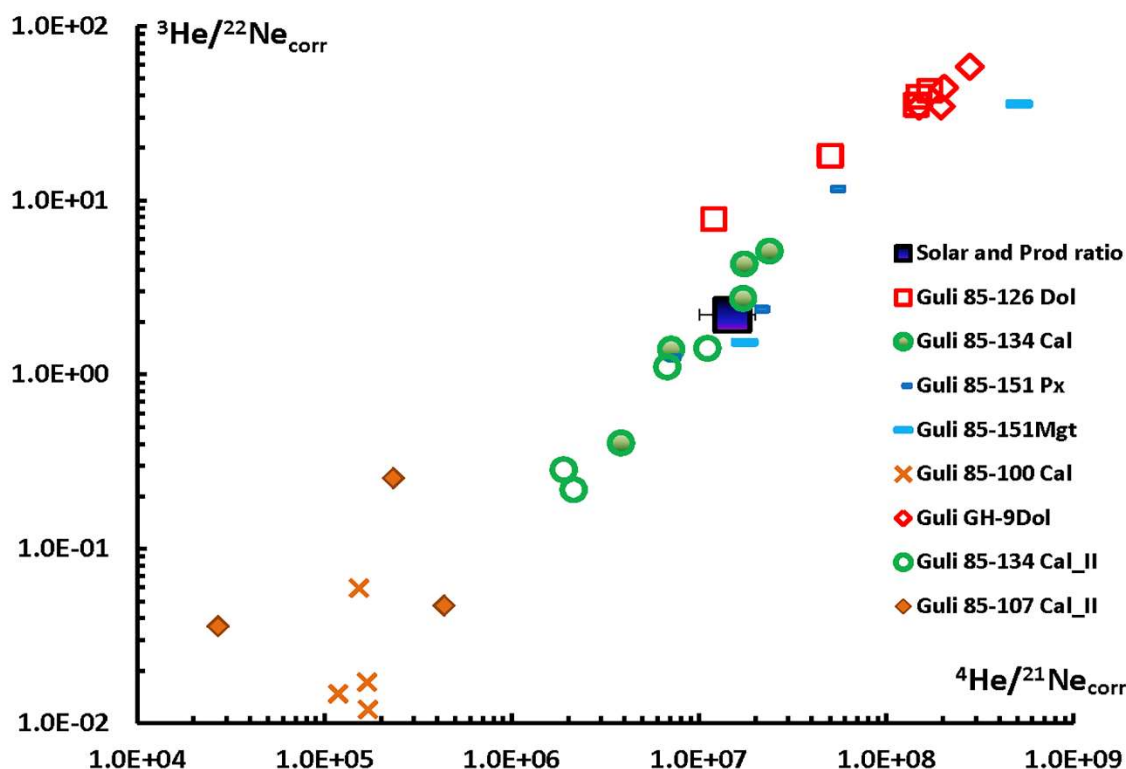


Рис. 5.8. Отношения первичного и радиогенного гелия к неону в образцах карбонатов и фоскорита Гулинского комплекса. Неон скорректирован на атмосферный компонент. Большой залитый квадрат – реперное значение (Solar and Prod. ratio), отвечающее солнечному отношению $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ и отношению радиогенного ^4He к нуклеогенному ^{21}Ne , генерируемых в мантии.

На первый взгляд, это может означать, что для карбонатов ранней и поздней стадий были характерны разные мантийные составы. Вторым объяснением может служить существенное элементное фракционирование во время магматической эволюции карбонатитовых расплавов. Единственными найденными нами литературными данными о растворимости благородных газов в карбонатитовых расплавах являются данные, опубликованные в работе (Burnard et al., 2010). Несмотря на значительные неопределенности, обусловленные экстраполяцией измеренных значений растворимости на мантийные условия, авторы пришли к выводу, что относительные растворимости He и Ar в силикатных и карбонатных расплавах аналогичны.

В случае схожего поведения He и Ne в карбонатитовых и силикатных расплавах, вероятный сценарий наблюдаемого элементного фракционирования может включать постепенное увеличение отношения He/Ne в остаточных расплавах и, как следствие, во флюидных включениях более поздних генераций. Этот сценарий подтверждается повышенными значениями отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в образцах GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol (табл. 5.2) и увеличением как первичных, так и радиогенных отношений He к Ne, вызванных фракционированием в карбонатитах поздних стадий (рис. 5.8).

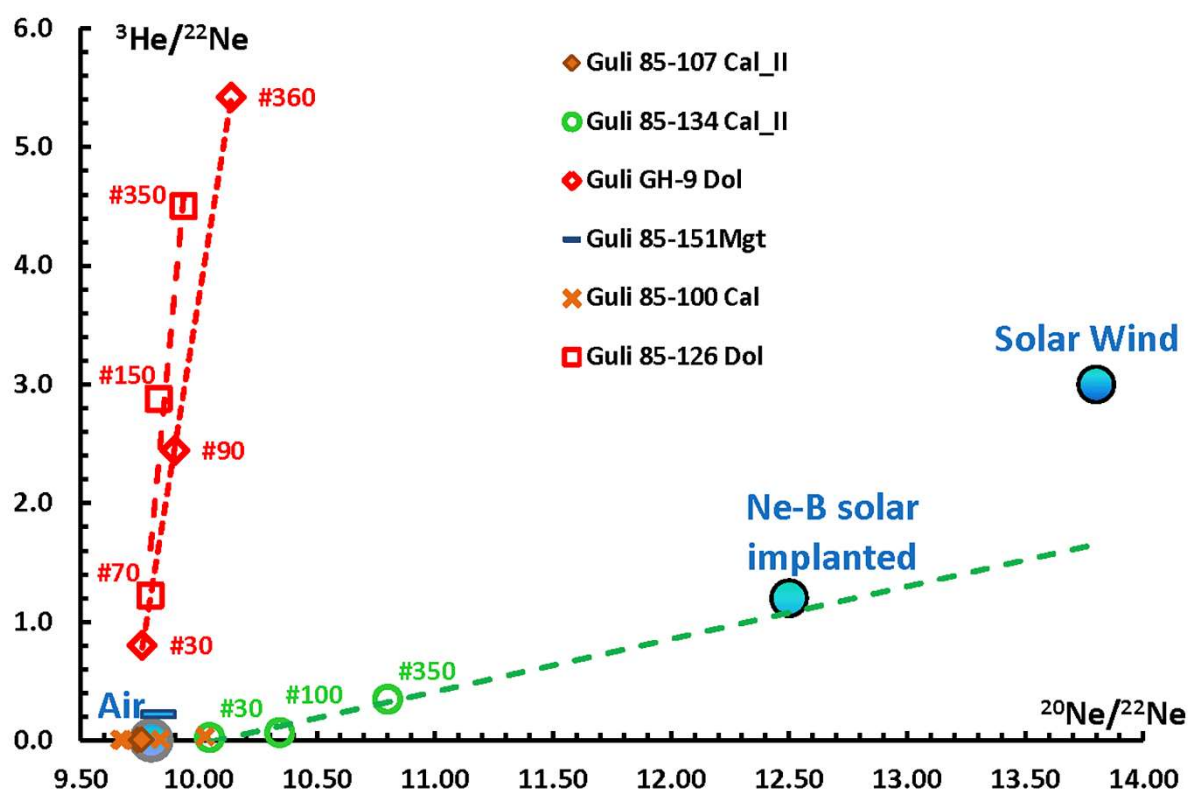


Рис. 5.9. Диаграмма в координатах $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для образцов карбонатитов и фоскорита Гулинского комплекса. Точки составов солнечного ветра (Solar Wind), имплантированного солнечного ветра (Ne–B solar implanted) и воздуха (Air) также указаны. В то время как ступени дробления кальцита из раннего фоскорита, обр. Guli85-134Cal_II, показывают типичное смешение мантия–атмосфера, два образца (GuliGH9Dol и Guli85-126Dol) поздних карбонатитов указывают на смешение между атмосферным и элементарно-фракционированным по отношению He/Ne компонентом.

Такое же поведение отношения He/Ne во время магматической эволюции было предложено для карбонатитов комплекса Санг Вэлли (Sung Valley, Индия), где наблюдался вклад источников с составами MORB и литосферной мантии (Basu, Murty, 2006). Между тем Е. Бакстер (Baxter, 2010) показал, что константы диффузии благородных газов, например, в кальците намного выше, чем в силикатах, в результате чего в пироксенах содержание мантийного гелия на 2–3 порядка больше, чем в кальцитах. Более того, Д. Черняк с соавторами (Cherniak et al., 2015) показали, что диффузия гелия из кальцита происходит быстрее, чем из доломита. Таким образом, еще одно возможное объяснение связано с различием коэффициентов диффузии гелия в кальците и доломите. Поскольку карбонатиты поздней стадии в основном состоят из доломита, магматический и образованный *in situ* радиогенный гелий может лучше сохраняться.

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

Как было отмечено выше, карбонатиты ранней и поздней стадии 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 бóльший вклад атмосферного аргона, в результате чего величина $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ при их дроблении не превышает 830 (табл. 5.2, 5.3). Это указывает либо на преобладание в поздних флюидах атмосферных газов, либо на значительный вклад этих газов в минералах поздней стадии. Последнее может быть обусловлено вторичными 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.

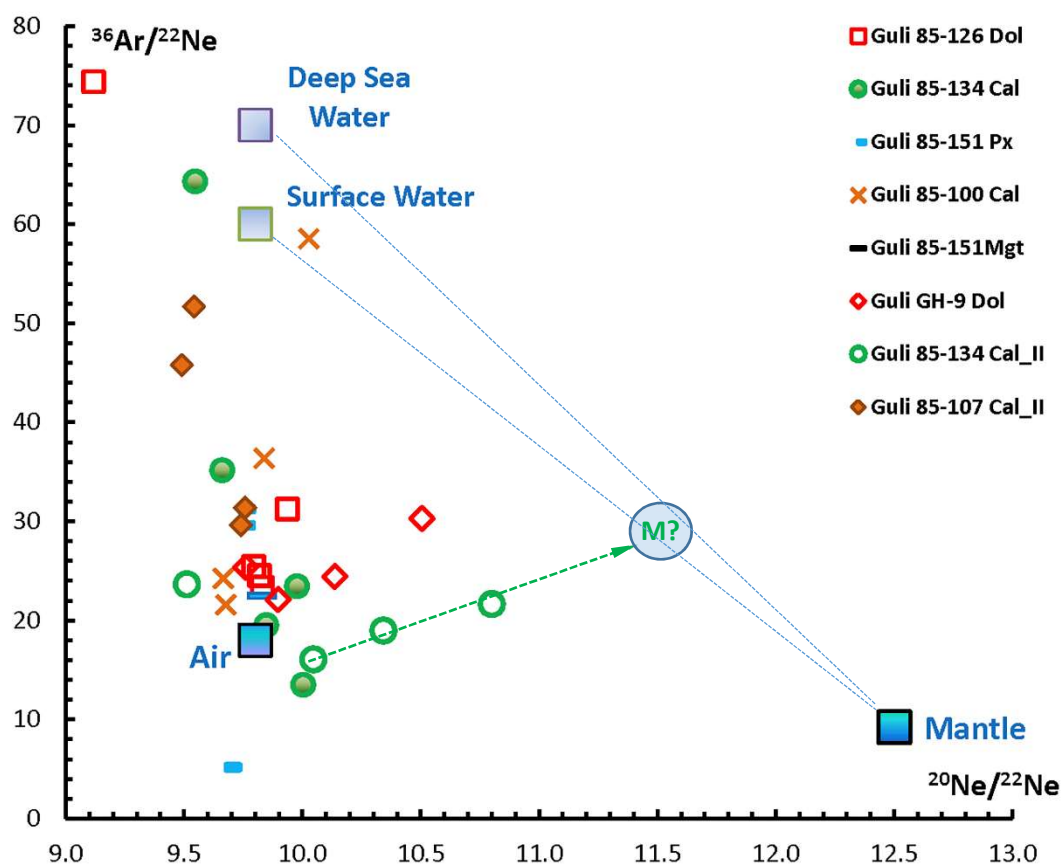


Рис. 5.10. Ne-Ar изотопная систематика образцов Гулинского массива. Также указаны составы мантийного (Mantle) и воздушного (Air) компонентов и составы газов, растворенных в приповерхностных (Surface Water) и глубинных морских (Deep Sea Water) водах. Зеленая стрелка показывает возможное смешение между элементарно фракционированными атмосферным и мантийным компонентами для образца Guli85-134Cal_II.

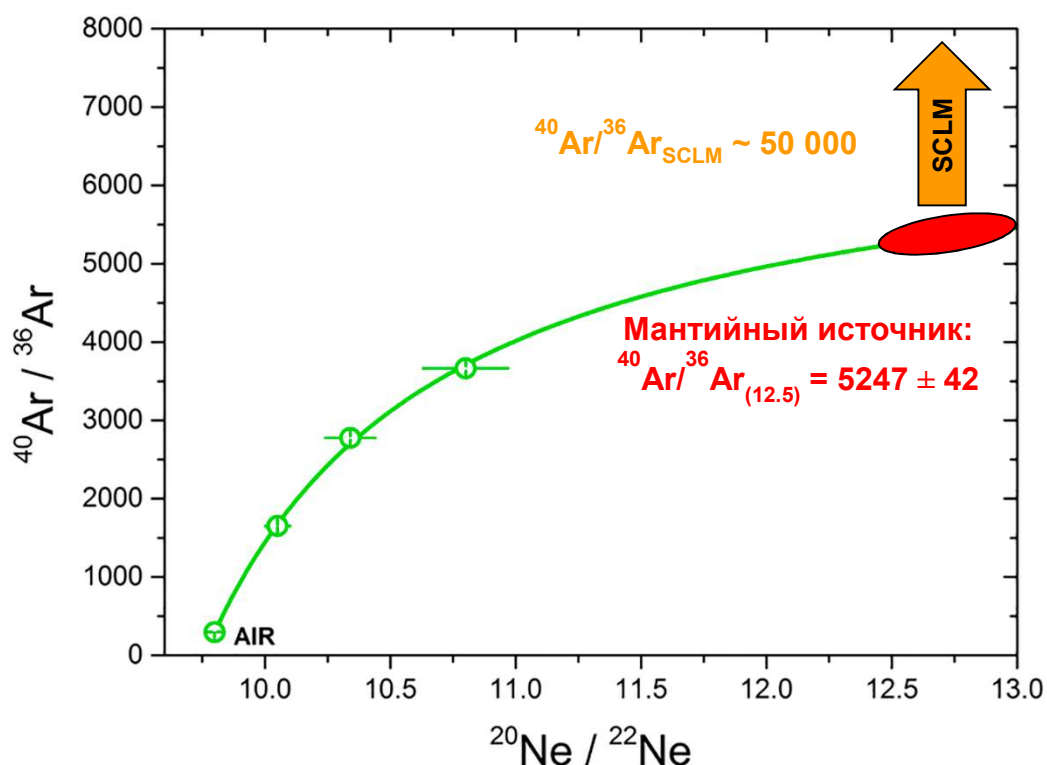


Рис. 5.11. Диаграмма в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Лишь для одного образца (Guli85-134Cal_II) точки данных ступенчатого дробления показывают хорошую гиперболическую корреляцию, позволяющую оценить отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном конечном члене (см. обсуждение в тексте).

Изотопный состав неона также указывает на существенный вклад атмосферных газов в поздние флюиды: средние значения отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в карбонатитах поздней стадии неотличимы от атмосферного отношения (9.8) в пределах погрешности измерения (табл. 2). На рис. 5.10 показаны вариации отношений $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ и $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Большинство данных 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. 5.10) является результатом смешения мантийного компонента с атмосферным компонентом, привнесенным в мантийный источник глубинными водами.

Для одного обр. Guli85-134Cal_II (из ранних фоскоритов) зависимость отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 5.11) 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. Более подробное описание этого подхода можно найти в (Hopp et al., 2007). Здесь мы предполагаем, что значения отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантии и атмосфере составляют 12.5 и 9.8 соответственно, а $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в атмосфере – 298.56 (Lee et al., 2006). Расчет производился по алгоритму Levenberg–Marquardt, встроенному в программный пакет Origin 9. 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 $\chi^2 = 0.22$). Расчет с недавно предложенным пересмотренным значением $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантии, равным 12.7 (Moreira, Charnoz, 2016; Péron et al., 2017), дает немного более высокое отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантии, равное 5339 ± 44 , при $r = 3.98 \pm 0.07$. Использование еще более высоких значений мантийного отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (напр., 13.0, Yokochi, Marty, 2004) приводит к дальнейшему увеличению рассчитанных мантийных отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (в данном случае до 5460 ± 47 , $r = 4.29 \pm 0.07$), однако во всех случаях расчетные величины $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ практически не отличаются в пределах указанных погрешностей расчета. Значение r должно быть эквивалентно соотношению $(^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne})_{\text{мантия}}/(^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne})_{\text{атм.}}$ и может быть сравнено с наблюдаемыми отношениями $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ в образцах, которые следуют тренду с положительным наклоном, начиная от значения ~ 14 (т.е., ниже атмосферного; $(^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne})_{\text{атм.}} = 18.7$, Ozima, Podosek, 2002) к более высокому (~ 38), чем в мантии отношению $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 5.10). Очевидно, что из диаграммы, приведенной на рис. 5.10, мы получаем $r \sim 2.8$. Предполагая для наших расчетов r фиксированным, мы приходим к значительно более высокому значению отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантии, равному 6095 ± 40 ($\chi^2 = 1.39$) при $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.5$. Поскольку оценки элементных отношений могут иметь большую систематическую погрешность, чем определения отношений изотопов, мы больше всего полагаемся на расчеты, учитывающие переменное значение r , но в пределах неопределенности экспериментальных данных более высокие мантийные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ допустимы. Следовательно, мантийное значение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, полученное для обр. Guli85-134Cal_II, вероятно, находится в диапазоне от 5250 до 6100 (при мантийном отношении $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.5$). Наименьшее из этих значений нам представляется наиболее вероятным.

Полученное изотопное отношение аргона ниже оценки для мантийного источника Лоихи (Гавайи), равной 8000 ± 1000 (Trieloff et al., 2000), и аналогично оценке Кольского мантийного плюма, составляющей приблизительно 5000 ± 1000 (Marty et al., 1998). Это может свидетельствовать о вкладе плюмового или атмосферного аргона в мантийный источник карбонатитов комплекса Гули.

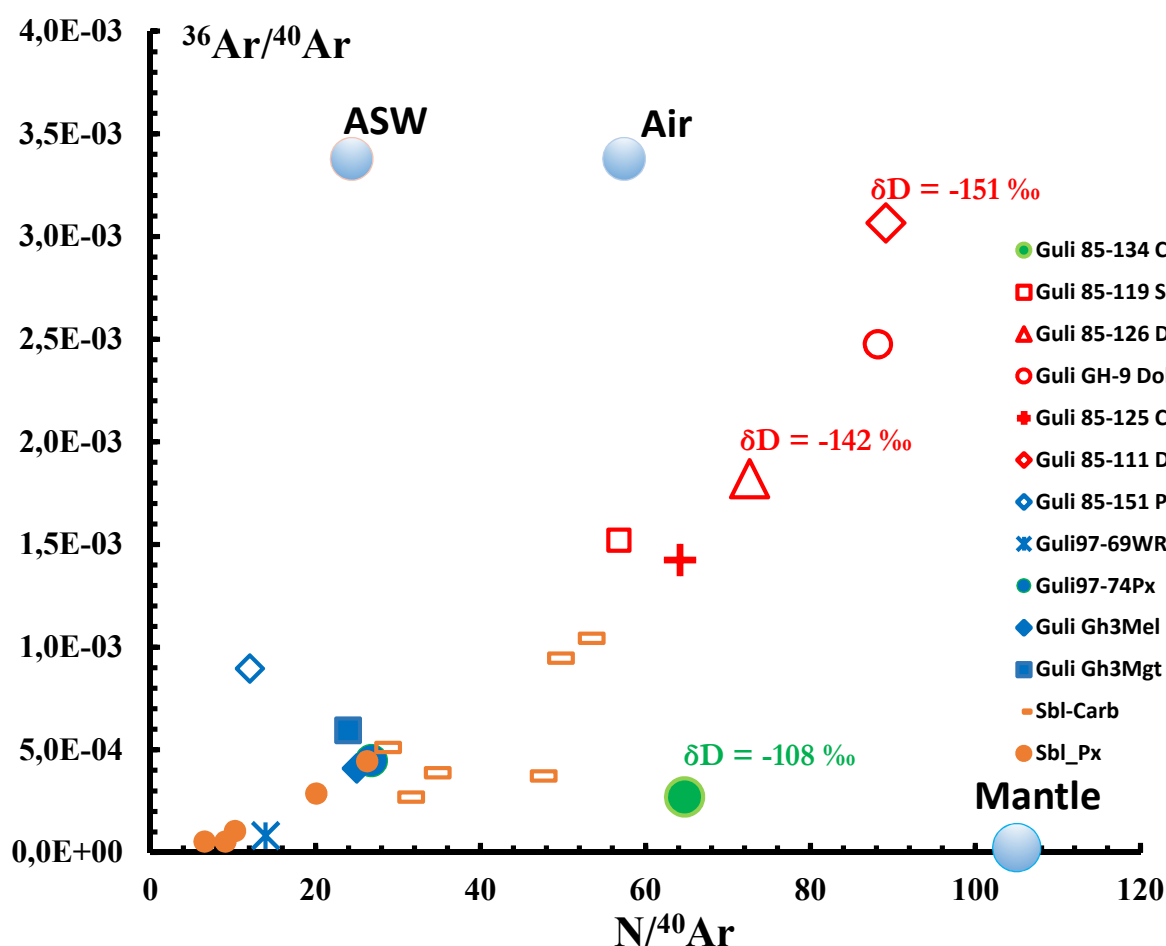


Рис. 5.12. Вариации изотопного состава аргона в зависимости от отношения $N/^{40}\text{Ar}$ (валовые значения) во флюидных включениях в мономинеральных образцах, отобранных из пород разных фаз формирования Гулинского массива. Для сравнения также показаны данные дробления (валовые значения) карбонатитов и ультраосновных пород массива Себлявр (Буйкин и др., 2014) и реперные значения для воздуха (Air), насыщенной воздушными газами воды (ASW) и мантии (Mantle). Значения δD , полученные для трех образцов карбонатитового этапа, коррелируют с отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и существенно отличаются для раннего фоскорита и поздних карбонатитов, и свидетельствуют о возможном попадании высокотемпературных палеометеорных вод во флюидный источник карбонатитов поздних стадий образования.

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. 5.10), 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 (на рисунке 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. 5.10). Водород воды, выделенной из флюидных включений образца Guli85-134Cal (табл. 5.5, рис. 5.12) 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.

5.4.1.3. 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 карбонатитах. Эти значения на несколько промилле ниже величин, полученных нами (Буйкин и др., 2013) и другими исследователями (Javoy, Peieau, 1991; Cartigny et al., 2001; Pineau et al., 2004 и др.) для CO_2 из флюидных включений в закалочных стеклах MORB (от -3 до -5 ‰), и могут быть объяснены длительным низкотемпературным изотопным обменом между углеродом CO_2 во включениях и решеткой карбонатных минералов. Согласно работам (Bottinga, 1968; Mironenko et al., 2018; Крылов 2022 и др.), изотопный обмен в системе кальцит- CO_2 при температурах ниже 100°C «облегчает» изотопный состав углерода в CO_2 по сравнению с кальцитом на 5 ‰ и более. Изотопный состав углерода кальцитовых карбонатитов в глобальном масштабе колеблется в довольно узких пределах: например, в карбонатитах Маймеча-Котуйской провинции $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от -5.8 до -6.9 ‰ (Покровский, 2000). Однако, как доломитовые карбонатиты, так и поздние кальцитовые карбонатиты Гулинского массива могут содержать гораздо более «тяжелый» углерод с $\delta^{13}\text{C}$ от -3 до -4 ‰ VPDB (наши неопубликованные данные). 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 CO_2 , выделенного из карбонатитов Себьяврского комплекса (Буйкин и др., 2014a).

Наблюдаемое 20-кратное увеличение концентрации CO_2 от карбонатитов ранней стадии к поздней и одновременное повышение значений $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатитах поздней стадии (табл. 5.4, рис. 5.5) на первый взгляд может быть вызвано фракционированием во время дегазации расплава, когда хорошо растворимый углерод накапливается в карбонатном расплаве, а первые порции CO_2 , выделенные из этого расплава, обогащены

легким изотопом углерода ^{12}C . Таким образом, в ходе дегазации расплав обогащается тяжелым изотопом углерода, так же как и последние порции выделенного из него диоксида углерода. В случае, когда дегазация является единственным (или основным) процессом, влияющим на изменение этих параметров, должна быть положительная корреляция между $\delta^{13}\text{C}$ и содержанием газа во флюидных включениях, однако в наших образцах этого не наблюдается (рис. 5.5).

В отличие от CO_2 , концентрации азота и аргона во включениях возрастают в обратной последовательности – от образцов поздней стадии к образцам ранней стадии. Как следствие, отношения C/N и $\text{C}/^{40}\text{Ar}$ резко возрастают на много порядков от ранних к поздним карбонатитам (рис. 5.4а). Аналогичные изменения наблюдаются и для соотношения $\text{C}/^4\text{He}$ (рис. 5.4б). Поскольку растворимость He в мантийных расплавах отличается от растворимости Ar и N_2 и близка к растворимости CO_2 , одновременное увеличение концентрации CO_2 ко всем этим газам не может быть объяснено фракционированием, зависящим от степени дегазации расплава. В связи с этим мы не можем исключить, что флюид, обогащенный CO_2 с изотопно-тяжелым углеродом, мог быть добавлен в источник на поздних стадиях карбонатитообразования. Отметим еще раз, что в матрице минералов поздних карбонатитов 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. 5.13): с увеличением концентрации CO_2 в ступенях дробления кальцита из раннего фоскорита увеличивается концентрация N_2 (а также и содержание аргона), как это наблюдалось, например, в закалочных стеклах MORB (Marty, Zimmermann, 1999; Буйкин и др., 2013). Для образцов поздних карбонатитов характерна противоположная тенденция (рис. 5.13), а это указывает на то, что аргон и азот в основном сконцентрированы в крупных включениях, а CO_2 – в более мелких. Таким образом, наблюдается значительное изменение соотношения компонентов во флюидных включениях, о чем говорилось выше (рис. 5.12).

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.

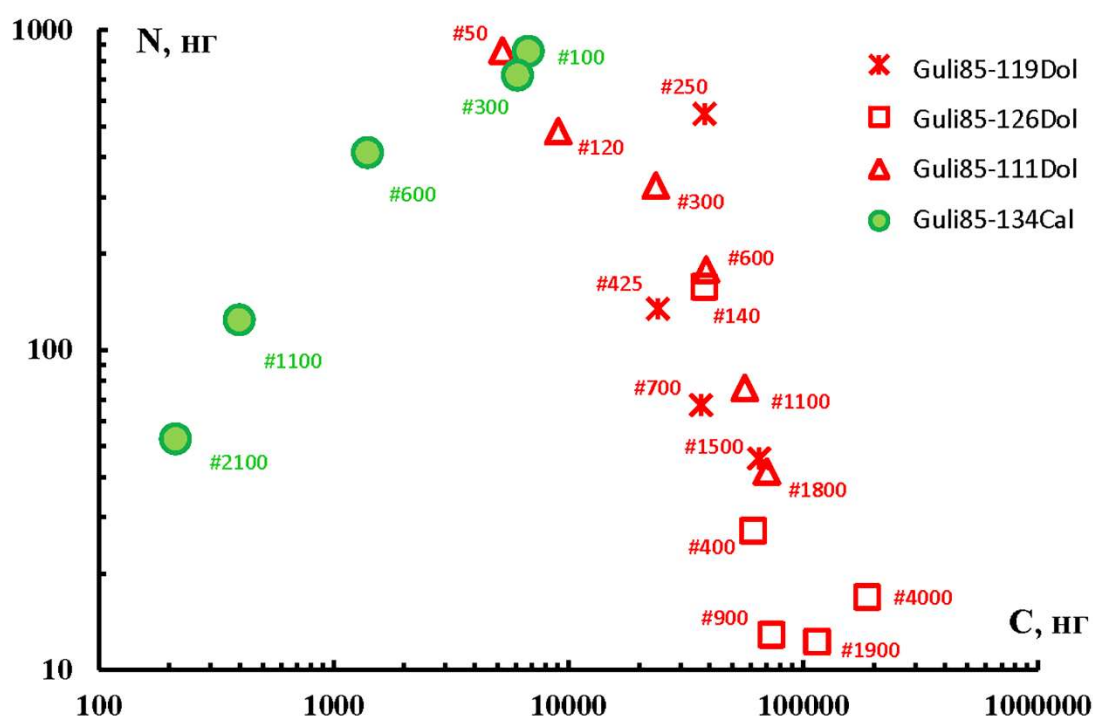


Рис. 5.13. Вариации концентраций углерода и азота в ступенях дробления. Образец кальцита из раннего фоскорита (обр. Guli85-134Cal) показывает положительную корреляцию между концентрациями азота и углерода, тогда как для образцов самых поздних стадий формирования эта корреляция отрицательная. Кумулятивное количество ударов для каждой ступени дробления также указано.

Кроме того, как было показано выше, отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ снижаются от ранних к поздним карбонатитам и в последних приближаются к атмосферным значениям (Табл. 5.2), что указывает на возрастание роли взаимодействия между газами магматической системы и атмосферными летучими. Вероятным источником атмосферного компонента могут быть палеометеорные воды, циркуляция которых, безусловно, должна быть активирована внедрением горячего плутона. Изотопный состав водорода в H_2O из включений в кальците ранней фоскоритовой стадии ($\delta\text{D} = -108 \text{ ‰ VSMOW}$, обр. Guli85-134Cal) показывает обогащение дейтерием по сравнению с карбонатитами более поздней стадии ($\delta\text{D} = -151 \text{ ‰ VSMOW}$) (рис. 5.12, табл. 5.5). Это может указывать на возрастание вклада палеометеорных вод (Покровский, 2000) в баланс флюидной фазы по мере эволюции от ранних карбонатитов к поздним. Значительно более высокое значение δD в обр. Guli85-134Cal может указывать на существенно меньшее участие палеометеорных вод в источнике флюида на более ранних стадиях формирования карбонатных фаз в Гулинском массиве, что хорошо согласуется с изотопным составом Ar и Ne.

5.4.1.4. N_2 -Ar систематика карбонатитов

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 совпадают (-0.44 ± 0.28 и 0.31 ± 0.27 ; табл. 5.3) в пределах погрешности анализа. Эти значения отличаются от наблюдаемых в источнике MORB ($\sim -5 \pm 2$ ‰; Cartigny, Marty, 2013) и предполагаемого компонента азота в мантии OIB 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., 2014а). Единственным исключением является обр. GuliGH-9Dol, который показывает существенные вариации $\delta^{15}\text{N}$ при ступенчатом дроблении (табл. 5.3; рис. 5.14). Однако с ростом отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ изотопный состав азота в этом образце становится близким к средним значениям для других карбонатитов, изученных в настоящей работе (рис. 5.14).

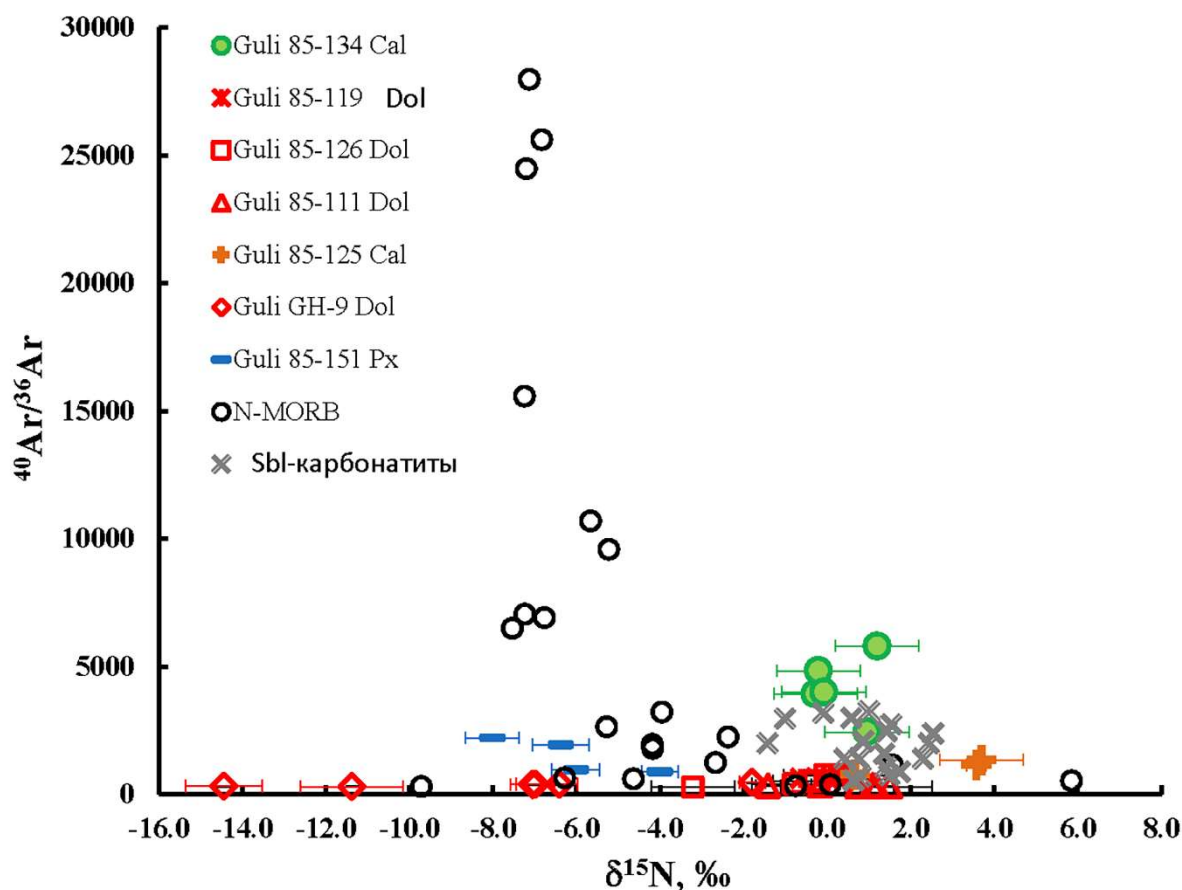


Рис. 5.14. Вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и значения $\delta^{15}\text{N}$ в ступенях дробления карбонатитов и косьвита Гулинского массива. Для сравнения также представлены данные для закалочных стекол N-MORB (Буйкин и др., 2013) и карбонатитов массива Себлявр (Кольский полуостров, Буйкин и др., 2014). Очевидно, что величины $\delta^{15}\text{N}$ в карбонатитах Гулинского и Себляврского комплексов неотличимы друг от друга (единственное исключение – обр. GuliGH-9Dol).

Валовые значения для образцов на диаграмме $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}-\text{N}_2/^{40}\text{Ar}$ (рис. 5.12) образуют тренд, свидетельствующий о смешении атмосферного компонента и компонента с фракционированными N/Ar и высокими (мантийными) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношениями. Такое поведение этих газов также отмечалось для карбонатитов массива Себлявр (Кольский полуостров) (Буйкин и др., 2014а) и метасоматизированного гранатового лерцолита из Оазиса Джетти (Восточная Антарктида; Буйкин и др., 2014б) и было объяснено различной растворимостью азота и аргона в воде. В целом, изотопный состав азота в карбонатитах Гулинского комплекса, так же как и изотопный состав водорода флюидных включений, предполагает участие палеометеорных вод.

5.4.2. УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ

5.4.2.1. Вариации содержания и изотопного состава газов: влияние дегазации, in situ и органического компонентов

Увеличение содержания изотопа ^4He в последних ступенях дробления образца Gh-3 Mgt на фоне уменьшения содержания аргона и азота (Табл. 5.6) говорит о росте доли *in situ* радиогенного гелия, выделяющегося из решетки минералов, как это наблюдалось в некоторых образцах массива Себлявр (Буйкин и др., 2018). По всей видимости, нам не удалось отобрать чистый магнетит из-за присутствия трудноотделимых сростков с перовскитом, содержащим значительное количество материнских для He элементов – урана и тория. Существенно более низкое содержание всех газов (кроме CO_2) в меймечите может быть объяснено интенсивной дегазацией в ходе субаэрального излияния лавы. О потерях газа из расплава говорит и на порядок более высокое, чем расчетное для мантии (2-4), отношение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в этом образце (31), т.к. при дегазации лучше растворимый He накапливается в расплаве по отношению к Ar. Об этом же говорит и более высокое отношение CO_2/Ar в этом образце.

Следует отметить, что 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. При существенном увеличении концентрации азота в образце (до 200-400 ppb) его изотопный состав смещается в область значений, наблюдаемых в карбонатитах Гулинского комплекса (Буйкин и др., 2021), а также в карбонатитах и ультраосновных породах комплекса Себлявр (Буйкин и др., 2014) и в карбонатитах некоторых массивов Индии (Basu, Murti, 2015; рис. 5.15). Такой, обогащенный тяжёлым

изотопом, азот связывают с субдущированным осадочным азотом, богатым органическим компонентом (Dauphas, Marty, 1999).

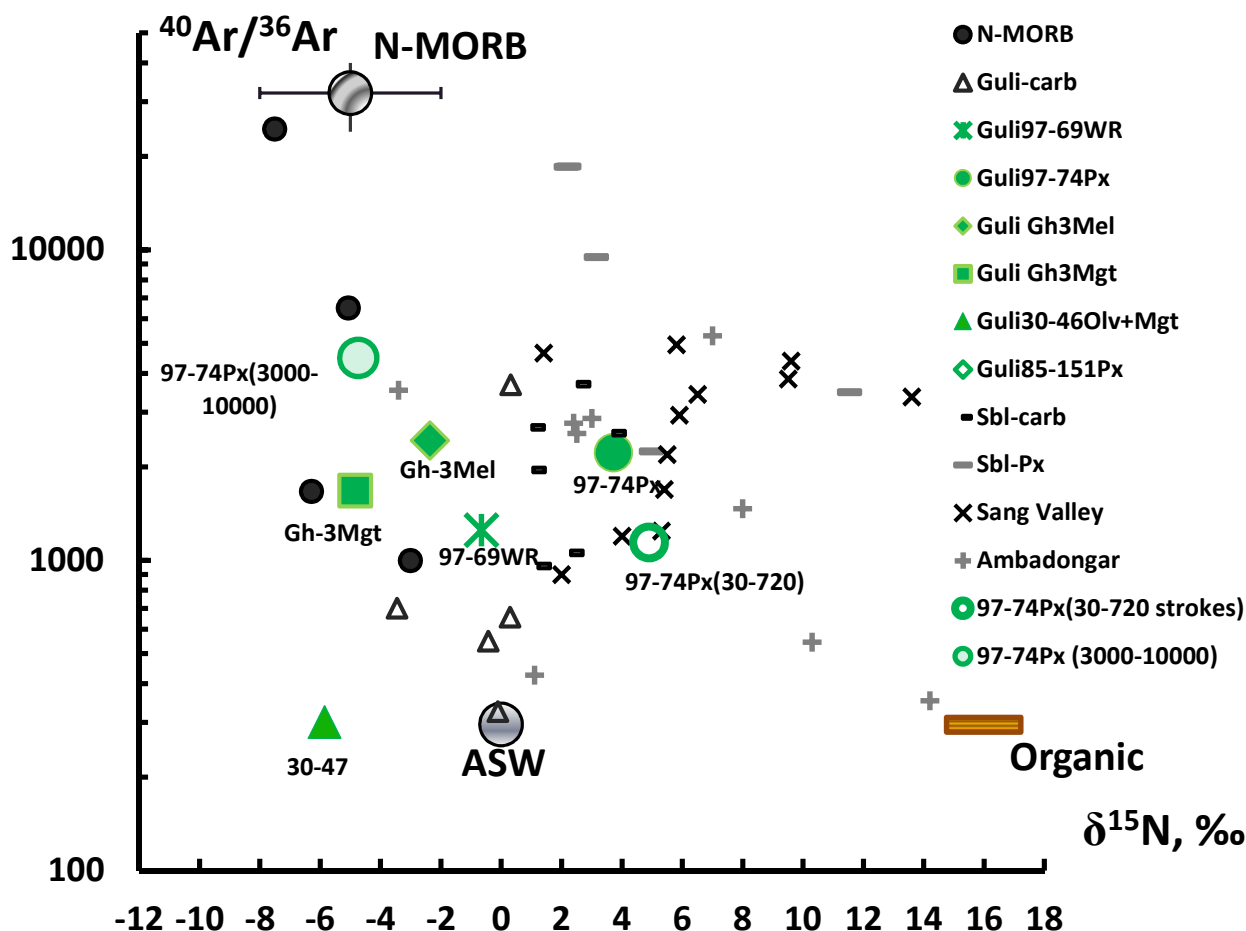


Рис. 5.15. Валовые вариации изотопного состава аргона и азота в изученных нами образцах, а также в карбонатах Гулинского комплекса (по Buikin et al., 2016), карбонатах и пироксенитах комплекса Себлявр (Буйкин и др., 2014), и карбонатах массивов Ambadongar и Sang Valley (Basu, Murty, 2015). Для образца 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, мантии – источника N-MORB и органики.

Отдельного рассмотрения требует изотопный состав азота в ступенях дробления образца пироксена из пироксенита 97-74. В первых четырех ступенях (30-720 ударов) выделилось почти 85 % азота, который обогащен тяжелым изотопом; средневзвешенное значение $\delta^{15}\text{N}$ в этих фракциях составляет +4.9 ‰ (Табл. 5.6, рис. 5.15). В последних четырех ступенях (3000-10000 ударов) выделилось лишь 10% азота, который, в отличие от азота первых ступеней, изотопно легкий со средним значением $\delta^{15}\text{N} = -4.7$ ‰ (Табл. 5.6, рис. 5.15). Ступень 1600 кумулятивных ударов показывает промежуточный между этими значениями изотопный состав азота. На рис. 5.16 видно, что данные по содержанию гелия, аргона и азота в ступенях дробления образуют два кластера: на последних ступенях азот выделяется коррелированно с гелием и аргоном, тогда как в первых четырех ступенях

дробления при изменении содержания азота почти в два раза концентрация гелия практически не меняется, а содержание аргона изменяется независимо от азота. Это говорит о том, что в начальных ступенях выделяется большая доля азота, не связанного с мантийными гелием и аргоном. Преобладание тяжелого изотопа ($\delta^{15}\text{N} = +4.9\text{‰}$) указывает на органическую природу этого азота.

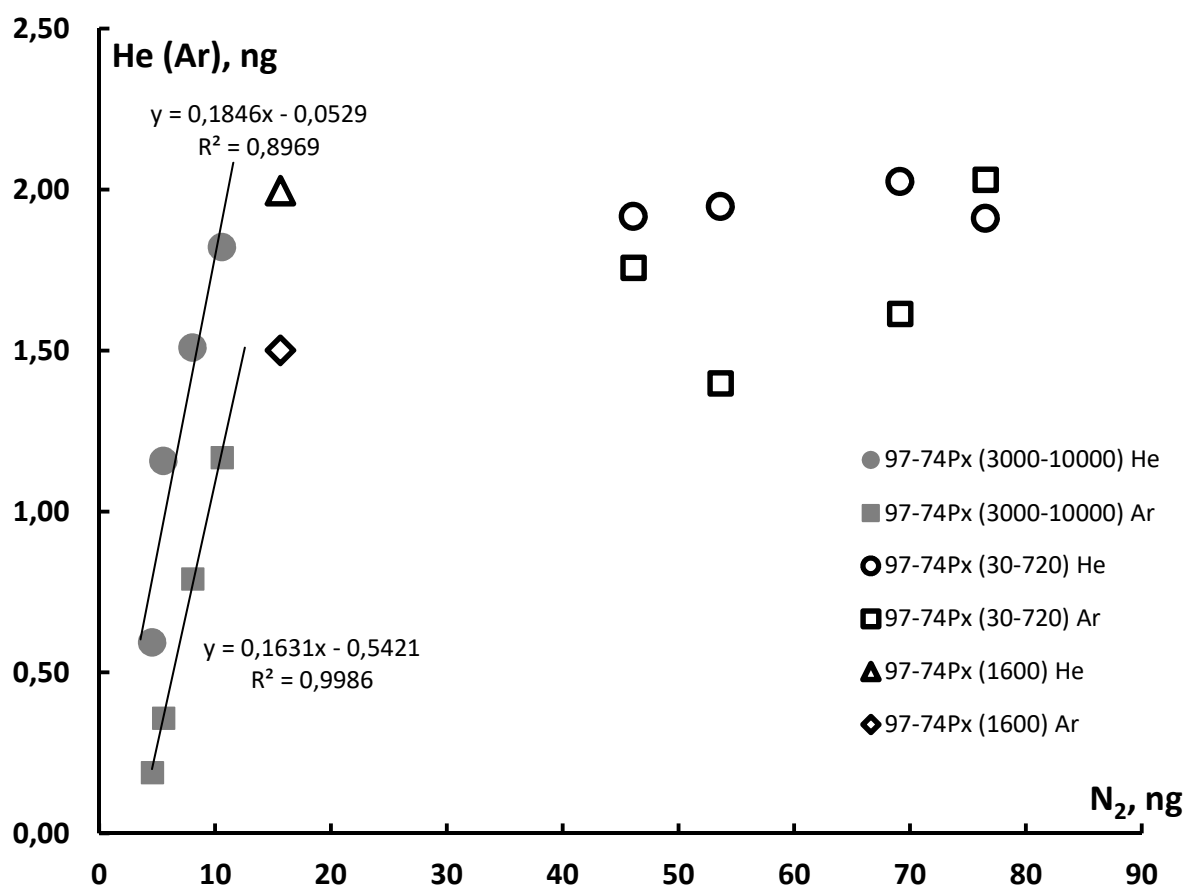


Рис. 5.16. Вариации содержания гелия, аргона и азота в ступенях дробления образца 97-74Px.

5.4.2.2. Азот-аргоновая изотопная систематика ультраосновных пород

На диаграмме $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$ (рис. 5.17a) нанесены экспериментальные точки для ступеней дробления, а также валовые значения для изученных нами ультраосновных пород Гулинского комплекса. Для сравнения показаны данные для карбонатитов, представляющих заключительные этапы формирования массива. Как видно из этого рисунка, данные для каждого образца ложатся вдоль индивидуальных линий смешения между атмосферным компонентом (для разных образцов он в разной степени элементарно-фракционированный) и мантийным компонентом с высокими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. При экстраполяции линий смешения для карбонатитов до значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$,

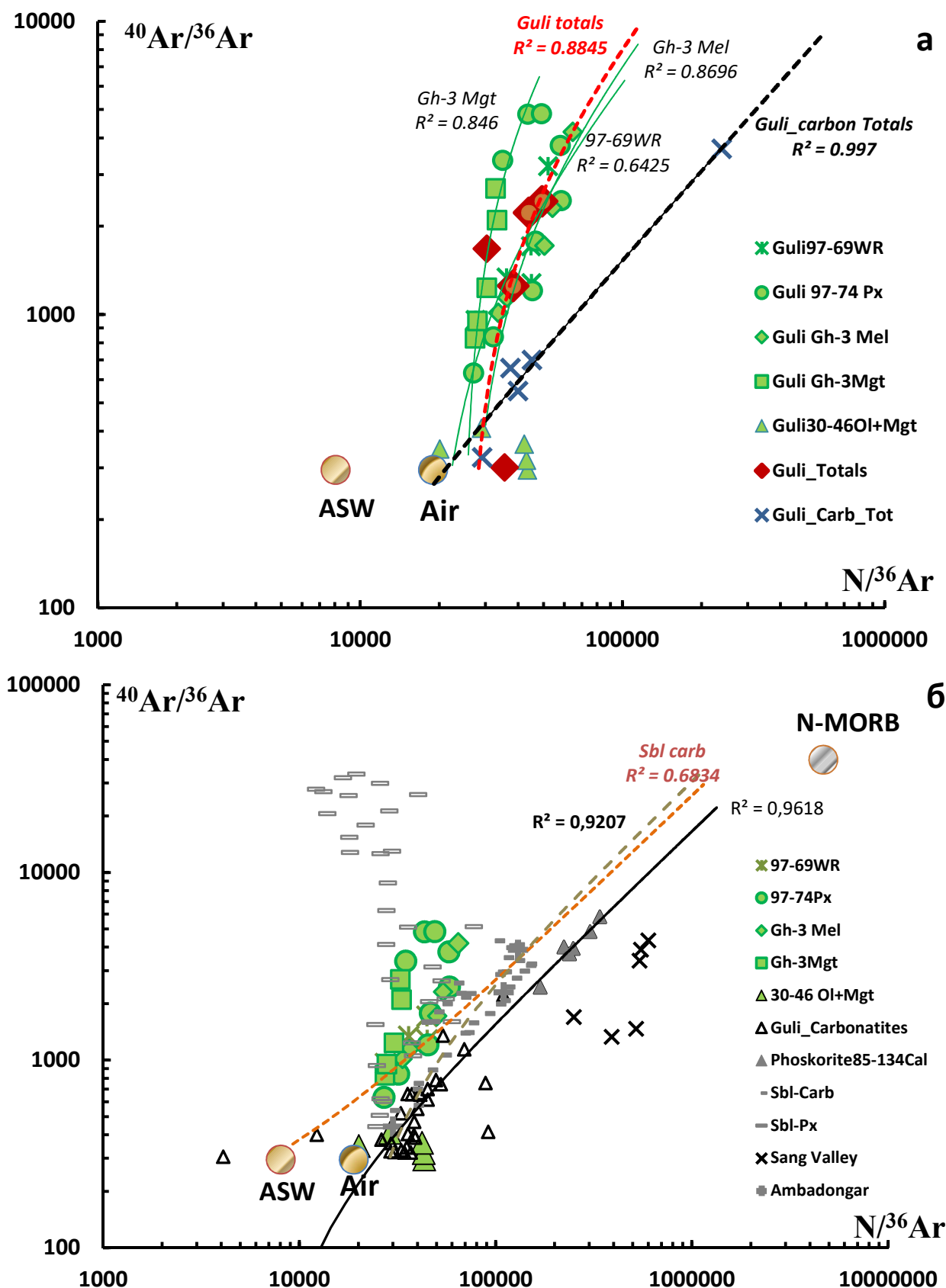


Рис. 5.17. Вариации изотопного состава аргона в зависимости от отношения $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ (весовые) в ступенях дробления карбонатитов (Буйкин и др., 2021) и ультраосновных пород (Буйкин и др., 2020) Гулинского комплекса. Для сравнения показаны данные по карбонатитам и пироксенитам комплекса Себляевр (Буйкин и др., 2014), и карбонатитам массива Ambadongar (Basu, Murty, 2015). Также показаны реперные точки для

атмосферного компонента, растворенного в воде воздуха и резервуара N-MORB. Линии смешения для каждого объекта строились по ступеням дробления соответствующих образцов, и представляют собой прямые (в логарифмических координатах выглядят как кривые).

характерных для базальтов Срединно-океанических хребтов, можно было бы предположить, что их мантийный источник близок к составу N-MORB. Однако, как отмечалось выше, максимальная оценка отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике карбонатитов по неон-аргоновой систематике составляет ~6100 (Буйкин и др. 2021).

Тогда, согласно уравнению линии смешения (рис. 5.17), отношение азота к нерадиогенному изотопу ^{36}Ar в мантийном источнике карбонатитов составит: $\text{N}/^{36}\text{Ar}_{(\text{mantle_carb})} = 393000$. Учитывая, что наиболее высокие измеренные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (без учета *in situ* радиогенного ^{40}Ar) в образцах ультраосновных пород не отличаются от таковых в карбонатитах, можно предположить, что по этому отношению мантийные источники этих пород очень близки. В этом случае отношение $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в захваченном мантийном компоненте для разных образцов ультраосновных пород будет в 4-8 раз меньше, чем для карбонатитов, составляя от 100000 в оливиновом нефелините (97-69) до 47000 в магнетите из мелилитолита (Gh-3). Дальнейшие исследования, в том числе, неон-аргоновая систематика ультраосновных пород, должны выявить, насколько верно наше предположение о близости их мантийного источника(ов) к источнику карбонатитов по величине $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$; или же они отличаются по отношению $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, но близки по значению $\text{N}/^{36}\text{Ar}$.

На рис 5.17б для сравнения нанесены данные по карбонатитам массивов Ambadongar и Sang Valley (Индия) и карбонатитам и ультраосновным породам комплекса Себляввр (Кольский полуостров). Как видно из этого рисунка, за исключением образцов Sang Valley, где обнаружена добавка химически связанного неорганического азота (Basu, Murty, 2015), все карбонатиты образуют устойчивые тренды, указывающие на близкое отношение азота к аргону в их мантийных источниках (при условии близких отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$). При этом ассоциирующие с ними ультраосновные породы отличаются существенно более низкими отношениями $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в соответствующем мантийном источнике. Причины такого различия не вполне понятны. Азот и аргон имеют примерно одинаковую растворимость в силикатных расплавах, поэтому процесс дегазации расплава не мог привести к столь сильному разделению этих элементов. Фракционирование с понижением отношения азота к аргону может происходить с участием воды, так как аргон лучше растворим в воде, чем азот. Если представить процесс дегазации водного флюида, то первые порции отделяющегося газа будут обогащены азотом по отношению к аргону, тогда как последние,

наоборот, будут обогащены аргоном, а остаточный флюид будет иметь низкие отношения азота к аргону. Однако предположение об участии подобного сильно дегазировавшего флюида будет необоснованным, так как, с одной стороны, в большинстве изученных образцов мы не наблюдаем водных включений, а с другой – понадобилось бы неоправданно много такого флюида для уменьшения отношения азота к аргону на полпорядка и более. Возможно, более правдоподобное объяснение этого феномена – уход части азота в твердую фазу в виде иона аммония, который замещает калий, например, во флогопите. Кроме того, известно, что иногда азот может проявлять сидерофильные свойства и даже, при определенных условиях, образовывать собственную фазу (нитрид железа), которая может быть устойчива в мантии (Сокол и др., 2017). Как бы то ни было, этот вопрос остается открытым и требует дальнейших специальных исследований.

5.4.3. КОРРЕЛЯЦИЯ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ АРГОНА И ВОДОРОДА ИЗ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КАРБОНАТИТАХ И АССОЦИИРУЮЩИХ С НИМИ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ

Проблема контаминации благородных газов в мантийных породах атмосферным компонентом является важным фактором, лимитирующим возможность использовать эти трасеры в геодинамических моделях. На сегодняшний день источники атмосферного компонента и механизмы его попадания в мантийные образцы не до конца выявлены. В этом отношении карбониты и связанные с ними ультраосновные породы остаются наименее изученными. При этом они часто содержат водные включения в количествах, достаточных для изотопного анализа. Изотопный состав водорода воды из флюидных включений может дать дополнительную информацию об источниках флюидной фазы мантийных пород. Нам удалось провести изотопный анализ водорода из флюидных включений в некоторых из тех образцов, в которых ранее были изучены благородные газы.

На рисунке 5.18 показаны вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и значений $\delta^2\text{H}$, выделенных с помощью дробления из карбонатитов и ультраосновных пород Гулинского и Себлявского комплексов. Для большинства образцов наблюдается 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 очень низкими (близкими к атмосферному) отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и одновременно изотопно очень легким водородом. Это свидетельствует о доминирующем вкладе

высокотемпературных палеометеорных вод 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 близок к мантийному диапазону ($\delta^2\text{H} = -50 \dots -90\text{‰}$; 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. Однако для надежного подтверждения (или опровержения) этого предположения необходимо проведение систематических исследований с привлечением образцов из разных геологических объектов, содержащих карбонатиты.

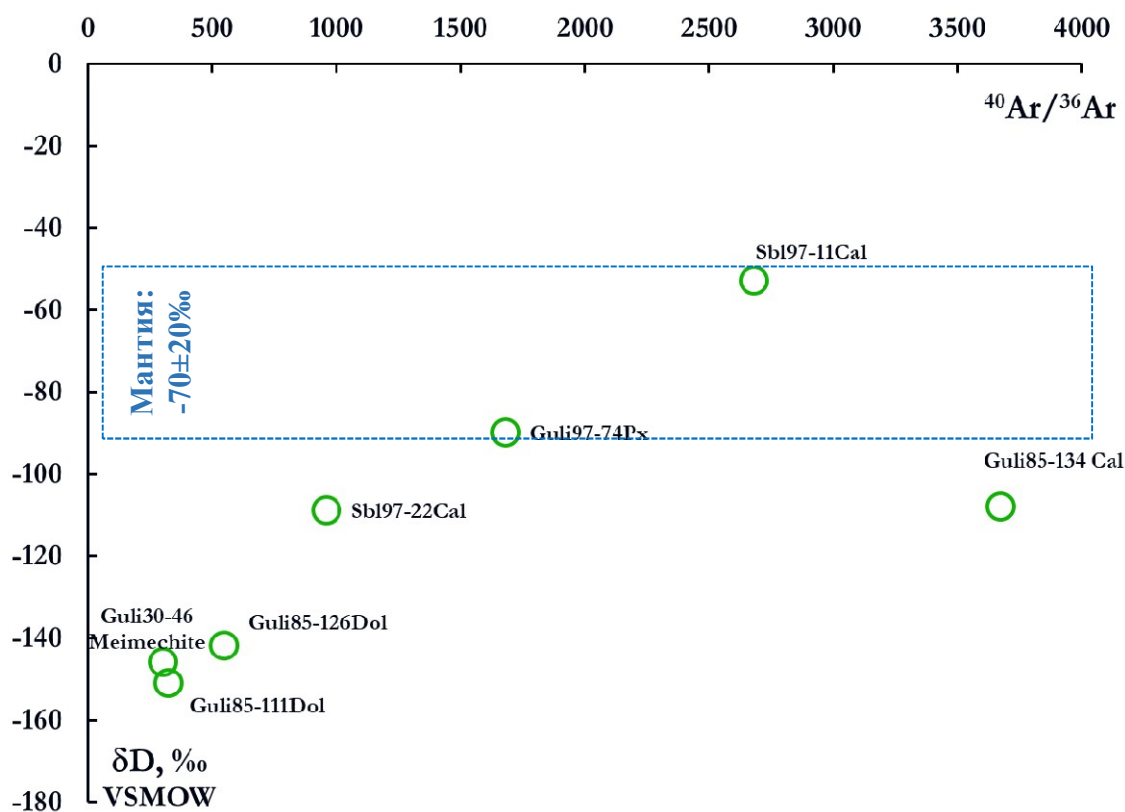


Рис. 5.18. Зависимость между изотопным составом водорода воды флюидных включений и отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

Насколько нам известно, корреляция изотопных отношений аргона и водорода из флюидных включений в карбонатитах и ассоциирующих с ними ультраосновных породах из разных объектов получена впервые. Она ясно демонстрирует, что аргон атмосферного типа был привнесен в магматический источник поздних карбонатитов высокотемпературными палеометеорными водами, что подтверждает выводы, сделанные на основании Ar-Ne и N₂-Ar систематики. Отметим, что такое исследование стало возможным благодаря разработке аппаратного комплекса, позволяющего извлекать и подготавливать для изотопного анализа нанокolicества воды из флюидных включений. Большим преимуществом нашей системы является то, что она дает возможность подготавливать пробы для изотопного анализа не только воды, но одновременно и других чувствительных трасеров мантийных процессов и источников флюидной фазы, как азот, CO₂ и благородные газы.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

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. Единственным свидетельством их присутствия может быть значение отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, полученное для мантии Гули и составляющее ~5400, что аналогично значению для Кольского плюма (5000 ± 1000 ; Marty et al., 1998). Однако мы считаем, что более правдоподобным объяснением столь низкой величины $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике с He и Ne, характерными для СКЛМ, является попадание атмосферного аргона в мантийный источник. Это предположение подтверждается Ar-Ne систематикой. 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, наблюдаемый в образцах карбонатитов.

Блиские к атмосферным отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в карбонатитах поздней стадии указывают на существенный вклад флюида с благородными газами атмосферного типа по мере эволюции карбонатитовых расплавов. Согласно данным по изотопному составу аргона и водорода, 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. Наши данные подтверждают

предположение о важной роли гидротермальных процессов на поздних стадиях образования карбонатитов (например, Егоров, 1991).

Отсутствие четких доказательств присутствия плюмового компонента может указывать на то, что карбонатиты Гулинского комплекса образовались на затухающей стадии плюмового магматизма при значительном вкладе субконтинентальной литосферной мантии. 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 субконтинентальной литосферной мантией, 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. Дальнейшие усилия по поиску возможного вклада плюмового источника должны быть сосредоточены на изучении благородных газов в породах более ранних этапов формирования массива.

Изученные ультраосновные породы Гулинского комплекса содержат исключительно низкие количества CO_2 и отличаются от позднее образовавшихся карбонатитов по азот-аргоновой изотопной систематике. В частности, все они (за исключением меймечита) 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 органического азота. Отношения $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в захваченном мантийном компоненте ультраосновных пород в 4-8 раз ниже, чем в ассоциирующихся с ними карбонатитах. Это может указывать на то, что у этих пород были разные первичные флюидные источники, либо азот терялся в каком-то, пока невыясненном, процессе.

Пироксен из пироксенита 97-74, по всей видимости, захватил две популяции флюидов, существенно различающихся по изотопному составу азота и аргона. Состав газов первой популяции, выделяющихся на начальных ступенях дробления, 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).

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

Как уже было отмечено в Главе 1, изотопная систематика благородных газов в срединно-океанических хребтах (СОХ) является, пожалуй, наиболее полно изученной среди геодинамических обстановок. Это объясняется большим общемировым интересом к изучению океанического дна, всплеск которого пришелся на 70-е – 80-е годы прошлого столетия и привел к отбору большого количества каменного материала, в том числе, закалочных стекол базальтов, содержащих, как правило, достаточно высокие концентрации благородных газов для проведения высокоточного изотопного анализа. 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 выплавок. Несмотря на это, в продуктах магматизма 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 Срединно-океанического хребта 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 высокоточные данные по изотопному составу аргона и азота, а также данные по содержаниям Ar, N, Ne и CO₂ в газовых пузырьках (метод ступенчатого дробления). Кроме этого, мы 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.

6.1. Изотопно-геохимическое изучение закалочных стекол базальтов Срединно-Атлантического хребта. Район САХ 20°-22°30'с.ш.

Полученные данные представлены в табл. 6.1 и 6.2.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ в ступенях дробления образцов варьируют от -2.8 до -9.5 ‰, $\delta^{18}\text{O}$ – от +7.2 до +18.8 ‰ (табл. 6.1). Эти величины попадают в диапазон значений, полученных ранее для валовых анализов флюидных включений в стеклах MORB (напр., Marty, Zimmermann, 1999; Cartigny et al., 2001). Для большинства проб, с увеличением количества ударов увеличивается значение $\delta^{13}\text{C}$ в образце (рис. 6.1) – от близкого к атмосферному значению (-7.5 ‰ для CO_2) к мантийному (около -3...-5 ‰). Такой тренд может отражать смешение между мантийным и неким контаминирующим компонентами CO_2 образца, подобно тем линиям смешения (мантия-атмосфера), которые наблюдаются для благородных газов в мантийных породах (напр., Marty, Zimmermann, 1999; Tieloff et al., 2000). Контаминация может происходить как в источнике базальтовых расплавов, так и при их излиянии и остывании при контакте с морской водой. Если источником контаминации базальтов является океаническая вода, то следует рассматривать все формы углерода, находящиеся в ней: растворенный CO_2 атмосферы, карбонаты и органическое вещество. Последние могут превращаться в CO_2 при температурах базальтовой магмы.

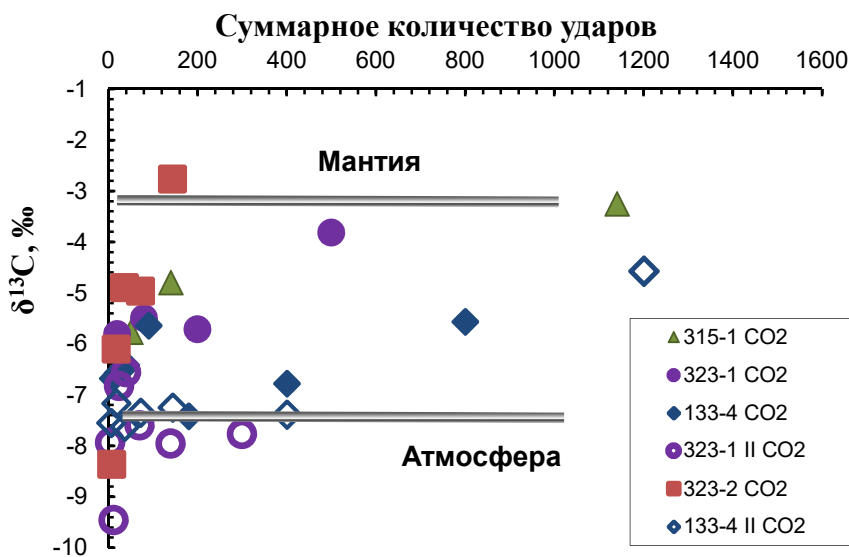


Рис. 6.1. Вариации изотопного состава углерода в закалочных стеклах базальтов в зависимости от количества ударов по образцу в вакууме.

Таблица 6.1. Изотопный состав углерода и кислорода в CO₂ из пузырьков в закалочных стеклах N-MORB (Срединно-Атлантический хребет, 20°-22°30'с.ш.).

Суммарное (#) кол- во ударов	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (VPDB)	$\pm$	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (VSMOW)	$\pm$
Образец 31L-133-4				
#10	-6.68	0.02	12.81	0.06
#20	-6.58	0.02	13.00	0.02
#40	-6.42	0.02	12.81	0.07
#90	-5.64	0.02	11.32	0.05
#180	-7.42	0.03	13.86	0.23
#400	-6.78	0.02	16.68	0.05
#800	-5.57	0.05	14.41	0.08
Образец 31L-133-4-II				
#6	-7.55	0.01	12.72	0.02
#18	-7.17	0.02	13.77	0.04
#36	-7.63	0.02	13.50	0.02
#72	-7.35	0.02	14.32	0.03
#144	-7.25	0.03	13.36	0.03
#400	-7.39	0.06	12.06	0.08
#1200	-4.57	0.07	17.90	0.15
Образец 31L-323-1				
#20	-5.81	0.02	18.18	0.04
#80	-5.5	0.01	16.54	0.05
#200	-5.72	0.01	18.61	0.02
#500	-3.82	0.05	16.96	0.04
Образец 31L-315-1				
#50	-5.77	0.03	11.54	0.03
#140	-4.8	0.01	10.46	0.03
#1140	-3.25	0.06	12.95	0.03
Образец 31L-323-1 II				
#4	-7.94	0.04	16.57	0.21
#12	-9.46	0.15	7.22	0.41
#24	-6.83	0.03	7.47	0.06
#40	-6.56	0.01	9.95	0.02
#70	-7.60	0.06	9.70	0.06
#140	-7.69	0.09	13.08	0.02
#300	-7.77	0.11	17.34	0.06
Образец 31L-323-2				
#8	-8.37	0.02	13.08	0.04
#18	-6.11	0.21	13.28	0.07
#36	-4.90	0.03	11.84	0.02
#72	-4.97	0.06	12.05	0.03
#144	-2.77	0.03	13.61	0.02

Именно примесь органического CO_2 может отвечать за легкий углерод с величинами $\delta^{13}\text{C}$ ниже -7.5‰ . Следует отметить, что не во всех образцах увеличение $\delta^{13}\text{C}$ происходит закономерно с увеличением количества ударов. В некоторых случаях углерод показывает примерно одинаково низкие не мантийные значения $\delta^{13}\text{C}$, например, образец 323-1 II (рис. 6.1). Этот образец изучался дважды и показал плохую сходимость результатов, что может быть связано с неомогенностью распределения включений внутри образца. Данные по другому стеклу (133-4), которое также изучалось дважды, подтверждают тренд от «органических» к мантийным значениям $\delta^{13}\text{C}$.

Наблюдается также тенденция к уменьшению значений $\delta^{13}\text{C}$ с увеличением количества газа в ступени (рис. 6.2а). Более четко эта тенденция видна на рис. 6.2б, где показана зависимость между вариациями валовых значений $\delta^{13}\text{C}$ и количеством CO_2 в образцах. Косвенно это может служить подтверждением нашего предположения о контаминации образцов компонентом с легким изотопным составом углерода. Нельзя также исключить, что этот тренд обусловлен изотопным фракционированием углерода в системе расплав-флюид. Значимых корреляций между вариациями изотопного состава кислорода и углерода в CO_2 не обнаружено.

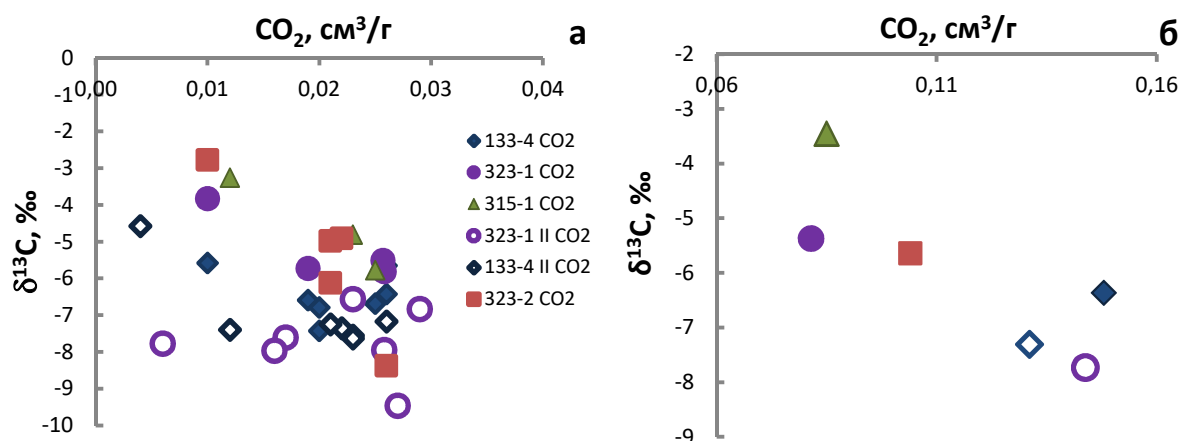


Рис. 6.2. Вариации изотопного состава углерода в зависимости от количества ударов по образцу в ступенях дробления (а) и для валовых составов (б).

В табл. 6.2 представлены данные по изотопному составу азота и аргона и содержанию углерода, азота, аргона и гелия, выделенных из пузырьков в закалочных стеклах. Концентрации газов в образцах варьируют незначительно – не более чем в 2 раза, лишь для азота они изменяются в 5 раз. Содержания летучих в ступенях дробления изученных образцов коррелируют между собой (рис. 6.3).

Таблица 6.2. Элементный и изотопный состав газов в пузырьках в закалочных стеклах N-MORB (Срединно-Атлантический хребет, 20°-22°30'с.ш.)

Суммарное кол-во ударов	^4He , $10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$	C, нг	N ₂ , нг	^{40}Ar , $10^{-8} 10^{-8}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$\delta^{15}\text{N}$, ‰ атм	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
Образец 31L 133-4 (1.02534 г)							
#6	585	48504	50	35	-4.6	606	32
#24	285	41993	25	18	-4.2	1798	19
#70	215	23253	18	11	-4.2	1951	24
#150	69	3246	4	31	1.6	1151	3
#1150	68	137	13	32	5.9	533	5
Сумма	1222	117133	111	127	-3.0	1000	14
Образец 31L 323-2 (0.82764 г)							
#12	834	45564	362	178	-6.3	641	9
#40	260	15199	90	40	-7.5	6494	7
#160	146	-	17	9	-2.7	1243	22
#1160	196	2	9	4	-0.8	337	372
Сумма	1435	60765	478	231	-6.3	1672	8
Образец 31L 315-1 (1.00379 г)							
#4	279	38213	98	55	-5.7	10696	5
#14	229	25944	63	35	-5.2	9579	7
#50	189	15184	32	24	-4.0	3213	9
#200	144	111	10	6	-5.3	2640	25
#1200	174	-	7	38	0.1	384	20
Сумма	1016	79452	210	159	-5.1	6510	7
Образец 31L 323-1 (1.05235 г)							
#2	316	28406	149	53	-7.2	15567	6
#8	267	24791	130	46	-7.2	24471	6
#24	266	22766	123	43	-7.1	27961	6
#120	226	8419	51	29	-6.8	25611	8
#1120	215	9	73	35	-9.7	313	110
Сумма	1290	84391	526	206	-7.5	24593	6

Изотопный состав аргона указывает на присутствие значительного количества атмосферного компонента в образце 31L-133-4, где общее отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 1000$, а $\delta^{13}\text{C}$ близко к атмосферному для CO_2 ($\sim -7.5\text{‰}$). С увеличением значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (т.е. с увеличением доли мантийного компонента) повышаются значения $\delta^{13}\text{C}$ в образцах.

Изотопный состав азота в ступенях дробления варьирует в широких пределах – от -10‰ до +6‰, однако валовые значения составляют более узкий диапазон: от -3 до -7.5 ‰ (табл. 6.2). Изотопно тяжелый азот наблюдается на последних ступенях дробления при очень малых количествах выделенного газа. Точно определить, являются ли эти положительные значения $\delta^{15}\text{N}$ артефактом (связанным с контаминацией поверхности

образцов органикой), или они отражают реальные источники и/или процессы захвата пузырьков затруднительно. Однако отметим, что в литературе также встречаются данные о положительных значениях $\delta^{15}\text{N}$ в стеклах MORB (напр., Marty, Zimmermann, 1999), где одним из источников такого азота предполагается вещество океанических осадков.

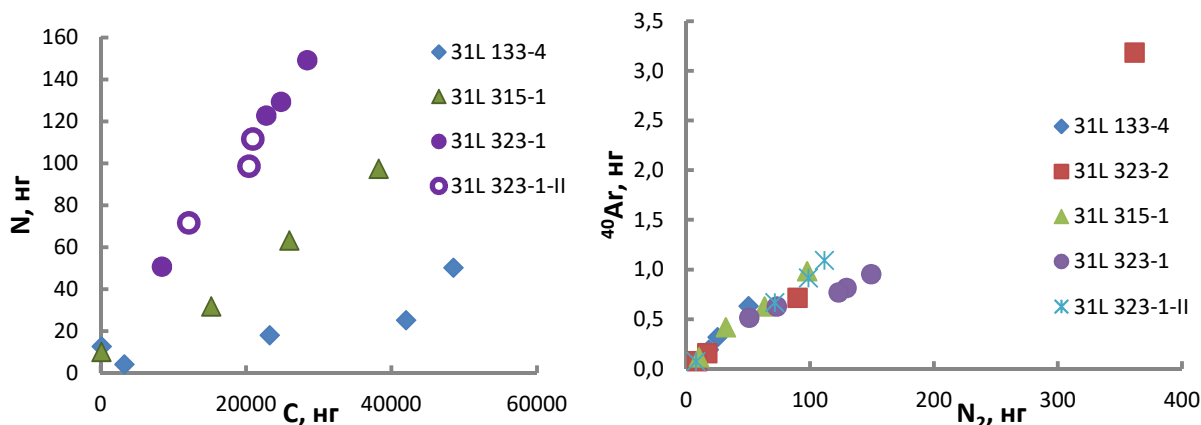


Рис. 6.3. Ковариации содержаний азота и углерода (а) и азота и аргона (б) в ступенях дробления закалочных стекол базальтов из района САН 20°-22°30'с.ш.

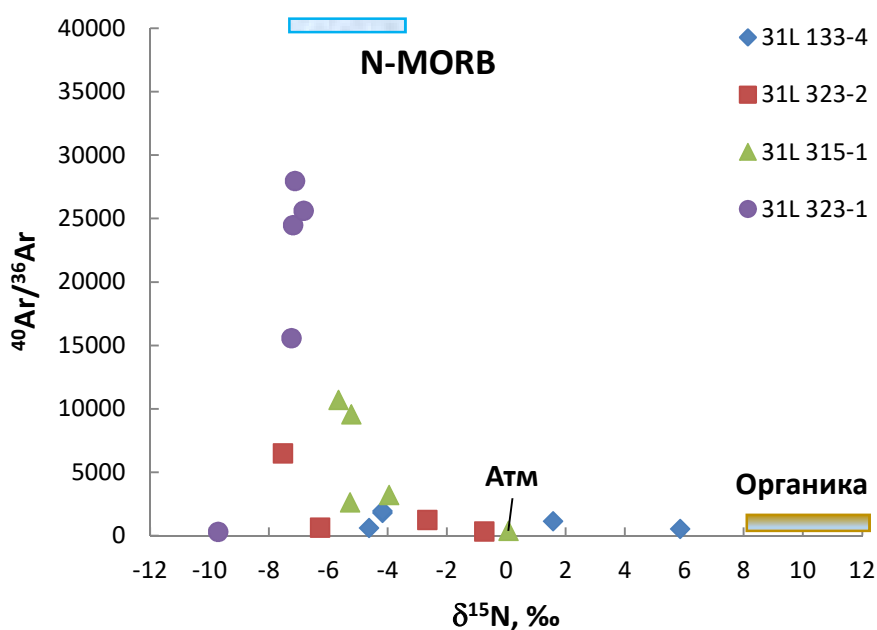


Рис. 6.4. Зависимость вариаций отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от изотопного состава азота в ступенях дробления. В целом, эти вариации могут быть объяснены наличием двух компонентов: мантийного и воздушного. В наиболее загрязненном атмосферным компонентом образце 133-4 можно предполагать также вклад органического компонента азота, возможно, попавшего во флюидно-газовую фазу с морской водой или её дериватами.

На рис. 6.5 данные для валовых составов образцов представлены в координатах Ar/N_2 - $\delta^{15}\text{N}$ и $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ - $\text{N}_2/^{40}\text{Ar}$; здесь также нанесены точки составов мантии, атмосферы и морской воды для этих газов. На рис. 6.5а видна прямая корреляция между значениями $\delta^{15}\text{N}$

и отношением Ar/N_2 в образцах, отображающая процесс смешения, причем для наиболее контаминированного атмосферным аргоном образца (133-4) виден наиболее существенный вклад газов, растворенных в морской воде (или ее дериватах). Другой конечный член смешения отвечает оценкам для мантийных значений. Данные на рис. 6.5б также указывают на смешение между газами, растворенными в морской воде и содержащимися в мантийных породах (N-MORB) для трех образцов. Для одного образца (323-2) можно предположить смешение между мантийным и чистым атмосферным компонентами.

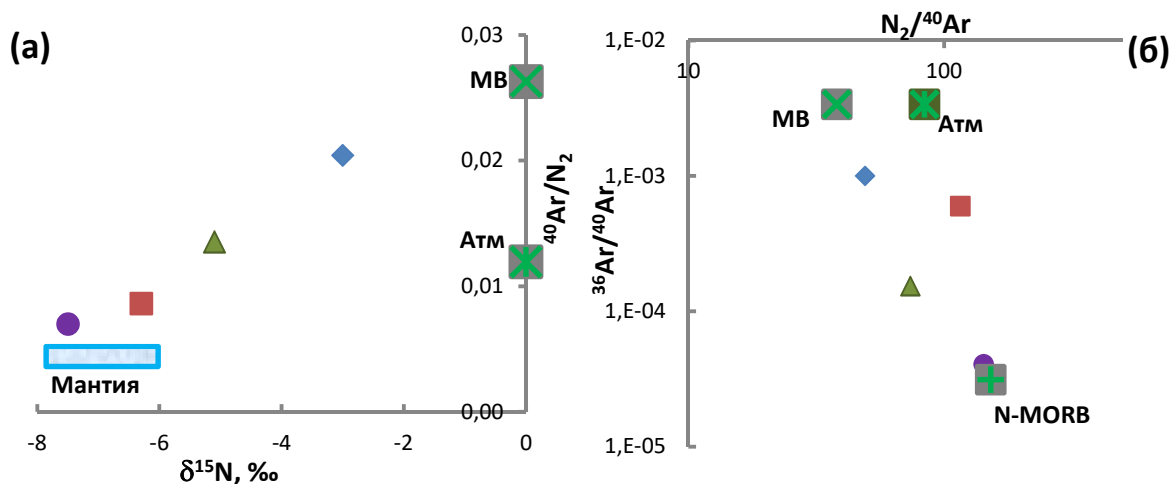


Рис. 6.5. Корреляции отношений Ar/N_2 и значений $\delta^{15}\text{N}$ (а) и зависимость отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от значений N_2/Ar (б) для валовых составов образцов, указывающие на смешение между компонентами морской воды (или атмосферы) и мантией. Обозначения: MB – морская вода, Атм – атмосфера. Диапазон значений $\delta^{15}\text{N}$ для мантии взят из работы (Mallik et al., 2018).

Средние значения отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ (где $^{40}\text{Ar}^*$ – избыточный или захваченный радиогенный аргон, рассчитанный из предположения, что весь ^{36}Ar является атмосферным) составляют 6-8 (табл. 6.2), что в несколько раз выше расчетного для мантии (~1.5). Это указывает на небольшое элементное фракционирование (за счет разной растворимости гелия и аргона в базальтовом расплаве) при образовании пузырьков, в сравнении с большинством опубликованных данных для закалочных стекол MORB, где значение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ достигает нескольких десятков и даже сотен. В образце 31L-133-4 эта величина составляет 14. Имеющие примерно одинаковую растворимость в расплаве, гелий и диоксид углерода практически не фракционируют, на что указывают и данные в координатах He/N - C/N для валовых составов на рис. 6.6а, где наблюдается их хорошая корреляция.

Данные на рис. 6.6б также могут быть объяснены влиянием элементного фракционирования при дегазации расплава, а не существованием богатого углеродом резервуара, ответственного за высокие (более 1000) отношения углерода CO_2 к азоту, как предполагалось, например, в работе (Marty, Zimmermann, 1999).

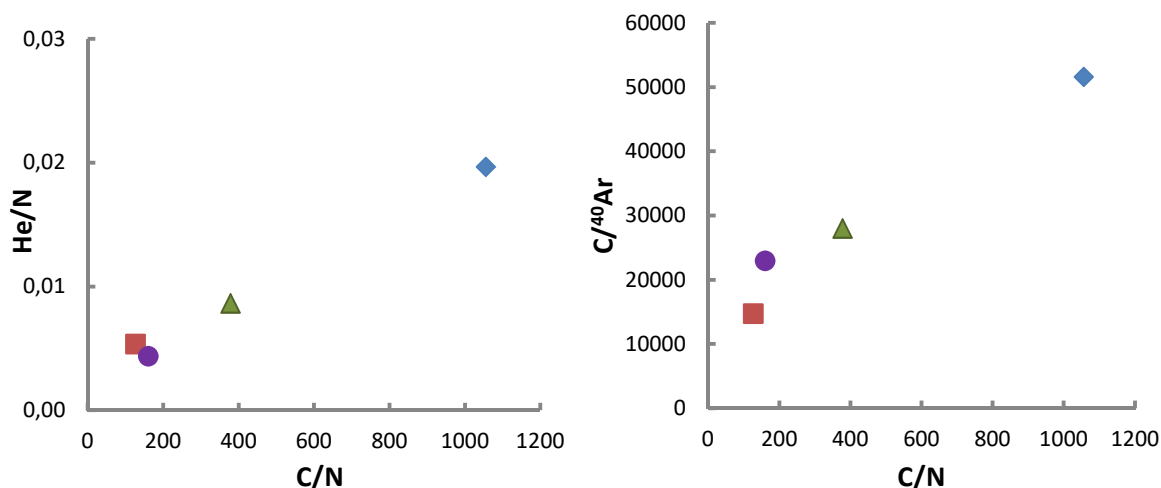


Рис. 6.6. Корреляции между отношениями He/N и C/N (а) и вариации значений C/Ar в зависимости от отношений C/N (б) для валовых составов образцов.

Таким образом, изученные образцы из района САН 20° - $22^{\circ}30'$ с.ш. показали типичные для закалочных стекол MORB вариации изотопного состава аргона, азота и углерода, а также их элементные соотношения. Корреляции между элементными соотношениями аргона и азота и их изотопным составом в пузырьках (валовые значения) указывают на смешение между мантийным компонентом и морской водой (или ее дериватами) и в одном случае – с чистым воздушным компонентом. Данные по валовым отношениям гелия и углерода к аргону и азоту в пузырьках указывают на элементное фракционирование, вызванное различием растворимостей газов в базальтовом расплаве. Это приводит к выводу о том, что высокие (более 1000) отношения углерода к азоту в газовой-жидких включениях в стеклах MORB могут быть объяснены влиянием элементного фракционирования при дегазации расплава, а не существованием гипотетического резервуара, богатого углеродом.

Содержания аргона, азота, углерода и гелия во фракциях дробления коррелируют между собой. Применение методики ступенчатого дробления позволило также выявить интересную закономерность: с увеличением количества ударов по образцу увеличивается значение $\delta^{13}C$ – от «органогенных» значений до мантийных, что, по-видимому, является результатом смешения между мантийным и неким контаминирующим компонентами CO_2 , подобно тем линиям смешения (мантия-атмосфера), которые наблюдаются для благородных газов в мантийных породах. Можно предполагать, что систематическое совместное изучение изотопного состава главных летучих и благородных газов будет способствовать выявлению источников постоянно присутствующего «атмосферного» компонента благородных газов и механизмов его попадания в мантийные породы и приведет к более точной интерпретации изотопных данных.

6.2. Район САХ 16°07' - 17°11' с.ш.

Проблема повсеместной атмосферной контаминации благородных газов в мантийных образцах, выяснение природы и механизмов попадания атмосферного компонента в изучаемые пробы остается на протяжении десятилетий до конца не выясненной. В разных работах предполагались такие механизмы, как лабораторная контаминация (Ballentine and Barfod, 2000; Tieloff et al., 2003), субдукция осадочных пород (Sarda et al., 1999; Mohapatra and Murty, 2000; Holland and Ballentine, 2006; Sumino et al., 2010; Kendrick et al., 2011), ассимиляция океанической коры или инфильтрация морской воды в магматическую камеру (Marty et al., 1983; Kendrick et al., 2013, 2017; Chavrit et al., 2016; Stroncik and Niedermann, 2016), а также взаимодействие магмы с испаряющейся водой или льдом (Patterson et al., 1990; Harrison et al., 1999; Kumagai and Kaneoka, 2003).

Наряду с благородными газами, чувствительными трасерами дегазации мантийных расплавов и взаимодействия с осадочным/коровым веществом являются азот и углерод (напр., Cartigny et al., 2001; Fischer et al., 2009). Азот-аргоновая изотопная систематика накладывает ограничения на то, был ли контаминирующий агент представлен чистым воздухом, или же привнесен в виде водосодержащего флюида. Как показала работа (Stroncik and Niedermann, 2016), сочетание благородных газов с Cl также может помочь отслеживать процессы контаминации магмы. Поэтому для лучшего понимания источников фазы-контаминанта и природы геохимической неоднородности в океанической мантии 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 (извлеченных из пузырьков путем ступенчатого дробления), с другими летучими компонентами, такими как хлор, вода и калий, растворенными в стеклянной матрице.

Подробное описание петрографии и геохимии образцов приведено в (Силантьев и др., 2008). Район осевой зоны САХ, где были подняты изученные образцы, расположен к северу от крупнейшего в Атлантике гидротермального узла, включающего гидротермальные поля Ашадзе, Семенов и Логачев (рис. 6.7).

Эти гидротермальные поля связаны с протяженными выходами серпентинитов, в пределах которых проявления базальтового магматизма малочисленны или отсутствуют вовсе. Крупнейшее гидротермальное рудопроявление в Атлантике — гидротермальное поле Краснов (16°38' с.ш.) — связано с базальтами и расположено вблизи мест отбора изученных стекол. 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»). Все

исследованные образцы состоят из свежих закалочных стекол, лишенных каких-либо петрографических и минералогических признаков изменений. Координаты отбора проб, содержания летучих и изотопный состав Sr и Nd в образцах даны в табл. 6.3 согласно работе (Силантьев и др., 2008).

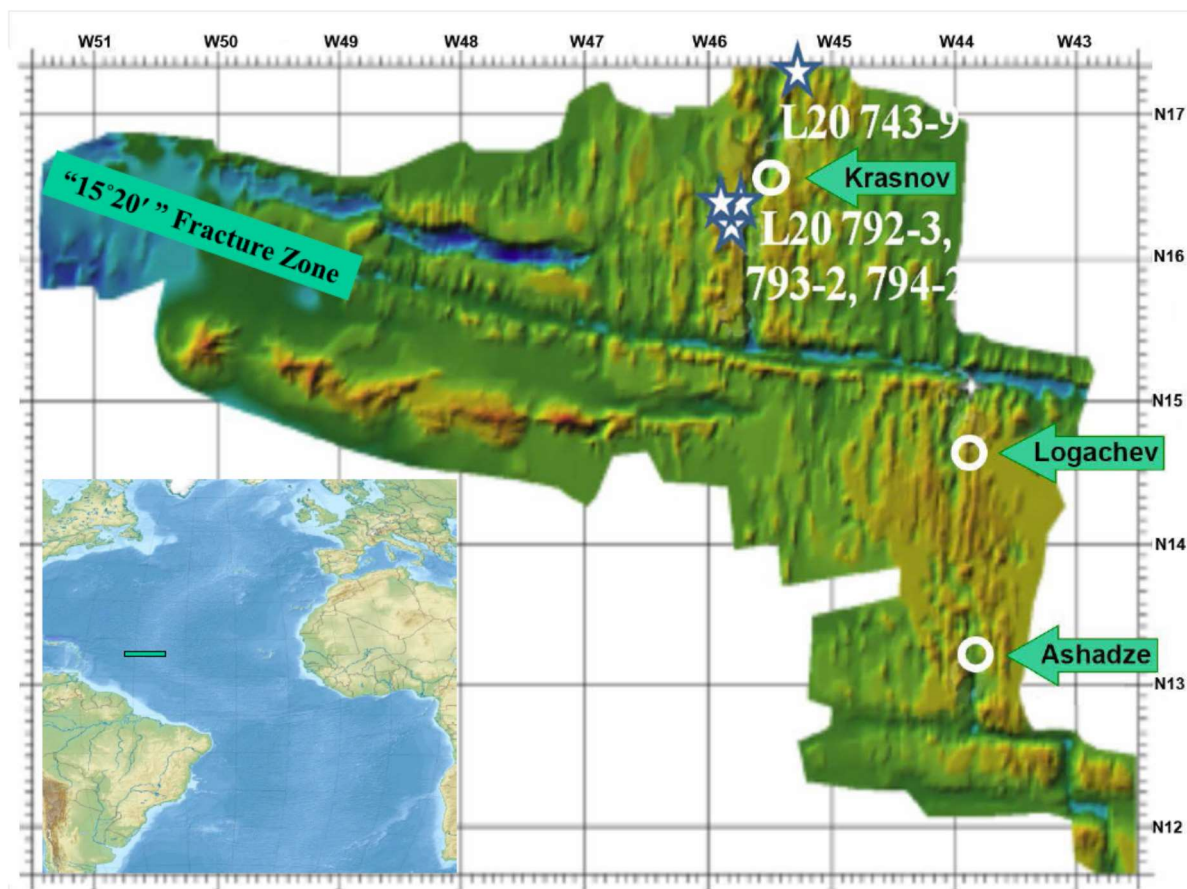


Рис. 6.7. Карта района осевой зоны САХ, где были отобраны исследуемые образцы (изменено по (Shipboard Scientific Party ..., 2007)). Звездочки – места отбора образцов исследуемых стекол, открытые кружки – известные гидротермальные поля.

Таблица 6.3. Координаты и глубины отбора проб, содержание H_2O , Cl, K_2O , а также значения изотопных отношений Sr и Nd (представлены в работе Силантьева и др., 2008) в исследованных базальтовых стеклах.

Образец	Широта, N	Долгота, W	Глубина*, m	H_2O , wt%	Cl, wt%	K_2O , wt%	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	K_2O/TiO_2
794-2	16° 09'	45° 37'	3294-3010	0.272	0.0156	0.439	0.702805	0.512989	0.30
792-3	16° 07'	45° 37'	3160-3023	0.178	0.0092	0.184	0.702737	0.513113	0.15
793-2	16° 08'	45° 37'	3210-3010	0.233	0.012	0.223	0.702568	0.513162	0.16
743-9	17° 11'	45° 34'	3392-3195	0.138	0.0062	0.096	n/a	n/a	0.08

* - первая цифра означает глубину начала, вторая – глубину окончания подъема драги со дна

n/a – не анализировалось

Аналитические погрешности варьируют в пределах 2-3% для H_2O , 2% для K_2O могут достигать 30% для наиболее низких концентраций Cl (лимит определения составлял 22 ppm; см. также Силантьев и др., 2008).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные результаты представлены в Табл. 6.4.

Содержание He, Ar, N и CO₂

Концентрации ⁴He в образцах охватывают диапазон от 5.0×10^{-6} cm³ STP/g в 794-2 до 28.4×10^{-6} cm³ STP/g в 792-3. Тот же порядок вариаций (более чем в 5 раз) наблюдается для концентраций CO₂: от 39 ppm в 794-2 до 215 ppm в 792-3. Концентрации аргона и азота изменяются в меньшей степени: ⁴⁰Ar от 1.0×10^{-6} cm³ STP/g 794-2 до 4.3×10^{-6} cm³ STP/g в 743-9; тогда как N от 53 до 210 ppb в 792-3 и 743-9.

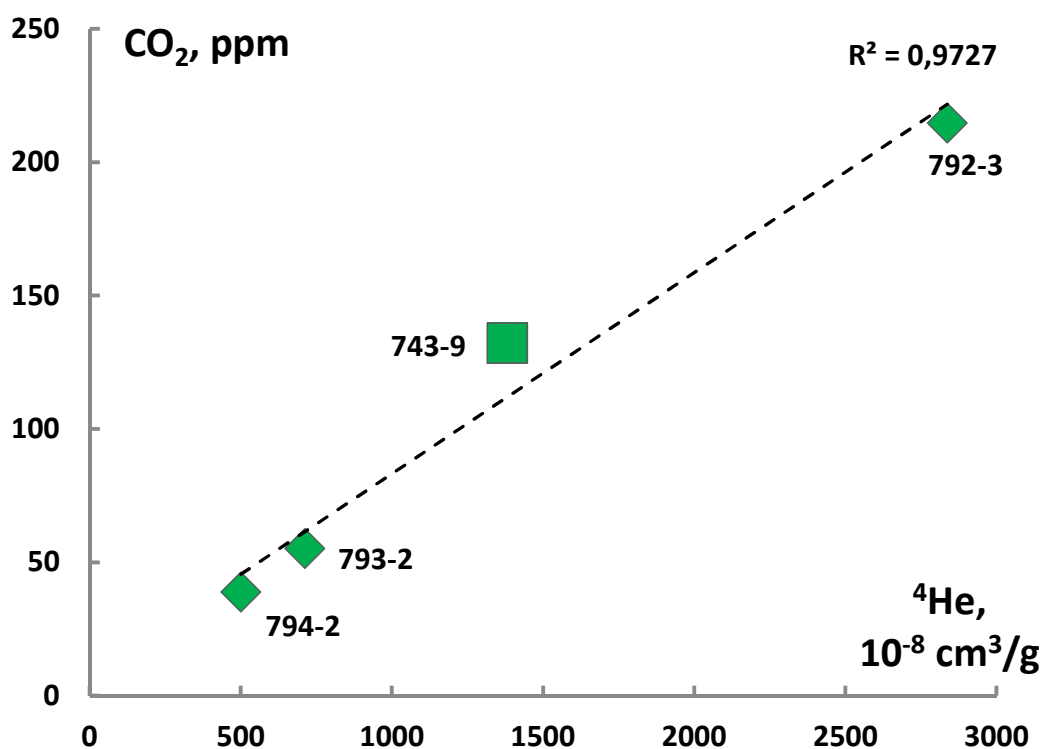


Рис. 6.8. Корреляция концентраций He и CO₂ (валовые значения), выделенных из базальтовых стекол методом ступенчатого дробления.

Образец стекла 794-2, с наиболее выраженными геохимическими характеристиками E-MORB, имеет самые низкие концентрации всех газов в пузырьках (табл. 6.4). Концентрации CO₂ и ⁴He в образцах хорошо коррелируют (рис. 6.8), отражая схожее геохимическое поведение этих элементов в базальтовых расплавах (напр., Jambon et al., 1986). Такие же корреляции можно ожидать для аргона и азота, поскольку эти газы характеризуются очень близкой растворимостью в базальтовых расплавах. Однако этого не наблюдается (рис. 6.9), и причины этого будут обсуждаться ниже.

Таблица 6.4. Концентрации гелия и углерода (в форме CO₂), а также концентрации и изотопный состав азота и аргона, извлеченных путем ступенчатого дробления из свежих базальтовых стекол из рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта на 16°07'-17°11'N.

Кумулятивное количество ударов	⁴ He, 10 ⁻⁸ 10 ⁻⁸ см ³ /г	CO ₂ , ppm	N, ppb	⁴⁰ Ar, 10 ⁻⁸ 10 ⁻⁸ см ³ /г	δ ¹⁵ N, ‰	(±)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	(±)	⁴ He/ ⁴⁰ Ar*
794-2 (1.5235 г)									
#6	45	9.6	4	7	-3.8	0.2	412	10	23
#42	129	20.6	58	74	8.3	0.2	304	1	60
#100	82	8.6	6	9	-1.0	0.2	632	12	16
#300	76	0.0	2	2	-2.0	0.7	314	5	524
#900	124	0.0	5	4	-7.1	0.2	549	21	60
#1800	43	0.1	6	2	-9.9	0.6	332	16	243
Total	500	38.9	80	99	4.6	0.3	355	11	30
792-3 (1.8106 г)									
3	88	11.7	6	14	-5.2	0.4	385	11	27
12	242	26.3	11	28	-3.9	0.3	n/a	n/a	n/a
32	445	43.8	10	31	-3.9	0.3	n/a	n/a	n/a
80	692	69.9	13	45	-3.9	0.2	n/a	n/a	n/a
180	590	45.8	7	24	-4.3	0.3	1482	33	30
480	440	17.3	4	12	-5.2	0.2	4560	414	39
1600	339	0.0	3	8	-7.7	0.3	2491	294	47
Total	2836	214.8	53	163	-4.4	0.3	1993	188	29
793-2 (1.0661 г)									
10	40	5.6	12	23	-1.6	0.4	342	4	13
30	78	15.2	13	29	-3.8	0.4	434	4	9
90	184	22.0	45	73	0.3	0.2	351	2	16
210	94	11.4	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
600	244	0.9	3	6	-7.5	0.4	808	16	63
1400	71	0.0	1	3	-13.3	0.7	1105	36	38
Total	712	55.2	75	133	-1.3	0.4	403	12	20
743-9 (1.1836 г)									
6	238	23.5	27	58	-5.0	0.2	1978	16	5
15	343	36.6	43	87	-4.9	0.2	2384	15	4
30	315	31.7	39	79	-3.3	0.2	1775	12	5
75	151	33.7	47	93	-3.4	0.1	2024	12	2
165	107	6.5	25	47	-5.5	0.2	1412	12	3
405	101	0.0	12	33	-8.0	0.3	11110	587	3
905	74	0.0	9	19	-11.2	0.3	5121	593	4
2405	54	0.0	9	9	-13.8	0.2	1003	23	9
Total	1382	132.1	210	427	-5.2	0.2	2799	159	4

n/a – not analyzed;

⁴⁰Ar* is the mantle ⁴⁰Ar determined as: $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_{\text{meas}} - (^{40}\text{Ar}_{\text{meas}}/^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) \times 298.56$

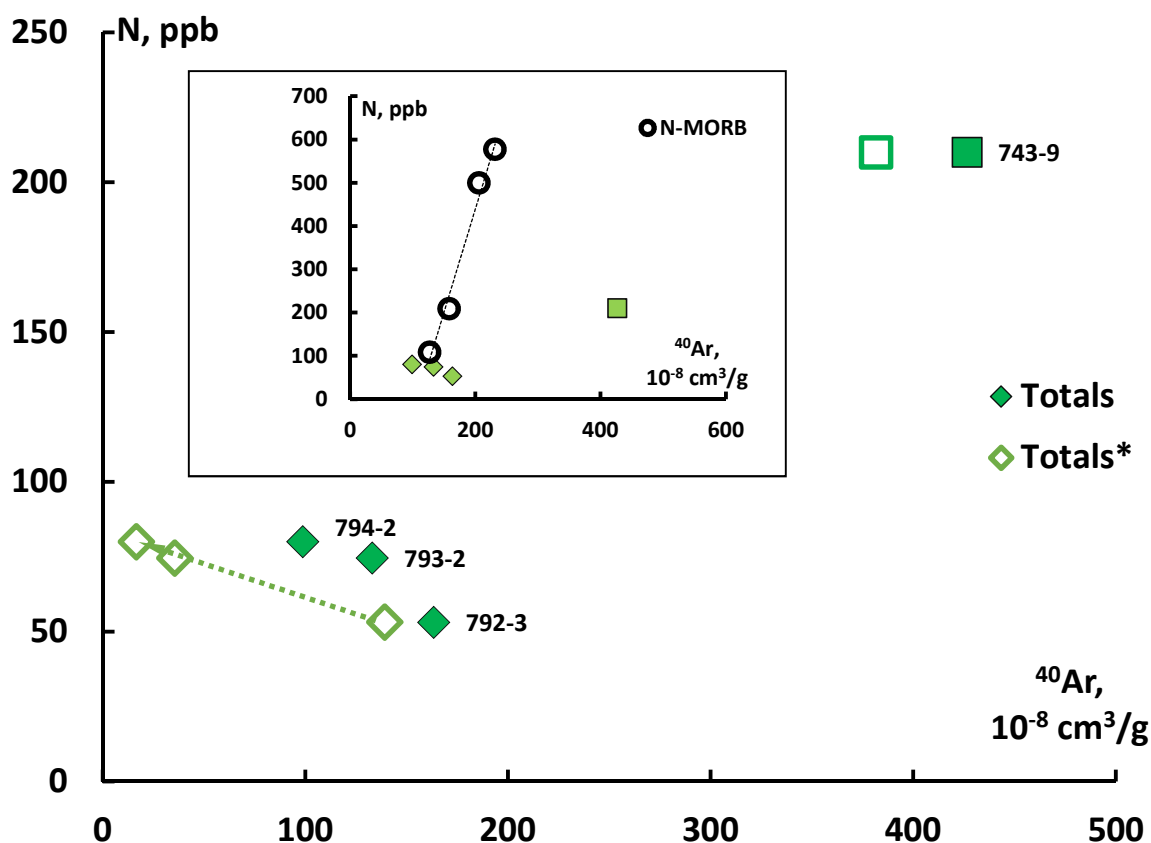


Рис. 6.9. Вариации содержания азота и аргона в образцах (валовые значения). Образцы из южного сегмента (ромбы) показывают отрицательную корреляцию, которая более выражена, если рассматривать только мантийный аргон (открытые ромбы). Такое поведение полностью отличается от типичных стекол N-MORB (напр., открытые кружки на врезке, Буйкин и др., 2013; см. также Marty, Zimmermann, 1999; Cartigny et al., 2001) и указывает на то, что часть азота не имеет мантийного происхождения (при уменьшении концентрации мантийного аргона содержание азота увеличивается – серый пунктир, и он становится изотопно более тяжелым, см рис. 6.10 и табл. 6.4.

6.2.2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

6.2.2.1. Азот-аргоновая систематика

Как уже упоминалось выше, в образцах, поднятых с Южного сегмента, валовые содержания аргона показывают отрицательную корреляцию с содержанием азота (рис. 9). Такое поведение полностью отличается от образцов, относящихся к типу N-MORB, и может указывать на то, что часть азота имеет не мантийное происхождение. Здесь стоит еще раз отметить, что эти три стекла были отобраны в районе, близком к гидротермальному полю Краснов, а стекло 794-2 располагалось ближе всего к этому полю (рис. 6.7, табл. 6.3). С увеличением содержания азота его состав становится изотопно тяжелее в последовательности 792-3 – 793-2 – 794-2 (рис. 6.9, 6.10), что позволяет предположить, что эта тенденция может быть вызвана добавлением не мантийного азота, обогащенного тяжелым изотопом ^{15}N . Напротив, стекло 743-9, имеющее типичное для N-MORB

отношение $K_2O/TiO_2 = 0.08$ (Wilson, 1989) и расположенное вдали от гидротермального поля (отбор из северного сегмента, рис. 6.7), имеет значительно более высокие концентрации мантийного аргона и азота (рис. 6.9).

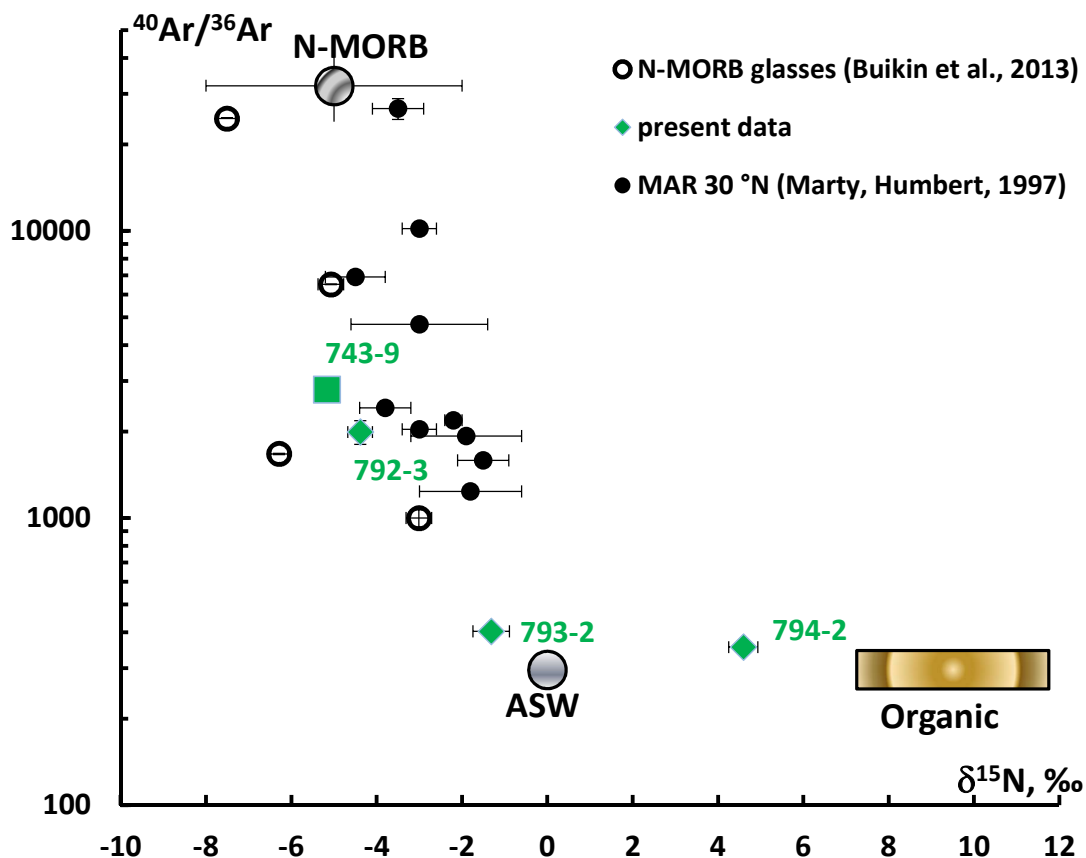


Рис. 6.10. Вариации валового изотопного состава аргона и азота в пузырьках, изученных нами образцов и в других типичных стеклах N-MORB (напр., Marty, Humbert, 1997; Buikin et al., 2013). Также показаны составы N-MORB, насыщенной воздухом воды (ASW) и органического вещества (Marty, Humbert, 1997; Cartigny 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.

На диаграмме $^{40}Ar/^{36}Ar - \delta^{15}N$ (рис. 6.10) показаны вариации изотопного состава аргона и азота в изученных образцах. Два стекла (743-9 и 792-3), имеющие довольно высокие отношения $^{40}Ar/^{36}Ar$, также характеризуются изотопным составом азота N-MORB типа ($\sim -5 \pm 2\text{‰}$ (Cartigny, Marty, 2013)). Образец 793-2 имеет состав, близкий к насыщенной воздухом воде (ASW), что соответствует двухкомпонентной смеси ASW-MORB. Наконец, стекло 794-2 показывает значительный вклад органического компонента азота и очень низкие, близкие к атмосферным, отношения $^{40}Ar/^{36}Ar$, что указывает на преобладание поверхностных газов в балансе аргона и азота этого образца. Аналогичный вклад органического компонента азота был установлен на основе изотопной систематики Ar-N-C для некоторых толеитовых стекол Тройного сочленения Буве (Buikin et al., 2018; подробно этот район будет рассмотрен в следующем разделе).

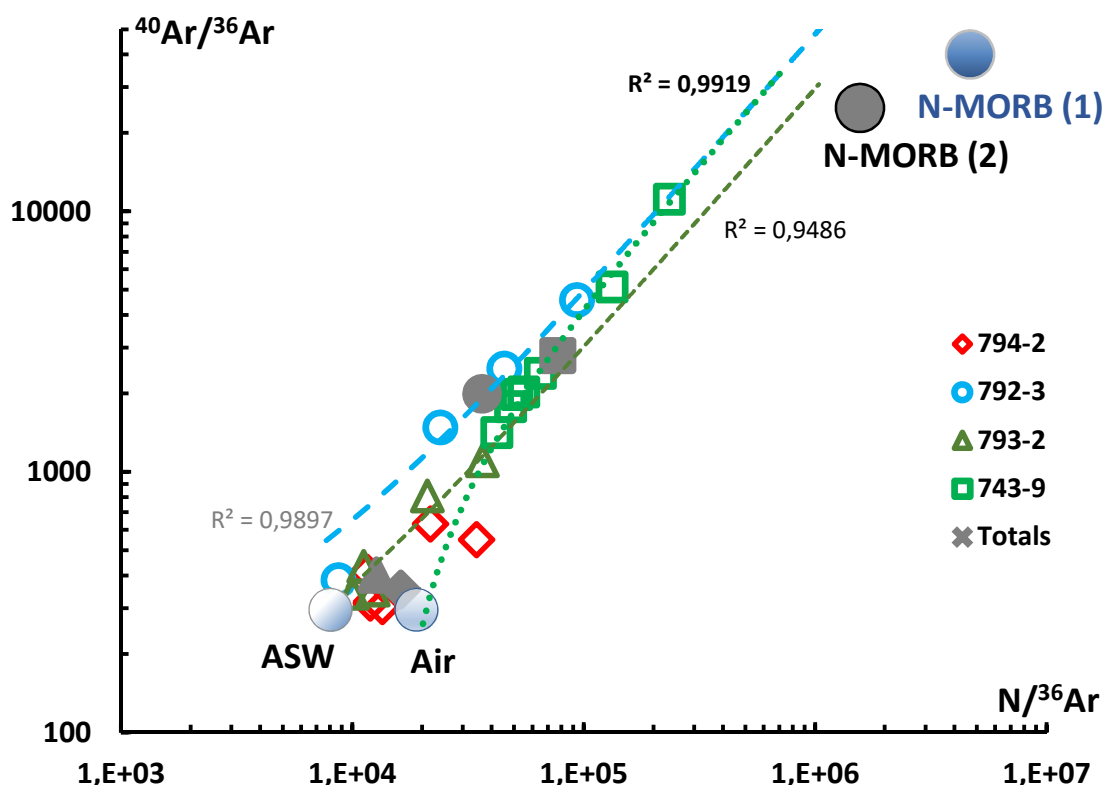


Рис. 6.11. Вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ (весовые) в ступенях дробления изученных образцов. Валовые значения показаны заполненными символами. Корреляции между отношениями $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и изотопным составом аргона в ступенях дробления указывают на то, что эти образцы имеют общий мантийный источник. 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, и представленные линии смещения линейные (цвет линии соотносится с цветом точек данных соответствующего образца). Аналитические ошибки меньше размера точек данных.

На рис. 6.11 показаны корреляции между отношениями $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и изотопным составом аргона в ступенях дробления. Точки данных каждого образца (за исключением 794-2) образуют индивидуальные линии корреляции, указывающие на двухкомпонентное смешение между мантийным и атмосферным компонентами. Мантийный компонент в образцах имеет более низкие отношения $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в сравнении оценками для источника N-MORB (рис. 6.11, (1) – Marty, Zimmermann 1999; (2) – Labidi et al., 2020). Два образца (743-9 и 792-3) с высокими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ имеют очень близкий состав конечного мантийного члена, тогда как в одном образце (793-2) состав мантийного компонента имеет немного более высокое отношение $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ (рис. 6.11). Точки данных образца (794-2) с самыми низкими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ не образуют хорошую корреляционную линию, но ясно показывают, что атмосферный компонент в этом стекле имеет состав ASW,

аналогичный тому, который наблюдается в двух других стеклах, отобранных из той же области. Атмосферный компонент в стекле 743-9 имеет чистый воздушный состав (рис. 6.11) – скорее всего, контаминация произошла в ходе процедуры пробоподготовки в лаборатории (Ballentine, Barfod, 2000; Trierloff et al., 2003).

Таким образом, N-Ar систематика (рис. 6.9–6.11) демонстрирует общую тенденцию: образцы, отобранные ближе к гидротермальному полю Краснов, содержат меньшее количество захваченных мантийных газов, в частности, мантийного аргона (см. рис. 6.9), и имеют азот с более высокими значениями $\delta^{15}\text{N}$. И наоборот, образец с наиболее выраженными геохимическими характеристиками N-MORB (743-9 с $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 0.08$) и расположенный в пределах участка отбора проб Северного сегмента, показывает самые высокие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (2800 ± 160 для валового значения и до 11110 ± 590 в ступенях дробления) и содержит наиболее изотопно легкий азот ($\delta^{15}\text{N}_{(\text{total})} = -5.2 \pm 0.2 \text{ ‰}$), попадая точно в середину диапазона значений, принятых для источника мантии N-MORB (Cartigny and Marty, 2013) и близко к метке «исходной мантии Земли» $-6.8 \pm 0.9 \text{ ‰}$, согласно недавней оценке (Mallik et al., 2018). Причина этой тенденции и ее связь с южными или северными сегментами отбора проб, а также корреляции изотопного состава азота и аргона с концентрациями калия, хлора и воды будут рассмотрены ниже.

6.2.2.2. $\text{N}_2 - \text{CO}_2$ систематика

Рис. 6.12 демонстрирует связь между валовыми значениями $\delta^{15}\text{N}$ и отношениями C/N в образцах. Опять же, стекло 743-9 с типичным для N-MORB $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 0.08$, отобранное из Северного сегмента, имеет углеродно-азотный состав, соответствующий оценке N-MORB (Cartigny et al., 2001), тогда как наиболее обогащенный образец из Южного сегмента 794-2 ($\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 0.30$) показывает значительный вклад органического компонента, как это также наблюдалось для некоторых образцов ТСБ (Buikin et al., 2018; см. также обсуждение в следующей главе). Один из двух образцов (793-2) с умеренными значениями $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, но низкими значениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, отобранный из Южного сегмента, также демонстрирует некоторый вклад органического компонента. Другой образец (792-3) из Южного сегмента с умеренными значениями $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, но довольно высокими значениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ показывает преобладающее влияние процесса дегазации на соотношение C/N и изотопный состав азота в нем (рис. 6.12). Действительно, после дегазации базальтового расплава остаток обогащается CO_2 относительно азота, поскольку первый имеет более высокую растворимость в базальтовых расплавах (напр., Jambon et al., 1986; Cartigny et al., 2001).

Таким образом, углерод–азотная систематика также предполагает, что наиболее вероятным источником изотопно тяжелого азота является органическое вещество,

привнесенное в источник флюида (возможный сценарий будет рассмотрен ниже). Определенное влияние на состав газов в пузырьках образцов из Южного сегмента оказал и процесс дегазации.

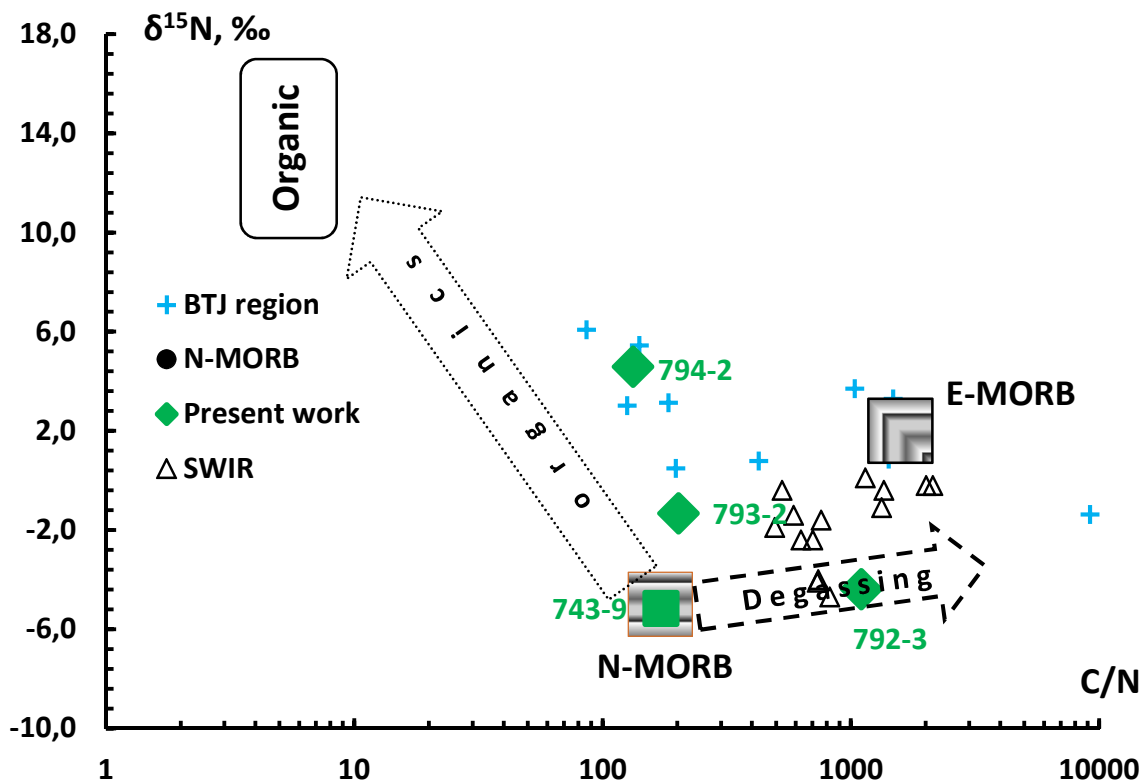


Рис. 6.12. Диаграмма в координатах $\delta^{15}\text{N} - \text{C/N}$ для валовых значений в изученных образцах. Также представлены составы N-MORB и E-MORB (по Cartigny et al., 2001) вместе с данными по базальтовым стеклам из региона ТСБ (Buikin et al., 2018) и Юго-Западного Индийского хребта (SWIR, Cartigny et al., 2001) для сравнения. Стрелками показаны возможные процессы, ответственные за эволюцию изотопного состава азота и отношений C/N.

6.2.2.3. He – Ar – CO₂ систематика

Влияние процесса дегазации можно увидеть и по изменению отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в образцах (табл. 6.4). На рисунке 6.13 показаны изменения отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в зависимости от отношения $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$. Гелий и диоксид углерода имеют схожую растворимость в базальтовых расплавах (Jambon et al., 1986; Pineau, Javoy, 1983), которая примерно в 7-10 раз выше растворимости аргона. Поэтому отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ должны увеличиваться по мере продолжающейся дегазации расплава, тогда как первые порции выделяющегося из расплава газа должны быть обогащены аргоном относительно диоксида углерода и гелия по сравнению с их начальным соотношением в расплаве. Направления эволюции отношений при дегазации расплава показаны на графике стрелками (рис. 6.13).

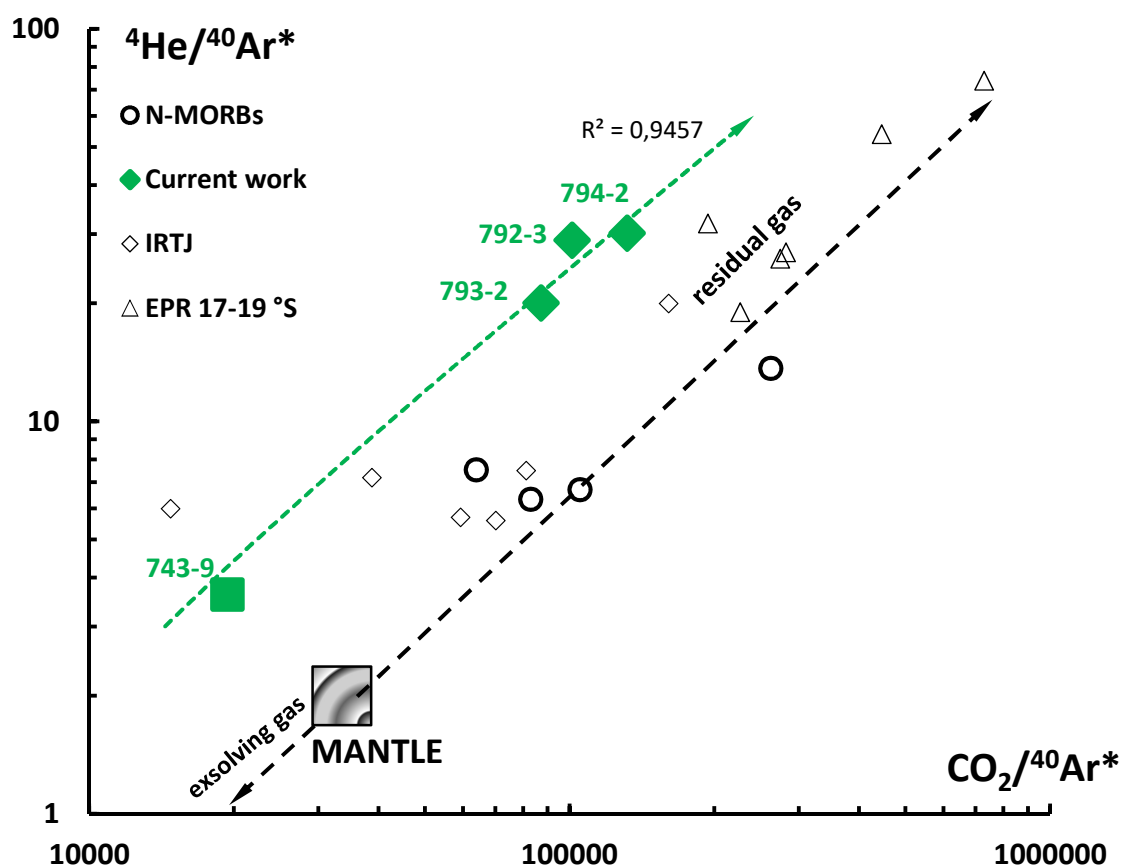


Рис. 6.13. Корреляция отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ в образцах закалочных стекол. Точки составов образуют эволюционный тренд (зеленая пунктирная линия), отражающий дегазацию расплава без постмагматических диффузионных потерь гелия, характерных, например, для некоторых образцов из района Тройного сочленения Буве (Buikin et al., 2018). Черные пунктирные стрелки указывают направления эволюции соотношений в первых порциях пузырьков, отделившихся от расплава (exsolving gas), и в остаточном расплаве, продолжающем дегазацию (residual gas). Для сравнения образцы N-MORB из САХ на $20^\circ\text{--}22^\circ30'$ с.ш. (Буйкин и др., 2013), Тройного соединения Индийского хребта (IRTJ) и Восточно-Тихоокеанского поднятия (EPR) на $17^\circ\text{--}19^\circ$ ю.ш. (Marty, Zimmermann, 1999). Мантийные значения взяты из Fischer et al. (2009). Образец 743-9 из северного сегмента, возможно, является представителем локальной мантии.

Точки данных изученных образцов попадают на предсказанный эволюционный тренд, указывающий на отсутствие постмагматической диффузионной потери гелия, что характерно, например, для некоторых образцов из области тройного сочленения Буве (Buikin et al., 2018). Только одно стекло (743-9) имеет значение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, близкое к теоретическому отношению в мантии $\sim 1.6\text{--}4$ (отражает производство ^4He из $\text{U}+\text{Th}$ и ^{40}Ar из K в мантии (см., например, Ozima and Podosek, 2002)). Три других образца показывают значительно повышенные отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, указывающие на сильное элементное фракционирование, вызванное дегазацией расплава (рис. 6.13). Кажется очевидным, что все образцы имели общий мантийный источник, который был обогащен Ar относительно CO_2 (и N_2 – см. рис. 6.11) по сравнению с мантией N-MORB. Причина такого обогащения аргоном выходит за рамки текущего исследования.

6.2.2.4. Корреляции изотопного состава Ar и N с концентрациями H₂O, Cl и K

Рис. 6.14 показывает корреляции отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и значений $\delta^{15}\text{N}$ с концентрациями воды и хлора в образцах (данные по H₂O и Cl взяты из Силантьев и др., 2008). Несмотря на то, что геохимические измерения проводились в двух физически разных материалах – в пузырьках и стекле – мы предполагаем, что это разумный подход, поскольку во время магматических процессов не происходит значительного изотопного фракционирования, а пузырьки обычно представляют изотопные составы Ar и N расплава (напр., Cartigny et al., 2001). Как видно из рисунка, чем выше отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (выше относительный вклад мантийного аргона), тем ниже содержание хлора и воды в стекле.

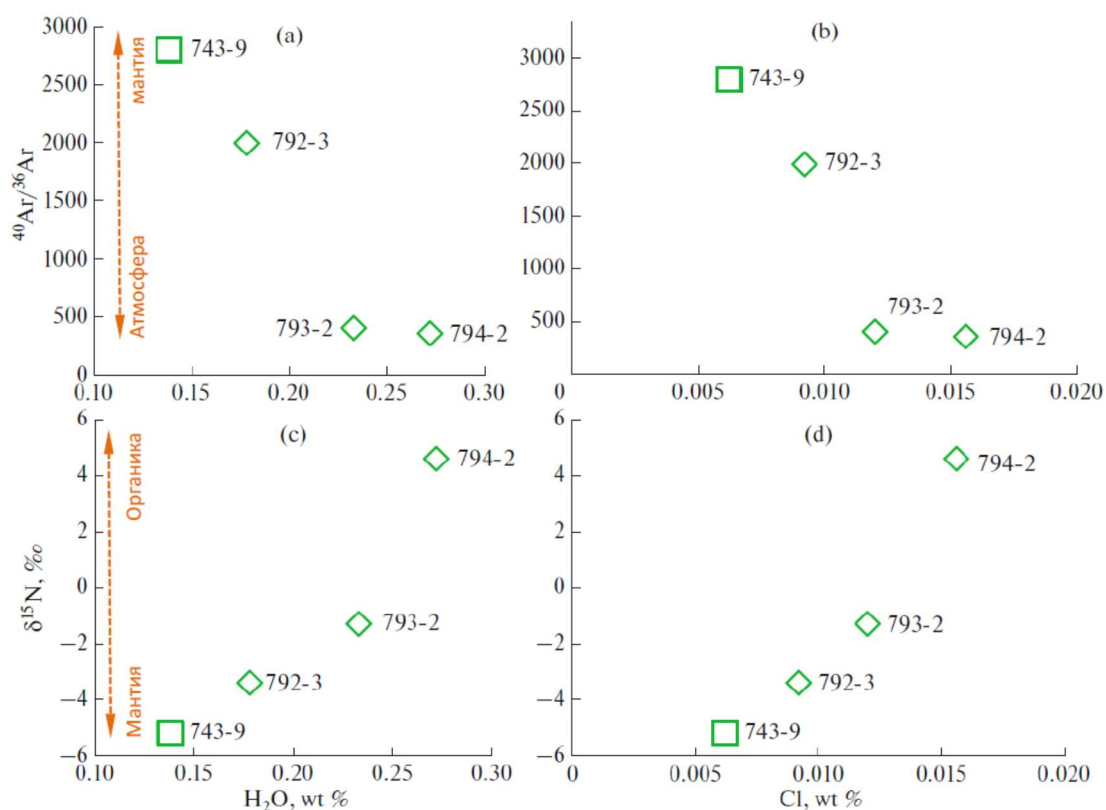


Рис. 6.14. Корреляции отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и значений $\delta^{15}\text{N}$ с концентрациями H₂O (а, с) и Cl (b, d) в исследованных образцах. Концентрации воды и хлора в закалочных стеклах взяты из (Силантьев и др., 2008). Стрелками указаны направления эволюции величин $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $\delta^{15}\text{N}$ к мантийному и атмосферному (органическому) значениям.

Еще более сильная корреляция наблюдается для изотопного состава азота: чем ближе значения $\delta^{15}\text{N}$ к мантийной характеристике N-MORB, тем ниже концентрации Cl и H₂O. И наоборот: чем выше доля органического азота, тем выше концентрации Cl, K и H₂O в образцах (рис. 6.14с, d; см. также табл. 6.3, 6.4). Это означает, что атмосферный аргон и органический азот относятся к компонентам с высоким содержанием K, Cl, H₂O, которые могли быть добавлены из измененной океанической коры, морской воды или гидротермальных рассолов.

6.2.2.5. Источники и возможные механизмы захвата атмосферного и органического компонентов

Из корреляций между изотопными составами Ar и N и содержанием основных летучих компонентов (H_2O , Cl) и систематикой Ar- N_2 , N_2 - CO_2 и Ar-He- CO_2 , 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 компонентом с повышенным содержанием H_2O , Cl и K (рис. 6.14).

Обогащение H_2O , Cl и K: магматическая эволюция или процесс смешения?

Чтобы лучше понять природу наблюдаемых корреляций, необходимо сначала рассмотреть геохимическое фракционирование в системе K-Cl- H_2O , а также между породообразующими элементами в стеклах. На рис. 6.15а показаны вариации TiO_2 в зависимости от содержания MgO в стеклах, отобранных из сегментов $16^{\circ}44'$ - $17^{\circ}23'$ с.ш. (северный сегмент, место отбора стекла 743-9) и $16^{\circ}07'$ - $16^{\circ}10'$ с.ш. (южный сегмент, место отбора стекла 794-2, 792-3 и 793-2). Как можно видеть, большинство образцов из северного сегмента следуют тенденции увеличения TiO_2 с уменьшением концентрации MgO в результате процесса фракционной кристаллизации. Однако это не относится к образцам из южного сегмента. В ходе фракционной кристаллизации Mg переходит в твердую фазу, тогда как Cl, H_2O и K накапливаются в расплаве. Однако в то же время Cl и H_2O в той или иной степени дегазируются в ходе подъема расплава к поверхности, а K — нет. Таким образом, с уменьшением содержания MgO отношение K/Cl должно увеличиваться. Исходя из этих соображений можно видеть, что соотношения K/Cl и MgO (рис. 6.15б) также показывают, что изменения соотношений K/Cl в северном сегменте могли быть вызваны фракционной кристаллизацией, тогда как эти изменения в стеклах южного сегмента должны быть объяснены каким-то другим процессом (обсуждаемым ниже).

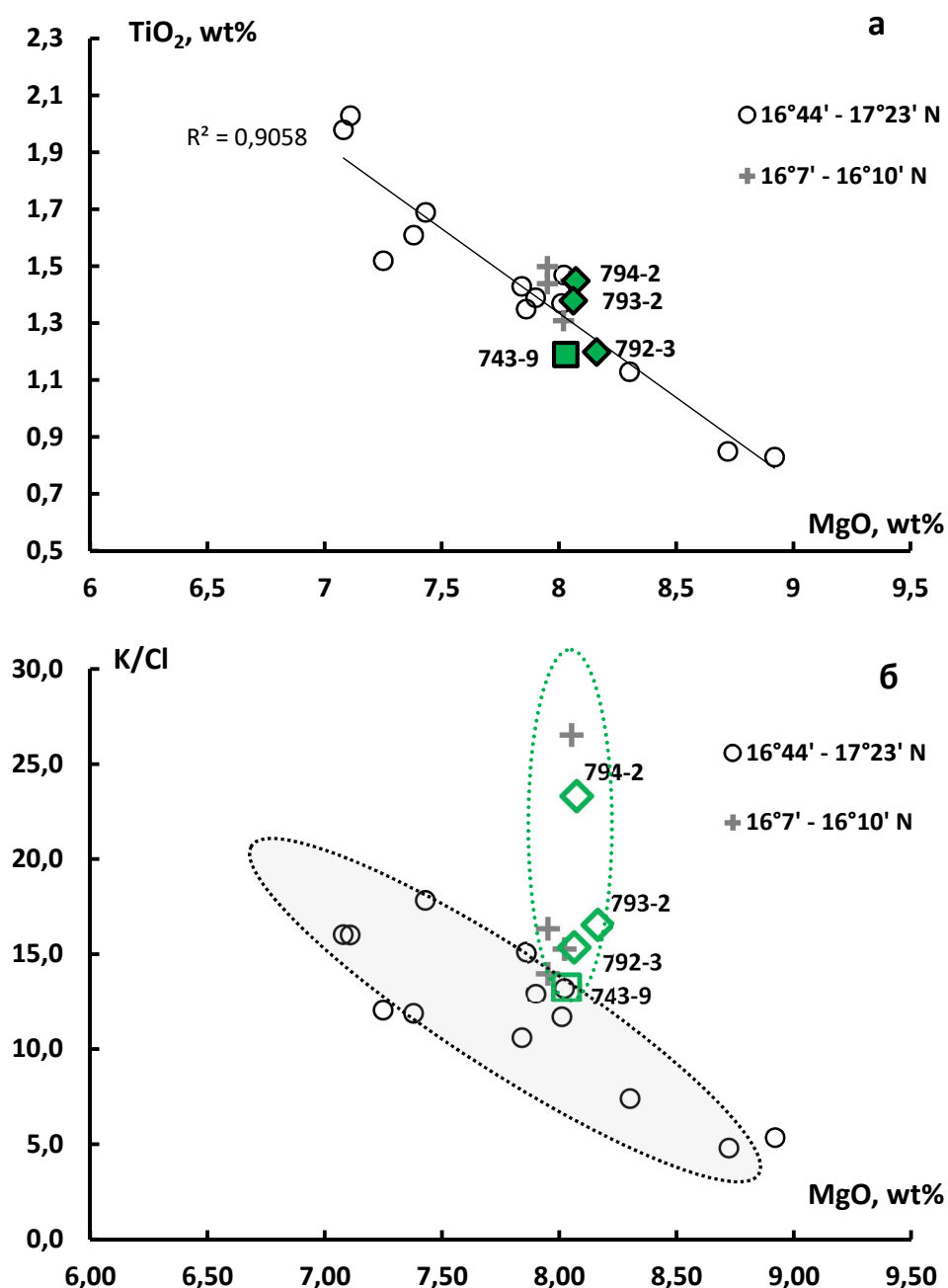


Рис. 6.15. Соотношения $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$ (а) и $\text{K/Cl} - \text{MgO}$ (б) в стеклах Северного (кружки; наша проба 743-9 – не закрашенный квадрат) и Южного (крестики; наша проба – не закрашенные ромбы) сегментов (данные по Силантьев и др., 2008). Влияние фракционной кристаллизации на отношения K/Cl очевидно для большинства образцов Северного сегмента, в то время как для стекол Южного сегмента должен быть какой-то другой процесс, ответственный за вариации отношений K/Cl .

На рис. 6.16 показаны изменения концентраций K , Cl и H_2O в зависимости от содержания MgO в стеклах из обоих сегментов. Стекла из Южного сегмента в целом характеризуются более высокими концентрациями этих летучих веществ (особенно Cl) по сравнению со стеклами из Северного сегмента, при этом самая высокая концентрация Cl наблюдается в стекле 794-2 – образце, наиболее загрязненном атмосферным Ag и органическим азотом. Увеличение содержания Cl , H_2O и K при уменьшении концентрации

MgO в базальтовых стеклах из Северного сегмента, опять же, является результатом фракционной кристаллизации. И наоборот, изменения содержания Cl, H₂O и K в стеклах из Южного сегмента при почти постоянном содержании MgO отражают добавление этих компонентов из внешнего источника.

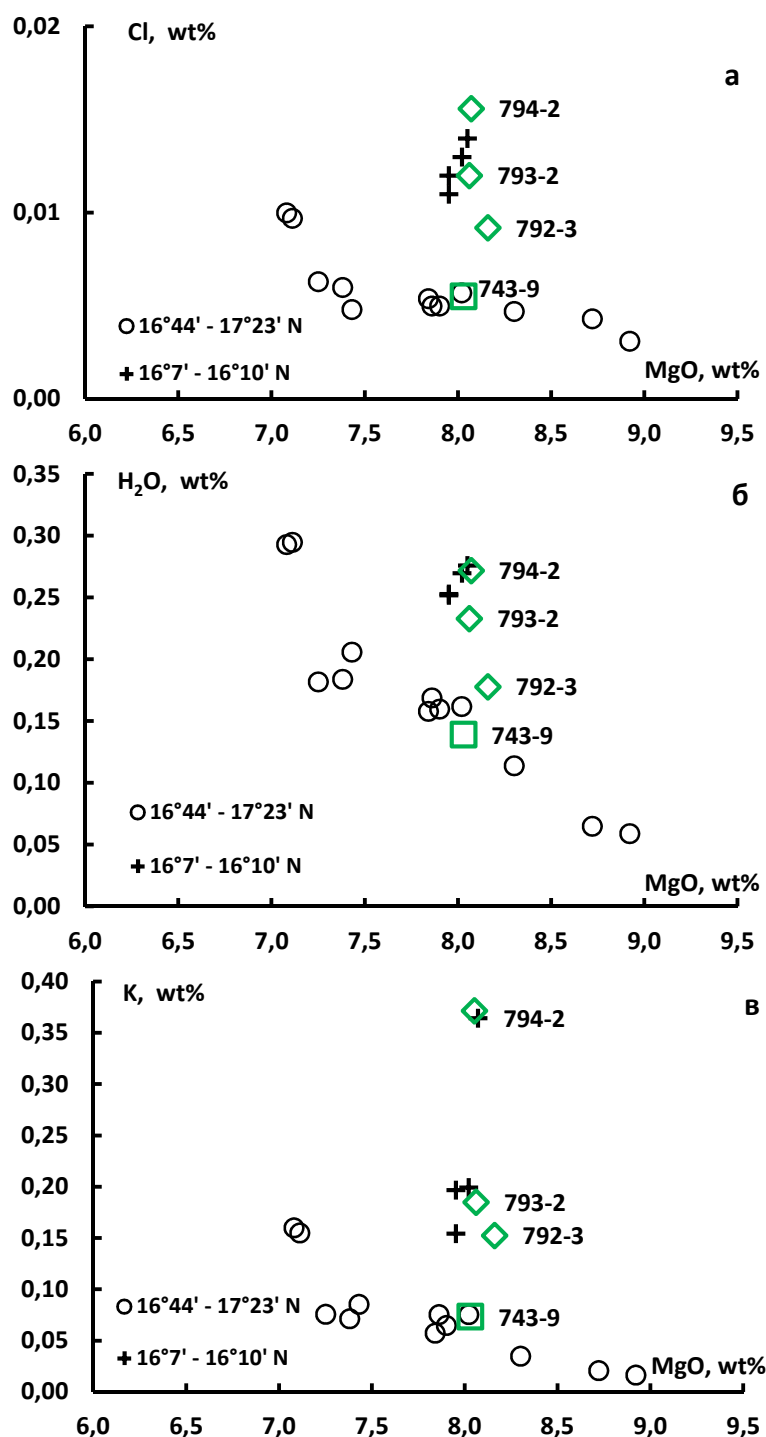


Рис. 6.16. Вариации содержания Cl, H₂O и K в зависимости от MgO в базальтах Северного и Южного сегментов. Увеличение содержания Cl, H₂O и K при уменьшении содержания MgO в базальтовых стеклах Северного сегмента интерпретируется как результат фракционной кристаллизации. Напротив, вариации содержания Cl, H₂O и K в стеклах Южного сегмента (при примерно постоянном MgO) отражают привнос этих компонентов из внешнего источника

Механизмы попадания в образцы Ar_{atm} и N_{org} .

Возможные механизмы введения дополнительных Cl, H_2O , K и связанных с ними Ar_{atm} and N_{org} в расплавы Южного сегмента — это ассимиляция измененной океанической коры (АОС), субдукция и взаимодействие с гидротермальными рассолами (производные морской воды, проникающей и циркулирующей в океанической коре (Kendrick et al., 2013; Kendrick et al., 2017; Kent et al., 1999; Michael, Schilling 1989).

Ассимиляция измененной океанической коры?

На диаграмме H_2O/Cl vs K/Cl (рис. 6.17а) точки данных для Северного сегмента следуют мантийному тренду, т.е. отражают процесс фракционной кристаллизации (Kendrick et al., 2017), в то время как все стекла Южного сегмента располагаются вдоль одной линии, что на первый взгляд указывает на двухкомпонентную смесь.

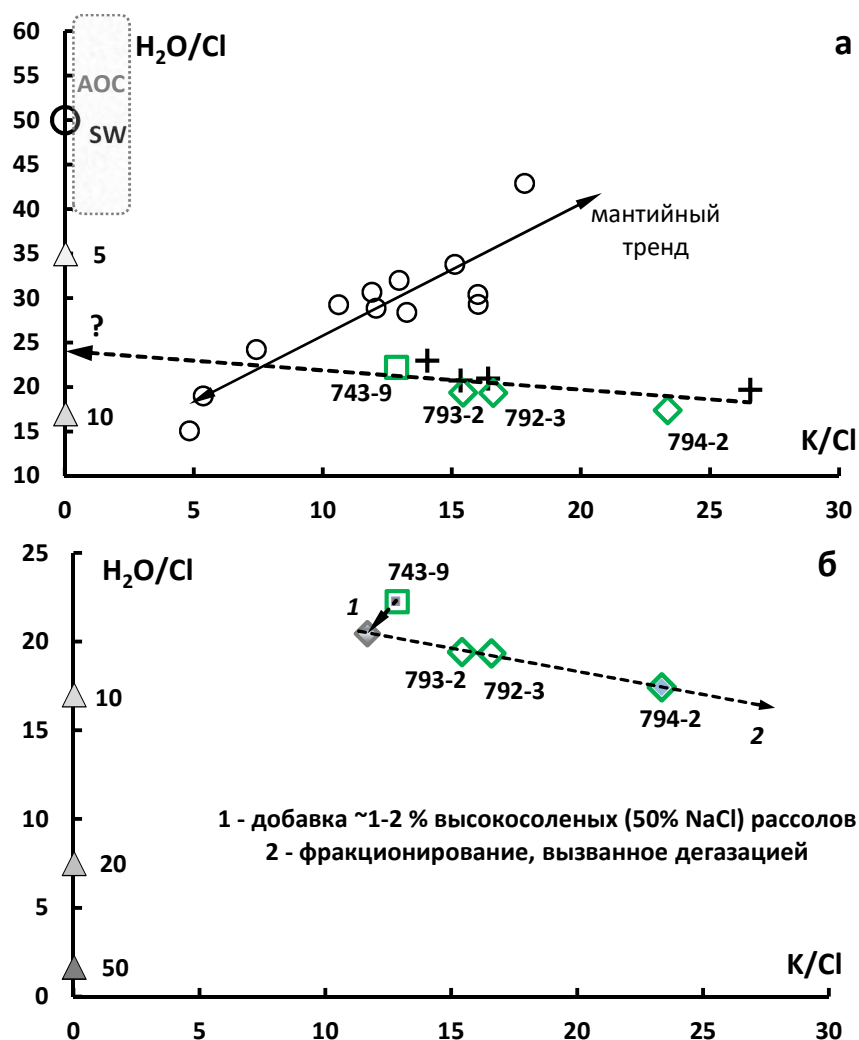


Рис. 6.17. H_2O/Cl и K/Cl систематика исследованных стекол. Сравнение Южного и Северного сегментов (а) указывает на разные процессы, ответственные за наблюдаемые изменения индикаторных отношений. Составы морской воды (SW), измененной океанической коры (АОС) и рассолов различной солёности (треугольники) 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.

Один из крайних членов с более низким отношением K/Cl и более высоким отношением H₂O/Cl должен представлять мантийный компонент. Логично предположить, что образец 743-9 является репрезентативным для начального состава материнского расплава для других изученных нами образцов: 794-2, 792-3 и 793-2 (а также для других стекол Южного сегмента, исследованных Силантьевым и др. (2008)). Это следует из химического состава этого образца (см. Силантьев и др. (2008) и рис. 6.15, 6.16), который соответствует основным геохимическим параметрам для исходных расплавов MORB (Presnall and Hoover, 1987): K₂O/TiO₂ = 0.07, CaO/Al₂O₃ = 0.75. Выбор образца 743-9 как менее фракционированного исходного расплава для MORB очевиден также из содержания в нем MgO = 8.03 мас. % (Klein, Langmuir, 1987). Другой компонент должен иметь относительно низкое отношение H₂O/Cl и высокое отношение K/Cl. Очевидно, что он не может быть представлен измененной океанической корой, поскольку последняя имеет гораздо более высокое отношение H₂O/Cl (~50, Kent et al. (1999)) и очень низкое отношение K/Cl (поле АОС на рис. 6.17а).

Субдукция частично дегидратированных осадков?

Измеренные отношения K/Cl (16-28) находятся в диапазоне мантийных значений (7-50), определенных в работе Kendrick et al. (2017), где показано, что океанические островные базальты HIMU типа (и N-MORB) имеют тенденцию к более низкому отношению K/Cl, а океанические островные базальты EM типа (или E-MORB) имеют тенденцию к более высокому отношению K/Cl. Это было интерпретировано как отражение большей дегидратации субдуцированных осадков по сравнению с океанической корой и литосферой и преобладанием рециклированных галогенов во всей мантии. В текущем исследовании корреляции между H₂O, Cl и ⁴⁰Ar/³⁶Ar, δ¹⁵N кажутся убедительными. Их можно было бы объяснить в таком ключе: в стекле с характеристиками N-MORB (743-9) преобладают мантийные летучие с K/Cl около 15, а в наиболее обогащенном стекле (794-2) — с гораздо более высоким содержанием Cl, высоким отношением K/Cl и очень низким (близким к атмосферному) отношением ⁴⁰Ar/³⁶Ar, а также высоким δ¹⁵N — присутствуют рециклированные Cl, Ar и N, привнесенные процессом субдукции частично обезвоженных

осадков. Если это так, то второй компонент на рис. 6.17а мог бы быть представлен частично дегидратированными осадками.

Однако есть несколько причин, по которым мы полагаем, что этот сценарий надо рассматривать как маловероятный:

1) Субдукция «частично дегидратированных осадков» в область генерации магмы не могла бы привести к появлению мелкомасштабных геохимических и изотопных неоднородностей магматических расплавов в осевом поднятии рифтовой долины. Более того, субдуцированные осадки не играют роли в формировании геохимического облика источников магматизма в COX (Sun, McDonough, 1989), или же делают это очень редко (Yang et al., 2021).

2) Во время субдукции и последующей дегидратации осадков высоколетучие элементы, такие как благородные газы, должны быть почти полностью потеряны из материала плиты (т.е., в мантийный источник не будет привнесено значительное количество Ar атмосферного типа, способного понизить метку с мантийных значений до атмосферных). Здесь следует отметить, что существует несколько работ, в которых обсуждаются доказательства наличия субдуцированных компонентов благородных газов в мантийных резервуарах, в основном в OIB (Holland and Ballentine, 2006; Mukhopadhyay, 2012; Kendrick et al., 2018; Parai et al., 2019). Например, Holland and Ballentine (2006) утверждают, что рециклинг морской воды в источник OIB ответственен за снижение мантийных отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ по отношению к воздушным значениям. С этим можно согласиться, но следует отметить, что даже если аргон не полностью теряется в процессе субдукции, оставшийся субдуцированный Ar должен быть гомогенизирован с мантийным Ar в магматической камере. То есть, мы можем говорить только о том, что субдукция приведет к отношениям $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{(\text{мантия})}$ ниже типичных для N-MORB 30000-40000. В этом случае все неконтаминированные образцы из одного места имели бы одинаково низкие отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, отражающие метку локального мантийного источника. Однако они не показали бы изменений более чем на порядок величины (от атмосферных до мантийных), которые мы наблюдаем в наших образцах.

3) Нет никаких доказательств присутствия субдукционного материала в изученных образцах по изотопам Sr+Nd+Pb. Участие осадков нарушило бы изотопные системы Sr-Nd. Однако обе системы показывают в изученных образцах типичные метки N-MORB ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7025 - 0.7028$, Табл. 6.3). Хорошо известно, что океанические осадки характеризуются гораздо более радиогенным Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709$ до 0.734) и очень низкими отношениями $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ($\epsilon\text{Nd} = -26$ до -10) (McLennan et al., 1990). Кроме того, исходя из концентрации атмосферного аргона в стекле 794-2 ($^{40}\text{Ar}_{(\text{atm})} = 1 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) и в осадочных

породах ($^{40}\text{Ar}_{(\text{atm})}$ от 0.3 до $38.4 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; Ozima and Podosek, 1983), можно рассчитать, что по крайней мере 5% субдуцированного осадочного материала должно было попасть в магматическую камеру (предполагая, что только 50% аргона было потеряно во время субдукции). Более того, если предположить до 90% потери Ar в ходе субдукции, что мы рассматриваем как более реалистичный сценарий поскольку аргон является очень летучим элементом, то образец 794-2 должен содержать по крайней мере 25% осадочного материала, чтобы объяснить наблюдаемое количество атмосферного аргона в нем. Такое количество осадочного материала, безусловно, привело бы к значительному изменению не только изотопного состава Sr-Nd систем, но и в соотношениях основных элементов. Чего мы не наблюдаем.

Таким образом, вторая компонента на рис. 6.17б не может быть субдукционной и, по-видимому, не имеет реальных геологических объектов, с которыми ее можно было бы отождествить. В этом случае линия, вдоль которой расположены точки данных для базальтов из Южного сегмента, вероятно, не является реальной линией смешения, а образовалась в результате другого процесса.

Взаимодействие с гидротермальными рассолами

Таким образом, мы рассматриваем добавление (проникновение) высокотемпературных гидротермальных рассолов в поднимающийся расплав непосредственно перед излиянием или в промежуточную магматическую камеру как более подходящий сценарий. Ассимиляция рассолов высокой солености рассматривалась Kendrick et al. (2013; 2017) как доминирующий механизм попадания Cl морской воды в подводные магмы. Эти авторы также предполагают, что происхождение рассолов с высокой соленостью, участвующих в процессах ассимиляции Cl, можно объяснить быстрым нагревом и разделением фаз глубоко проникающих флюидов, представляющих собой дериваты морской воды. Аналогичные процессы смешения были установлены для MORB из других мест (Stroncik and Niedermann, 2016), где изотопные составы Ar и Ne, а также элементные соотношения Ne/Ar и Cl/K использовались для идентификации смешения между магматическими и полученными из морской воды компонентами. Этому сценарию соответствует и тот факт, что место отбора проб стекол, наиболее загрязненных атмосферно-органическими компонентами и обогащенных хлором и водой, расположено вблизи гидротермального поля Краснов (см. карту, рис. 6.7).

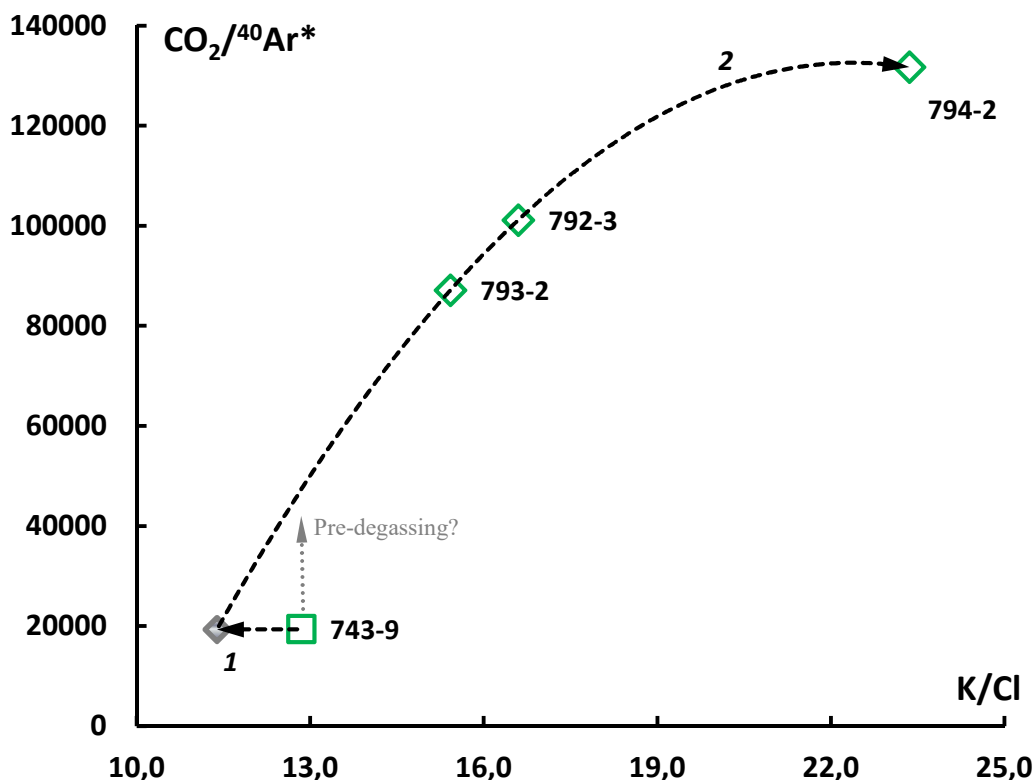


Рис. 6.18. Корреляция между отношениями $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ и K/Cl в исследованных образцах свидетельствует о преимущественном уходе Cl из расплава по сравнению с K при дегазации. Показан простой сценарий попадания $\sim 1\text{-}2\%$ рассола (50% NaCl) во все исследованные образцы из Южного сегмента (пунктирная линия 1) с последующей дегазацией образующихся расплавов (пунктирная линия 2). Нельзя исключить, что исходные магмы для каждого из стекол претерпели предварительную дегазацию разной интенсивности перед контаминацией гидротермальным флюидом (в равной или в разной степени). Поскольку степень предварительной дегазации неизвестна, мы можем только предположить, что начальные составы магмы для каждого стекла могут быть нанесены вдоль вертикальной линии на рисунке.

Однако простое добавление гидротермального рассола привело бы к самым низким отношениям K/Cl в наиболее загрязненном образце 794-2, что не соответствует действительности. Чтобы объяснить тренд между $\text{H}_2\text{O/Cl}$ и K/Cl , наблюдаемый для базальтовых стекол Южного сегмента, мы должны рассмотреть возможное влияние процесса дегазации магмы, который может изменить отношения K/Cl (и в меньшей степени $\text{H}_2\text{O/Cl}$) (напр., Alletti et al., 2009). Мы уже установили из систематики He-Ar-CO_2 (рис. 6.13), что три образца (792-3 – 793-2 – 794-2) из Южного сегмента подверглись сильному элементному фракционированию в процессе дегазации магмы из-за различной растворимости Ar , He и CO_2 в базальтовом расплаве. На рис. 6.18 показана корреляция между отношениями $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ и K/Cl в исследованных образцах, что позволяет предположить, что процесс дегазации может влиять на отношения K/Cl таким же образом, как и на отношения $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$.

Если предположить, что вода и хлор менее растворимы в базальтовых расплавах и/или имеют более высокие коэффициенты распределения флюид/расплав, чем калий, то отношения H_2O/K и Cl/K должны уменьшаться в ходе дегазации расплава. Это предположение необходимо пояснить, поскольку при достаточно низких концентрациях хлора и воды расплавы недонасыщены этими летучими, и они не должны значительно дегазироваться на глубинах срединно-океанического хребта. Однако следует помнить, что *«выделение (из расплава) паров (флюидов), в которых преобладают CO_2-H_2O , будет определять поведение Cl с распределением Cl в эту фазу»* (Witham et al., 2012). Кроме того, поведение Cl в базальтовых расплавах очень сложно, и по этому вопросу нет определенности.

Во-первых, смесь газов $C-O-H-Cl$ ведет себя не идеально, поскольку коэффициент распределения Cl (D_{Cl}) зависит от состава флюида. Понимание его поведения еще больше осложняется присутствием нескольких видов хлоридов. Например, Shinohara (2009) показал, что сочетание обменных реакций приводит к сложным, нелинейным эффектам на распределение хлора. Во-вторых, разные авторы приводят разные значения D_{Cl} . Так, Stelling et al. (2008), работая с базальтами вулкана Этна (при 1050–1250 °C), сообщили о значениях D_{Cl} от 0.04 до 24 с $D_{Cl} < 1$ для общей концентрации $Cl < 1$ мас. %. В то же время Alletti et al. (2009), также работая с базальтами Этны, обнаружили, что коэффициент распределения D_{Cl} в системах, содержащих $HOCl$, с 0.1–2 мас.% Cl и $T=1260$ °C, имеет значения 35–6 с отрицательной зависимостью от давления. Они также обнаружили, что добавление CO_2 в систему, по-видимому, устраняет зависимость от давления и несколько снижает значение D_{Cl} . В-третьих, глубина, на которой начинается дегазация, также зависит от концентрации CO_2 в магматической системе. Поскольку CO_2 образует свою собственную флюидную фазу, другие летучие вещества начинают перераспределяться в той или иной степени во флюид. Это в большей степени характерно для благородных газов и азота и в несколько меньшей степени для хлора и воды из-за их лучшей растворимости в базальтовых расплавах (напр., Jambon et al., 1986). Из наших данных мы видим, что некоторые стекла сильно дегазированы. Таким образом, мы считаем, что нет действительно серьезных возражений против нашей модели, включающей возможную частичную потерю Cl и H_2O по сравнению с K во время дегазации расплава. Наши образцы следуют тенденции к снижению соотношений Cl/K (и H_2O/K) по мере дегазации расплава (увеличение отношений $CO_2/^{40}Ar^*$ и $^4He/^{40}Ar^*$; рис. 6.18).

Таким образом, различные геохимические системы показывают, что процесс дегазации расплава сыграл важную роль в формировании элементных отношений в расплаве и флюидной фазе. И, таким образом, линия корреляции для образцов южного

сегмента на рис. 6.17 не представляет собой линию смешения, а является результатом фракционирования. Смешение с гидротермальным рассолом высокой солености должно было произойти до того, как произошло фракционирование, вызванное дегазацией. Кендрик и др. (Kendrick et al., 2013) предлагают очень ограниченный диапазон солености ассимилированных рассолов (55 ± 15 мас.% солей). Для простоты в наших расчетах мы использовали значение солености 50% NaCl.

Возможные сценарии смешения

Модель 1

Возможный сценарий смешения восходящей магмы с рассолом и последующего дегазационного фракционирования расплава, который привел к наблюдаемым соотношениям между содержаниями K, Cl, H₂O и изотопными соотношениями Ar, N в наших образцах, проиллюстрирован на рис. 6.17б и 6.18. В нашей модели предполагается, что образец 743-9 представляет собой начальный состав исходного расплава, как обсуждалось выше.

Предложенная модель предполагает, что на первом этапе в базальтовый расплав было введено ~2 % или менее гидротермального рассола с 50 % NaCl (этот процент рассола не обязательно должен быть введен во всю камеру, а только во фракцию расплава, из которого были образованы наши стекла). В результате отношения H₂O/Cl и K/Cl были смещены вдоль линии **1** к положению, обозначенному открытым ромбом на рис. 6.17б (рассчитанному как точка пересечения линии смешения с ~50% NaCl и линии, проходящей через точки данных для стекол 794-2, 792-3, 793-2). Последующая дегазация, вызванная фракционированием (рис. 6.17б, линия **2**), сместила эти отношения к текущим наблюдаемым значениям для образцов. В этом процессе доли Cl, которые должны быть потеряны из расплавов, из которых были получены стекла 793-2, 792-3 и 794-2, составляют около 26, 31 и 51 % соответственно. Если провести линию фракционирования через все точки южного сегмента (как на рис. 6.17а), то добавления всего 1 % (или меньше) гидротермального рассола будет достаточно, чтобы сместить начальный состав расплава к точке, с которой началось фракционирование, вызванное дегазацией. Соответственно, возможный способ изменения элементных отношений CO₂/⁴⁰Ar* и K/Cl показан на рис. 6.18 (добавление рассола высокой солености (линия **1**) и последующее фракционирование из-за дегазации (линия **2**)). Здесь следует отметить, что доля рассола могла быть даже ниже, поскольку отношения K/Cl и H₂O/Cl в исходном расплаве не обязательно такие же, как в 743-9 – они могли быть ближе к линии тренда для стекол 793-2 – 792-3 – 794-2 на рис. 6.17б. Изменения содержания натрия в этих образцах позволяют объяснить их добавлением 1-2% рассола.

Модель 2

Сама по себе модель 1 не может объяснить вариации в отношении K_2O/TiO_2 в рассматриваемых образцах. Однако их можно объяснить мелкомасштабной неоднородностью состава исходных расплавов, предложенной в (Силантьев и др., 2008). То есть, отношения K_2O/TiO_2 в разных образцах могли быть разными еще до добавления рассолов (выше в 794-2, чем в других образцах). Таким образом, можно предположить, что части расплава, из которых были образованы изученные стекла, уже были обогащены в разной степени отношением K_2O/TiO_2 (и K/Cl), т.е. предположить, что исходный состав для разных образцов стекол был разным.

Силантьев и др. (2008) предположили, что «стекла могли быть образованы путем смешения различных по составу исходных расплавов, при этом наиболее обогащенные стекла были обнаружены в сегментах $15^{\circ}02'$ с.ш. и $16^{\circ}07'$ с.ш.». Данные, представленные в работе Силантьева и др. (2008), допускают мелкомасштабную неоднородность состава, которая проявляется в распределении микроэлементов и РЗЭ в исследуемых закалочных стеклах. Последующее добавление K и Cl из гидротермальных рассолов сместило отношения K_2O/TiO_2 в сторону больших значений, а K/Cl в сторону меньших. Схематически это показано на рис. 6.19а: начальные составы для образцов Южного сегмента показаны на пунктирной линии. В этом случае количество рассола, добавленного к начальным составам для получения фактических составов для образцов 793-2, 792-3 и 794-2, будет различаться (показано пунктирными стрелками). Если это так, и отношения K_2O/TiO_2 и K/Cl в исходном расплаве образца 794-2 были выше, чем в двух других образцах, то нам не нужно привлекать фракционирование, вызванное дегазацией, в качестве основного процесса для объяснения изменений отношений K/Cl в наших образцах, даже несмотря на то, что вклад рассола для 794-2 был самым высоким, поскольку в этом случае вклад рассола и степень загрязнения атмосферными/органическими компонентами согласуются. Напоминаем об этом отличии от модели 1 с общим исходным составом, в которой вклад рассола был почти одинаковым для всех образцов, а разная степень контаминации атмосферным/органическим компонентом в образцах требовала дополнительного фракционирования в ходе дегазации для объяснения изменения отношения K/Cl . Добавление различных пропорций рассола к различным по составу исходным расплавам в случае модели 2 также схематически показано на диаграмме $H_2O/Cl - K/Cl$ (рис. 6.19б).

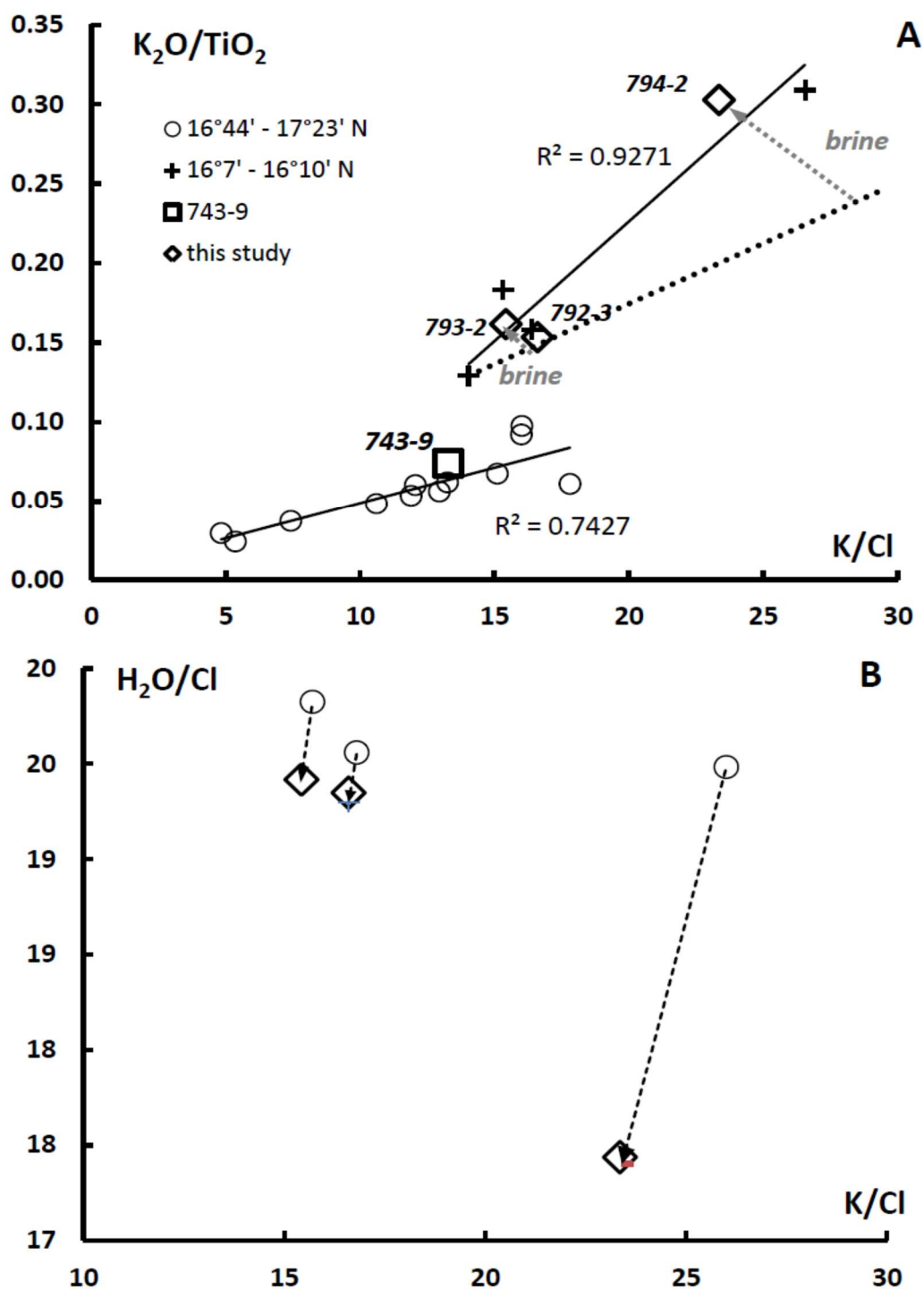


Рис. 6.19. Диаграмма K_2O/TiO_2 – K/Cl (А) схематически демонстрирует сценарий добавления различных пропорций гидротермальных рассолов к различным по составу (по соотношению K_2O/TiO_2 и K/Cl) исходным расплавам для стекол 792-3, 793-2 и 794-2. Добавление различных пропорций рассола к различным по составу исходным расплавам для этого случая также схематически показано на диаграмме H_2O/Cl против K/Cl (В). Здесь открытые круги представляют возможные составы расплавов до взаимодействия с гидротермальным рассолом.

Верификация модели для Ar

Количество атмосферного аргона в гидротермальном рассоле неизвестно. Однако, основываясь на опубликованных значениях содержания атмосферного аргона в глубинных водах Атлантики (3.51×10^{-4} см³/г, Bieri et al., 1968), мы можем принять это в качестве отправной точки для флюидов, полученных из морской воды. Эти флюиды (рассолы) могли просачиваться в магматическую камеру, где они быстро нагреваются до магматических температур (напр., Kendrick et al., 2013). В результате высоколетучие компоненты, включая Ar, должны быть в значительной степени потеряны. Принимая во внимание, что наиболее контаминированный образец 794-2 содержит 1×10^{-6} см³/г атмосферного аргона, и предполагая, что было добавлено 1-2% рассола, около 93-97% Ar должно быть потеряно из глубоко просачивающегося рассола до его ассимиляции магмой.

Чтобы объяснить почти недегазированный состав образца 743-9 (северный сегмент), следует предположить очень быстрый подъем магмы. Этот образец, по-видимому, не подвергся значительному взаимодействию с какими-либо загрязняющими агентами на глубине. Он имеет лишь относительно небольшой вклад атмосферного аргона и азота в результате постмагматической контаминации атмосферным воздухом во время отбора проб и/или на этапе подготовки образцов (напр., Ballentine and Barfod 2000), что видно из Ar-N систематики на рис. 6.12.

Наконец, еще раз отметим, что несмотря на значительные различия в изотопных составах Ar и N между образцами из южного и северного сегментов, изотопные составы Sr и Nd остаются практически идентичными в образцах (табл. 6.3).

Заключение к разделу

Изотопный и элементный состав газовой фазы (Ar, N₂, He и CO₂) в изученных образцах в основном определялся степенью дегазации расплава и вкладом гидротермального рассола, содержащего благородные газы атмосферного типа, азот органического происхождения и соответствующие количества K, H₂O и Cl. Аналогичные процессы смешения были установлены для MORB из других мест (Stroncik and Niedermann, 2016). Однако мы должны подчеркнуть, что в отличие от упомянутой работы, где изотопные составы Ar и Ne, а также элементные соотношения Ne/Ar и Cl/K использовались для идентификации смешения между магматическими и полученными из морской воды компонентами, в настоящем исследовании мы дополнительно проанализировали He, N и CO₂ (хотя не анализировали Ne), что позволило нам не только рассмотреть процесс смешения с участием производных морской воды, но и выявить процессы

фракционирования газа в ходе эволюции мантийных расплавов. Последнее является одной из неотъемлемых особенностей магматических процессов.

Образец 743-9 образовался из чистого родительского магматического расплава N-MORB, который не подвергся ассимиляции каких-либо типов коровых контаминантов и был практически не дегазирован, вероятно, из-за быстрого подъема. В противоположность этому результаты для трех других стекол, отобранных из Южного сегмента (район, близкий к гидротермальному полю Краснов), показывают сильную дегазацию расплава и различную степень взаимодействия с гидротермальными рассолами. Это могло произойти в промежуточной магматической камере, где уже предварительно дегазированный расплав ассимилировал 1-2 % высокосолёных рассолов (~50 мас. % NaCl) и продолжал подниматься к поверхности, подвергаясь постоянной дегазации. Часть расплава, из которой был образован образец 794-2, подверглась наиболее сильной дегазации и загрязнению гидротермальными рассолами.

Наше исследование еще раз показало, что благородные газы и азот являются очень чувствительными трассерами взаимодействия мантии, коры и гидросферы. Механизм контаминации MORB поверхностными благородными газами и азотом, связанными с гидротермальными системами Срединно-океанического хребта, выявленный в этом исследовании (при отсутствии видимого загрязнения радиогенных изотопных систем, таких как Rb-Sr и Sm-Nd, и в составе основных элементов), может быть универсальным и в значительной степени ответственным за наблюдаемые широкие вариации изотопного состава летучих элементов в стеклах MORB. Для лучшего понимания того, насколько распространен установленный механизм контаминации, необходимы дальнейшие исследования большего количества стекол MORB из областей, связанных с гидротермальными полями.

He-Ne-Ar-N-C ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА ЗАКАЛОЧНЫХ СТЕКОЛ ТОЛЕИТОВ РАЙОНА ТРОЙНОГО СОЧЛЕНЕНИЯ БУВЕ

Тройные сочленения океанических плит, образованные сочетанием различных тектонических структур, обычно представляют собой области со сложным морфологическим строением морского дна и характеризуются заметным разнообразием слагающих их магматических пород (Apotria, Gray 1985, 1988; Carrara et al., 1997). Исследование магматизма таких областей 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 Бове (ТСБ) в Южной Атлантике происходил при существенном влиянии плюмового магматизма (Dickey, 1977; LeRoex et al., 1982, 1983, 1985, 1992; Пейве и др., 1995; Ligi, 1997, 1999; Simonov, 1996; Shilling, 1985).

Остров Бове, расположенный в районе ТСБ и представляющий собой активное вулканическое поднятие, по мнению различных исследователей, возник под действием горячей точки Бове (LeRoex et al., 1982; Ligi, 1997; Shilling, 1985). Возникновение острова Бове в этом аспекте аналогично образованию других подводных гор и поднятий на сегменте Срединно-Атлантического хребта (САХ) от тройного сочленения Бове до зоны разлома Агульяс, например, гор Шона, Дискавери, поднятия Метеор и других.

Исходя из данных, полученных в ходе более ранних исследований (Суцевская и др., 2003; Суцевская и др., 1999; Migdisova et al., 2004; Krymsky et al., 2009; Мигдисова и др., 2017), по составам закалочных толеитовых стекол и минералов вкрапленников и характерных геохимических особенностей отдельных сегментов район ТСБ может быть разделен на три основные структуры: хребет Шписс, район САХ и сегмент Юго-Западного Индийского хребта (ЮЗИХ). Такое деление обусловлено выявленными по составам закалочных толеитовых стекол и минералов вкрапленников характерных геохимических особенностей в пределах каждой из перечисленных структур. 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. В этой работе авторы приводили данные, указывающие на отсутствие высоких значений отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в ТСБ, но при этом также сообщали о несколько повышенных величинах относительно обычных значений для MORB ($\sim 8 \text{ Ra}$) в районе острова Бове. Kurz с соавторами предположили, что окружающая мантия в районе тройного сочленения Бове

имеет отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ примерно 7.4 Ra. Также ими было отмечено необычное геохимическое разнообразие в ТСБ, проявленное на небольших расстояниях, что обычно не встречается в пределах отдельных сегментов срединно-океанических хребтов.

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 базальтовых стеклах из разных сегментов ТСБ с применением метода ступенчатого дробления при выделении газов из образцов.

6.3.1. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА И ОПИСАНИЕ ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Геология

Тройное сочленение Буве (ТСБ) состоит из трех основных структур океанического дна: Срединно-Атлантический хребет (САХ), Американско-Антарктический хребет (АМАХ) и Юго-Западный Индийский хребет (ЮЗИХ). Эти три структуры меняли свою пространственную позицию относительно друг друга в ходе раскрытия Атлантического океана, образуя две принципиальные конфигурации: хребет-хребет-хребет и хребет-разлом-разлом (LeRoex et al., 1982; Дубинин и др., 1999). Самым устойчивым положением с кинематической точки зрения является конфигурация хребет-разлом-разлом (Kleinrock and Morgan, 1989). Однако поле напряженности и мантийная динамика сегмента ТСБ постоянно меняются, что влияет, соответственно, как на тектоническую обстановку, так и на магматическую активность в районе. Вероятно, в дальнейшем будет продолжаться продвижение ТСБ к северу, в том же направлении будет сдвигаться и магматическая активность. Примерно 2-2.5 млн. лет назад развитие района было осложнено возросшей активностью плюмового магматизма, что и привело к возникновению острова Буве (LeRoex et al., 1983). Современная конфигурация тройного сочленения, запечатленная в виде хребет-разлом-разлом, сохраняется на протяжении как минимум последнего миллиона лет (Kleinrock and Morgan 1989). Развитые в районе зоны многочисленных тектонических нарушений указывают на проходившие в районе процессы, такие как перескоки осей спрединга, пропация хребтов, пересечения осевых зон хребтов и др. (Ligi et al., 1997).

Хребет Шписс является структурой западного окончания ЮЗИХ. В морфологическом плане он является обширной вулканической системой, протянутой в направлении с юго-востока на северо-запад. Ширина хребта достигает 50 км. Подножие подводного вулкана находится на глубинах 1200-1400 м. Подводный вулкан хребта Шписс имеет хорошо выраженную кальдеру диаметром 3.5-4 км, ее вершина находится на глубине 320 м. Вулкан

имеет также побочный кратер с кальдерой диаметром 1-2.5 км на глубине 800-900 м (Ligi et al., 1997). Хребет Шписс имеет явно выраженную положительную магнитную аномалию. Толеитовые расплавы, изливающиеся в пределах данного района, характеризуются различными условиями образования и эволюции. Базальты ТСБ в целом представляют собой умеренно обогащенные толеиты (Dickey, 1977; LeRoex et al., 1982, 1983, 1985, 1992; Пейве и др., 1995; Simonov, 1996; Shilling, 1985; Сущевская и др., 2003; 1999).

В предыдущих работах (Сущевская и др., 1999; 2003; Migdisova et al., 2004) в основном изучались структуры хребта Шписс, представляющего собой вулканическую постройку, и сегмент ЮЗИХ напротив острова Буве, являющийся более типичным представителем медленно - спредингового хребта с хорошо выраженной рифтовой долиной. Сегмент САХ в районе Буве это классический очень медленно – спрединговый хребет. Сочетание таких разных структур в одном месте позволяет проследить влияние геодинамики как на особенности рельефа, так и на характер магматизма района.

Образцы

Схема района ТСБ представлена на рис. 6.20, на нем же показаны станции отбора образцов. Толеитовые базальты были драгированы в ходе двух научных экспедиций: 18 А/В «Академик Николай Страхов» (S18) и «Геленджик»-96 (G96). 14 станций располагались вдоль двух сегментов ЮЗИХ: напротив острова Буве (далее сегмент ЮЗИХ) и на хребте Шписс. Практически все поднятые образцы представляли собой обломки подушечных лав с хорошо сохраненной закалочной коркой.

В нашей работе была изучена представительная коллекция закалочных стекол, отобранных в пределах трех основных структур ТСБ (ЮЗИХ, хребет Шписс, САХ). Все изученные образцы имеют большое количество свежего закалочного стекла. Закалочное стекло представлено обломками от черного до темно-бурого цвета. Повсеместное распространение пор в обломках подушечных лав указывает на процессы дегазации при излиянии и на большую газонасыщенность расплавов перед излиянием на морское дно. Образцы G96-11/3а и G96-15/23S были отобраны на хребте Шписс, станции G96-11 и G96-15 располагались в непосредственной близости от основной кальдеры хребта Шписс и на склонах вулкана. Образцы G96-24/10 и G96-26/1 отобраны с сегмента САХ, станции G96-24 и G96-26 расположены на восточном и западном бортах рифтовой долины САХ, соответственно. Образцы S18-37/1, S18-37/2, S18-22/2 и S18-15/2 отобраны в рифтовой долине ЮЗИХ, станции S18-37и S18-15 расположены на северо-восточном склоне острова Буве, тогда как станция S18-22 находится на западном борту рифтовой долины ЮЗИХ.

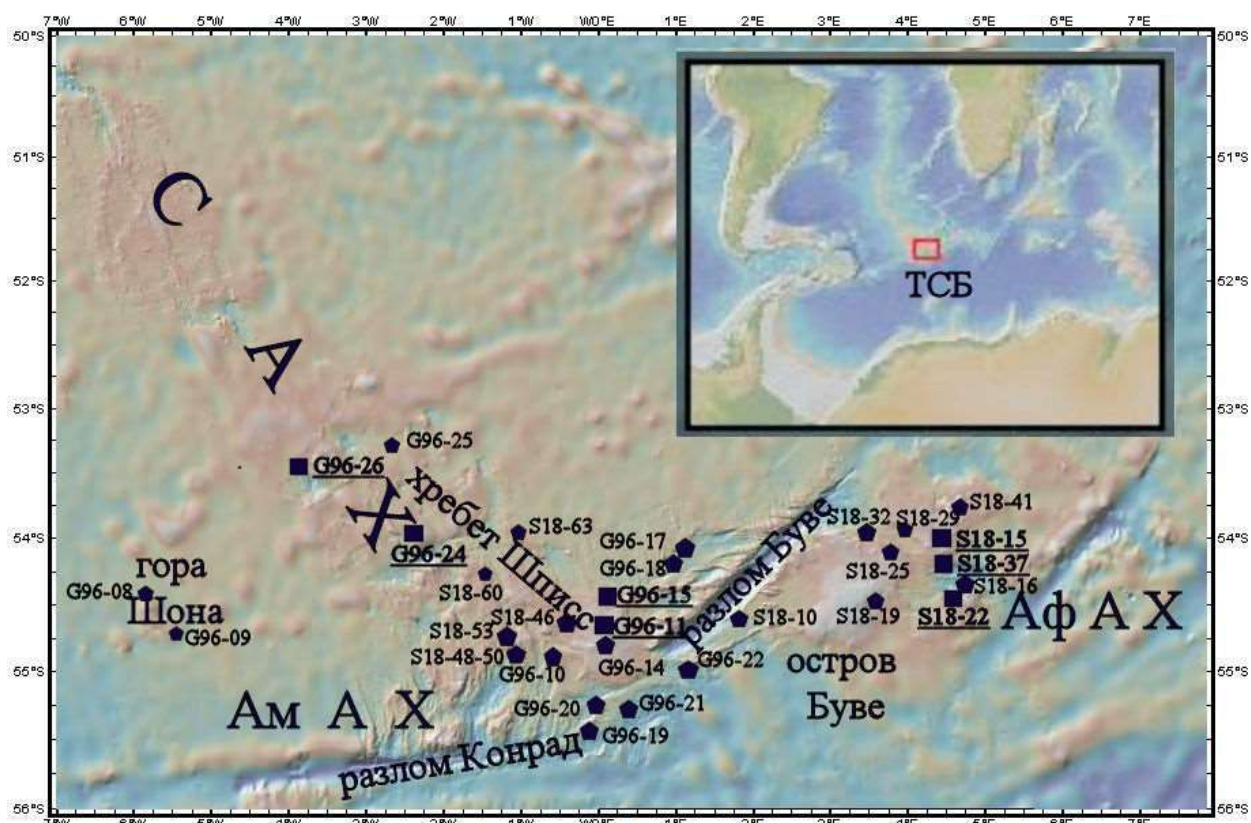


Рис. 6.20. Батиметрическая карта района Тройного сочленения Буве. Пятиугольниками показаны станции отбора образцов в ходе рейсов НИС «Академик Николай Страхов» (S18) и «Геленджик» (G96) (по Пейве и др., 1995). Квадратами отмечены станции, образцы из которых изучены в настоящей работе.

Изученные стекла имеют следующие петрологические характеристики (вес.%): MgO 2.4-6.8, FeO 8.9-11.7, K₂O 0.8-1.7, Na₂O 2.6-3.7. В стеклах ЮЗИХ отмечены повышенные содержания воды – до 1.5-2.0 вес.% в наиболее фракционированных образцах стекол (Сущевская и др., 1999; 2003; Migdisova et al., 2004).

Базальты, драгированные в рифтовой долине ЮЗИХ и на склонах острова Буве, обогащены несовместимыми редкими элементами и имеют изотопные характеристики типа EM-1 (Stracke et al., 2005, Сущевская и др., 1999; 2003; Migdisova et al., 2004). В то же время образцы с сегмента САХ являются типичными для большинства срединно-океанических спрединговых центров деплетированными толеитами с изотопными характеристиками, отвечающими деплетированному конечному члену (DM). Базальты хребта Шпиц имеют средние между базальтами ЮЗИХ и САХ геохимические характеристики, однако скорее тяготеют к особенностям базальтов ЮЗИХ. В перечисленных выше геохимических исследованиях было показано, что на характер магматизма района ТСБ значительно влияло вовлечение разных количеств обогащенного вещества в плавление первичного деплетированного источника. Степень вовлечения обогащенного компонента в плавление первичных расплавов ТСБ сильно варьирует в зависимости от структуры опробования

(Мигдисова и др., 2017). При подъеме на поверхность расплавы ТСБ задерживались в промежуточных камерах под хребтом на глубинах около 12 км при температурах 1100 – 1300 °С, где претерпевали обширную кристаллизацию (до 90%) (Сущевская и др., 1999; 2003; Migdisova et al., 2004).

6.3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ

6.3.2.1. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

САХ

Среди изученных образцов стекла САХ содержат наибольшие количества мантийных гелия, неона и аргона (Табл. 6.5, 6.6). Отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в ступенях дробления варьируют между 7.3 – 7.9 Ra, что соответствует обычным значениям MORB ($^3\text{He}/^4\text{He} = 8 \pm 1 \text{ Ra}$, где $\text{Ra} = ^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{изм.}} / ^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{атм.}}$, рис. 6.21). Аргон и неон демонстрируют довольно существенную добавку атмосферных компонентов благородных газов. Отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ варьируют от близкого к атмосферному значению (9.8) до 11.11 ± 0.23 при средних значениях в крайних образцах 9.94 ± 0.06 и 10.27 ± 0.07 (для G96-24/10 и G96-26/1, соответственно). Наиболее низкие значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ близки к атмосферному составу (298.56), в то время как наиболее высокие значения достигают 1697 ± 23 и 6232 ± 330 (для G96-24/10 и G96-26/1, соответственно). В обоих образцах наиболее высокие изотопные отношения для неона и аргона соответствуют друг другу. На трехизотопной диаграмме неона данные в пределах погрешности ложатся вдоль линии смещения MORB (рис. 6.22а), что хорошо коррелирует с данными по изотопному составу гелия.

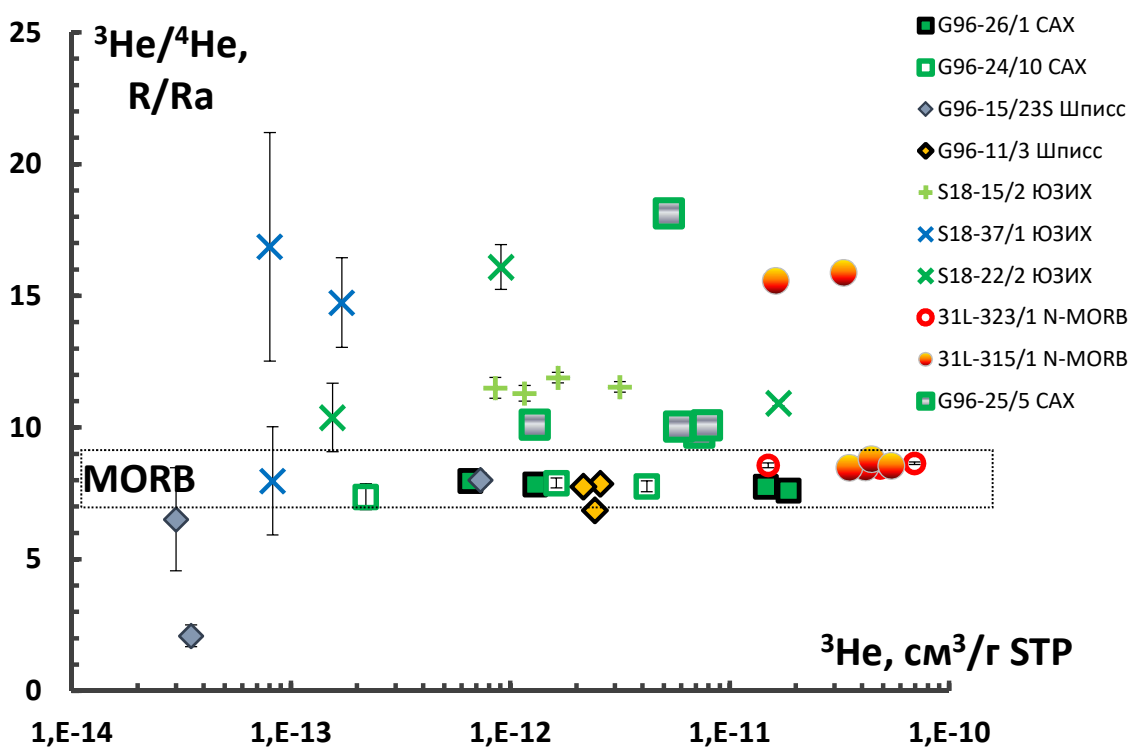


Рис. 6.21. Отношения $^3\text{Ne}/^4\text{Ne}$ в зависимости от концентрации ^3Ne в ступенях дробления образцов из района ТСБ и рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта на 20° - $22^\circ 30'$ с.ш.

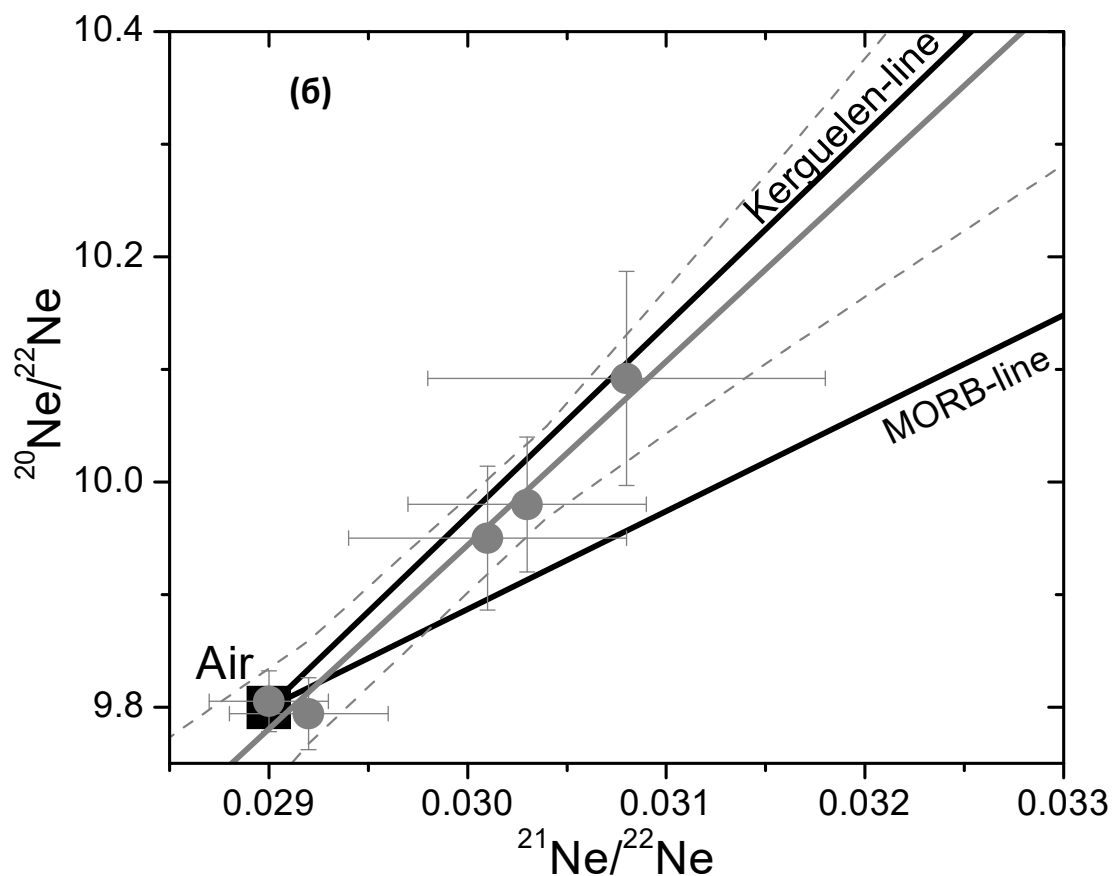
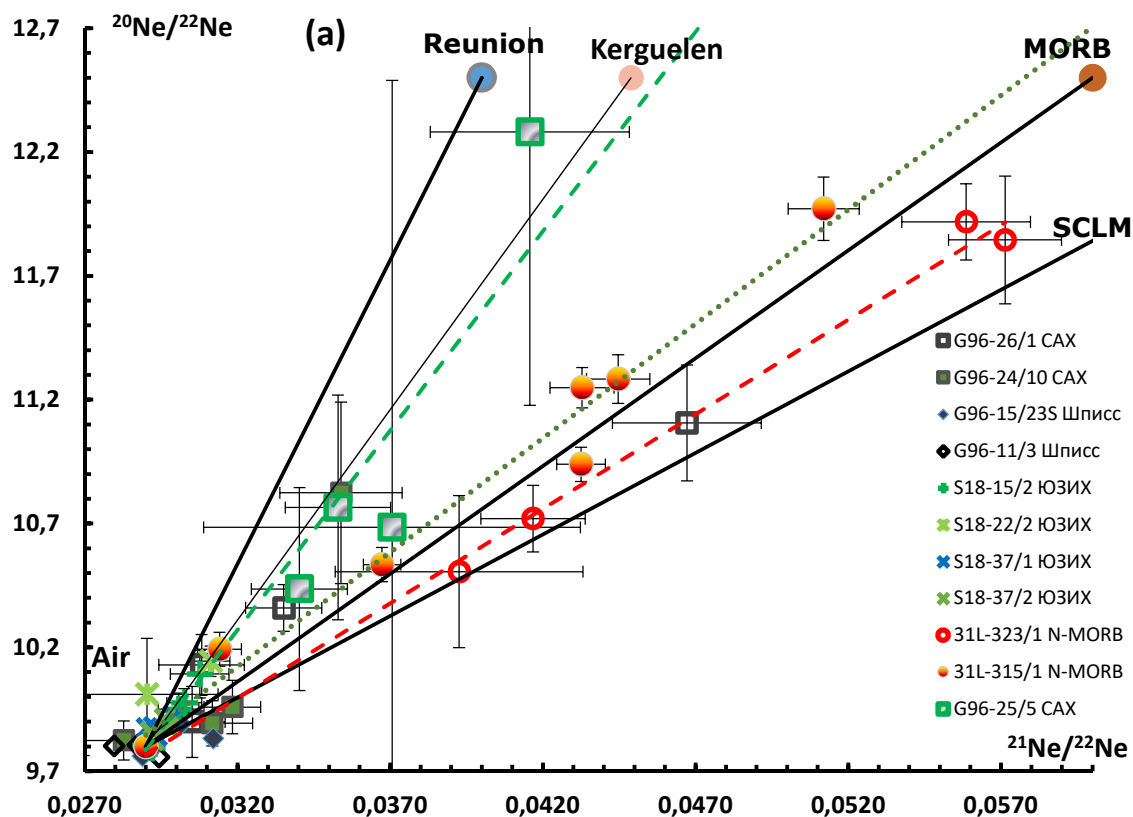


Рис. 6.22. Трехизотопная диаграмма неона для ступеней дробления образцов из района ТСБ и рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта на 20°-22°30'с.ш. Также на диаграмму помещены линии смешения для MORB, субконтинентальной литосферной мантии (SCLM) и плюмов Реюньон и Кергелен. Такая же диаграмма в 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).

Шписс

Образцы хребта Шписс содержат гораздо меньшее количество мантийных газов. Гелий несколько более радиогенный ($^3\text{He}/^4\text{He} \sim 7 \text{ Ra}$), чем в сегменте САХ (Табл. 6.5, Рис. 6.21). Аргон и неон показывают существенный вклад атмосферных компонентов: изотопный состав неона во всех ступенях дробления неотличим от атмосферного значения ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{атм}} = 9.8$); наиболее высокое отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 378 \pm 1$ при средних значениях 302 ± 2 и 312 ± 12 в образцах G96-15/23S и G96-11/3, соответственно, т.е. очень близко к атмосферному значению ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{\text{атм}} = 298.56$).

ЮЗИХ

Образцы ЮЗИХ наиболее гетерогенны по концентрации мантийных благородных газов, т.е. вариации содержания ^3He составляют более двух порядков величины: от почти таких же высоких, как в образце САХ G96-26/1 (1.8×10^{-11} и 3.5×10^{-11} ccSTP/g в образце S18-22/2 и в упомянутом образце САХ, соответственно) до 1.2×10^{-13} см³/г STP (Табл. 6.5). В противоположность образцам САХ и хребта Шписс, закалочные корки, отобранные в долине ЮЗИХ, характеризуются более высокими, чем в обычных MORB, отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ – до 11.9 Ra (в некоторых образцах даже выше, но с низкими концентрациями газа и большими погрешностями, рис. 6.21), что указывает на присутствие компонента мантийного плюма. Изотопный состав аргона и неона предполагает существенную атмосферную контаминацию: наиболее высокое отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 10.14 \pm 0.06$ (образец S18-22/2), отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ достигает лишь 399 ± 1 (образец S18-15/2), в то время как в большинстве других ступеней дробления изотопный состав неона и аргона близок к атмосферному (Табл. 6.5). На трехизотопной диаграмме неона (рис. 22а) почти все точки данных образцов ЮЗИХ ложатся левее линии MORB, однако с большими погрешностями и близкими к атмосферному значениями. Лишь для одного образца (S18-15/2) данные хорошо коррелированы (рис. 6.22б) и ложатся вдоль линии смешения, которая отвечает значению $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в мантийном конечном члене 0.0465 ± 0.0075 (1σ). Это значение гораздо ближе к линии смешения плюма Кергелен (Valbracht et al., 1996), чем к линии MORB.

Таблица 6.5. Концентрации и изотопный состав гелия, неона и аргона в закалочных корках толеитов разных сегментов района ТСБ (данные ступенчатого дробления). Погрешности 1 σ .

Кумулятивное количество ударов	^4He , $\times 10^{-8}$ см ³ /г	^3He , $\times 10^{-13}$ см ³ /г	$^4\text{He}/^3\text{He}$	$\pm$	^{22}Ne , $\times 10^{-12}$ см ³ /г	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$\pm$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$\pm$	^{36}Ar , $\times 10^{-12}$ см ³ /г	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$\pm$	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
G96-26/1 (1.601 г) СХ													
6	141	146	93090	1047	2	0.0467	0.0024	11.11	0.23	12	4450	29	28.1
200	182	185	94926	802	6	0.0335	0.0012	10.36	0.09	87	943	2	32.4
1000	13	13	92007	2935	5	0.0305	0.0011	9.90	0.14	110	308	1	94.0
2600	6	7	90548	4465	5	0.0308	0.0014	10.13	0.12	130	300	1	109.7
Сумма	342	351	93973	1089	18	0.0336	0.0002	10.27	0.07	339	621	4	31.6
G96-24/10 (1.0463 г) СХ													
6	39	42	92961	2457	8	0.0318	0.0009	9.96	0.11	101	457	1	23.7
24	15	16	91542	2182	2	0.0354	0.0020	10.82	0.37	5	1697	23	20.5
600	2	2	97975	6541	9	0.0283	0.0013	9.82	0.08	65	322	1	12.3
2100	0.03	0.3	-	-	8	0.0312	0.0013	9.89	0.09	102	305	1	-
Сумма	56	60	92293	1810	27	0.0306	0.0002	9.94	0.06	273	392	3	21.2
G96-15/23S (0.8210 г) Шписс													
200	7	7	90162	2999	67	0.0289	0.0004	9.76	0.03	1080	302	1	9.6
600	0.3	0.3	110899	33379	5	0.0301	0.0011	9.89	0.11	19	314	2	9.4
2100	1	0.4	344930	67965	7	0.0312	0.0014	9.83	0.08	42	309	1	21.7
Сумма	8	8	102184	3848	79	0.0292	0.0001	9.78	0.03	1141	302	2	10.4
G96-11/3 (0.6845 г) Шписс													
3	24	26	91833	2571	9	0.0280	0.0012	9.80	0.08	172	378	1	16.5
15	20	22	93030	2411	78	0.0287	0.0004	9.81	0.03	1180	301	1	30.9
90	26	24	105327	3038	73	0.0294	0.0003	9.76	0.03	1030	313	1	14.0
Сумма	70	72	96774	1842	160	0.0290	0.0001	9.78	0.02	2382	312	12	17.7

S18-15/2 (1.8739 г) ЮЗИХ													
4	7	12	63929	1730	33	0.0292	0.0004	9.79	0.03	529	296	1	229.5
16	10	16	60721	1729	3	0.0308	0.0010	10.09	0.10	27	399	1	36.4
64	20	32	62595	1102	66	0.0290	0.0003	9.81	0.03	1230	301	0	28.7
256	5	9	62794	1832	7	0.0301	0.0007	9.95	0.06	22	366	1	35.1
1024	0.6	2	<i>30097</i>	<i>2022</i>	9	0.0303	0.0006	9.98	0.06	40	311	1	9.3
Сумма	43	71	61500	831	118	0.0293	0.0001	9.83	0.02	1858	302	11	35.6
S18-22/2 (0.9902 г) ЮЗИХ													
100	110	167	66172	613	16	0.0311	0.0006	10.14	0.06	211	373	2	67.9
400	4	9	44902	2371	3	0.0290	0.0023	10.01	0.23	62	321	2	25.9
1600	1	1	69607	8714	5	0.0270	0.0010	9.65	0.12	122	310	1	5.9
Сумма	115	177	65115	1466	24	0.0300	0.0002	10.03	0.06	395	345	3	58.8
S18-37/1 (0.5946 г) ЮЗИХ													
150	0.2	1.0	-	-	131	0.0293	0.0004	9.88	0.04	164	318	3	0.5
600	0.3	0.8	<i>42853</i>	<i>11036</i>	34	0.0290	0.0006	9.87	0.07	59	306	1	5.8
1600	0.8	1.7	<i>49018</i>	<i>5652</i>	33	0.0293	0.0007	9.84	0.06	69	304	1	14.6
3200	0.7	0.8	<i>90633</i>	<i>23345</i>	32	0.0299	0.0006	9.92	0.07	68	304	1	13.2
Сумма	2.0	4.3	48903	4791	230	0.0293	0.0005	9.88	0.03	360	311	2	3.9
S18-37/2 (1.0195 г) ЮЗИХ													
200	0.1	0.4	-	-	195	0.0292	0.0003	9.83	0.02	896	301	1	0.3
800	0.04	0.3	-	-	53	0.0296	0.0004	9.91	0.04	99	319	3	0.2
2000	0.04	0.4	-	-	38	0.0297	0.0004	9.88	0.03	90	304	3	0.6
3200	0.02	0.2	-	-	33	0.0292	0.0005	9.86	0.04	76	307	3	0.3
Сумма	0.20	1.3	-	-	319	0.0293	0.0001	9.85	0.02	1161	303	2	0.3

Примечание. Курсивом обозначены данные по изотопному составу гелия в ступенях с очень низкими концентрациями этого элемента и, соответственно, аналитическим сигналом, не позволяющим получить надежные изотопные отношения.

6.3.2.2. ДИОКСИД УГЛЕРОДА И АЗОТ

CO_2

Содержание CO_2 в образцах варьирует от 13 до 233 ppm (3.5-63.7 мкг/г углерода, Табл. 6.6). Наибольший диапазон вариаций наблюдается в сегменте ЮЗИХ (31-185 ppm). Значения $\delta^{13}C_{(CO_2)}$ в ступенях дробления варьируют в пределах -2.9...-13.3 ‰ VPDB при вариациях валовых значений от -3.6 до -10.6 ‰ VPDB. Эти величины перекрывают диапазон значений, типичных для MORB (-4.5 ± 2 ‰, Fischer et al., 2009). Более легкий углерод CO_2 может быть результатом существенной дегазации расплава (Cartigny et al., 2001) или указывать на вклад органической компоненты в некоторых образцах. Отметим, что вариации значений $\delta^{13}C_{(CO_2)}$ не показывают строгой зависимости от содержания CO_2 (рис. 6.23), что могло бы указывать на фракционирование в ходе дегазации расплава. Более детальное рассмотрение причин вариаций изотопного состава углерода будет проведено ниже.

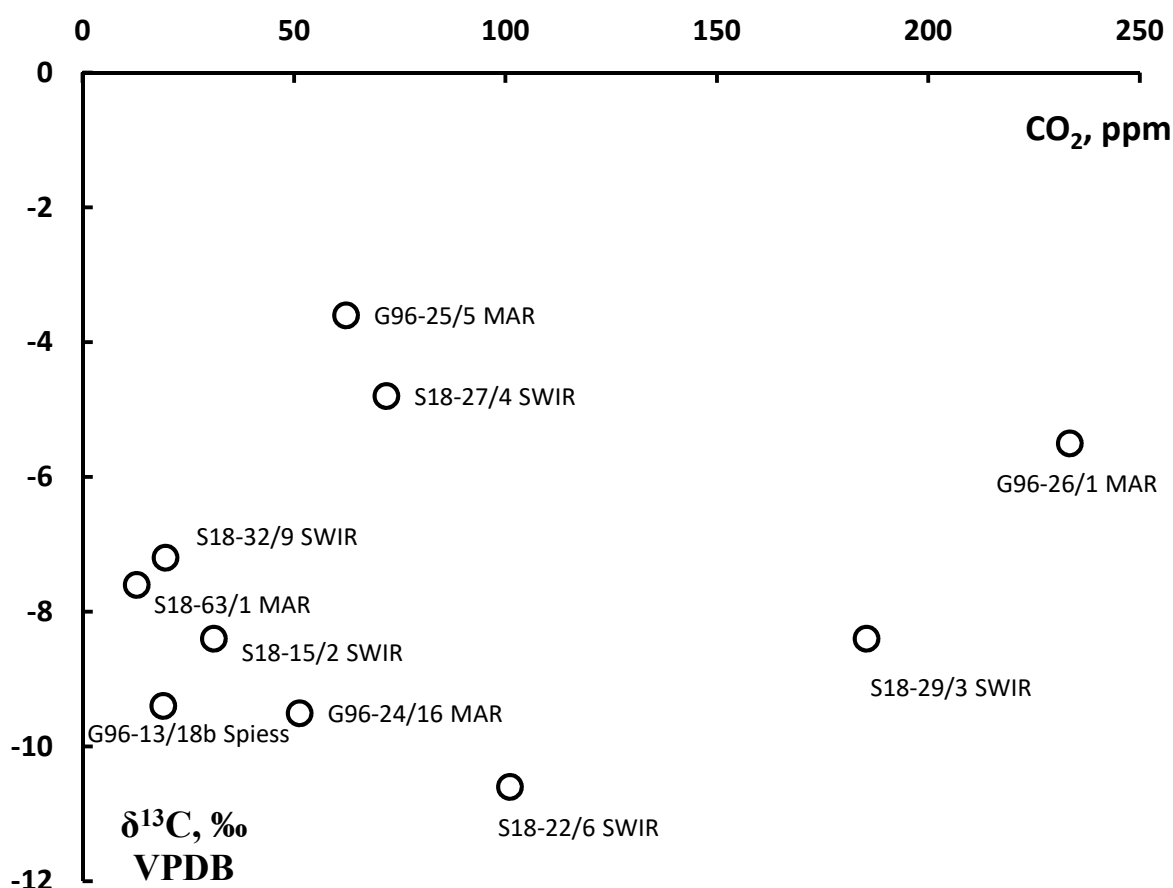


Рис. 6.23. Вариации изотопного состава углерода (CO_2) в зависимости от содержания диоксида углерода в образцах (валовые значения) закалочных корок толеитов из разных сегментов района ТСБ.

Азот

Содержание азота в изученных пробах варьирует от 6 до 162 нг/г вне зависимости от района опробования (Табл. 6.6). Валовые значения $\delta^{15}\text{N}$ варьируют от -1.4 до +6.1 ‰, что существенно отличается от типичных для MORB величин (-5 ± 3 ‰, Fischer et al., 2009). Вариации $\delta^{15}\text{N}$ в ступенях дробления показывают широкий диапазон значений от -14.8 до +16.8 ‰, включающий как мантийные, так и коровые значения. Существенное обогащение образцов тяжелым изотопом азота может говорить о значительном вкладе органогенной/седиментационной компоненты азота во всех образцах. Для большинства образцов сегмента ЮЗИХ наблюдается зависимость валовых значений $\delta^{15}\text{N}$ от общего содержания азота в образце (рис. 6.24). Образцы сегмента САХ на фоне широких вариаций содержания азота показывают разброс валовых значений $\delta^{15}\text{N}$, не коррелирующих с его содержанием.

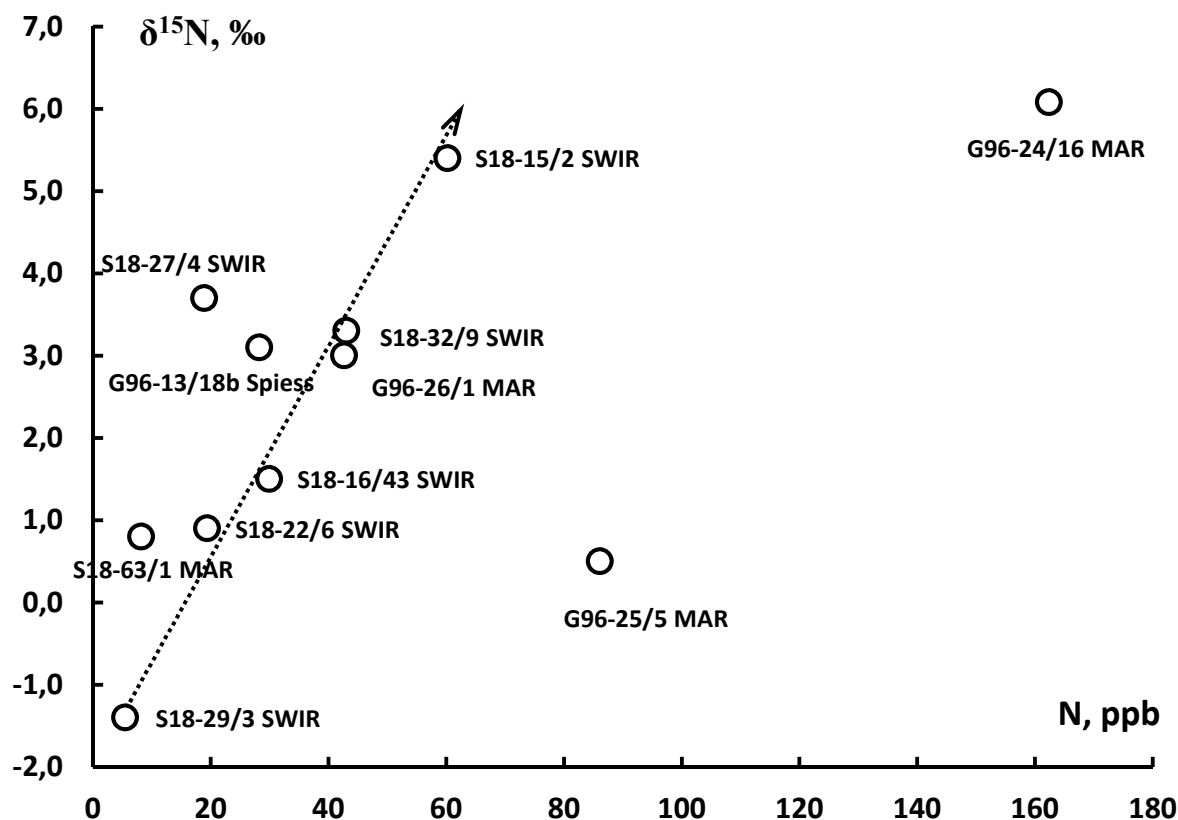


Рис. 6.24. Вариации изотопного состава азота в зависимости от содержания азота в образцах (валовые значения) закалочных корок толеитов из разных сегментов района ТСБ.

Таблица 6.6. Содержание, изотопный состав и соотношения гелия, углерода, азота и аргона, выделенных методом ступенчатого дробления из закалочных корок толентов района Тройного сочленения Буве.

Cumulative number of strokes	^4He , 10^{-8} cm^3 STP/g	C, ng/g	N, ng/g	^{40}Ar , 10^{-8} cm^3 STP/g	$\delta^{15}\text{N}$, ‰	(±)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	(±)	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
G96-26/1 MAR (2.32284 г)										
#2	95	8856	2	4	0.9	0.4	2133	139	29	na
#6	97	8950	4	5	1.0	0.4	925	59	31	na
#14	122	na	8	10	19.5	6.6	563	30	25	na
#30	109	10257	19	na	na	na	na	na	na	-5.5
#60	170	17112	4	8	0.1	0.5	1754	55	27	na
#120	127	11080	2	4	-7.8	2.7	6232	330	36	na
#360	117	7417	3	4	0.9	0.3	973	39	43	na
#1080	56	3	2	1	-0.7	0.5	733	9	137	na
Total	893	63675	43	35	3.3	1.5	1702	94	31	-5.5
G96-25/5 MAR (1.20024 г)										
#6	95	8459	34	32	0.2	0.2	1973	14	3	-2.9
#18	67	5421	20	18	1.0	0.2	2721	129	4	-4.7
#54	36	3003	29	28	1.7	0.2	468	3	3	na
#200	24	100	2	na	-2.7	0.2	na	na	na	na
#800	35	1	2	2	-14.8	0.6	809	8	33	na
Total	257	16983	86	81	0.5	0.3	1590	39	4	-3.6
G96-13/18b Spiess (1.05208 г)										
#10	3	2244	21	29	1.9	2.7	318	7	1.6	-7.5
#30	2	2514	5	6	3.8	5.4	339	8	2.7	-10.5
#180	2	440	2	2	12.6	17.8	na	na	na	-13.3
Total	7	5198	28	37	3.1	4.4	305	7	1.9	-9.4

S18-22/6 SWIR (0.96942 r)										
#7	23	3834	1	na	na	na	na	na	na	-10.1
#25	35	6362	5	4	-8.5	0.3	na	na	na	-12.5
#90	66	11903	12	19	2.6	0.1	314	5	58	-10.3
#270	31	5429	2	1	14.1	0.5	2615	42	38	-9.5
#900	8	36	1	1	na	na	347	6	77	-3.9
Total	164	27564	19	24	0.9	0.2	353	18	41	-10.6
S18-16_43 SWIR (0.81168 r)										
#6	na	na	15	20	3.4	1.9	314	9	na	na
#30	na	na	4	6	-2.5	1.4	301	8	na	na
#300	na	na	10	13	1.7	0.9	307	9	na	na
#1200	na	na	2	2	-7.6	4.2	326	9	na	na
Total	na	na	30	42	1.5	1.6	311	9	na	na
S18-29-3 SWIR (0.72802 r)										
#2	13	15726	1.5	1.6	-3.0	0.7	1239	20	11	-7.4
#6	1	7588	0.4	0.4	-12.5	1.5	1259	45	2	-8.9
#18	25	20030	1.6	1.7	-0.9	0.6	1079	30	20	-8.7
#54	6	6426	0.3	0.3	23.4	2.4	613	20	37	-8.1
#200	27	790	1.0	0.6	-7.8	1.0	395	10	179	-15.4
#1000	9	3	0.7	0.6	6.8	1.1	na	na	na	na
Total	81	50562	5.5	5.2	-1.4	0.9	911	25	23	-8.4
S18-32/9 SWIR (1.10497 r)										
#3	44	2093	8	7.2	3.7	0.6	1680	274	7	-7.1
#15	22	678	5	5.8	2.3	0.4	396	44	15	-4.8
#60	34	940	9	12.3	2.8	0.4	405	45	10	-5.0
#200	72	1643	11	12.9	1.4	0.3	752	94	9	-9.5
#800	47	3	6	5.1	1.5	0.3	864	20	14	na
#1800	19	1	4	2.7	10.2	2.1	299	3	574	na
Total	238	5357	43	46.0	3.0	0.5	746	80	9	-7.2

S18-63/1 MAR (1.04241 r)										
#3	40	2893	2	3	-2.5	0.4	953	69	22	-7.4
#18	13	559	1	1	2.0	0.5	462	35	37	-8.9
#150	42	35	3	3	-1.1	0.3	469	30	39	-8.2
#1050	34	2	2	2	6.2	0.4	299	19	na	-1.6
Total	129	3489	8	9	0.8	0.4	572	38	31	-7.6
S18-27/4 SWIR (1.07021 r)										
#4	0.1	2027	1	1	-5.5	0.8	362	22	0.5	-6.4
#14	2.5	5304	4	1	na	na	1226	90	4.7	na
#50	0.3	5775	4	6	4.3	0.4	318	19	0.7	-6.0
#200	0.4	6495	5	7	5.9	0.4	353	20	0.4	-3.2
#800	0.4	2	5	6	5.0	0.4	299	3	6.0	-9.8
Total	3.7	19603	19	21	3.7	0.5	356	33	1.0	-4.8
S18-15/2 SWIR (1.80452 r)										
#6	31	3141	5	6	5.3	0.3	362	33	29	-9.5
#20	18	2004	51	58	4.7	0.3	329	30	3	-7.1
#50	24	2378	2	2	16.8	0.9	341	31	80	-8.4
#200	16	946	2	2	11.8	0.7	375	34	51	-7.2
#1000	6	0.3	1	1	8.0	0.6	465	8	14	na
Total	94	8469	60	69	5.4	0.3	335	26	12	-8.4
G96-24/16 MAR (1.03914 r)										
#4	26	2453	5	10	16.5	1.6	333	7	23	-10.5
#12	87	8621	94	102	8.1	0.3	314	7	15	-10.4
#30	30	2886	61	65	2.2	0.2	304	6	17	-6.1
#150	2	na	1	1	13.6	2.4	338	9	20	na
#900	10	31	2	1	-1.9	0.6	297	3	1252	-3.7
Total	155	13990	162	179	6.1	0.3	311	6	17	-9.5

Примечание: Курсивом даны значения, которые могут быть артефактом из-за низкого аналитического сигнала или недоучтенного бланка системы; na – не анализировалось.

6.3.3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

6.3.3.1. He-Ne ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА

Данные на диаграмме $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}_{\text{corr}}$ – $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}_{\text{corr}}$ (рис. 6.25, Ne скорректирован на атмосферный компонент) показывают широкие вариации отношений как первичных, так и радиогенных/нуклеогенных изотопов гелия и неона. Отношения $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}_{\text{corr}}$ варьируют в пределах двух порядков величины, тогда как значения $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}_{\text{corr}}$ варьируют почти на 4 порядка. Такие вариации предполагают высокую степень элементного фракционирования, которое могло быть вызвано комбинацией нескольких факторов, таких как фракционирование за счет разной растворимости He, Ne и Ar в базальтовых расплавах, захват разных генераций пузырьков и, наконец, постмагматическая потеря гелия в некоторых образцах.

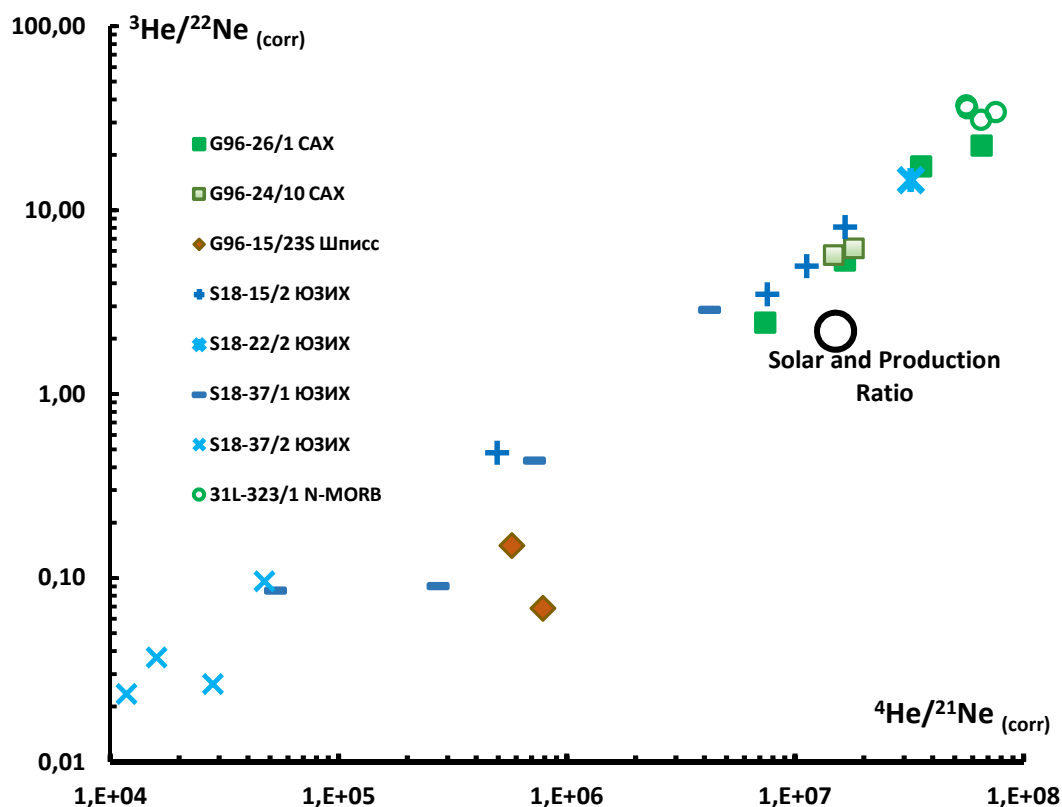


Рис. 6.25. Изотопная систематика первичных и радиогенных/нуклеогенных гелия и неона в образцах закалочных стекол базальтов из района ТСБ.

Базальтовые стекла сегмента САХ характеризуются наименее фракционированными отношениями He/Ne. Данные для большинства ступеней дробления в них лежат около реперной точки “Solar and Production ratio” (рис. 6.25) или имеют несколько повышенные отношения He/Ne, что наряду с повышенными отношениями $\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ (Табл. 6.6) является типичным для стекол MORB (напр., Marty and Zimmermann, 1999).

После коррекции на атмосферную контаминацию на рис. 6.25 остались только две точки данных образцов хребта Шписс, и они показывают обеднение гелием по отношению к неону.

Образцы ЮЗИХ демонстрируют наиболее широкие вариации отношений He/Ne , что указывает на постмагматические потери и, возможно, процессы дегазации во время пребывания в магматической камере.

6.3.3.2. Ar-Ne изотопная систематика

На рис. 6.26 данные представлены в координатах $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne} - ^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Они указывают на смешение между атмосферными и мантийными неоном и аргоном. Большинство точек данных располагаются далеко от мантийных значений и группируются между реперными составами для воздуха и глин, что снова указывает на сильную контаминацию благородными газами воздушного состава. Наименее контаминированные стекла САХ показывают смешение между фракционированным воздушным и фракционированным мантийным компонентами. В случае образца G96-26/1 наблюдается возможная добавка небольшого количества компонента глубинных морских вод; для стекла G96-24/10 атмосферный конечный член может представлять собой результат смешения компонента «глины» (на графике Clay) и нефракционированного воздушного компонента (Air). При этом данные для обоих образцов указывают на существенное обеднение мантийного конечного члена аргоном по отношению к неону, что коррелирует с повышенными отношениями $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ (Табл. 6.5) и, вероятно, с элементным фракционированием из-за разной растворимости He, Ne и Ar в базальтовых расплавах.

Данные для образцов хребта Шписс указывают на смешение между двумя атмосферными компонентами и очень небольшим количеством мантийных неона и аргона.

Образцы ЮЗИХ демонстрируют присутствие по крайней мере двух атмосферных компонентов (нефракционированный воздух и фракционированный воздушный компонент с составом, близким к составу глин – Air и Clay, соответственно, на рис. 6.26). Мантийный компонент выражен в значительно меньшей степени, но судя по отношениям He/Ne на рис. 6.25, можно предположить, что для образца S18-15/2 он может быть относительно нефракционированным (отношение $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ около 9.2). В противоположность этому, два образца из драги S18-37, взятой поблизости от драги S18-15, показывают очень сильное фракционирование мантийного компонента (отношения He/Ne на рис. 6.25 находятся очень далеко от реперной точки «Solar and Production ratio») и фракционированный воздушный компонент с составом глин (Clay на рис. 6.26).

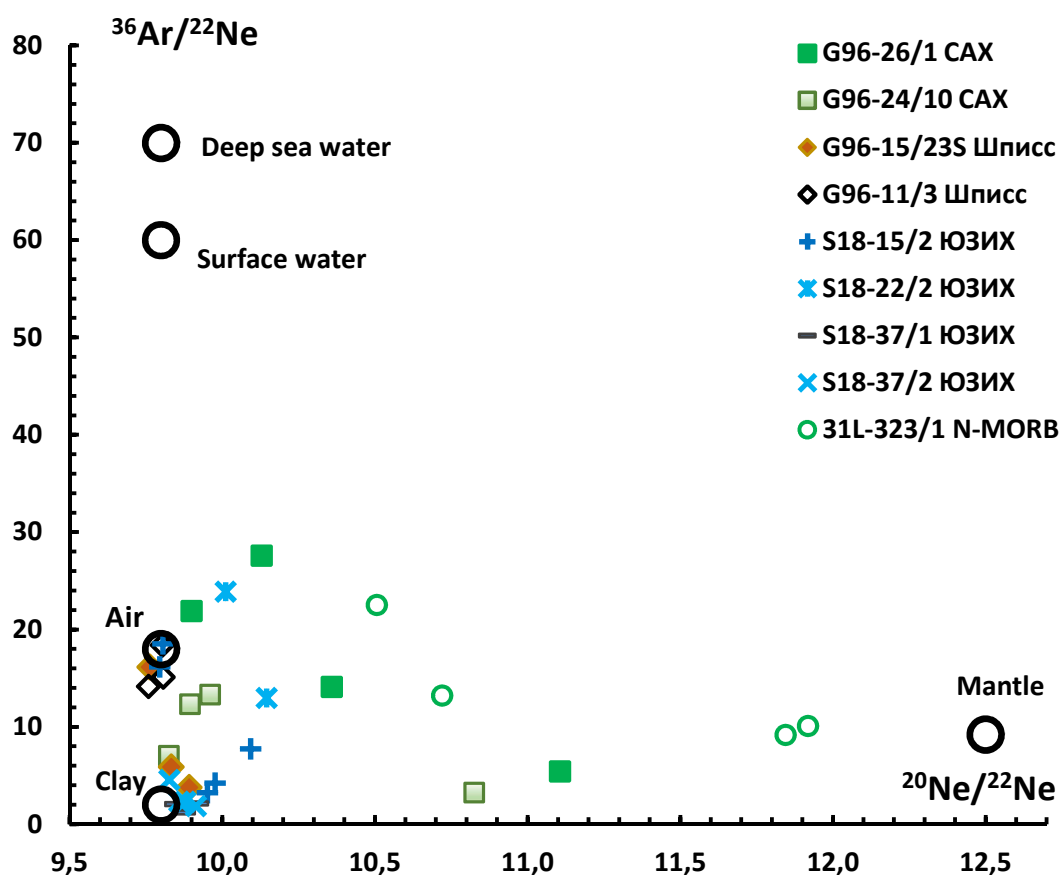


Рис. 6.26. Диаграмма в координатах $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для ступеней дробления образцов ТСБ. Данные указывают на смешение между воздушными и мантийными компонентами неона и аргона. Также указаны реперные точки для мантии, нефракционированного воздушного и нескольких типов фракционированных воздушных компонентов (Clay, Surface Water, Deep Sea Water).

Таким образом, аргон-неоновая изотопная систематика в изученных образцах сложная, и нет ни одного образца с данными по ступенчатому дроблению, по которым можно было бы построить линию смешения, что позволило бы рассчитать параметр кривизны γ для гиперболы смешения (путём деления мантийного отношения $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ на отношение $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ в атмосферном компоненте) на графике $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, важном для определения изотопного состава аргона в мантийном источнике.

6.3.3.3. ПРИЧИНЫ ШИРОКИХ ВАРИАЦИЙ В ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ И СОДЕРЖАНИИ ГЕЛИЯ

Почти три десятилетия назад авторы работы (Kurz et al., 1998) опубликовали данные по гелию, показавшие значительные вариации по содержанию и изотопному составу гелия на коротких расстояниях в районе ТСБ. Наши данные подтверждают довольно низкое содержание гелия и несколько пониженные, но близкие к нормальным MORB отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в образцах хребта Шписс, таким образом, предполагая отсутствие вклада

мантийного плюма в образование этого сегмента. Наши данные также подтверждают типичные для MORB отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в образцах сегмента САХ. Мы обнаружили повышенные отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ (рис. 6.21) в сочетании с плюмовым компонентом неона в образцах ЮЗИХ из сегмента на 4-5° в.д., что подтверждает современное расположение плюма под островом Буве. Из данных (Kurz et al., 1998) и полученных нами становится ясно, что существует несколько причин изотопной гетерогенности гелия в изучаемом регионе, и основная – влияние различных мантийных резервуаров, таких как мантия–источник MORB с $^3\text{He}/^4\text{He} \sim 8 \pm 1 \text{ Ra}$ и резервуар плюмового типа с повышенными отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$. Смешение между ними может отвечать за вариации в сегменте ЮЗИХ вблизи острова Буве.

Несколько пониженные в сравнении с обычными для MORB значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в некоторых образцах хребта Шписс и сегмента САХ возможно указывают на то, что это характерная черта окружающей мантии. Однако, некоторые образцы Шписс из работы (Kurz et al., 1998) и одна точка из нашей работы имеют отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ существенно ниже 8 Ra. Принимая во внимание, что все эти образцы имеют низкие или даже экстремально низкие концентрации гелия (до 1000 раз меньше, чем в других образцах), Курц с соавторами (Kurz et al., 1998) предположили, что для изменения в таких образцах магматических отношений из-за добавки *in situ* радиогенного гелия достаточно было короткого временного интервала (около 10000 лет). Поэтому мы можем исключить такие образцы из рассмотрения как непредставительные в отношении мантийного источника.

Причиной таких экстремально низких концентраций гелия в некоторых образцах хребта Шписс (Kurz et al., 1998) и сегмента ЮЗИХ (наши данные) могли быть малоглубинные процессы дегазации – во время пребывания в магматической камере и/или после извержения. Дегазация в магматической камере привела бы к увеличению отношения He/Ar (а также He/Ne) в оставшихся расплавах, потому что гелий в ~7-10 раз лучше растворим в базальтовых расплавах, чем аргон и примерно в 2-4 раза лучше, чем неон (напр., Lux, 1987; Jambon et al., 1987). Именно такая картина наблюдается для отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в наших образцах (Табл. 6.5) – они в несколько раз выше, чем теоретически рассчитанное мантийное значение, составляющее ~1.6-4 (Ozima, Podosek, 2002). Но два образца ЮЗИХ из драги S18-37 с самыми низкими концентрациями He характеризуются низкими отношениями $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, а отношения $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}_{\text{сорт}}$ в них на несколько порядков ниже расчетного значения (рис. 6.25).

Наблюдается тенденция: пониженные отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ ассоциируют с наиболее низкими отношениями $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}_{\text{сорт}}$. Более того, отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ могут быть все еще повышенными (в сравнении с расчетным для мантии), а значения $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}_{\text{сорт}}$ уже намного

ниже так называемого «production ratio» (образцы G96-15/23S, S18-37/1, Табл. 6.5 и рис. 6.25). Правдоподобное объяснение этому может включать процесс малоглубинной дегазации в магматической камере с захватом пузырьков с фракционированными (повышенными) отношениями He/Ne/Ar и последующую постмагматическую потерю гелия. На последний процесс указывают $^4\text{He}-\text{CO}_2-^{40}\text{Ar}^*$ и C-N-Ar систематики образцов, которые будут рассмотрены ниже.

6.3.3.4. ВОЗМОЖНЫЕ ИСТОЧНИКИ И МЕХАНИЗМЫ АТМОСФЕРНОЙ КОНТАМИНАЦИИ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Как было отмечено выше, все изученные нами образцы содержат большую долю атмосферных газов. Это в меньшей степени характерно для образцов сегмента САХ, которые захватили наибольшую пропорцию мантийных благородных газов. Атмосферный компонент в образце G96-26/1 обогащен аргоном по отношению к неону (рис. 6.26), что может указывать на проникновение глубинной морской воды в магматическую камеру. Образец G96-24/10, наоборот, содержит атмосферный компонент, обедненный аргоном по отношению к неону, что предполагает присутствие в магматическом источнике благородных газов с изотопным составом, характерным для глин. Все кроме одной точки остальных изученных образцов из хребта Шписс и сегмента ЮЗИХ расположены в треугольнике смешения воздух-глины-мантия (рис. 6.26), указывая на присутствие, по крайней мере, двух воздушных компонентов, один из которых сильно обеднен аргоном.

Сходство состава благородных газов одного из воздушных компонентов с составом глин предполагает, что вещество осадочного происхождения могло дать свой вклад в атмосферную составляющую в ходе захвата благородных газов. В исследуемом регионе нет свежих осадочных пород, однако, как указано в работе (Мигдисова и др., 2017), фрагменты древних литосферных блоков или океанической коры могли присутствовать в районе генерации магмы.

6.3.3.5. $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar-He}$ СИСТЕМАТИКА: ЭЛЕМЕНТНЫЕ ОТНОШЕНИЯ, ДИАПАЗОН И ПРИЧИНЫ ВАРИАЦИЙ

Валовые отношения углерода (CO_2) к аргону и азоту варьируют в широких пределах: $\text{C/N} = 86 - 9203$, $\text{C/Ar} = 4253 - 540358$ (рис. 6.27). Они соответствуют диапазону вариаций отношений этих элементов, опубликованных для стёкол MORB авторами работы Cartigny et al. (2001). Полученные вариации могут отражать эволюцию отношений диоксида углерода к аргону и азоту в ходе дегазации расплавов в соответствующих сегментах ТСБ. Кроме того, они могут быть результатом атмосферной контаминации во время (или после)

излияния магмы на океаническое дно, а также указывать на смешение разных источников. Как видно на рис. 6.27, валовые значения для всех образцов образуют одну корреляционную прямую (с углом наклона, указывающим на среднее отношение азота к аргону, равное ~60), проходящую близко к оценке значения для C/N в N-MORB (по Cartigny et al., 2001; у нас даны весовые отношения элементов).

Интересно отметить, что при коррекции отношения C/Ar на атмосферный компонент аргона (C/Ar^* , где $^{40}Ar^* = ^{40}Ar_{изм} - ^{36}Ar_{изм} \times 298.56$) точки некоторых образцов сегмента ЮЗИХ и хребта Шписс значительно смещаются вправо (рис. 6.28а) и образуют самостоятельный тренд, отличный от тренда образцов сегмента САХ. Если независимо от принадлежности к тому или иному сегменту разделить образцы на две выборки: 1) образцы с близким к атмосферному изотопным составом аргона ($^{40}Ar/^{36}Ar \leq 356$, вклад атмосферного компонента больше 80 %) и 2) образцы с бóльшим вкладом мантийного аргона ($^{40}Ar/^{36}Ar \geq 572$, вклад мантийного компонента больше 50 %), то они образуют две корреляционные прямые (рис. 6.28б). Одна из них проходит очень близко к значению, оценённому для N-MORB, а другая – для сильно загрязнённых образцов – указывает на более высокие C/Ar^* и/или более низкие отношения C/N в источнике флюида (рис. 6.28б).

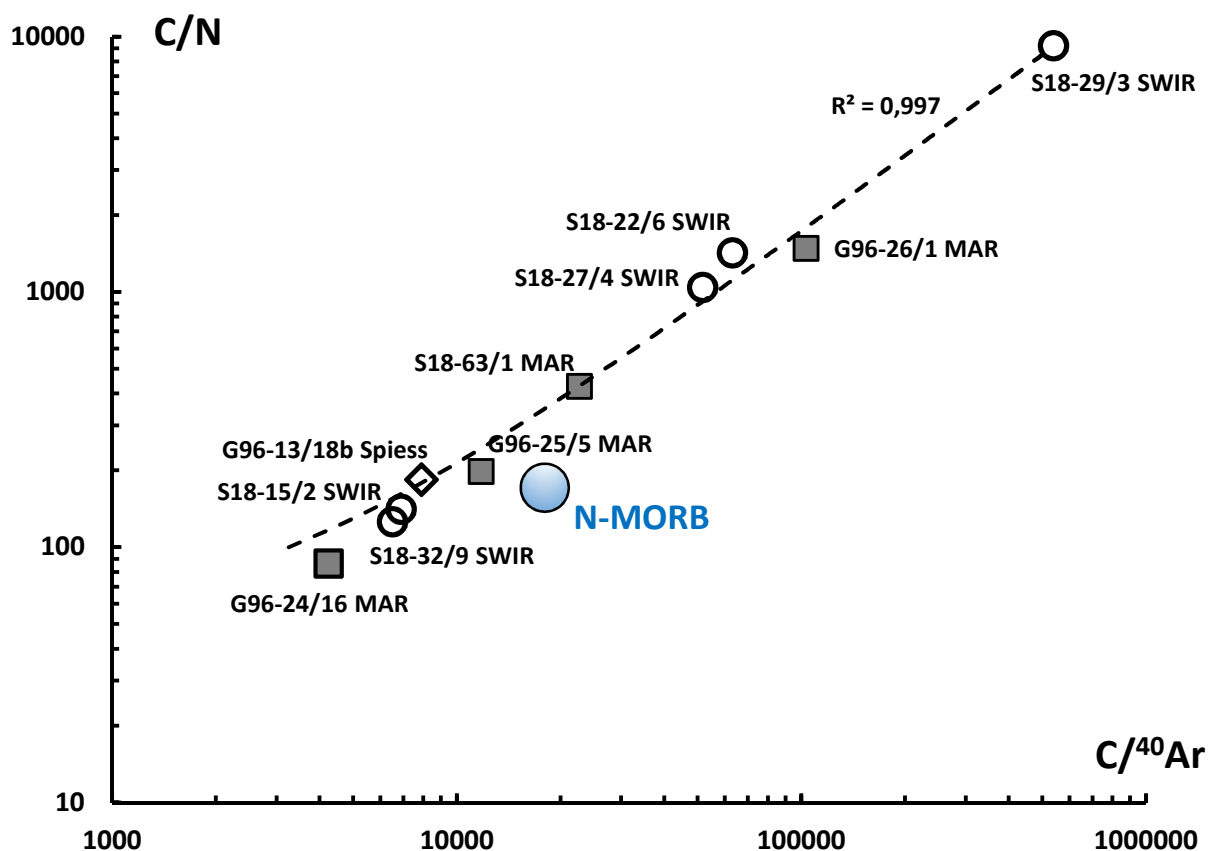


Рис. 6.27. Ковариации валовых отношений углерода (CO_2) к азоту и аргону в образцах закалочных корок толеитов из разных сегментов района ТСБ. Данные образуют хорошую корреляционную зависимость. Эволюция составов проходит близко к значению N-MORB (по Cartigny et al., 2001).

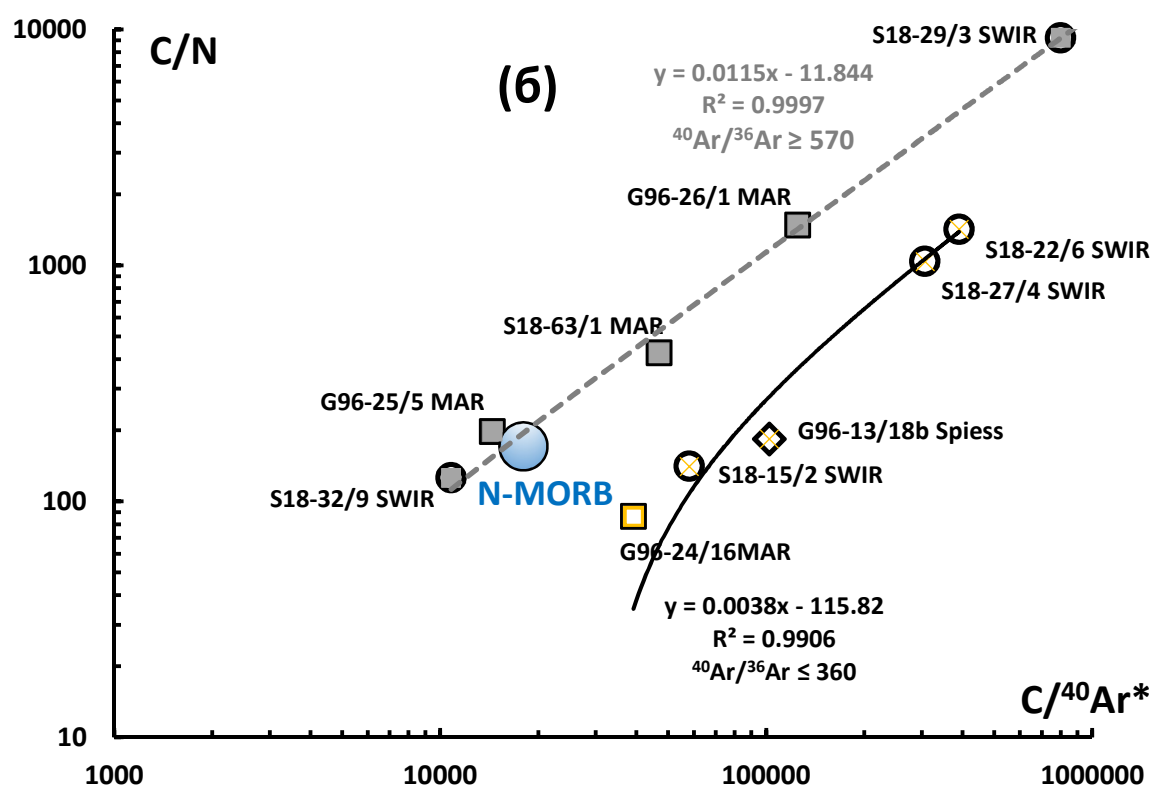
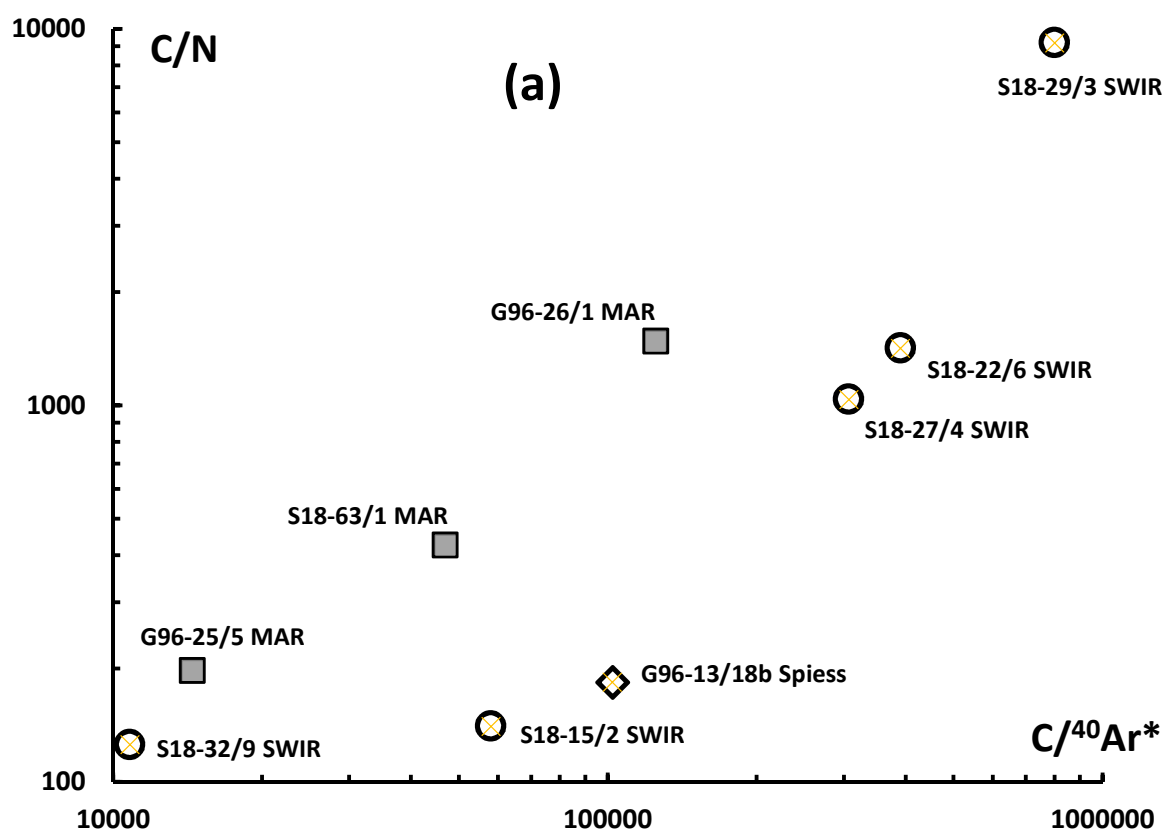


Рис. 6.28. Ковариации валовых отношений углерода (CO_2) к азоту и аргону. (а) Отношения C/Ar^* - скорректированы на атмосферный компонент аргона ($^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_{\text{ИЗМ}} - ^{36}\text{Ar}_{\text{ИЗМ}} \times 298.56$); (б) образцы разделены на две выборки: с близким к атмосферному изотопным составом аргона ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 360$, вклад атмосферного компонента больше 80 %) и образцы с бóльшим вкладом мантийного аргона ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \geq 570$, вклад мантийного компонента больше 50 %).

На рис. 6.29 показаны отношения азота и углерода к аргону в изученных нами стеклах. По данным работы Cartigny et al. (2001), в том числе по результатам рассмотрения подобной диаграммы для образцов Юго-западного индийского хребта (SWIR) вблизи тройного сочленения Родригес (RTJ), авторами был сделан вывод, что растворимость аргона в базальтовом расплаве должна быть несколько выше, чем азота ($S_{Ar}/S_{N2} \sim 1.2$). Если это так, то в процессе дегазации расплава с увеличением отношения C/Ar значение N/Ar в пузырьках должно уменьшаться. В нашем случае, при рассмотрении точек всех образцов, картина скорее обратная. При этом, в целом, отношения N/Ar в стеклах сегмента САХ выше, чем в ЮЗИХ и Шписс, что скорее всего отражает факт их меньшей контаминации атмосферным компонентом аргона. Действительно, образцы с более высоким отношением $^{40}Ar/^{36}Ar$ имеют и более высокие отношения N/Ar (Табл. 6.6). Поэтому нельзя исключить, что растворимости Ar и N на самом деле близки и поэтому при дегазации расплава на этой диаграмме изменяется только отношение C/Ar.

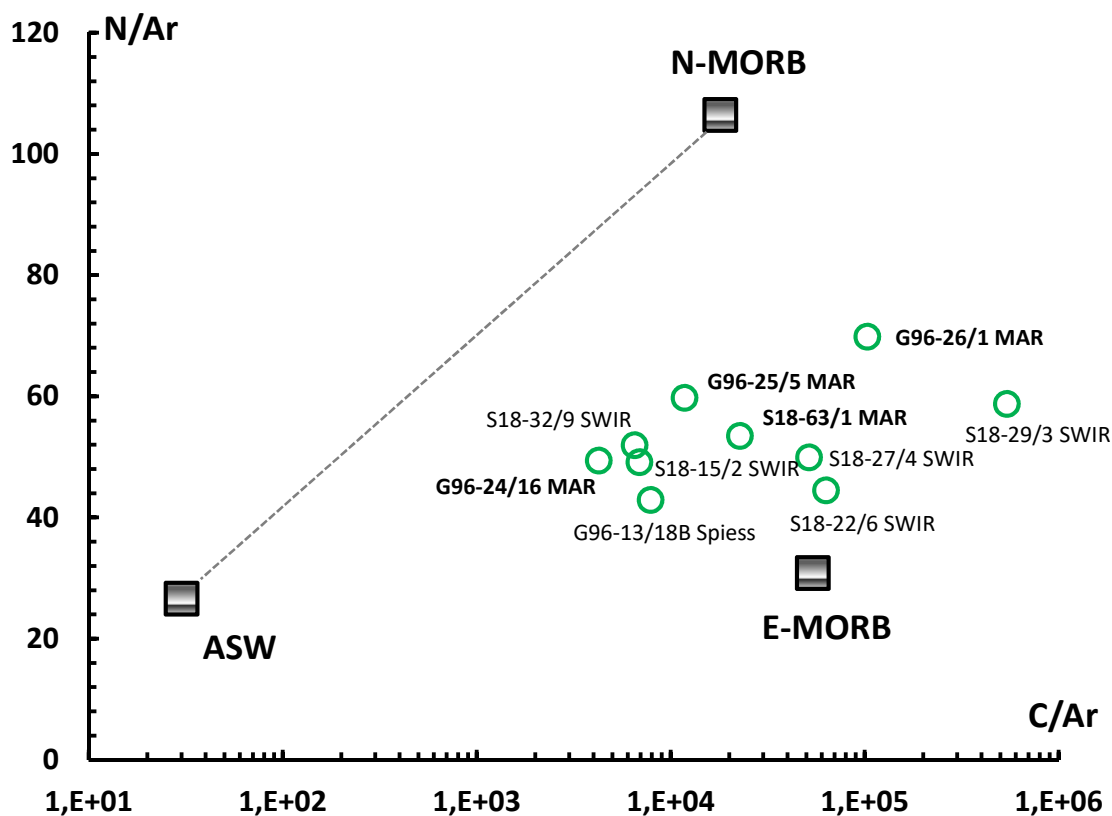


Рис. 6.29. Вариации валовых отношений C/Ar и N/Ar. На графике также показаны точки для резервуаров N-MORB, E-MORB и ASW (по Cartigny et al. 2001). +

Таким образом, по крайней мере для части образцов отклонение в сторону высоких отношений углерода к аргону объясняется тем, что эти стекла были образованы из довольно сильно дегазированного расплава. Это подтверждает и $^{4}He-CO_2-^{40}Ar^*$ систематика изученных стекол (рис. 6.30).

В этом контексте трехкомпонентное смешение между источниками N-MORB, E-MORB и ASW (растворенный в воде воздух), которым формально можно было бы объяснить данные на рис. 6.29, представляется сомнительным. И существование самого компонента E-MORB, как отдельного мантийного резервуара, возможно, стоит пересмотреть. По крайней мере, в контексте флюидно-газовой фазы.

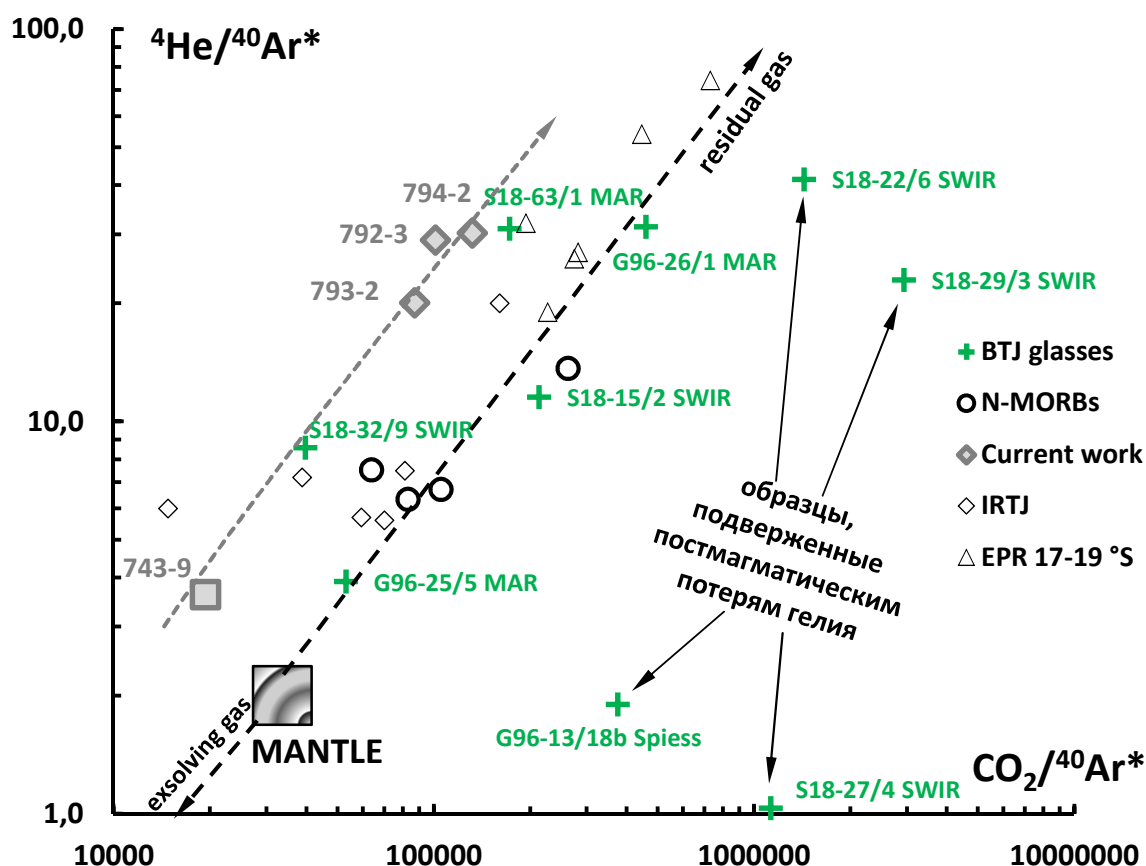


Рис. 6.30. Диаграмма в координатах $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ - $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$. Стрелками показаны направления эволюции отношений этих газов для первых порций отделяющихся от расплава пузырьков (exsolving gas), пузырьков из продолжающего дегазировать остаточного расплава (residual gas), а также для образцов, прошедших постмагматическую диффузионную потерю гелия. Для сравнения показаны образцы стекол N-MORB из САХ на $20^\circ - 22^\circ 30'$ с.ш. (Буйкин и др., 2013), Indian Ridge Triple Junction (IRTJ) и East Pacific Rise (EPR) на $17^\circ - 19^\circ$ ю.ш. (Marty, Zimmermann, 1999). Мантийное значение дано по Fischer et al. (2009).

На рис. 6.30 показаны вариации валовых отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в зависимости от изменения отношения $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$. Так как гелий и диоксид углерода имеют близкую растворимость в базальтовом расплаве (Pineau, Javoy, 1983; Jambon et al., 1986) – в ~7-10 раз выше, чем растворимость аргона – то в процессе дегазации отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}$ должны расти, тогда как первые порции отделяющегося газа должны быть обогащены аргоном по отношению к диоксиду углерода и гелию в сравнении с их исходным соотношением в расплаве. Направления эволюции отношений этих газов показаны на графике стрелками. Образцы сегмента САХ и часть образцов сегмента ЮЗИХ

имеют повышенные отношения гелия и диоксида углерода к аргону относительно точки недегазированной мантии. Это указывает на то, что в этих стеклах содержатся газы, оставшиеся после отделения той или иной их части при дегазации расплава.

В двух образцах ЮЗИХ (S18-22/6 и S18-29/3, рис. 6.30) довольно сильно эволюционировавшие отношения $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ ассоциируют с пониженными отношениями $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, что указывает на постмагматическую диффузионную потерю в них гелия. Наиболее значительные постмагматические диффузионные потери гелия, согласно рис. 6.30, претерпели образцы G96-13/18b и S18-27/4; содержание гелия в этих стеклах на 1-2 порядка ниже, чем в остальных изученных нами пробах (Табл. 6.6).

Таким образом, можно констатировать, что на вариации элементных соотношений летучих во флюидно-газовой фазе влияли несколько факторов, среди которых элементное фракционирование в ходе дегазации расплава, смешение газов из разных источников, постмагматические диффузионные потери гелия.

6.3.3.6. АЗОТ-УГЛЕРОД-АРГОНОВАЯ ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА: ПРИРОДА ИЗОТОПНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ C-N

Для дальнейшего выяснения природы широкой гетерогенности элементных и изотопных составов изученных стекол рассмотрим зависимости изотопного состава углерода и азота от их элементных отношений в образцах. На рис. 6.31 и 6.32 показаны вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ в зависимости от отношения углерода к азоту. При дегазации базальтового расплава с течением времени наряду с увеличением отношения C/N в отделяющихся пузырьках должно происходить некоторое обогащение тяжелым изотопом азота и легким изотопом углерода. Изотопное фракционирование углерода происходит в обратную сторону в результате изменения формы нахождения углерода, когда растворённые в морской воде карбонат-ионы отделяются от расплава в виде пузырьков CO_2 с положительным фактором фракционирования (напр., Pineau et al., 1976; Matthey et al., 1989). Поэтому значение $\delta^{13}\text{C}$ в остаточном углероде должно уменьшаться в ходе дегазации расплава, и следует ожидать обратной корреляции между отношением C/N и $\delta^{13}\text{C}$ (Cartigny et al., 2001). На рис. 31, действительно, для некоторых образцов (стрелка «Дегазация или смешение?») наблюдается такая зависимость по $\delta^{13}\text{C}$. Однако формально данные для двух из этих образцов могут быть объяснены и двухкомпонентным смешением источников N-MORB – E-MORB. Кроме того, часть образцов указывают на смешение с органогенным компонентом, если эволюция системы флюид-расплав начиналась от источника N-MORB (или его смеси с E-MORB). Если же начальный состав представлял собой не чистый

компонент N-MORB, а был результатом его смешения, например, с насыщенной воздухом водой или органикой, то вариации в образцах S18-63/1 и S18-22/6 также могут указывать на дегазацию, как основной фактор, влияющий на изменение изотопного состава в них.

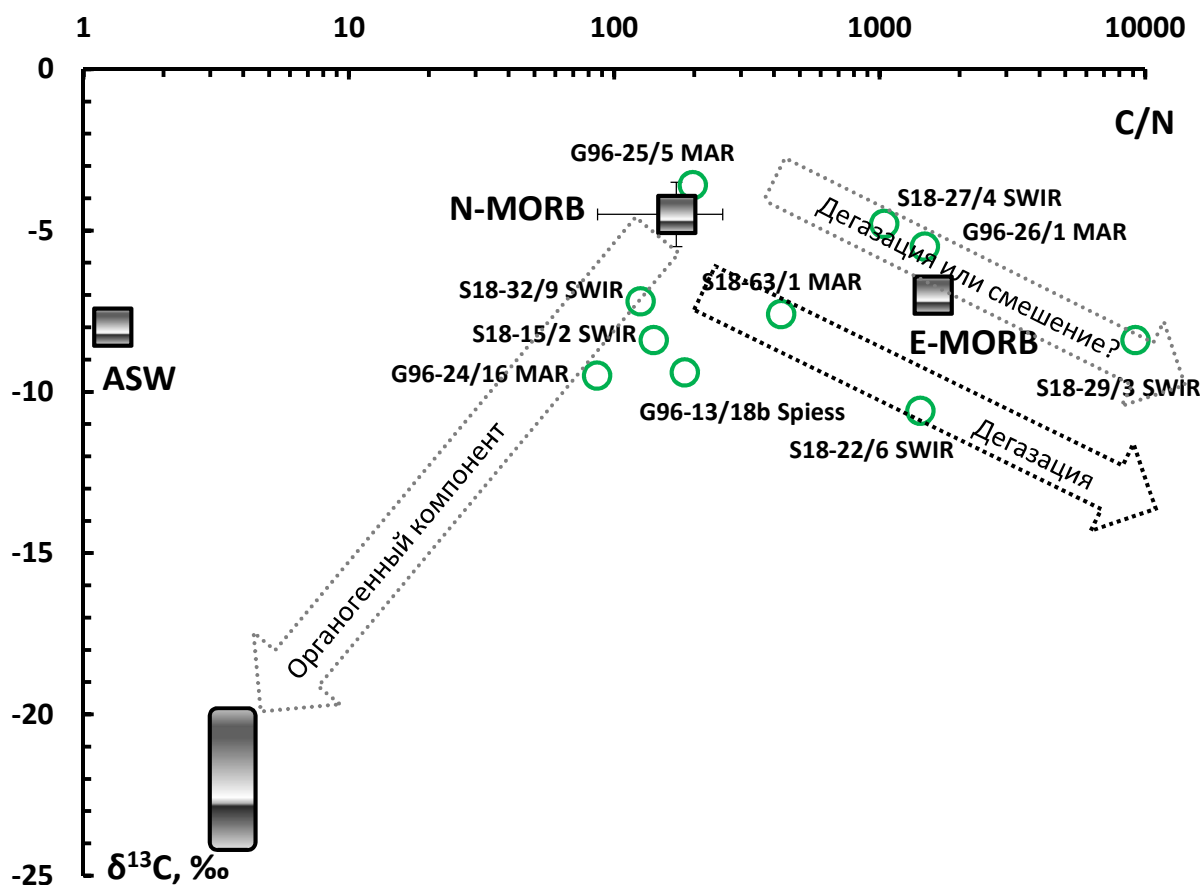


Рис. 6.31. Диаграмма в координатах $\delta^{13}\text{C}$ - C/N для валовых проб изученных закалочных корок. На диаграмме также показаны точки N-MORB, E-MORB, ASW и поле органики. Стрелками показаны возможные объяснения эволюции составов.

Данные на рис. 6.32, в целом, показывают понижение значений $\delta^{15}\text{N}$ с увеличением отношений C/N, что не может говорить в пользу существенного вклада процесса дегазации на изменение изотопного состава азота. Они предполагают существенное влияние органо-генного компонента на формирование изотопного состава азота для большинства проб. Отметим, что на этой диаграмме экспериментальные точки расположены далеко от значений, принятых для источника N-MORB, и формально могут указывать на то, что мантийный источник флюидов представлял собой смесь N-MORB – E-MORB. В этом случае разброс данных может быть объяснен трехкомпонентным смешением: мантия – ASW – органика. Однако, как было отмечено выше, практически все изученные образцы, за исключением G96-25/5 MAR, претерпели существенное элементное фракционирование в ходе дегазации расплава. Поэтому, возможно, наиболее правдоподобный механизм формирования наблюдаемых вариаций составов заключается в том, что в источник(и)

родительских расплавов произошла добавка органического компонента, сместившего изотопный состав мантийного азота в сторону положительных значений $\delta^{15}\text{N}$ и понизившего отношение C/N. Затем подъем расплава к поверхности и сопутствующая ему дегазация привели к увеличению как отношений C/N, так и $\delta^{15}\text{N}$ – в соответствии со степенью дегазации.

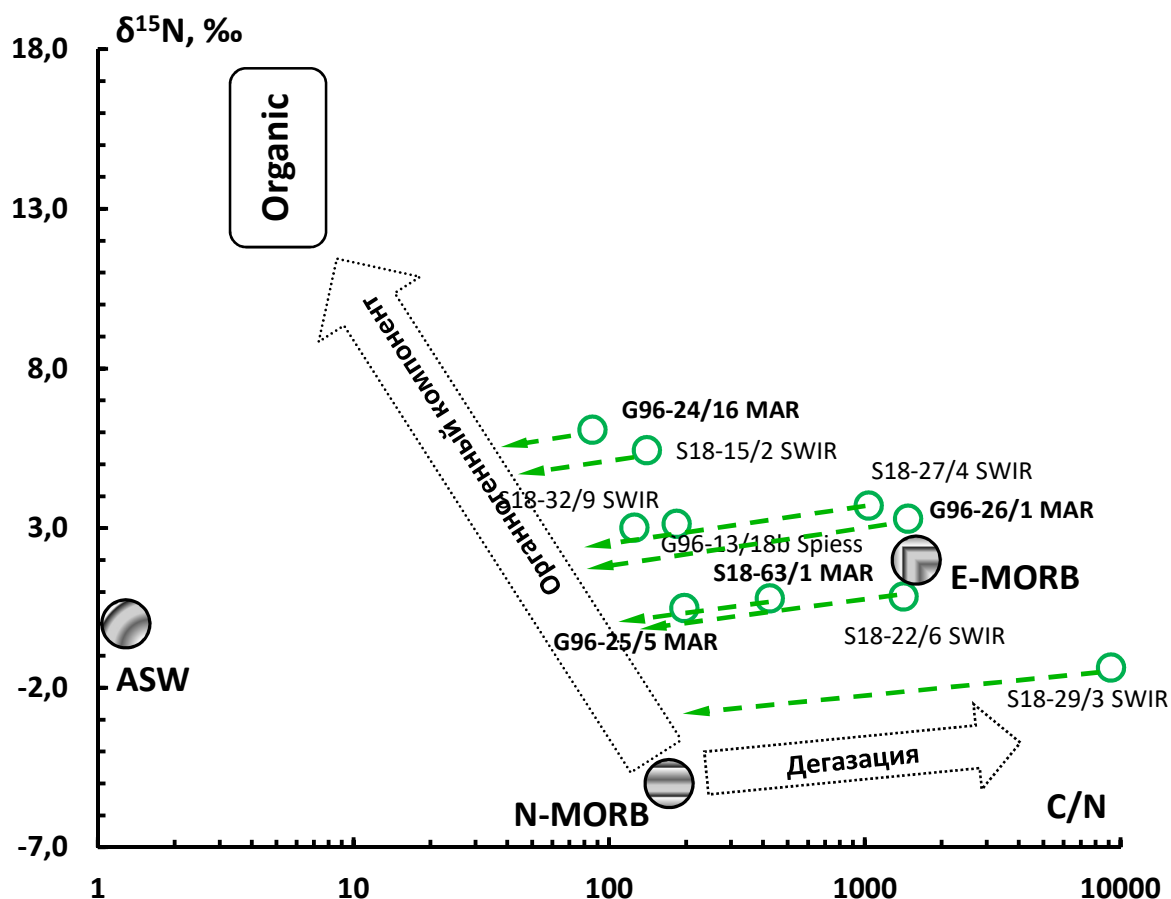


Рис. 6.32. Диаграмма в координатах $\delta^{15}\text{N}$ - C/N для валовых проб изученных закалочных корок. На диаграмме также показаны точки N-MORB, E-MORB, ASW и поле органики. Крупными стрелками показаны возможные объяснения эволюции составов. Зеленым пунктиром указана (качественно) поправка на дегазацию, которая, в целом, согласуется с $^4\text{He}/^40\text{Ar}^* - \text{CO}_2/^40\text{Ar}^*$ систематикой.

N-Ar

На рис. 6.33а показаны вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в зависимости от изменения значений $\delta^{15}\text{N}$ в ступенях дробления образцов. Вне зависимости от сегмента, точки данных лежат в поле трехкомпонентного смешения между мантийным (N-MORB), растворенным в воде воздушным (ASW) и органическим (Organic) компонентами. Небольшое количество точек с близкими к атмосферному значению отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и изотопно-легким азотом могут быть связаны с вторичными включениями, образовавшимися во время контакта базальтового расплава с морской водой. Как известно, микробная активность на

морском дне, связанная с современными гидротермами, может производить изотопно легкий азот (Pinti, Hashizume, 2001).

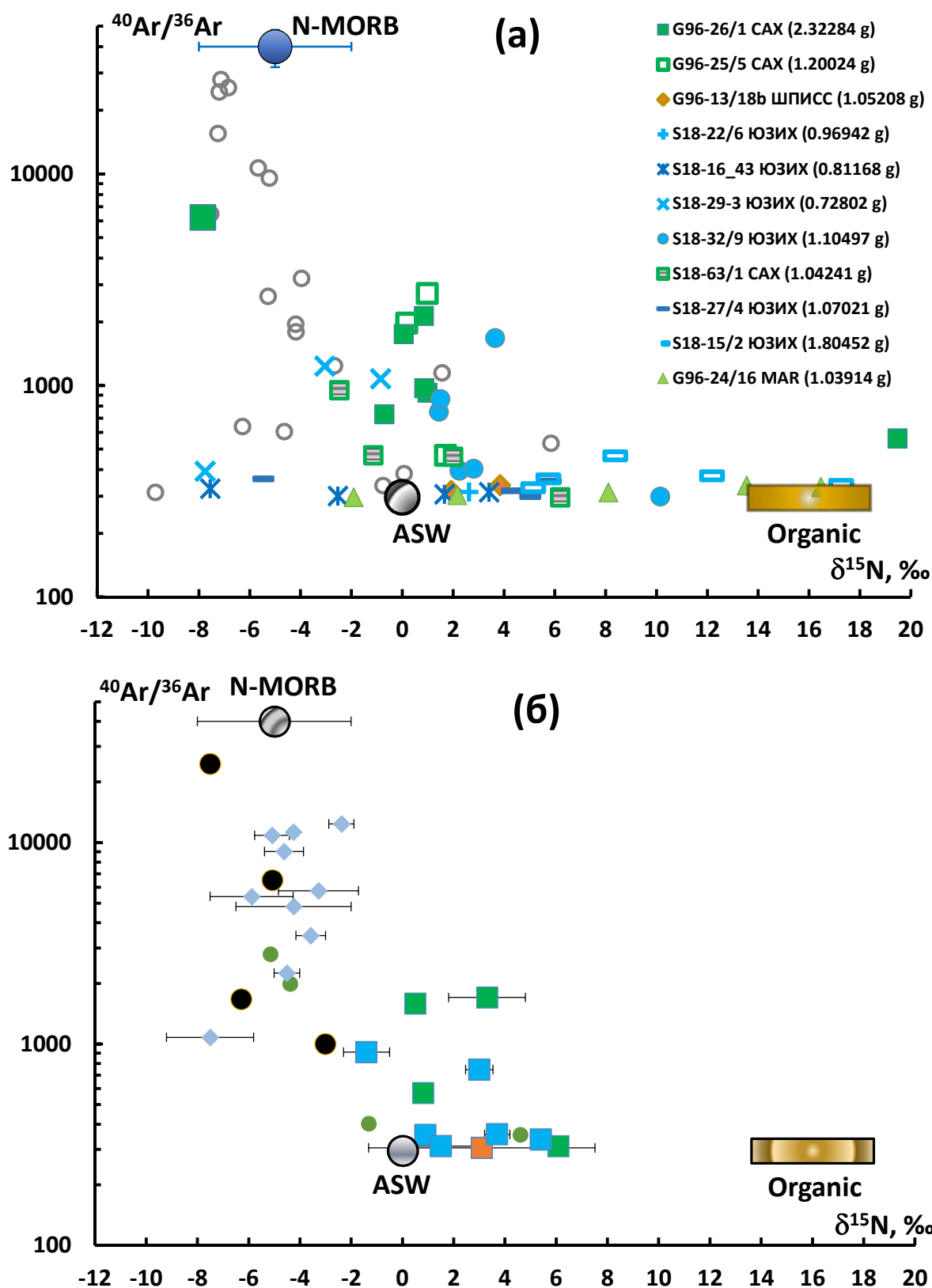


Рис. 6.33. Вариации значений изотопного состава аргона и азота в ступенях дробления (а) и валовых значений (б) изученных образцов. На диаграмме также приведены реперные значения N-MORB, ASW и органики, и для сравнения – данные для закалочных стекол N-MORB из районов САХ 20-22° с.ш. (черные кружки, Буйкин и др. 2013), САХ 16-17° с.ш.

(зеленые кружки, Buikin et al., 2022) и САХ 14° с.ш. (залитые ромбы, Bekaert et al., 2024). Зеленым цветом обозначены образцы сегмента САХ, синим – ЮЗИХ, тёмно-оранжевым – Шписс.

Валовые значения в образцах сегмента САХ (рис. 6.33б) показывают нетипичное для базальтов срединно-океанических хребтов распределение величин $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $\delta^{15}\text{N}$. Особенно это касается стекол с высокими (>1000) отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ при положительных значениях $\delta^{15}\text{N}$. Отчасти утяжеление изотопного состава азота в этих образцах может быть объяснено дегазацией расплава, но явно присутствует и другой фактор, а именно – добавка органического компонента, на что указывает и азот-углеродная систематика (рис. 6.32, 6.33). Для образцов из сегмента ЮЗИХ такая добавка, в целом, должна быть характерна, поскольку они являются представителями базальтов океанических островов (см., напр., Marty, Dauphas, 2003).

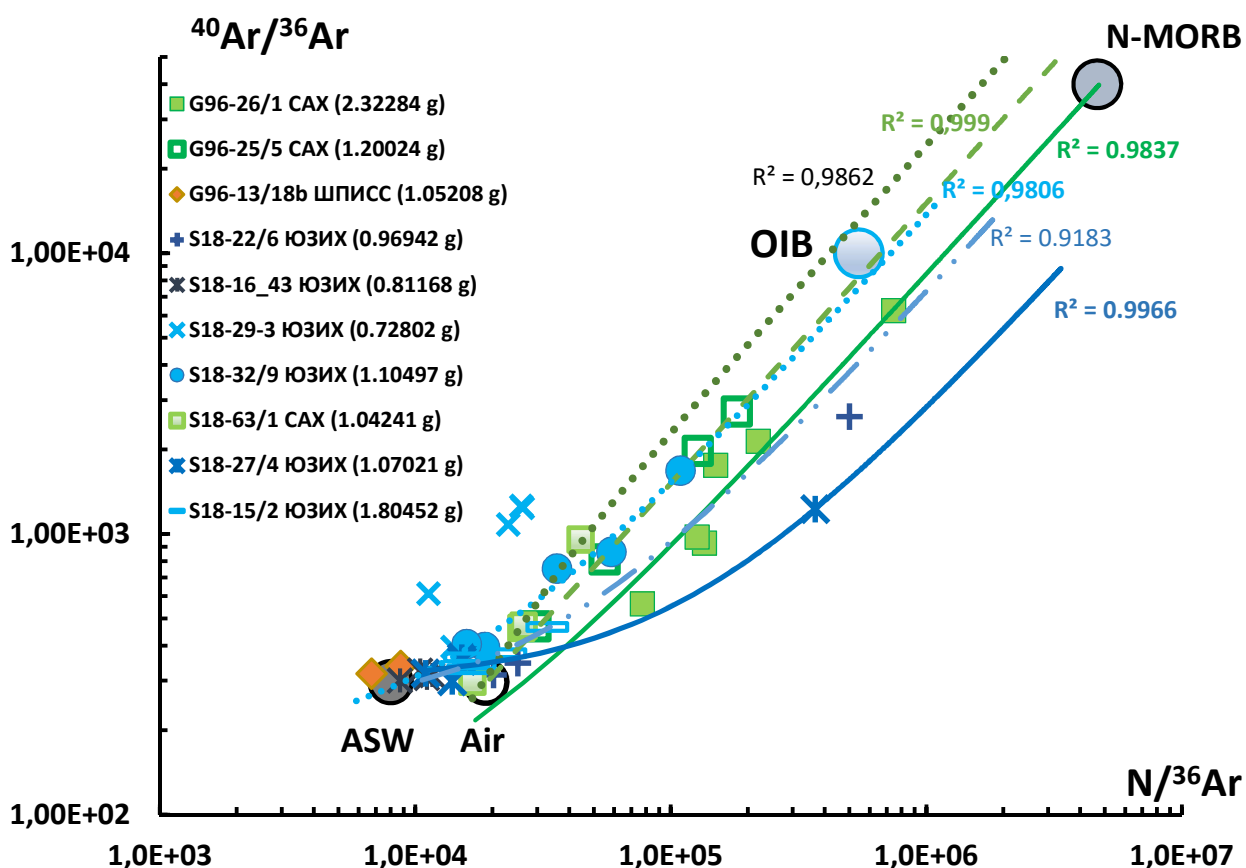


Рис. 6.34. Ковариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в ступенях дробления образцов закалочных стекол толеитов из разных сегментов района ТСБ. Азот и аргон коррелируют в ступенях дробления и для большинства образцов показывают устойчивые тренды от атмосферных значений (Air или ASW) к мантийным. Следует отметить большой разброс предполагаемых мантийных значений $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ между образцами – как из разных сегментов, так и внутри одного сегмента, а также тенденцию: для образцов САХ эти значения соответствуют (обр. G96-26/1) или ниже оценки N-MORB (Marty, Zimmermann, 1999), а для образцов сегмента Буве – они близки (S18-32/9) или значительно выше оценки OIB (Labidi et al., 2020).

На диаграмме $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - \text{N}/^{36}\text{Ar}$ (рис. 6.34) азот и аргон коррелируют в ступенях дробления и для большинства образцов показывают устойчивые тренды от атмосферных значений (Air или ASW) к мантийным. Наибольшая доля мантийного компонента – и по аргону, и по азоту – содержится в образцах сегмента САХ. Для образцов хребта Шписс и сегмента ЮЗИХ характерен повышенный вклад атмосферного компонента. Интересно отметить, что для трех образцов хребта САХ данные показывают смешение с относительно чистым воздушным компонентом (Air), тогда как все образцы сегмента ЮЗИХ и образец хребта Шписс указывают на смешение с компонентом ASW.

Таким образом, азот-аргоновая систематика, также, как и изотопная систематика по благородным газам (Буйкин и др., 2017), предполагает существенный вклад атмосферного компонента в мантийный источник флюидов для образцов хребта Шписс и сегмента ЮЗИХ. Стёкла сегмента САХ указывают на меньший вклад атмосферного компонента. Для первых двух объектов наиболее вероятным «контаминирующим» агентом является водный флюид с растворенными в нем газами атмосферного состава (ASW – вода, насыщенная воздухом). Возможный механизм попадания такого флюида в мантийный источник – с фрагментами древней коры, вовлеченными в магмогенерацию. Сами фрагменты древней коры могут представлять собой осколки континента Гондвана (Ben-Avraham et al., 1993; Lawver et al., 1985; Дубинин и др., 1999; Мигдисова и др., 2017), с которыми в источник магмогенерации могла попасть, в том числе, органика осадочных пород. Косвенно на это также могут указывать вариации изотопного состава углерода в изученных пробах, которые говорят о несколько более «органогенной» природе углерода CO_2 в образцах хребта Шписс и сегмента ЮЗИХ (валовые значения $\delta^{13}\text{C}$ достигают -10.6‰ VPDB) в сравнении с образцами сегмента САХ, в котором значения $\delta^{13}\text{C}$ варьируют в типичных для N-MORB пределах (от -3.0 до -5.5‰ VPDB , кроме образца G96-24/16, в котором $\delta^{13}\text{C} = -9.5\text{‰}$).

6.3.3.7. ВАРИАЦИИ В СТУПЕНЯХ ДРОБЛЕНИЯ: ПРИЧИНЫ И ВОЗМОЖНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К ПРИРОДНЫМ ПРОЦЕССАМ

Отношение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ в ступенях дробления варьирует (Табл. 6.6), и в некоторых образцах вариации достигают порядка величины, что указывает на неоднородность включений разного размера по элементному составу находящейся в них газовой смеси. Четкой корреляции между степенью измельчённости пробы (количеством ударов по образцу) и изменением отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ не обнаружено, хотя в последних ступенях некоторых образцов наблюдаются более высокие отношения. Это можно объяснить *диффузией* гелия из стекла во включение после образования стекла, поскольку бóльшим такой диффузионный вклад будет для более мелких включений, так как он определяется

отношением площади поверхности к объему включения – чем больше это отношение, тем ярче выражен этот эффект. А количество изначально захваченного газа определяется пропорционально объему при одном и том же давлении. Поэтому на последних ступенях дробления, когда вклад газов из мелких включений увеличивается, можно ожидать повышение отношений ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$.

В других образцах вариации ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$, по-видимому, обусловлены *неравновесностью* процесса дегазации расплава, когда элементные отношения в расплаве и газовой фазе в пузырьках не успевают прийти в равновесие в силу того, что образование закалочного стекла происходит очень быстро при соприкосновении расплава с водой. Степень этого неравновесия может зависеть от размера пузырьков. Подобный эффект был обнаружен ранее в стеклах базальтов САХ (Верховский и др., 1991).

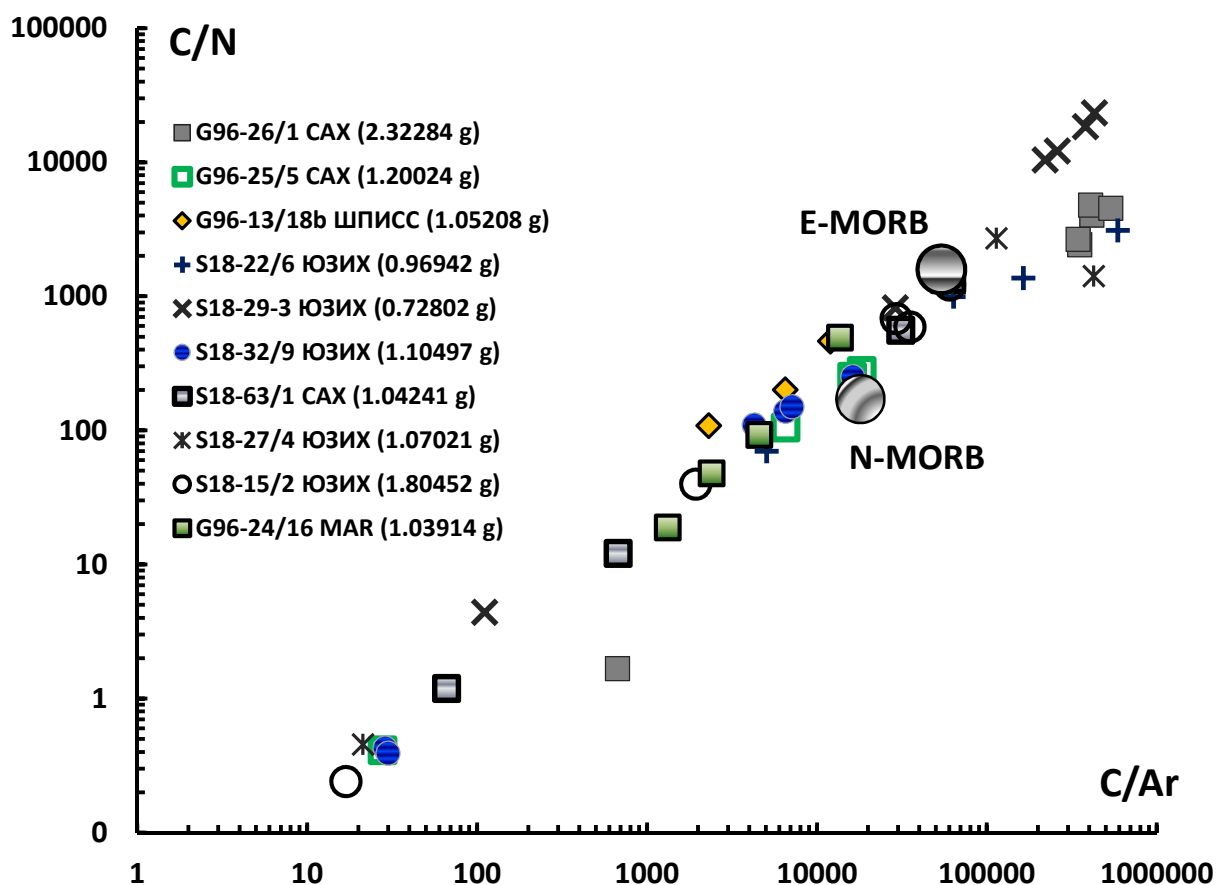


Рис. 6.35. Ковариации отношений углерода (CO_2) к аргону и азоту в ступенях дробления образцов закалочных корок толеитов из разных сегментов района ТСБ.

Как видно на рис. 6.35, вариации отношений C/N , C/Ar в ступенях дробления существенно перекрывают диапазон вариаций валовых значений этих отношений (рис. 6.28). Также существенно шире диапазон вариаций изотопного состава аргона и азота в ступенях дробления в сравнении с валовыми значениями (рис. 6.34, табл. 6.6). Для отношений ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ (а также $\text{N}/{}^{36}\text{Ar}$) вариации в ступенях дробления образцов мантийного

происхождения (в том числе базальтовых стёкол) традиционно объясняются неизменным присутствием атмосферного компонента, выделяющегося в разных пропорциях вместе с мантийным в ходе дробления (напр., Trieloff et al., 2000; Burnard et al., 1997; Ballentine, Barfod, 2000).

Вариации элементных отношений углерода CO_2 к азоту и аргону в ступенях дробления, связанные с процессом дегазации расплава, также как и для отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, отчасти могут быть связаны с отсутствием равновесия между пузырьками и расплавом, зависящим от размера пузырьков. Отметим, что в отличие от вариаций значений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, которые не коррелируют ни с одним из других параметров, отношения C/Ar и C/N хорошо коррелированы в ступенях дробления образцов (рис. 6.35). Это может указывать на то, что формирование таких корреляций связано с доминированием какого-то одного процесса, либо разные процессы приводили к похожему результату, тем самым усиливая эффект друг друга, что, в итоге, привело к увеличению диапазона вариаций в ступенях дробления одного образца. Среди таких процессов, помимо уже рассмотренной дегазации, могли быть *атмосферная контаминация*, *смешение* газов из разных минеральных фаз, возможные «метасоматические» преобразования.

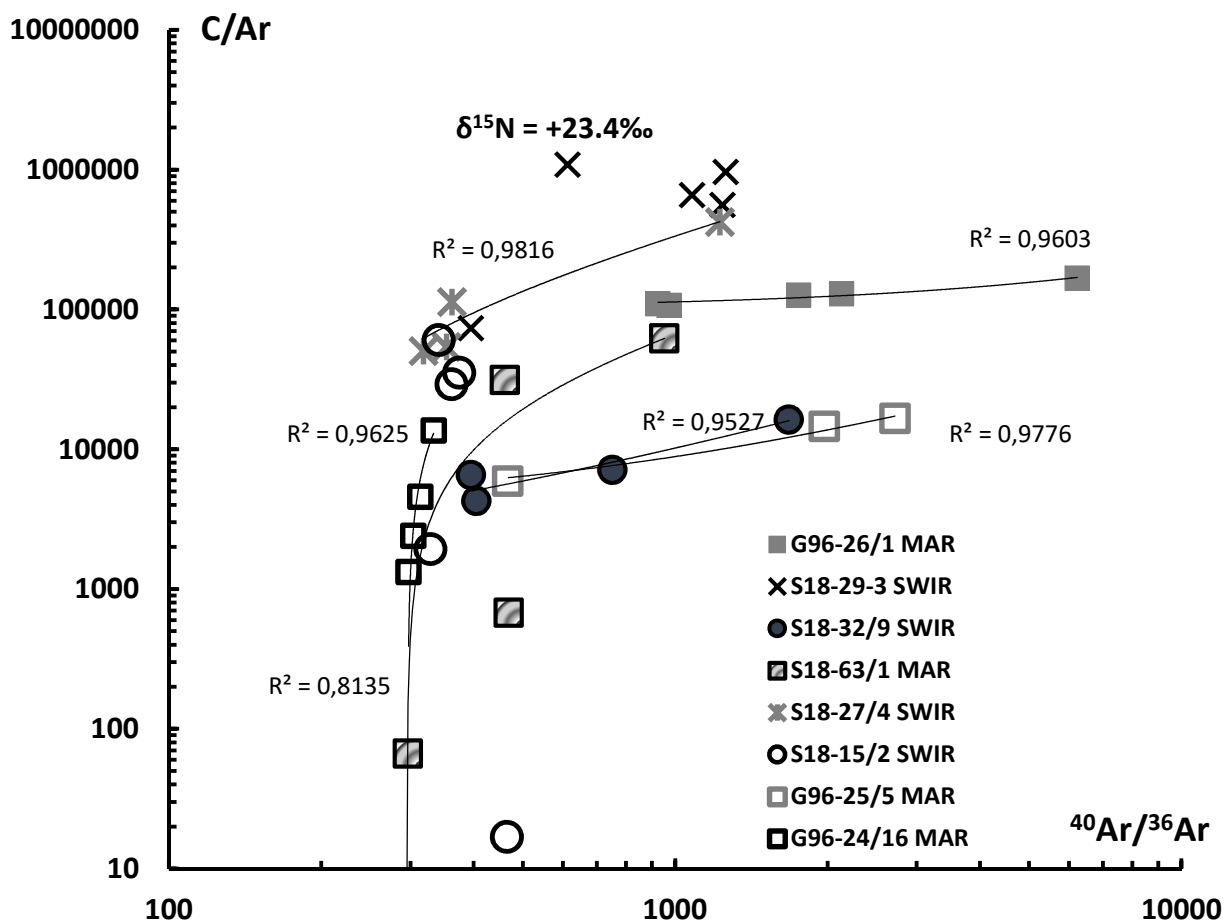


Рис. 6.36. Зависимость отношения углерода (CO_2) к аргону от изотопного состава аргона в ступенях дробления образцов закалочных стёкол из района ТСБ.

Контаминация атмосферным компонентом, ответственная за вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в ступенях дробления также может быть причиной вариаций отношения углерода к аргону (и к азоту), поскольку в атмосфере отношение C/Ar (C/N) на несколько порядков ниже, чем в мантии. Как видно на рис. 6.36, для некоторых образцов наблюдается прямая зависимость отношений C/Ar от изотопного состава аргона. Это означает, что атмосферный компонент имеет определённый вклад в наблюдаемые вариации элементных отношений в ступенях дробления исследуемых образцов. При этом атмосферный компонент неоднороден, в разных образцах может представлять собой фракционированный в разной степени воздух, привносимый с водой, либо с осадочным материалом (Буйкин и др., 2017). Эти компоненты неуравновешенны между собой и смешиваются с мантийным компонентом в разных пропорциях индивидуально для каждого образца.

Смешение газов, выделяющихся из флюидных включений в стёклах и в микролитах — вкрапленниках Ol, Px, Pl. Микролиты, имеющие размер менее 0.1 мм, наряду с расплавом, являются составляющей частью магмы. По достижении океанического дна магма контактирует с водой, в результате чего образуются стеклянные закалочные корки, с газовой жидкой фазой в виде флюидных включений, а также ранее образовавшимися микролитами. В последних также могут содержаться флюидные включения, захваченные из менее дегазированного расплава. Содержания летучих и их отношения в этих флюидных включениях могут достаточно сильно отличаться от таковых в изливающемся расплаве — закалочном стекле. Следовательно, они могут заметно исказить общую картину. Отношения C/Ar, C/N во флюидных включениях микролитов могут быть существенно ниже, чем в газовых пузырьках в самом стекле. Так как минералы микролитов весьма мелкозернистые и прочнее стекла, то можно предполагать, что вероятные флюидные включения в них будут преимущественно вскрываться на последних ступенях дробления, когда пузырьки в самом стекле уже практически все вскрыты и их вклад в газовую смесь становится минимальным. Следовательно, в конце процесса дробления мы можем ожидать пониженные относительно первых ступеней отношения C/Ar и C/N. Такая картина наблюдается почти для всех образцов.

Присутствие *вторичных* (метасоматических) включений? Закалка стёкол происходит очень быстро, но вновь поступающие снизу порции расплава могут приводить к метасоматическим преобразованиям (скрытый метасоматоз, см., напр., Buikin et al., 2010) отделяющейся от них флюидной фазой, привнося, таким образом, в ранее образовавшееся стекло новые порции газов — с другими элементными и, возможно, изотопными отношениями. Старая корка расплавляется вновь поступающим расплавом, из нее

дегазируют ранее захваченные газы и уже эти разные по составу газа пузырьки попадают во вновь образующееся стекло.

Наконец, отдельно следует рассмотреть случаи *резкого изменения изотопного состава гелия и неона в ступенях дробления* некоторых образцов базальтовых стекол. Нам удалось изучить изотопный состав гелия, неона и аргона лишь в двух образцах закалочных стекол, отобранных в рифтовой долине САХ на 20°-22°30'с.ш. и относящихся к типичным деплетированным базальтам срединно-океанического хребта (N-MORB). Для них присуща высокая доля мантийного аргона и неона: отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в ступенях дробления достигают 16000 – 19000 (рис. 6.37) при средних значениях около 10000; отношения $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ достигают 12 при средних значениях 10.9 и 11.3 (для 31L-315/1 и 31L-323/1, соответственно).

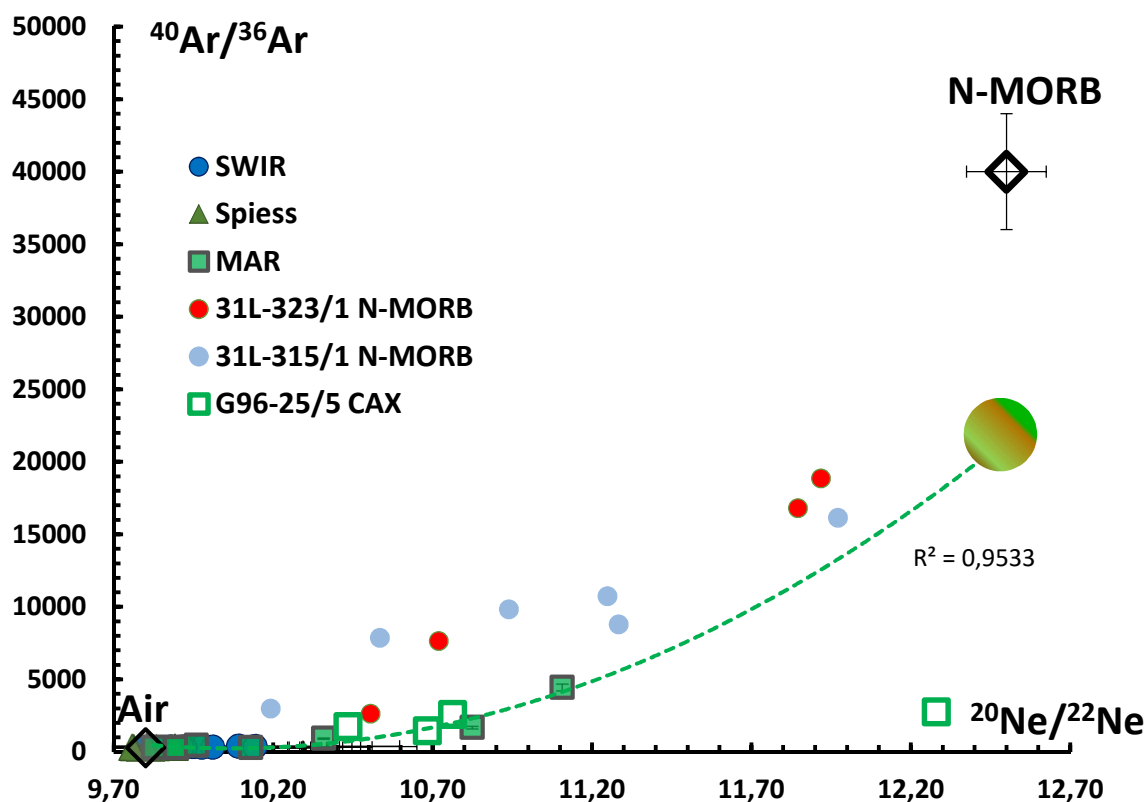


Рис. 6.37. Четырех-изотопная диаграмма в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для закалочных стекол из района ТСБ и рифтовой долины САХ на 20°-22°30'с.ш. Данные ступенчатого дробления для образцов сегмента САХ (MAR) из района ТСБ хорошо коррелируются (за исключением одной точки образца G96-25/5) и, в целом, отражают смешение между мантийным и атмосферным компонентом. Оценка отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике составила ~21500, что почти в полтора-два раза ниже оценочных значений для N-MORB и может указывать на попадание в источник вещества с низкими (атмосфероподобными) отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Это, в свою очередь, коррелирует с попаданием в мантийный источник изотопно-тяжелого органического азота (рис. 6.32, 6.33).

На трехизотопной диаграмме неона (рис. 6.22а) точки данных обоих образцов ложатся вдоль индивидуальных линий смешения, которые, в целом, в пределах доверительных интервалов, соответствуют линии MORB. Однако линия смешения образца 31L-323/1 проходит правее, а образца 31L-315/1 – левее линии MORB, указывая на возможный вклад плюмового компонента.

Наиболее интересными и необычными оказались данные по гелию. Изотопный состав гелия в образце 31L-323/1 отвечает типичным для MORB значениям ($^3\text{He}/^4\text{He} = 8 \pm 1 \text{ Ra}$, где $\text{Ra} = ^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{изм.}} / ^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{атм.}}$) и мало варьирует в ступенях дробления (рис. 6.21). В противоположность этому, в образце 31L-315/1 значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в последних двух ступенях дробления резко возрастают с типичных для MORB величин до $15.9 \pm 0.2 \text{ Ra}$ (рис. 6.21). Учитывая очень молодой возраст этих базальтов, поскольку они были подняты с осевого неовулканического поднятия рифтовой долины, и предполагая низкие концентрации Li, U и Th, вкладом нуклеогенного ^3He можно пренебречь. Образование космогенного гелия в сколько-нибудь значимых количествах в этих породах также исключается. Единственным вероятным объяснением повышенных отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ представляется вклад плюмового компонента. Отчасти такое предположение подтверждается изотопным составом неона в этом образце: линия смешения для него лежит несколько левее линии MORB, а последняя ступень (где $^3\text{He}/^4\text{He} = 15.9 \pm 0.2 \text{ Ra}$) даже в пределах погрешности 2σ не попадает на линию MORB (рис. 6.22а). Нечто подобное наблюдалось для разных образцов базальтовых стекол из юго-западного сегмента Индийского хребта на 7° в.д., когда в одних пробах отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ было около 7.5 Ra , а в других, находящихся в непосредственной близости от первых, превышало 14 Ra (Kurz et al., 1998). Этот факт авторы статьи отнесли к внутримантийной неоднородности. В нашем случае также нет каких-либо геохимических или геофизических свидетельств в пользу мантийного апвеллинга в исследуемом районе, способного принести газы глубинного мантийного плюма.

Аномалия по изотопному составу гелия была нами также обнаружена в образце закалочной корки базальта из сегмента САХ в районе ТСБ - G96-25/5, где в четырех ступенях дробления отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ составляет около 10 Ra , а в одной – предпоследней – достигает 18 Ra (рис. 6.21), что значительно выше типичных для MORB значений ($8 \pm 1 \text{ Ra}$, Graham 2002). Изотопный состав неона в этом образце также смещен в сторону солнечных (плюмовых) значений (рис. 6.22а), однако из-за высокого вклада бланка был измерен с большими аналитическими погрешностями, что не дает возможности оценить изотопную метку неона в конечном мантийном члене. Исследование большего количества

образцов из данных сегментов Срединно-Атлантического Хребта, возможно, позволит лучше понять природу изотопной гетерогенности в них.

Таким образом, наблюдаемые широкие вариации элементных отношений в ступенях дробления образцов могут быть объяснены несколькими факторами. Решающий вклад какого-нибудь конкретного фактора определить трудно. По всей видимости, в природе действует суперпозиция этих факторов, индивидуальная для каждого образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К РАЗДЕЛУ

Полученные нами данные ступенчатого дробления по He, Ne и Ar, N₂ и CO₂ в закалочных стеклах базальтов района ТСБ указывают на сложную историю геохимической эволюции флюидной фазы и разные геохимические характеристики сегментов САХ, Шписс и ЮЗИХ. Данные по гелию 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 указывают на то, что плюм в настоящее время расположен под островом Буве. Вклада плюма в сегменты Шписс и САХ не обнаружено. He-Ne-Ar систематика предполагает, что малоглубинные процессы дегазации (возможно, в магматической камере) сопровождалась постмагматическими потерями гелия в некоторых образцах сегмента ЮЗИХ и хребта Шписс. Мантийный компонент в изученных образцах претерпел элементное фракционирование и обеднен аргоном по отношению к неону и гелию. Все образцы демонстрируют сильное взаимодействие по крайней мере с двумя воздушными компонентами благородных газов: нефракционированным воздушным и морским глубоководным компонентом для одного образца САХ (G96-26/1) и нефракционированным воздушным + компонентом глин для остальных образцов. 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 показывают более 80% атмосферного компонента в составе аргона.

Вариации значений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ 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.

Азот-углеродная (и аргон-углеродная) изотопная систематика указывает на ведущее влияние процессов смешения на изменение изотопного состава летучих, захваченных в

стёкла в виде пузырьков. 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 $\text{CO}_2/^3\text{He}$. Лишь в части образцов определяющим фактором изменения значения $\delta^{13}\text{C}$ был процесс дегазации.

Азот-аргоновая изотопная систематика 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.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

Выполненное комплексное изотопно-геохимическое изучение газовой фазы базальтов из разных сегментов срединно-океанических хребтов показало, что формирование изотопного состава и элементных отношений благородных газов, азота и углерода в этих продуктах мантийного магматизма определяется несколькими факторами. Одним из основных является процесс дегазации. Так, разная степень дегазации родительских расплавов может приводить к широким вариациям элементных отношений между газами, имеющими разную растворимость в базальтовом расплаве, например, между CO_2 и азотом/аргоном, гелием и аргоном. Влияние дегазации на изменение изотопного состава газов имеет гораздо менее выраженный эффект, но для азота и углерода она может приводить к заметным вариациям. Важное наблюдение, на наш взгляд, заключается в том, что составы, приписываемые некоторыми авторами так называемому компоненту E-MORB, могут формироваться за счет влияния процесса дегазации.

Другим важным фактором является процесс смешения газовых компонентов, представляющих разные глобальные геохимические резервуары. Само по себе выявление этих компонентов (атмосферного, органогенного, растворенного в воде воздушного) с помощью изотопов благородных газов и азота зачастую не является слишком сложной задачей. Гораздо сложнее понять механизмы их попадания в мантийные выплавки, определить условия взаимодействия и степень участия каждого из резервуаров. Наше исследование показало, что в разных обстановках присутствие одного и того же (по изотопному составу) органогенного компонента азота может говорить о разных процессах взаимодействия. В случае образцов из района Тройного сочленения Буве можно

предполагать (опираясь, в том числе, и на другие изотопно-геохимические системы) попадание в магматический источник фрагментов древней литосферы или океанической коры. А в случае закалочных стекол из района 16°07' - 17°11' с.ш. САХ, строгая взаимосвязь между изотопным составом Ar и N и концентрациями Cl, H₂O и K в изученных образцах наряду с детальным анализом взаимоотношений MgO, K₂O, H₂O и Cl позволили предположить, что контаминация магматических расплавов поверхностными благородными газами и органическим азотом происходила в результате их взаимодействия с высокосолеными гидротермальными рассолами. Исходя из того, что дериваты морской воды, циркулирующие в океанической коре и, по некоторым данным, достигающие мантийных глубин (9-12 км), явление весьма распространенное, мы полагаем, что такой механизм контаминации может быть универсальным и, во многом, ответственным за наблюдаемые вариации изотопного состава ряда летучих элементов в стеклах MORB. Следует отметить, что это наше предположение базируется на изучении ограниченного количества образцов из одного района. Необходимо привлечение большего количества материала из разных сегментов СОХ, в которых обнаружена глубоководная гидротермальная активность.

Таким образом, наши данные подчеркивают фундаментальную роль процессов смешения и дегазации в формировании изотопной и элементной гетерогенности продуктов магматизма океанической мантии. Если поведение разных газов в ходе дегазации базальтовых расплавов относительно хорошо изучено, то надежное выявление параметров и механизмов взаимодействия между мантийным, атмосферным и коровым резервуарами требует дальнейших, в том числе, экспериментальных исследований.

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.

Архипелаг Фернандо-де-Норонья (FN) расположен в юго-западной Атлантике, в 345 км от побережья Бразилии. В тектоническом отношении архипелаг приурочен к зоне трансформного разлома. Линеамент Фернандо-де-Норонья простирается до атолла Рокас, цепи подводных гор, на западе, и далее на континент, где он прослеживается по продуктам щелочного магматизма. Согласно тектоническим концепциям, эта структура интерпретируется как след "горячей точки", и поэтому архипелаг рассматривается как результат активности мантийного плюма (Steinberger, 2000; Teixeira et al., 2003; Ulbrich et al., 2004; Almeida, 2006). Однако только некоторые из классических свойств глубинных мантийных плюмов наблюдаются в линеаменте Фернандо-де-Норонья. Недавно Mohriak и др. (2020) предложили, что "модель плюма может быть предусмотрена для линеамента FN, если предположить, что воздействие плюма было гораздо более поздним событием, не связанным с рифтогенезом и формированием континентальной окраины". Sr-Nd изотопная систематика в клинопироксенах из мантийных ксенолитов Сан Хоце ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70323\text{--}0.70465$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51323\text{--}0.51285$) и корреляция изотопных вариаций с геохимическими параметрами позволили Rivalenti et al. (2000) заключить, что эти особенности обусловлены метасоматическим компонентом типа EM-II. Эти авторы предположили, что компонент EM-II был получен из литосферного резервуара, который был мобилизован в результате теплового воздействия горячей точки.

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). Как уже было отмечено выше, изотопный состав гелия различается на несколько порядков в таких глобальных резервуарах, как мантия, кора и атмосфера (гидросфера). Он также значительно отличается в различных мантийных резервуарах (MORB - базальты срединного океанического хребта, SCLM - субконтинентальная литосферная мантия, глубинные мантийные плюмы), что делает изотопную метку гелия пригодной для идентификации мантийного домена. Изотопный состав неона является чувствительным трассером процессов взаимодействия мантии, коры и гидросферы и используется для идентификации конкретного глобального мантийного источника (Moreira, Allegre, 1998; Tieloff et al., 2000). Таким образом, по наклону линии смещения на трехизотопной диаграмме неона (см. раздел "Обсуждение") можно определить тип источника (SCLM-MORB-Plume), а также отличить разные типы плюмов (например, Исландия, Реюньон, Кергелен).

Углерод и азот являются чувствительными индикаторами участия осадочного/корового вещества в формировании химического и изотопного состава мантийных пород (напр., Cartigny et al., 2001; Fischer et al., 2009). Они также могут быть использованы для определения вклада мантийных процессов (например, дегазации расплава) в формирование элементных и изотопных соотношений. Азот-аргоновая изотопная систематика накладывает ограничения на то, был ли атмосферный контаминирующий агент перенесен в мантийные породы в виде водного флюида или в виде чистого воздуха (например, в постмагматических процессах или как лабораторное загрязнение).

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 гелия, неона и аргона в двух мантийных ксенолитах методом ступенчатого дробления. Кроме того, мы изучили содержание He, Ar, N₂ и CO₂, а также изотопный состав аргона и азота в одном из ксенолитов, используя тот же метод экстракции.

7.1. Геологическая обстановка и описание образцов

Архипелаг Фернандо де Норонья (рис. 7.1) сложен тремя комплексами эффузивных и экструзивных пород: комплекс Ремедиус (щелочные базальты, фонолиты и трахиты), формация Кишаба (оливиновые нефелиниты, мелилититы и нефелиниты) и формация Сан Хосе (базаниты с химическими характеристиками OIB) (Almeida, 1958; Mitchell-Thome,

1970). Лавовые потоки базанитов Сан Хосе содержат большое количество ксенолитов верхней мантии.

Рис. 7.1. Схематическая геологическая карта архипелага Фернандо-де-Норонья (модифицирована из Lopes, Ulbrich, 2015). Точка отбора проб ксенолитов отмечена красной звездочкой.

На основании комплексного петрологического и геохимического изучения ксенолитов и данных о микровключениях CO_2 в них Когарко и др. (2001) пришли к выводу, что поднятие мантийного материала происходило одновременно с карбонатным метасоматозом и дегазацией CO_2 .

Изученные ксенолиты представлены шпинелевыми лерцолитами, состоящими из оливина, ортопироксена, клинопироксена и шпинели (перечислены в порядке убывания). Оливин образует ксеноморфные включения. В многочисленных трещинах часто локализуются продукты изменения оливина - игольчато-колончатые минералы группы серпентина. Ортопироксен представлен зернами коричневатого-серого или зеленоватого цвета, достигающими 8 мм в размере. Иногда кристаллы ортопироксена пронизаны червеобразными стеклянными сегрегациями неправильной формы. Порфиробласты минерала часто насыщены флюидными включениями (рис. 7.2). Диопсид представлен ксеноморфными зернами размером от 3 мм до мелкозернистой массы. Часто зерна клинопироксена почти полностью замещены мелкозернистым агрегатом вторичного пироксена и рудного минерала. В некоторых образцах в зернах пироксена видны петлевидные, ромбовидные, веретенообразные включения, ориентированные в том же направлении (предположительно стекла).

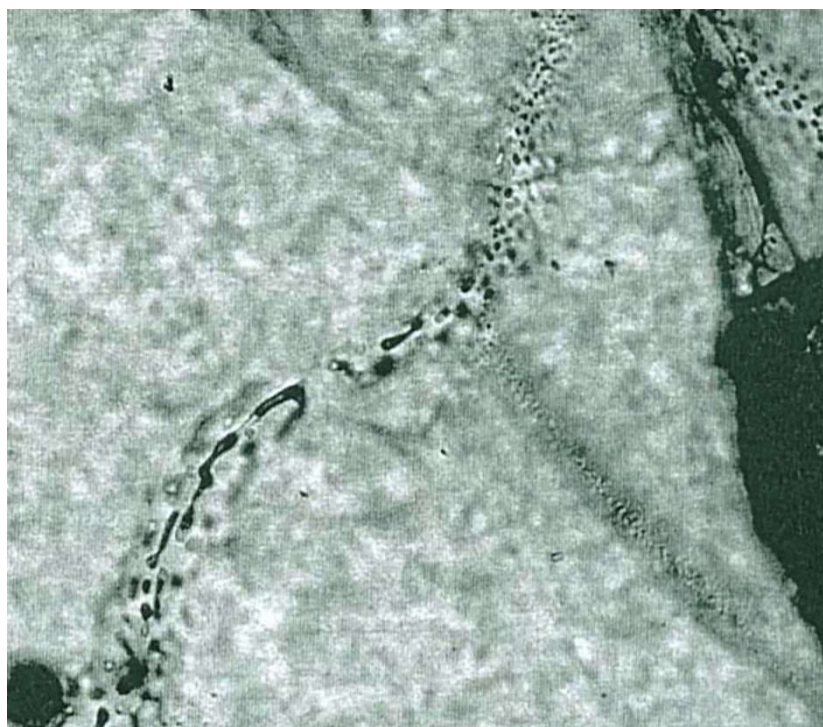


Рис. 7.2. Треки вторичных флюидных включений в Рх.

Наше детальное исследование мантийных ксенолитов из Саудовской Аравии (Buikin et al., 2010) показало, что пироксены имеют самые высокие концентрации мантийного аргона (на порядок выше, чем для оливина), 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.

7.2. Результаты и обсуждение

Аналитические результаты представлены в таблицах 7.1 и 7.2.

7.2.1. He-Ne-Ar

Гелий

Концентрации гелия очень низкие ($^4\text{He} = 0.25\text{-}0.26 \times 10^{-8} \text{ см}^3\text{STP}$) и находятся в нижнем диапазоне концентраций гелия в ксенолитах OIB (напр., Valbracht et al., 1996; Day et al., 2022). Отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ увеличиваются с постепенным дроблением от типичных значений плюма (35422 ± 9295 в FN91-18 Px и 27096 ± 5044 в FN91-18B Px) до 63377 ± 15044 в FN91-18B Px (Табл. 7.1). Такое поведение, наряду с обратной корреляцией с содержанием изотопа ^3He (рис. 7.3), указывает на частичное высвобождение *in situ* радиогенного ^4He на поздних стадиях дробления (Scarsi, 2000; Buikin et al., 2018a). Таким образом, для определения изотопной метки гелия мантийного источника необходимо использовать ступени дробления с числом ударов менее 500, чтобы избежать вклада от *in situ* ^4He . Рассчитанное общее отношение $^4\text{He}/^3\text{He}_{\text{mantle}}$ составляет 31879 ± 6796 ($\sim 23 \text{ Ra}$, где Ra - отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в воздухе ($\sim 1.4 \times 10^{-6}$). Это значение отличается от максимальных значений до 40-67 Ra, найденных для Гавайев, Исландии (Ozima, Podosek, 2002; Honda et al., 1991; Trieloff et al., 2000) или Земли Баффина (Horton et al., 2023), однако оно находится на уровне самых высоких отношений (в нотации Ra), наблюдаемых в ступенях дробления ксенолитов Кергелена (Valbracht et al., 1996).

Неон

Концентрация ^{22}Ne почти одинакова в образцах (14.0 и $12.2 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{г}$ в FN91-18 Px и FN91-18B Px, соответственно). Изотопные отношения неона изменяются по ступеням дробления от близких к атмосферным ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9.8$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.0290$) до более высоких значений (до $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 10.37$ и $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.0323$), указывающих на присутствие компонента солнечного типа (т.е. мантийного) (Табл. 7.1). Точки данных степеней дробления обоих образцов образуют линии смешения (рис. 7.4), которые в пределах погрешности неотличимы от таковых для плюма Кергелен (Valbracht et al., 1996).

Таблица. 7.1. Концентрации и изотопные составы гелия, неона и аргона в пироксенах из мантийных ксенолитов Фернандо-де-Норонья.

Совокупное количество ударов	^4He , $\times 10^{-8}$ cm ³ STP/g	^3He , $\times 10^{-13}$ cm ³ STP/g	$^4\text{He}/^3\text{He}$	$\pm$	^{22}Ne , $\times 10^{-12}$ cm ³ STP/g	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$\pm$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$\pm$	^{36}Ar , $\times 10^{-11}$ cm ³ STP/g	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$\pm$	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
FN 91-18 Px (2.4830 г)													
200	0.06	0.17	35422	9295	4.4	0.0294	0.0008	9.89	0.08	3.4	1064	7	0.02
800	0.08	0.13	58868	12092	3.7	0.0323	0.0006	10.37	0.11	4.0	886	5	0.03
2000	0.11	0.03	412418	946017	4.2	0.0313	0.0007	10.18	0.08	3.4	880	5	0.06
3600	n.a.	0.15	n.a.	n.a.	1.7	0.0316	0.0012	10.30	0.15	3.8	686	4	n.a.
Сумма	0.25	0.47	44421	10013	14.0	0.0310	0.0008	10.16	0.10	14.6	874	8	0.02
FN 91-18B Px (2.8976 г)													
50	0.05	0.18	27096	5044	2.4	0.0321	0.0008	10.29	0.11	19.7	1860	7	0.00
200	0.09	0.27	33120	6048	3.6	0.0319	0.0009	10.25	0.07	3.5	1409	2	0.02
500	0.12	0.19	63377	15044	4.1	0.0319	0.0008	10.27	0.08	4.1	1459	2	0.02
1400	n.a.	0.10	n.a.	n.a.	2.1	0.0306	0.0011	10.02	0.12	2.8	1107	2	n.a.
Сумма	0.26	0.74	34797	4544	12.2	0.0317	0.0009	10.23	0.09	30.2	1414	4	0.01

Погрешности 1 σ . n.a. - не проанализировано; после названия образца в скобках указан вес.

$^{40}\text{Ar}^*$ - мантийный ^{40}Ar , определяемый как: $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_{\text{meas}} - (^{40}\text{Ar}_{\text{meas}}/^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) \times 298.56$.

Таблица. 7.2. Концентрации и изотопные составы гелия, углерода, азота и аргона в Px из мантийного ксенолита Фернандо-де-Норонья.

Совокупное количество ударов	^4He , 10^{-8} cm ³ /g	CO ₂ , ppb	N, ppb	^{36}Ar , 10^{-11} cm ³ /g	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB	($\pm$)	$\delta^{15}\text{N}$, ‰ Atm	($\pm$)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	($\pm$)	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
FN 91-18B Px (2.0449 г)											
100	0.4	170	34.7	18.4	-3.7	0.4	5.6	0.2	2883	150	0.01
300	0.5	349	36.9	19.8	-4.5	0.4	6.4	0.2	2579	133	0.01
600	0.6	96	35.1	23.7	-2.6	0.2	5.2	0.2	2443	127	0.01
1200	1.1	376	51.1	36.6	n.a.	n.a.	4.8	0.1	2187	113	0.02
2400	1.5	91	32.4	28.8	n.a.	n.a.	5.1	0.1	1770	92	0.04
Сумма	4.2	1083	190.2	124.2	-4.0	0.4	5.4	0.2	2359	122	0.02

Погрешности 1 σ . n.a. - не анализировался; после названия образца в скобках указан его вес.

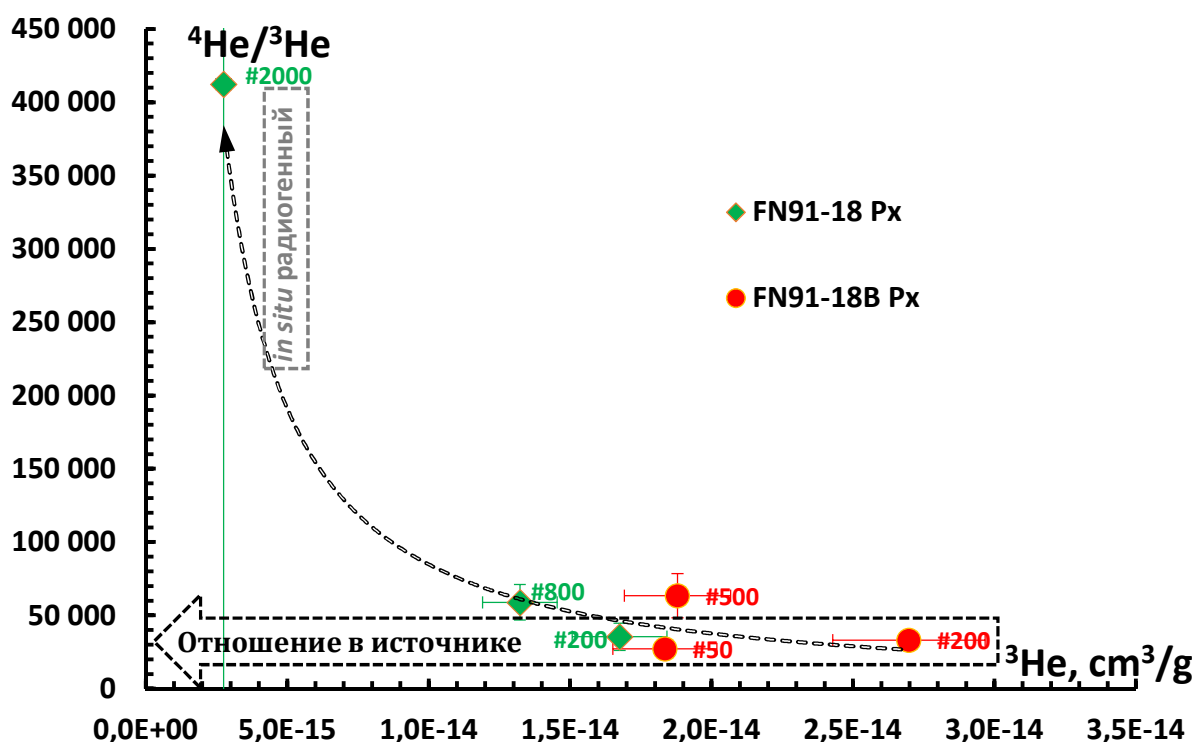


Рис. 7.3. Отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ в зависимости от концентрации ^3He в ступенях дробления мантийных ксенолитов Фернандо-де-Норонья. Рядом с экспериментальными точками показано кумулятивное количество ударов в ступенях дробления.

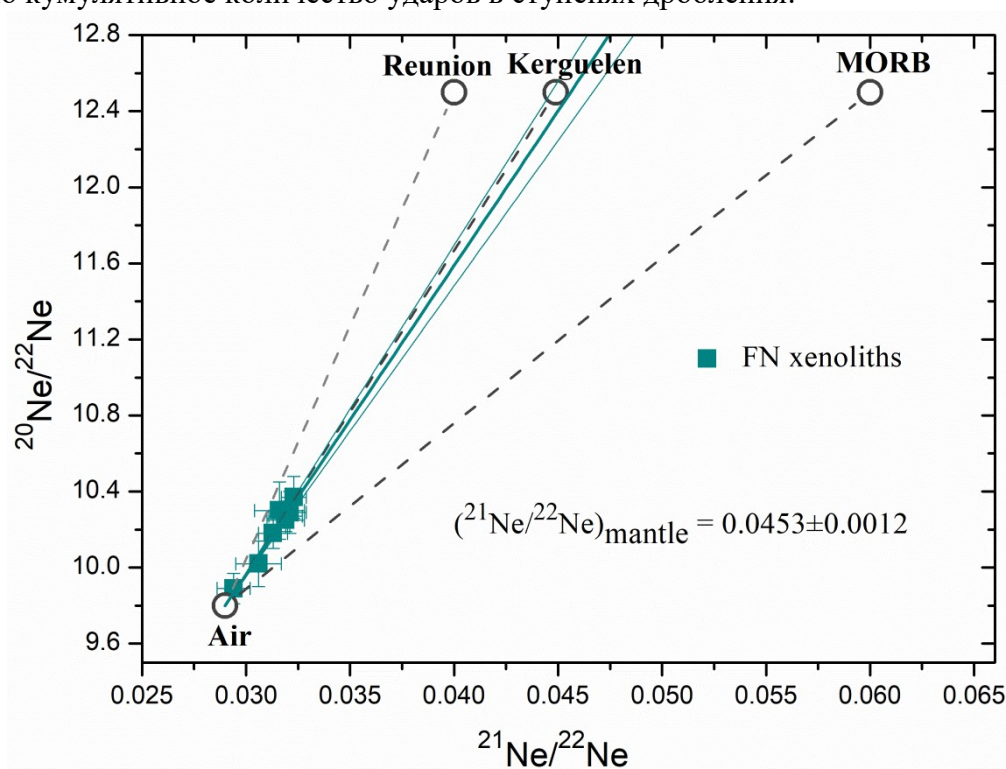


Рис. 7.4. Трехизотопная диаграмма неона для ступеней дробления образцов FN. Точки данных всех ступеней дробления образуют корреляционную линию (показана зеленым цветом с двумя дополнительными линиями, обозначающими 1s доверительный интервал), которая расположена близко к линии смешения Кергеленского плюма (серый пунктир). Также показаны линии смешения для MORB (Moreira et al., 1998) и плюма Реюньон (Trieloff et al., 2002).

Аргон

Концентрации Ar в образцах HD различаются в 2 раза ($^{36}\text{Ar} = 14.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ STP}$ в FN91-18Px и $30.2 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ STP}$ в FN91-18B Px). Отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ значительно выше атмосферного и изменяются по ступеням дробления от 686 ± 5 в FN91-18Px до 1860 ± 7 в FN91-18B Px (Табл. 7.1). Образец FN91-18B Px имеет более высокий вклад мантийного Ar (а также ^3He , Табл. 7.1) и поэтому был использован для Ar-N изотопной систематики (см. раздел «Ar-N и He - Ar - CO₂ систематика»).

Ar-Ne систематика

На рис. 7.5 показаны отношения $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ и $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в ступенях дробления. Изотопные составы Ar и в большей степени Ne указывают на вклад атмосферного компонента. Данные варьируются между реперными точками состава воздуха и поверхностной воды или глубоководной морской воды и мантии (Ozima, Podosek, 2002). Воздушный компонент, по-видимому, слегка фракционирован, поскольку для большинства точек данных отношение $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ ниже, чем в воздухе. Определенного тренда смешения, сформированного точками данных, не наблюдается, и все данные можно объяснить трехкомпонентным смешением между воздушным, водным и мантийным компонентами.

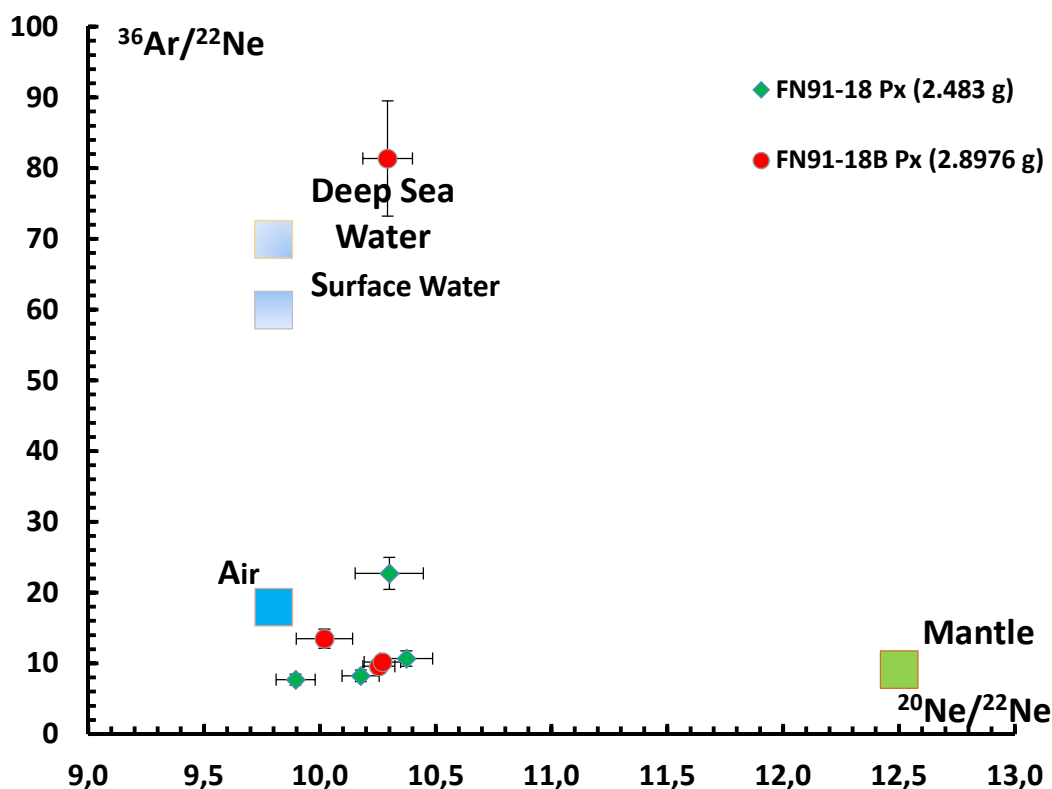


Рис. 7.5. Ne-Ar изотопная систематика ксенолитов FN. Также указаны составы компонентов мантии и воздуха и составы газов, растворенных в поверхностных и глубоководных водах.

На графике зависимости отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ от $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 7.6) точки данных для образца FN91-18BPx образуют корреляцию, которая позволяет оценить отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике, предполагая, что данные представляют собой бинарную смесь атмосферного и мантийного компонентов с отношением $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в последнем равным 12.5.

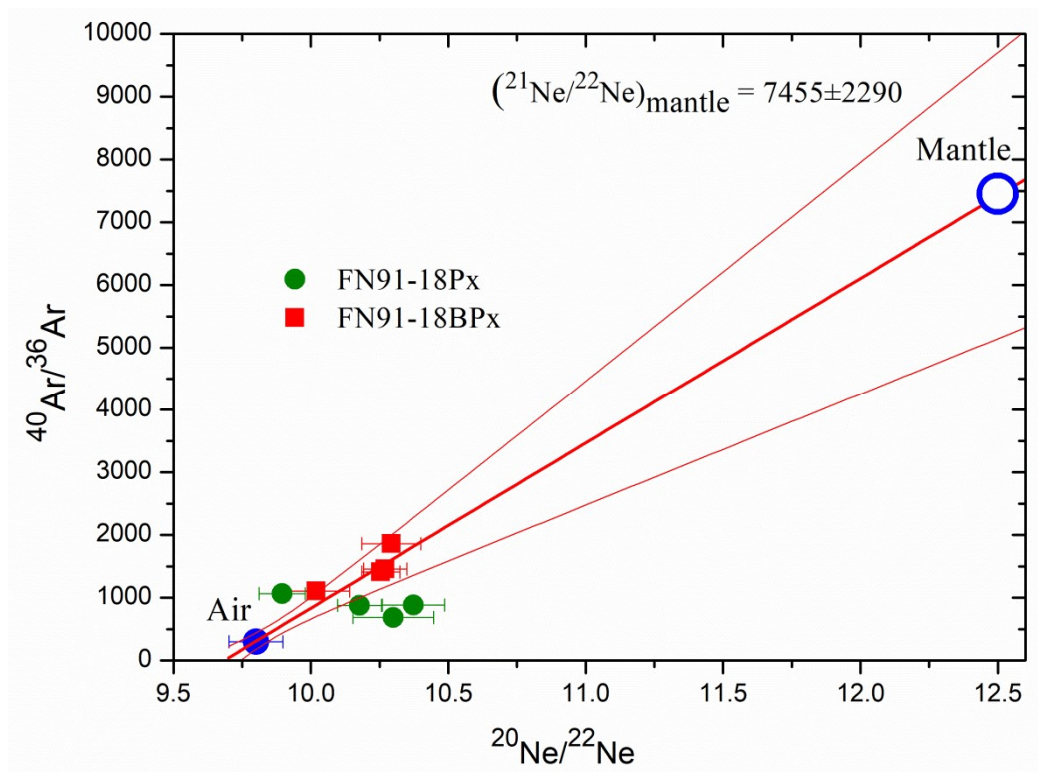


Рис. 7.6. Диаграмма $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$. Точки данных для FN91-18BPx демонстрируют корреляцию, которая позволяет оценить отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике (см. обсуждение в тексте). Здесь мы предполагаем, что отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 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 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{\text{mantle}} = 7455 \pm 2290$.

Полученное изотопное отношение аргона (7455 ± 2290) находится в диапазоне оценки для мантийного источника Лоихи 8000 ± 1000 (Trieloff et al., 2000) и перекрывает максимальные измеренные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийных ксенолитах Кергелена (Valbracht et al., 1996).

7.2.2. СИСТЕМАТИКА Ar-N и He - Ar - CO₂

Гелий и аргон

Общие концентрации He ($^4\text{He} = 4.2 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ STP}$) и Ar ($^{36}\text{Ar} = 124.2 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ STP}$) в образце FN91-18BPx (OU, Открытый Университет) (Табл. 7.2) значительно выше, чем в образцах, изученных в Хайдельберге (HD). Это можно объяснить следующим образом:

образец, изученный в ОУ был представлен в основном Орх, который содержит больше флюидных включений (см. раздел описания образца), по сравнению с Срх, в основном выделенным для анализа в НД. Это объяснение подтверждается гораздо более высоким содержанием мантийного аргона в образце ОУ. Отметим также, что валовые отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ одинаковы во всех образцах (табл. 7.1, 7.2). Концентрация ^4He увеличивается с прогрессирующим дроблением, что снова (как и в случае с дроблением в Хайдельбергском университете) отражает частичное высвобождение *in situ* радиогенного гелия на более поздних этапах дробления (напр., Buikin et al., 2018a). Отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ варьируют в ступенях дробления от 1770 ± 92 до 2883 ± 150 со средним значением 2359 ± 122 . Стоит отметить, что во всех трех пробах отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ уменьшается от первой к последней ступени дробления.

Азот и диоксид углерода

Концентрация азота и CO_2 составляет 190 и 1083 ppb, соответственно (табл. 7.2). Значения $\delta^{13}\text{C}$ в ступенях дробления изменяются от -2.6 до -4.5 ‰ с общим значением -4.0 ‰, что находится в диапазоне, характерном для мантийных ксенолитов ОІВ, богатых флюидными включениями (напр., Trull et al., 1993). $\delta^{15}\text{N}$ варьирует от +4.8 до +6.4 ‰ со средним значением +5.4 ‰. Изотопно-тяжелый азот с положительным значением $\delta^{15}\text{N}$ является характерным для мантийных ксенолитов ОІВ (напр., Marty, Dauphas, 2003; Fischer et al., 2005).

Систематика He - Ar - CO₂

Отношение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ (где $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_{\text{measured}} - ^{36}\text{Ar}_{\text{measured}} \times 298.56$) показывает увеличение в ходе дробления в 3-4 раза (табл. 7.1, 7.2) и коррелирует с отношениями $^4\text{He}/^3\text{He}$ и концентрациями ^4He , что отражает более высокий вклад *in situ* радиогенного гелия на поздних этапах дробления. Полученные значения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ на два порядка ниже расчётного мантийного отношения для этих элементов (1.6-4, напр., Ozima, Podosek, 2002).

На рис. 7.7 показаны изменения отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$. Гелий и углекислый газ имеют сходную растворимость в базальтовых расплавах, которая в ~7-10 раз превышает растворимость аргона (Jambon et al., 1986; Pineau, Javoy, 1983). По этой причине отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ увеличиваются при прогрессирующей дегазации, в то время как первые порции отделяющегося газа должны быть обогащены аргоном относительно углекислого газа и гелия по сравнению с их исходным соотношением в расплаве. Направления эволюции соотношений во время дегазации магмы показаны на рис. 7.7 стрелками. Точки данных для стекол MORB попадают на предсказанный эволюционный

тренд, указывая на то, что некоторые образцы захватили газы из сильно дегазированных расплавов. Данные ступенчатого дробления для ксенолита FN91-18B, напротив, показывают, что образец захватил самые первые порции отделяющегося газа.

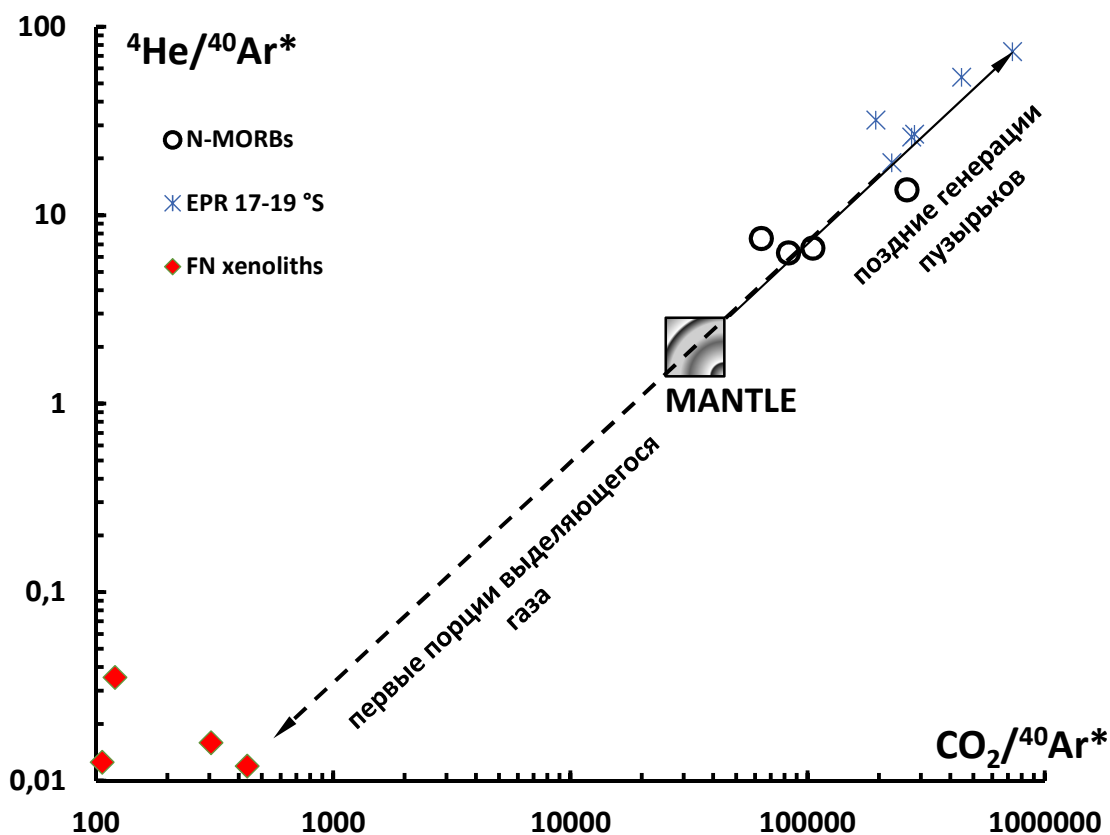


Рис. 7.7. Диаграмма $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ vs $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$. Черные пунктирные стрелки указывают направления эволюции соотношений в первых порциях пузырьков, отделившихся от расплава (отделяющийся газ), и в остаточном расплаве, который продолжает дегазироваться (остаточный газ). Для сравнения также показаны образцы N-MORB из MAR на $20^\circ - 22^\circ 30'$ с.ш. (Buikin et al., 2013) и Восточно-Тихоокеанского поднятия (EPR) на $17^\circ - 19^\circ$ ю.ш. (Marty, Zimmermann, 1999). Мантийные эталонные значения взяты из Fischer et al. (2009). Точки данных FN91-18B Rx показывают, что образец захватил самые первые порции отделяющегося газа и исключают постмагматические потери гелия.

N_2 -Ar систематика

На рис. 7.8 показаны корреляции между отношениями $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и изотопным составом аргона в ступенях дробления. Точки данных образуют корреляционный тренд, указывающий на двухкомпонентное смешение между мантийным и атмосферным компонентами. Мантийный компонент обогащен аргоном относительно азота по сравнению с источником N-MORB, что типично для OIBs (Marty, Dauphas, 2003). Атмосферный компонент в образце FN отвечает составу растворенного в воде воздуха ASW (рис. 7.8).

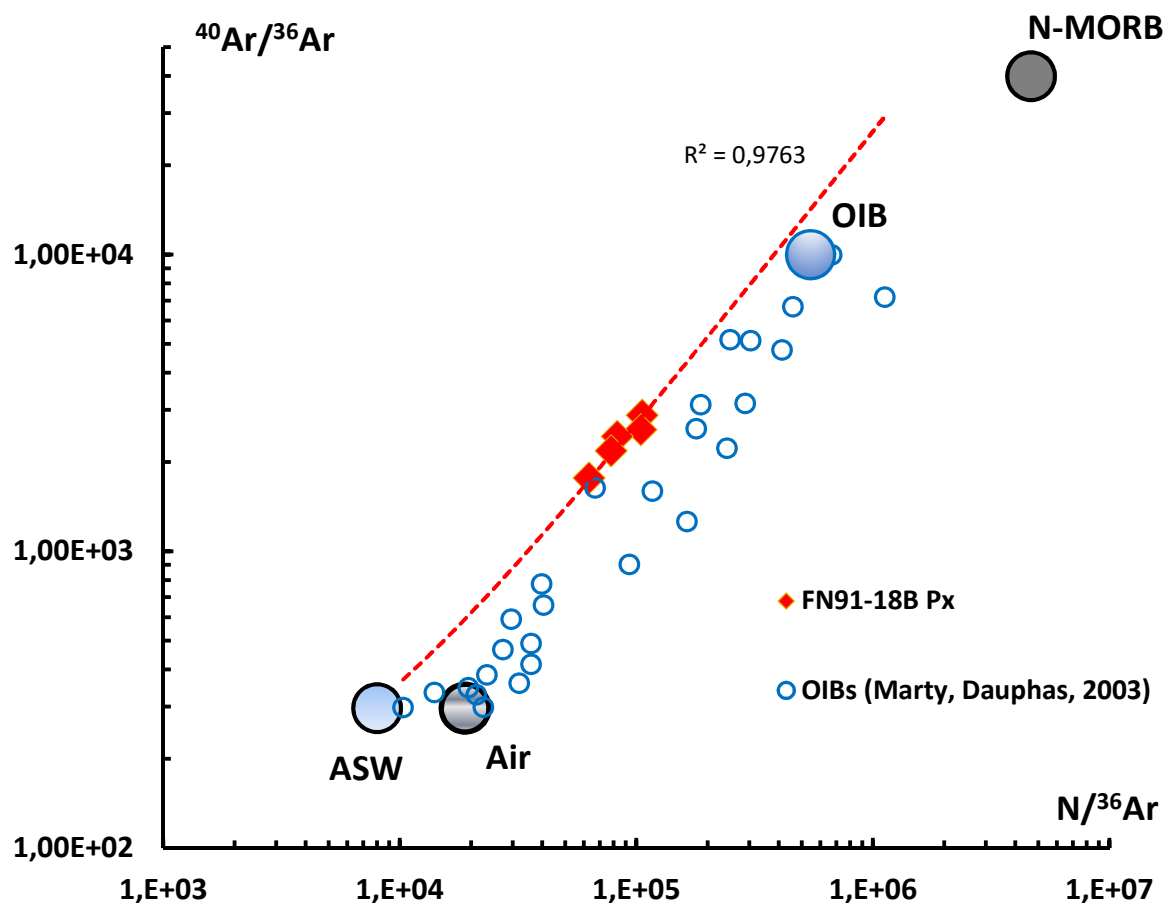


Рис. 7.8. Вариации $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $\delta^{15}\text{N}$ в ступенях дробления образца FN91-18BPx. Для сравнения представлены данные ступенчатого дробления для образцов OIB (Marty, Dauphas, 2003). Оценка состава источника N-MORB по (Marty, Zimmermann, 1999); состава источника OIB - по (Labidi et al., 2020). Обращаем внимание, что оси приведены в логарифмическом масштабе, а представленный тренд смешения является линейным.

На диаграмме $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ (рис. 7.9) показаны вариации изотопных составов аргона и азота в ступенях дробления образца FN, а также типичных стекол N-MORB (напр., Marty, Humbert, 1997; Буйкин и др., 2013; Buikin et al., 2022) и образцов OIB (Marty, Dauphas, 2003). Данные для нашего образца показывают значительный вклад органического компонента азота при относительно высоких отношениях $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Это свидетельствует о преобладании в бюджете азота образца газов поверхностного происхождения, в то время как аргон характеризуется присутствием преимущественно мантийной компоненты. Подобный вклад органического компонента был установлен для некоторых связанных с плюмом толеитовых стекол BTJ (Buikin et al., 2018b) и характерен для образцов OIB (Marty, Dauphas, 2003).

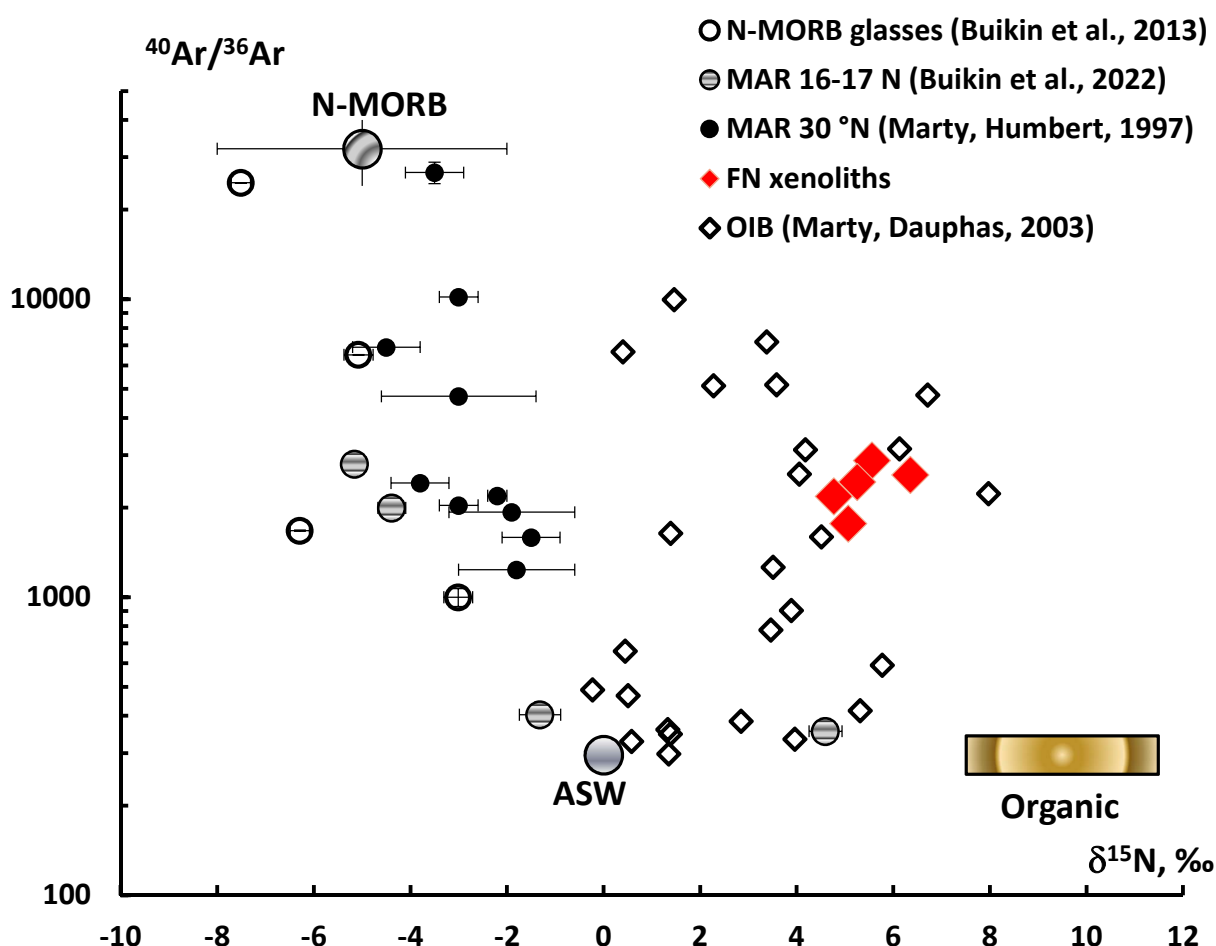


Рис. 7.9. Вариации изотопного состава аргона и азота в ступенях дробления образца FN91-18BPx. Для сравнения представлены данные для типичных стекол N-MORB (Marty, Humbert, 1997; Буйкин и др., 2013; Buikin et al., 2022) и образцов OIB (Marty, Dauphas, 2003). Также показаны реперные составы N-MORB, насыщенную воздухом воды (ASW) и органического вещества (Marty, Humbert, 1997; Cartigny et al., 2001; Fischer et al., 2009). На фоне высоких (мантийных) отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ азот в ксенолите FN (как и в большинстве образцов OIB) показывает значительный вклад органического компонента.

7.2.3. ИЗОТОПНАЯ МЕТКА, ПОДОБНАЯ ПЛЮМУ КЕРГЕЛЕН: СОВПАДЕНИЕ ИЛИ РЕЗУЛЬТАТ ГЕОДИНАМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ПРОШЛОМ?

Как видно из данных по благородным газам, изотопные метки мантийного источника Фернандо-де-Норонья совпадают с теми, которые были определены для плюма Кергелен (Valbracht et al., 1996). Является ли это совпадением или отражает результат реального процесса (процессов) в прошлом? На рис. 7.10 представлена схематическая реконструкция геодинамической эволюции палеоконтинента Гондвана. Согласно (Frey et al., 1996), влияние крупного плюма Кару-Мод, проявившееся в южной Африке и Антарктиде 180-171 млн лет назад, привело к утонению литосферных плит, формированию обширной магматической провинции и предопределило последующий раскол Гондваны и образование Южного океана. Через 40-50 млн лет произошло внедрение двух производных

от Кару-Мод и практически симметрично расположенных от него плюмов: Кергелен в Индийском океане и Парана-Этендека в Южной Атлантике (рис. 7.10) (Frey et al., 1996; Deckart et al., 1998; Coffin et al., 2002). Воздействие последнего пришлось на ту часть современной Атлантики, где расположен архипелаг Фернандо-де-Норонья. Возможность длительного существования глобальных плюмов и их способность к горизонтальному перемещению, в частности, обсуждалась в работе (Foley, 2008), а также была недавно подтверждена результатами численного моделирования (Баранов и др., 2025).



Рис. 7.10. Реконструкция палеоконтинента Гондвана 130 млн лет назад и области проявления мантийных плюмов на поверхности континентов и вскрытия океанов (модифицировано по Лейченков и др., 2003; Сушевская и др., 2023).

1 - континенты, 2 - континентальные окраины и погруженные плато, 3 - зона субдукции, 4 - область проявления мантийных плюмов (название плюма и время начала магматизма в млн лет), 5 - центральная, наиболее горячая, часть плюма Кару-Мод, характеризующаяся появлением железистых магнезиальных расплавов, происходящих из пироксенитовой мантии.

Следует отметить, что такая же изотопная метка неона была обнаружена для региона тройного сочленения Буве (Буйкин и др., 2017), который находится в зоне влияния главного плюма Кару-Мод (напр., Ben-Avraham et al., 1993; Мигдисова и др., 2017). Таким образом, возможен сценарий, когда производные первичного глубинного плюма отделяются от него (напр., Courtillot, 2003) и воздействуют на регионы, очень удаленные друг от друга. В этом случае геохимические характеристики мантийных источников могут оказаться очень похожими.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 7

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 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 (~ 23 Ra) также соответствуют самым высоким значениям $^3\text{He}/^4\text{He}$ в ксенолитах Кергелена. Оценка изотопного состава аргона в мантийном источнике не столь точна 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).

Систематика отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ и $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}^*$ указывает на то, что мантийные ксенолиты захватили самые первые порции газа, выделившегося из расплава. Свидетельств постмагматической потери гелия не обнаружено.

Азот характеризуется тяжелым изотопным составом ($\delta^{15}\text{N} = +5.4 \pm 0.2\%$), 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.

Наконец, 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 минералого-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 ОИВ 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. 8.1, 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» ($\delta^{15}\text{N} = +4\text{...}+18\text{‰}$, 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.

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 8.1). Но возможны одновременно положительные значения $\delta^{15}\text{N}$ и аргон с изотопным составом, близким к атмосферному (рис. 8.1, 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. 8.1). 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).

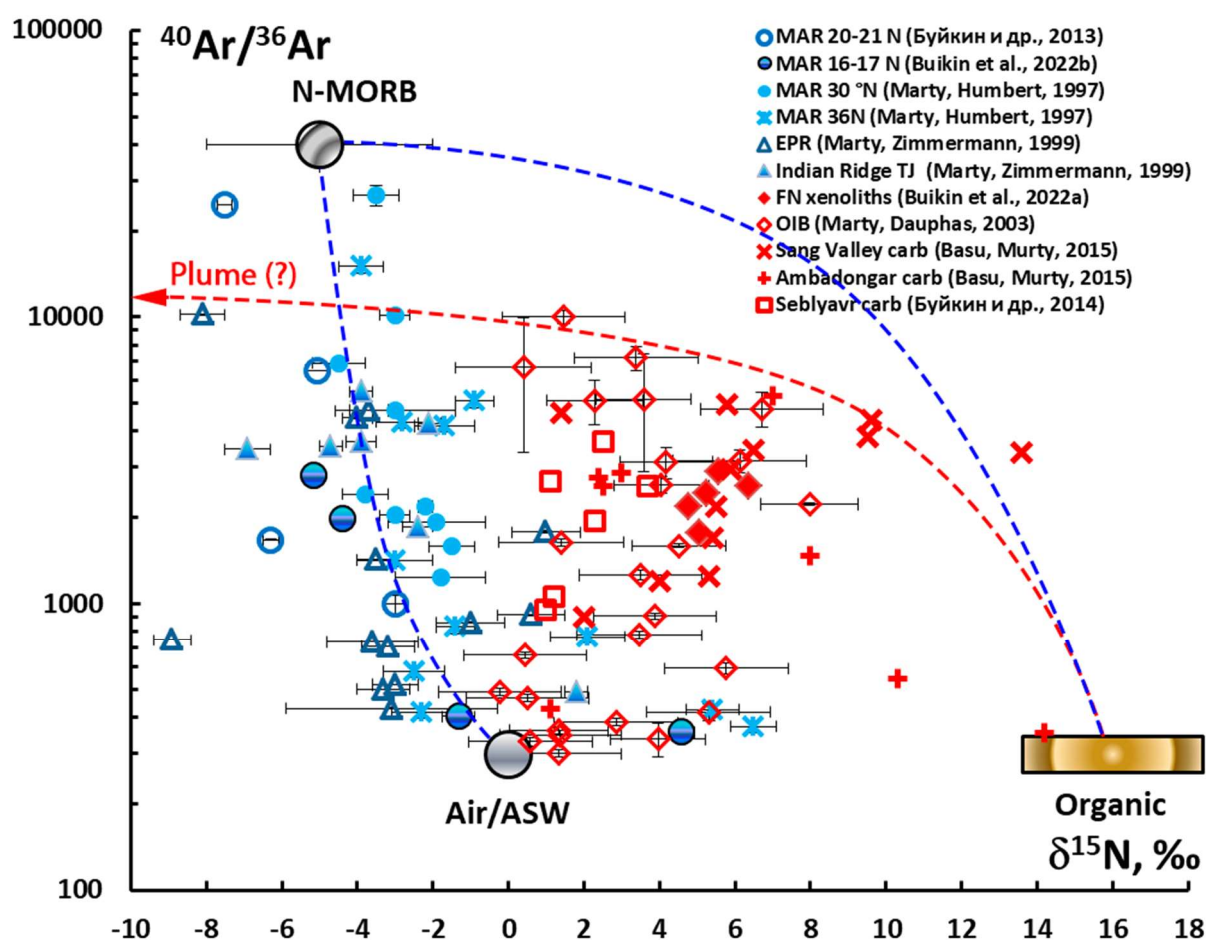


Рис. 8.1. Вариации изотопного состава аргона и азота в закалочных стеклах базальтов Срединно-океанических хребтов (синие символы) и в образцах из разных геологических объектов с подтвержденной плюмовой природой магматизма (красные символы). Можно отметить, что в большинстве «плюмовых» образцов, в независимости 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 субдуцированного 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.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 8

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 (патент №2449270 от 27.04.2012) и 2) устройства ввода ультрамалых навесок газов и газовых смесей в анализатор(ы) для их компонентного и изотопного анализа (патент №147559 от 19.08.2014). С использованием этого комплекса разработана методика изучения изотопного состава водорода выделенной из флюидных включений воды (навески от первых сотен нанолитров) в режиме ConFlo. Важной характеристикой разработанного аппаратного комплекса является возможность пробоподготовки газов из флюидных включений для мульти-изотопного анализа – как в режиме «он-лайн», при непосредственном подсоединении к масс-спектрометрам, так и в режиме «офф-лайн», когда выделенные пробы газов консервируются в ампулах и «ждут» возможности проведения анализа. Таким образом, он принципиально позволяет изучать различные газы, выделяющиеся из одной навески образца, и применять мультиизотопный подход для изучения флюидной фазы мантийных пород и минералов. А это, в свою очередь, имеет большое значение для понимания механизмов взаимодействия разных геохимических резервуаров и формирования химической и изотопной гетерогенности мантии Земли.

Одной из важных задач изотопной геохимии благородных газов является разделение захваченных и *in situ* образованных радиогенных и нуклеогенных компонентов благородных газов. На основании детального изотопно-геохимического и минералогопетрографического изучения минеральных фракций пироксена и кальцита из щелочно-ультраосновного-карбонатитового комплекса Себлявр доказано, что в ходе механического измельчения проб происходит выделение некоторой части *in situ* радиогенных/нуклеогенных компонентов благородных газов (не только гелия, но также неона и аргона), 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 гелия, неона и аргона, а также наличия или отсутствия положительной корреляции между содержанием азота 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 гелия, неона и аргона, доказывающие плюмовый тип мантийного источника для щелочно-ультраосновного с карбонатитами комплекса Себлявр (Кольская щелочная провинция). Уточненные изотопные метки неона и аргона имеют несколько более примитивный состав, чем ранее идентифицированные в работах (Marty et al., 1998; Yokochi, Marty 2004). Метка Не 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, полученных методом ступенчатого дробления, впервые выявлена субконтинентальная природа флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива. Кажущееся противоречие с аргон-неоновой систематикой является следствием попадания в мантийный источник аргона 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. Отношения $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в захваченном мантийном компоненте ультраосновных пород в 4-8 раз ниже, чем в ассоциирующихся с ними карбонатитах. Это может указывать на то, что у этих пород были разные первичные флюидные источники, либо азот терялся в каком-то, пока невыясненном, процессе.

- 4) Впервые обнаружены закономерности распределения элементных и изотопных составов благородных газов для всех трех сегментов Тройного сочленения Буве. Не-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 $16^{\circ}07' - 17^{\circ}11'$ 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 (Trieloff 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 субдуцирующим веществом, приповерхностное взаимодействие с высокосолеными 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях:

1. **Buikin A.I.**, Trieloff 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) ^{40}Ar - ^{39}Ar датирование флогопитового вебстерита: свидетельство в пользу древнего метасоматоза в субконтинентальной литосферной мантии под Аравийской плитой? *Доклады Академии Наук*. **400**(1), 64-68.
3. Trieloff M., Falter M., **Buikin A.**, Korochantseva E., Jessberger E. and Altherr R. (2005) Argon isotope fractionation induced by stepwise heating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **69**(5), 1253-1264.
4. Hopp J., Trieloff 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) ^{40}Ar - ^{39}Ar датирование вулканических пород архипелага Фернандо-де-Норонья. *Геохимия*. **48**(10), 1101-1104.
6. **Buikin A. I.**, Trieloff 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 C, N, He, 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 C, O, 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.**, Кузнецова О.В., Севастьянов В.С., Невинный Ю.А. (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.**, Верховский А.Б., Когарко Л.Н., Гриненко В.А., Кузнецова О.В. (2016) Эволюция флюидной фазы при формировании карбонатитов Гулинского массива по изотопным данным (C, 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., Tieloff 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.**, Shiryaev 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.**, Hopp J., Verchovsky A.B., Kogarko L.N., Tieloff 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.**, Silantyev 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. and Tieloff 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., Tieloff 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.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимова Е.Ю., Козлов Е.Н., Лохов К.И. (2017) Происхождение корундовых пород Беломорского подвижного пояса по данным геохимии изотопов благородных газов. Геохимия. (11), 1015-1026.
- Арзамасцев А.А., Митрофанов Ф.П. (2009) Палеозойские плюм-литосферные процессы в Северо-Восточной Фенноскандии: оценка состава первичных мантийных расплавов и условий магмогенерации. Петрология. 17(3), 324-336.
- Арзамасцев А.А., Веселовский Р.В., Травин А.В., Юдин Д.С., Беляцкий Б.В. (2017) Палеозойский толеитовый магматизм в Кольской провинции: ареал распространения, возраст, связь со щелочным магматизмом. Петрология. 25(1), 46–70.
- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Роза ветров, 152.
- Баранов А.А., Сущевская Н.М., Лобковский Л.И. (2025) Происхождение вулкана Гауссберг в пределах континентальной окраины Антарктического континента (петрогеохимические особенности и геодинамическая модель). Океанология. 65(3), 478–488.
- Баянова Т.Б. (2006) Бадделеит – перспективный геохронометр щелочного и базитового магматизма. Петрология. 14(2), 203–216.
- 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.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н. (2014а) Состав и источники летучих и благородных газов во флюидных включениях в пироксенитах и карбонатитах Себлявского массива, Кольский полуостров. Петрология. (5), 546-560.
- Буйкин А.И., Соловова И.П., Верховский А.Б., Когарко Л.Н., Аверин А.А. (2014б) РVT-параметры флюидных включений и изотопный состав С, O, N, Ar в ксенолите гранатового лерцолита из района Оазиса Джетти, Восточная Антарктида. Геохимия. (10), 867-884.
- Буйкин А.И., Кузнецова О.В., Севастьянов В.С., Невинный Ю.А. (2016а) Способ ввода микроколичеств воды из флюидных включений в масс-спектрометр для измерения изотопного состава водорода и кислорода. Геохимия. (2), 220-223.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Когарко Л.Н., Гриненко В.А., Кузнецова О.В. (2016б) Эволюция флюидной фазы при формировании карбонатитов Гулинского массива по изотопным данным (С, N, Ar). Докл. Акад. Наук. 466(4), 459-461.
- Буйкин А.И., Когарко Л.Н., Хопп Й., Трилофф М. (2017а) Данные по изотопному составу лёгких благородных газов в карбонатитах Гулинского массива выявляют субконтинентальную литосферную мантию, как первичный источник флюидов. Геохимия. (5), 445-452.
- Буйкин А.И., Мигдисова Н.А., Норр J., Корочанцева Е.В., Trieloff M. (2017б) He, Ne, Ar в базальтовых стеклах из разных сегментов района Тройного сочленения Буве по данным ступенчатого дробления. Геохимия. (11), 991-1002.
- 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.

- 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.
- 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.
- Буйкин А.И. (2023) Азот-аргоновая изотопная систематика как индикатор субдукционного компонента в мантийных источниках. XXIII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова (14-16 ноября 2023 года). Тезисы докладов. М: ГЕОХИ РАН, с. 26-28.
- Буйкин А.И., Сорохтина Н.В. (2023) Изотопный состав благородных газов в породах массива Себлявр (Кольская щелочная провинция): мантийная метка источника и влияние разных компонентов. XXIII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова (14-16 ноября 2023 года). Тезисы докладов. М: ГЕОХИ РАН, с. 28-30.
- Васильев Ю.Р., Гора М.П., Кузьмин Д.В. (2017) Петрология фойдитового и меймечитового вулканизма Маймеча-Котуйской провинции (Полярная Сибирь). *Геология и геофизика*. 58(6), 817-833.
- Верховский А.Б. (2017) Происхождение изотопно-легкого азота в метеоритах. *Геохимия*. (11), 969-983.
- Верховский А.Б., Шуколюков Ю.А. (1991) Элементное и изотопное фракционирование благородных газов в природе. Москва, «Наука», 294с.
- Верховский А.Б., Юргина Е.К., Шуколюков Ю.А. (1991) Радиогенные ⁴He и ⁴⁰Ar в стеклах океанических базальтов и дегазация мантийных расплавов. *Геохимия*. (2), 183-192.
- Добрецов Н.Л. (1997) Пермо-триасовый магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплюма. *Докл. Акад. Наук*. 354(2), 220-223.
- Дубинин Е.П., Суцевская Н.М., Грохольский А.Л. (1999) История развития спрединговых хребтов Южной Атлантики и пространственно-временное положение тройного сочленения Буве. *Российский журнал наук о Земле*. 1(5), 423-435.
- Егоров Л.С. (1991) Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра. 260 с.
- Исакова А.Т., Панина Л.И., Рокосова Е.Ю. (2015) Карбонатитовые расплавы и генезис апатитового оруденения на Гулинском плутоне. *Геол. Геофиз.* 56(3), 595-607.
- Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журнал аналитической химии*. 75(5), 394-407.
- Костицын Ю.А. (2007) Взаимосвязь между химической и изотопной (Sr, Nd, Hf, Pb) гетерогенностью мантии. *Геохимия*. 52(12), 1267-1291.
- Крылов А.Я., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Мазина Т.И., Силян Ю.И. (1974) Изотопы гелия в коренных породах дна океанов. *Геохимия*. 8, 1224-1226.

- Крылов Д.П. (2022) Фракционирование стабильных изотопов в Ca–Mg карбонатах: расчет β -факторов методом “замороженных фононов”. Геохимия. 67(10), 942–960.
- Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Е.А., Римская-Корсакова О.М., Нефедов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. (1965) Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии: Геология, петрология, минералогия и геохимия. Л: Недра, 776.
- Лапин А.В. (1979) Минеральные парагенезисы апатитовых руд и карбонатитов Себлявара. Геология рудных месторождений. 4, 21-33.
- Лейченко Г.Л., Суцевская Н.М., Беляцкий Б.В. (2003) Геодинамика атлантического и индийского секторов Южного океана. Доклады РАН. 391 (2), 228–231.
- Малич К.Н., Когарко Л.Н., Баданина И.Ю., Белоусова Е.А. (2018) Hf-Nd изотопная систематика карбонатитов Гулинского массива (Маймеча-Котуйская провинция, Россия). Докл. Акад. Наук. 480(3), 322-326.
- Мамырин Б.А., Толстихин И.Н., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л. (1969) Аномальный изотопный состав гелия в вулканических газах. Докл. АН СССР. 184(5), 1197-1199.
- Мигдисова Н.А., Соболев А.В., Суцевская Н.М., Дубинин Е.П., Кузьмин Д.В. (2017) Мантийная гетерогенность в районе Тройного сочленения Буве по составам оливинных вкрапленников. Геология и геофизика. 58(11), 1633-1648.
- Нивин В.А. (2013) Газовые компоненты в магматических породах: геохимические, минерогенетические и экологические аспекты и следствия (на примере интрузивных комплексов Кольской провинции). Диссертация на соискание степени доктора геолого-минералогических наук. Апатиты: 353 с.
- Озима М., Подосек Ф. (1987) Геохимия благородных газов. Л., Недра, 343 с.
- 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.).
- Пейве А.А., Перфильев А.С., Пушаровский Ю.М., Симонов В.А., Турко Н.Н., Разницин Ю.Н. (1995) Строение района южного окончания Срединно-Атлантического хребта (тройное сочленение Буве). Геотектоника. 1, 51-68.
- Покровский Б.Г. (2000) Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. М: Наука. 228 с.
- Прасолов Э.М., Сергеев С.А., Беляцкий Б.В., Богомолов Е.С. (2018) Исследование изотопов He, Ar, S, Cu, Ni, Re, Os, Pb, U, Sm, Nd, Rb, Sr, Lu и Hf в породах и рудах Норильских месторождений. Геохимия. 63(1), 50-69.
- Силантьев С.А., Данюшевский Л.В., Плечова А.А., Доссо Л., Базылев Б.А., Бельтнев В.Е. (2008) Геохимические и изотопные черты продуктов магматизма рифтовой долины САХ в районах 12°49' - 17°23' с.ш. и 29°59' - 33°41' с.ш.: свидетельство двух контрастных источников родительских расплавов. Петрология. 16(1), 38-65.
- Сокерина Н.В., Зыкин Н.Н., Ефанова Л.И., Шанина С.Н., Симакова Ю.С. (2010) Условия формирования кварцевых жил Золоторудных проявлений Манитаньрдского района (Приполярный Урал). Литосфера. 2, 100-111.

Сокол А.Г., Крук А.Н., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. (2017) Фазы системы Fe-C-N как концентраторы углерода и азота в мантии: экспериментальное исследование при 7.8 ГПа и 1350 °С. Докл. Акад. Наук. 475(1), 86-89.

Сокол А.Г., Корсаков А.В., Крук А.Н. (2024) Образование К-кимрита в зонах субдукции и его потенциал в транспорте калия, воды и азота в мантию. Геохимия. 69(12), 1139-1150.

Соколов С.В. (1993) Генетическая природа, формационная принадлежность и условия образования карбонатитов. М.: МГ11 "Геоинформмарк", 73 с.

Соколов С.В., Векслер И.В., Сенин В.Г. (1999). Щелочи в карбонатитовых магмах: новые данные о составе расплавных включений. Петрология, 7(6), 644-652.

Соколов С.В. (2014) Условия образования минералов группы лабунцовита из Ковдорского массива (Кольский полуостров). Записки РМО. 143(1), 101-106.

Субботин В.В., Кирнарский Ю.М., Курбатова Г.С., Стрельникова Л., Субботина Г.Ф. (1985) Вещественный состав апатитоносных пород Центральной зоны массива Себлявр. Петрология и минералогия щелочных, щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Кольского полуострова. Апатиты. КФ АН СССР, 61-69.

Сушевская Н.М., Коптев-Дворников Е.В., Пейве А.А., Хворов Д.М., Беляцкий Б.В., Каменецкий В.С., Мигдисова Н.А., Сколотнев С.Г. (1999) Особенности процесса кристаллизации и геохимии толеитовых магм западного окончания Африкано-Антарктического хребта (хребет Шписс) в районе тройного сочленения Буве. Российский журнал наук о Земле. 1(3), 221-250.

Сушевская Н.М., Мигдисова Н.А., Беляцкий Б.В., Пейве А.А. (2003) Образование обогащенных толеитовых магм в пределах западной части Африкано-Антарктического хребта (Южная Атлантика). Геохимия. 1, 3-24.

Эпштейн Е.М. (1958) О карбонатитах и их структурном положении в Гулинском плутоне. Труды НИИГА. Вып. 97.

Allegre C.J. and Turcotte D.L. (1985). Geodynamic mixing in the mesosphere boundary layer and the origin of oceanic islands. Geophys. Res. Lett. V. 12. P. 207-210.

Allegre C.J., Moreira M., Staudacher T. (1995) $^4\text{He}/^3\text{He}$ dispersion and mantle convection. Geophys. Res. Lett. 22, 2325-2328.

Allen M.B., Anderson L., Searle R.C. et al. (2006) Oblique rift geometry of the West Siberian Basin: Tectonic setting for the Siberian flood basalts. J. Geol. Soc. 163(6), 901-904.

Almeida F.F.M. (1958) Geology and petrology of archipelago Fernando de Noronha (in Portuguese). Division of Geol. and Mineral, Department of National Mineral Production, Ministry of Agriculture, Monogr. 13, Rio de Janeiro.

Almeida F.F.M. (2006) Ilhas oceânicas brasileiras e suas relações com a tectônica atlântica. Terræ Didactica 2(1), 3-18.

Apotria T.G., Gray N.H. (1985) Absolute motion and evolution of the Bouvet triple junction. Nature. 316(6029), 623-625.

Apotria T.G., Gray N.H. (1988) The evolution of the Bouvet triple junction: implications of its absolute motion. Tectonophysics, 148(3/4), 177-193.

Arzamastsev A.A., Glaznev V.N., Raevsky A.B., Arzamastseva L.V. (2000) Morphology and internal structure of the Kola Alkaline intrusions, NE Fennoscandian Shield: 3D density modelling and geological implications. Journal of Asian Earth Sciences 18, 213-228.

- Arzamastsev A.A., Wu F.Y. (2014) U-Pb geochronology and Sr-Nd isotopic systematics of minerals from the ultrabasic-alkaline massifs of the Kola Province. *Petrology*. 22(5), 462-479.
- Balaganskaya E.G., Downes H., Demaiffe D. (2007) REE and Sr-Nd isotope compositions of clinopyroxenites, phoscorites and carbonatites of the Seblyavr massif, Kola Peninsula, Russia. *Min. Polonica*. 38(1), 29-44.
- Balagansky V.V., Gorbunov I.A., Mudruk S.V. (2016) Palaeoproterozoic Lapland-Kola and Svecofennian orogens (Baltic shield). *Bulletin of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. (26), 5-11.
- Ballentine C.J., Barfod D. (2000) The origin of air-like noble gases in MORB and OIB. *Earth Planet. Sci. Lett.* 180, 39-48.
- Ballentine C.J., Porcelli D., Wieler R. (2001) Noble gases in mantle plumes. *Science*. 291, 2269.
- Barry T.L., Ivanov A.V., Rasskazov S.V., Demonterova E.I., Dunai T.J., Davies G.R., Harrison D. (2007) Helium isotopes provide no evidence for deep mantle involvement in widespread Cenozoic volcanism across Central Asia. *Lithos* 95(3-4), 415-424.
- Basu S., Murty S.V.S. (2006) Noble gases in carbonatites of Sung Valley and Ambadongar: Implications for trapped components. *Chem. Geol.* 234, 236-250.
- Basu S., Murty S.V.S. (2015) Nitrogen and argon in Sung Valley and Amba Dongar carbonatite complexes: evidence of incomplete homogenization of mantle and recycled components. *J. Asian Earth Sci.* 107, 53-61.
- Baxter E.F. (2010) Diffusion of Noble Gases in Minerals. *Diffusion in minerals and melts*. Eds. Y. Zhang, D.J. Cherniak. *Rev. Mineral. Geochem.* 72, 509-558.
- Ben-Avraham Z., Hartnady C.J.H., Malan J.A. (1993) Early tectonic extension between the Agulhas Bank and the Falkland Plateau due to the rotation of the Lafonia microplate. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117, 43-58.
- Benkó Z., Molnár K., Magna T., Rapprich V., Palcsu L., Pour O., Čejková B., Futó I., Czuppon G. (2021) Combined petrography, noble gas, stable isotope and fluid inclusion chemistry of carbonatites from Uganda: Implications for the origin of the carbonatite melt in continental rift setting. *Chemical Geology*. 578, 120213. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120213>
- Beard C.D., Goodenough K.M., Borst A.M., Wall F., Siegfried P.R., Dedy E.A., Pohl C., Hutchison W., Finch A.A., Walter B.F., Elliott H.A.L., Brauch K. (2022) Alkaline-silicate REE + HFSE systems. *Economic Geology* 118(1):32. DOI: 10.5382/econgeo.4956
- Blusztajn J., Nielsen S.G., Marschall H.R., Shu Y., Ostrander C.M., Hanyu T. (2018) Thallium isotope systematics in volcanic rocks from St. Helena—Constraints on the origin of the HIMU reservoir. *Chemical Geology*. 476, 292-301. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.025>
- Bodur Ö.F., Flament N. (2023) Kimberlite magmatism fed by upwelling above mobile basal mantle structures. *Nature Geoscience*. 16, 534-540. <https://doi.org/10.1038/s41561-023-01181-8>
- Bottinga Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.* 72, 800-808.
- Bougault H., Dmitriev L., Schilling J.G., Sobolev A., Joron J.L., Needham H.D. (1988) Mantle heterogeneity from trace elements: MAR triple junction near 14°N. *Earth and Planetary Science Letters*. 88(1), 27-36.
- Brandenburg J.P., Hauri E.H., van Keken P.E., Ballentine C.J. (2008) A multiple-system study of the geochemical evolution of the mantle with force-balanced plates and thermochemical

- effects. *Earth and Planetary Science Letters*. 276, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.08.027>
- Brandenburg J.P., van Keken P.E. (2007) Deep storage of oceanic crust in a vigorously convecting mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 112, B06403. <https://doi.org/10.1029/2006JB004813>
- Braungera S., Marks M.A.W., Wenzel T., Chmyz L., Azzone R.G., Markl G. (2020) Do carbonatites and alkaline rocks reflect variable redox conditions in their upper mantle source? *Earth and Planetary Science Letters*. 533, 116041 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.116041>
- Brett A., Prytulak J., Rehkämper M., Hammond S.J., Chauvel C., Stracke A., Willbold M. (2021) Thallium elemental and isotopic systematics in ocean island lavas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 301, 187-210. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.02.035>
- Brown R.J. et al. (2012) Eruption of kimberlite magmas: physical volcanology, geomorphology and age of the youngest kimberlitic volcanoes known on earth (the Upper Pleistocene/Holocene Igwisi Hills volcanoes, Tanzania). *Bulletin of Volcanology*. 74, 1621-1643. <https://doi.org/10.1007/s00445-012-0619-8>
- Buikin A.I., Trieloff M., Hopp J., Althaus T., Korochantseva E.V., Schwarz W., 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. DOI: 10.1016/j.epsl.2004.11.001
- Buikin A.I., Trieloff 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. *J. Petrol.* 51, 2547-2570.
- Buikin A.I., Nevinny Yu.A., Kamaleeva A.I., Sevast'yanov V.S., Kuznetsova O.V. (2017) Equipment and Newly Developed Methodological Approaches for Isotopic-Geochemical Studying Fluid Phases in Rocks and Minerals. *Geochem. Int.* 55(1), 1-8.
- Buikin A.I., Verchovsky A.B., Migdisova N.A. (2018) N-C-Ar-He Isotopic Systematics of Quenched Tholeiitic Glasses from the Bouvet Triple Junction Area. *Geochem. Int.* 56(13), 1368-1383.
- 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(22).
- Buikin A.I., Silantyev S.A., Verchovsky A.B. (2022a) 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. *Geochem Int.* 60(11), 1068-1086. DOI: 10.1134/S0016702922110027.
- Buikin A.I., Hopp J., Kogarko L.N., Verchovsky A.B., Trieloff M. (2022b) He-Ne-Ar-N₂-CO₂ systematics of Fernando de Noronha mantle xenoliths: Confirmation of mantle plume origin. *Geochemistry International*. 60(13), 1378-1390.
- Bulakh A.G., Ivanikov V.V., Orlova M.P. (2004) Overview of carbonatite-phoscorite complexes of the Kola Alkaline Province in the context of a Scandinavian North Atlantic Alkaline Province. Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province (eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. 10, 1-43. <https://doi.org/10.1180/MSS.10.1>

- Bulakh A.G., Le Bas M.J., Wall F., Zaitsev A.N. (1998) Ancylyte-bearing carbonatites of the Seblyavr massif, Kola Peninsula, Russia. *N.Jb.Miner.Mh.* 4, 171-192.
- Burke K., Steinberger B., Torsvik T.H., Smethurst M.A. (2008) Plume Generation Zones at the margins of Large Low Shear Velocity Provinces on the core-mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters*. 265, 49-60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.042>
- Burnard P.G., Graham D., Turner G. (1997) Vesicle-specific noble gas analyses of „popping rock”: Implications for primordial noble gases in Earth. *Science*. 276, 568-571.
- Burnard P., Toplis M.J., Medynski S. (2010) Low solubility of He and Ar in carbonatitic liquids: Implications for decoupling noble gas and lithophile isotope systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 74, 1672-1683.
- Cameron A.G.W. (1973) Abundances of the elements in the solar system. - *Space Science Reviews*. 15, 121-146
- Cabral R.A., Jackson M.G., Rose-Koga E.F., Koga K.T., Whitehouse M.J., Antonelli M.A., Farquhar J., Day J.D., Hauri E.H. (2013) Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. *Nature*. 49, 490-493. <https://doi.org/10.1038/nature12020>.
- Cannat M., Casey J.F. (1995) An Ultramafic Lift at the Mid-Atlantic Ridge: Successive Stages of Magmatism in Serpentinized Peridotites from the 15 N Region. In: R.L.M. Vissers, A.N. (Ed.), *Mantle and Lower Crust Exposed in Oceanic Ridges and in Ophiolites*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 5-34.
- Carnevale G., Caracausi A., Correale A., Italiano F., Rotolo S.G. (2021) An Overview of the Geochemical Characteristics of Oceanic Carbonatites: New Insights from Fuerteventura Carbonatites (Canary Islands). *Minerals*. 11(2), 203.
- Carrara G., Bortoluzzi G., Zitellini N., Bonatti E., Brunelli D., Cipriani A., Fabretti P., Gasperini L., Ligi M., Penitenti D., Sciute F., Mazarovich A., Peyve A., Turko N., Skolotnev S., Gilod D. (1997) The Bouvet triple junction region (south Atlantic): a report on two geological expeditions. *Giornale di Geologia*, ser 3a. 59(1-2), 19-33.
- Cartigny P., Jendrzejewski N., Pineau F., Petit E., Javoy M. (2001) Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: the case of the Southwest Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 194, 241-257.
- Cartigny P., Marty B. (2013) Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere-crust-mantle connection. *Elements*. 9, 359-366.
- Chan L.H., Frey F.A. (2003) Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 4, 8707. <https://doi.org/10.1029/2002GC000365>
- Chauvel C., Lewin E., Carpentier M., Arndt N.T., Marini J.C. (2008) Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf-Nd mantle array. *Nature Geoscience*. 1, 64-67. <https://doi.org/10.1038/ngeo.2007.51>
- Chauvel C., Maury R.C., Blais S., Lewin E., Guillou H., Guille G., Rossi P., Gutscher M.A. (2012) The size of plume heterogeneities constrained by Marquesas isotopic stripes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 13, Q07005. <https://doi.org/10.1029/2012GC004123>
- Chavrit D., Burgess R., Sumino H., Teagle D.A.H., Droop G., Shimizu A., Ballentine C.J. (2016) The contribution of hydrothermally altered ocean crust to the mantle halogen and noble gas cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 183, 106-124.

- Cherniak D.J., Amidon W., Hobbs D., Watson E.B. (2015) Diffusion of helium in carbonates: Effects of mineral structure and composition. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 165, 449-465.
- Christensen U.R. (1995) *Annu. Rev. Earth Planetary Science.* V. 23. P. 65-87.
- Christensen U.R., Hofmann A.W. (1994) Segregation of oceanic crust in the convecting mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth.* 99, 19867-19884. <https://doi.org/10.1029/93JB03403>
- Clarke W.B., Beg M.A., Craig H. (1969) Excess ^3He in the sea: evidence for terrestrial primordial helium // *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 6. P. 213-220.
- Coffin, M.F., Pringle, M.S., Duncan, R.A. & et al. (2002). Kerguelen hotspot magma output since 130 Ma. *Journal of Petrology.* 43, 1121-1139.
- Cordier C., Delavault H., Chauvel C. (2021) Geochemistry of the Society and Pitcairn-Gambier mantle plumes: What they share and do not share. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 306, 362-384. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.04.014>
- Cottaar S., Lekic V. (2016) Morphology of seismically slow lower-mantle structures. *Geophysical Journal International.* 207, 1122-1136. <https://doi.org/10.1093/gji/ggw324>
- Courtillot V., Davaille A., Besse J., Stock J. (2003) Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 205, 295-308.
- Dalou C., Furi E., Deligny C., Piani L., Caumon M.C., Laumonier M., Boulliung J., Eden M. (2019) Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 116, 14485-14494. <https://doi.org/10.1073/pnas.1820719116>
- Dauphas N. (2017) The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature.* 541, 521-524. <https://doi.org/10.1038/nature20830>
- Dauphas N., Marty B. (1999) Heavy Nitrogen in Carbonatites of the Kola Peninsula: A possible signature of the Deep Mantle. *Science.* 286, 2488-2490.
- Davies G.F. (2002) Stirring geochemistry in mantle convection models with stiff plates and slabs. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 66, 3125-3142. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00915-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00915-8)
- Davaille A., Romanowicz B. (2020) Deflating the LLSVPs: Bundles of mantle thermochemical plumes rather than thick stagnant “piles”. *Tectonics* 39: e2020TC006265. <https://doi.org/10.1029/2020TC006265>.
- Day J.M.D., Barry P.H., Hilton D.R., Burgess R., Pearson D.G., Taylor L.A. (2015) The helium flux from the continents and ubiquity of low- $^3\text{He}/^4\text{He}$ recycled crust and lithosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 153, 116-133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.008>
- Day J.M.D., Hilton D.R., Pearson D.G., Macpherson C.G., Kjarsgaard B.A., Janney P.E. (2005) Absence of a high time-integrated $^3\text{He}/(\text{U}+\text{Th})$ source in the mantle beneath continents. *Geology.* 33, 733-736.
- Day J.M.D., Jones T.D., Nicklas R.W. (2022) Mantle sources of ocean islands basalts revealed from noble gas isotope systematics. *Chem. Geol.* 587, 120626.
- Deckart K., Feraud G., Marques L.S., Bertrand H. (1998). New time constraints on dyke swarms related to the Parana-Etendeka magmatic province and subsequent South Atlantic opening, Southeastern Brazil. *Journal of Volcanological and Geothermal Researches.* 80(1-2), 67-83.
- Delavault H., Chauvel C., Sobolev A., Batanova V. (2015) Combined petrological, geochemical and isotopic modeling of a plume source: Example of Gambier Island, Pitcairn

- chain. *Earth and Planetary Science Letters*. 426, 25-35. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.06.013>
- Delavault H., Chauvel C., Thomassot E., Devey C.W., Dazas B. (2016) Sulfur and lead isotopic evidence of relic Archean sediments in the Pitcairn mantle plume. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 113, 12952-12956. <https://doi.org/10.1073/pnas.1523805113>
- Dickey J.S., Frey E.A., Hart S.R., Watson E.B., Thompson G. (1977) Geochemistry and petrology of dredged basalts from the Bouvet triple junction, South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 41, 1105-1118.
- Dosso L., Hanan B.B., Bougault H., Schilling J.G., Joron J.L. (1991) Sr-Nd-Pb geochemical morphology between 10° and 17°N on the Mid-Atlantic Ridge: A new MORB isotope signature. *Earth and Planetary Science Letters*. 106(1), 29-43.
- Dottin III J.W., Labidi J., Lekic V., Jackson M.G., Farquhar J. (2020) Sulfur isotope characterization of primordial and recycled sources feeding the Samoan mantle plume. *Earth and Planetary Science Letters*. 534, 116073. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116073>
- Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaiffe D. (2005) Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review. *Lithos*. 85, 48-75.
- Dunai T.J., Baur H. (1995) Helium, neon, and argon systematics of the European subcontinental mantle: Implications for its geochemical evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59, 2767-2783.
- Dziewonski A.M. (1984) Mapping the lower mantle: Determination of lateral heterogeneity in P velocity up to degree and order 6. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 89, 5929-5952. <https://doi.org/10.1029/JB089iB07p05929>
- Dziewonski A.M., Hager B.H., O'Connell R.J. (1977) Large-scale heterogeneities in the lower mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 82, 239-255. <https://doi.org/10.1029/JB082i002p00239>
- Eberhardt P., Eugster O., Marti K. (1965) A redetermination of the isotopic composition of atmospheric neon. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 20, 623-624.
- Edgar A.D. (1987) The genesis of alkaline magmas with emphasis on their source regions: inferences from experimental studies. *Alkaline Igneous Rocks*, Fitton, J. G. & Upton, B. G. J. (eds), Geological Society. London. Special Publication V. 30, pp. 29-52. doi: 10.1144/GSL.SP.1987.030.01.04
- Ernesto M., Marques L.S., Piccirillo E.M., Molina E.C., Ussami N., Comin-Chiaramonti P., Bellieni G. (2002) Paraná Magmatic Province - Tristan da Cunha plume system: fixed versus mobile plume, petrogenetic considerations and alternative heat sources. *J Volcanol Geotherm Res*. 118, 15-36.
- Ernst R.E. (2014) *Large Igneous Provinces*. Cambridge University Press.
- Ernst R.E., Bell K. (2010) Large igneous provinces (LIPs) and carbonatites. *Mineral. Petrol*. 98, 55-76.
- Farquhar J., Peters M., Johnston D.T., Strauss H., Masterson A., Wiechert U., Kaufman A.J. (2007) Isotopic evidence for Mesoarchean anoxia and changing atmospheric Sulphur chemistry. *Nature*. 449, 706-709. <https://doi.org/10.1038/nature06202>
- Fedorenko V.A., Czamanske G. (1997) Results of new field and geochemical studies of the volcanic and intrusive rocks of the Maymecha-Kotuy area, Siberian flood-basalt province, Russia. *International Geology Review*. 39(6), 479-531.

- Fischer T.P., Takahata N., Sano Y., Sumino H., Hilton D. (2005) Nitrogen isotopes of the mantle: Insights from mineral separates. *Geophys. Res. Lett.* 32, L11305. doi:10.1029/2005GL022792
- Fischer T.P., Burnard P., Marty B., Hilton D.R., Füre E., Palhol F., Sharp Z.D., Mangasini F. (2009) Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. *Nature*. 459(7243), 77-80.
- Fisher D.E. (1985) Noble gases from oceanic island basalt do not require an undepleted mantle source. *Nature* 316, 716–718.
- Fisher D.E. (1994) Mantle and atmospheric-like argon in vesicles of MORB glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.* 123, 199-204.
- Fleming W.H., Thode H.G. (1953) Argon-38 in pitchblende minerals and nuclear processes in nature. *Physical Review*, 90, 857-858
- Foulger G.R. (2018) Origin of the South Atlantic igneous province. *J. Volcanol Geotherm Res.* 355, 2-20.
- French S.W., Romanowicz B. (2015) Broad plumes rooted at the base of the Earth's mantle beneath major hotspots. *Nature* 525: 95–99. <https://doi.org/10.1038/nature14876>.
- Frey F.A., McNaughton N.J., Nelson D.R. et al. (1996). Petrogenesis of the Bunbary basalt, Western Australia: interaction between the Kerguelen plume and Gondwana lithosphere? *Earth Planet. Sci. Lett.* 144, 163-183.
- Galer S.J.G. and O'Nions R.K. (1985). *Nature*. V. 316. P. 778-782.
- Garnero E.J., McNamara A.K., Shim S.H. (2016) Continent-sized anomalous zones with low seismic velocity at the base of Earth's mantle. *Nature Geoscience*. 9, 481-489. <https://doi.org/10.1038/ngeo2733>
- Gautheron C., Moreira M. (2002) Helium signature of the subcontinental lithospheric mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 199, 39-47.
- Gautheron C., Moreira M., Allègre C. (2005) He, Ne and Ar composition of the European lithospheric mantle. *Chemical Geology*. 217, 97-112.
- Giebel R.J., Gauert C.D.K., Marks M.A.W., Costin G., Markl G. (2017) Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora carbonatite complex, South Africa. *Am. Mineral.* 102(6), 1218-1233.
- Giebel R.J., Marks M.A.W., Gauert C.D.K., Markl G. (2019) A model for the formation of carbonatite-phoscorite assemblages based on the compositional variations of mica and apatite from the Palabora Carbonatite Complex, South Africa. *Lithos*. 324-325, 89-104.
- Giuliani A., Schmidt M.W., Torsvik T.H., Fedortchouk Y. (2023) Genesis and evolution of kimberlites. *Nature Reviews Earth & Environment*. 4, 738-753. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00481-2>
- Gogol O.V., Bayanova T.B., Delenitsyn A.A. (2000) Stages of the carbonatite formation on the sample of the Sebyavir massif (according to isotope data). In: *Proceedings of the XIX Seminar: Geochemistry of the magmatic rocks*. GEOKHI, Moscow, Russia.
- Grachev A.F. (2012) MORB-like mantle beneath Lanzarote Island, Canary Islands. *Russ. J. Earth Sci.* 12, 1-7. doi:10.2205/2012es000515
- Grady M., Wright I. (2003) Elemental and isotopic abundances of carbon and nitrogen in meteorites. *Space Sci. Rev.* 106, 231-248. <https://doi.org/10.1023/a:1024645906350>

- Graham D.W. (2002) Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts: characterization of mantle source reservoirs. *Rev Mineral Geochem.* 47, 247-318.
- Gurenko A.A., Hoernle K.A., Hauff F., Schmincke H.U., Han D., Miura Y.N., Kaneoka I. (2006) Major, trace element and Nd-Sr-Pb-O-He-Ar isotope signatures of shield stage lavas from the central and western Canary Islands: Insights into mantle and crustal processes. *Chem. Geol.* 233, 75-112. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.02.016
- Györe D., Sumino H., Yang I., Palesu L., László E., Bishop M.C., Mukhopadhyay S., Stuart F.M. (2024) Inter-laboratory re-determination of the atmospheric $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$. *Chemical Geology.* 645, 121900.
- Haifler J., Kotková J., Čopjaková R. (2024) Crystallisation of trapped carbonate–silicate melts terminating at the carbonated solidus ledge: a record of carbon immobilisation mechanism in the lithospheric mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 179:31 <https://doi.org/10.1007/s00410-024-02108-1>
- Harrison D., Burnard P., Turner G. (1999) Noble gas behaviour and composition in the mantle: constraints from the Iceland Plume. *Earth and Planetary Science Letters.* 171(2), 199-207.
- Harrison L.N., Weis D., Hanano D., Barnes E. (2015) Lithium isotopic signature of Hawaiian basalts. In: Carey R., Cayol V., Poland P., Weis D. (eds.) *Hawaiian volcanoes: From source to surface.* Geophysical Monograph Series 208, pp. 74-104. Washington DC: American Geophysical Union. <https://doi.org/10.1002/9781118872079.ch5>
- Hart S.R., Hauri E.H., Oschmann L.A., Whitehead J.A. (1992) Mantle plumes and entrainment: isotopic evidence. *Science.* 256(5056), 517-20. doi: 10.1126/science.256.5056.517. PMID: 17787949.
- He X., Zheng Y. (2018) S-to-P conversions from mid-mantle slow scatters in slab regions: Observations of deep/stagnated oceanic crust? *Pure and Applied Geophysics.* 175, 2045-2055. <https://doi.org/10.1007/s00024-017-1763-z>
- Heber V.S., Baur H., Bochsler P., McKeegan K.D., Neugebauer M., Reisenfeld D.B., Wieler R., Wiens R.C. (2012) Isotopic mass fractionation of solar wind: Evidence from fast and slow solar wind collected by the Genesis mission. *The Astrophysical Journal.* 759, 121.
- Heber V.S., Wieler R., Baur H., Olinger C., Friedmann T.A., Burnett D.S. (2009) Noble gas composition of the solar wind as collected by the Genesis mission. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73, 7414-7432.
- Herzberg C., Cabral R.A., Jackson M.G., Vidito C., Day J.M.D., Hauri E.H. (2014) Phantom Archean crust in Mangaia hotspot lavas and the meaning of heterogeneous mantle. *Earth and Planetary Science Letters.* 396, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.065>
- Hoernle K., Tilton G., Le Bas M.J., Duggen S., Garbe-Schoenberg D. (2002) Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contrib. Mineral. Petrol.* 142, 520-542.
- Hofmann A.W. (1997) Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism. *Nature.* 385, 219-229.
- Hofmann A.W., Jochum K.P., Seufert M., White W.M. (1986) Nb and Pb in oceanic basalts: New constraints on mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters.* 79, 33-45. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90038-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90038-5)
- Holland G., Ballentine C.J. (2006) Seawater subduction controls the heavy noble gas composition of the mantle. *Nature.* 441, 186-191.

- Honda M., McDougall I., Patterson D. (1993) Solar noble gases in the Earth: the systematics of helium-neon isotopes in mantle derived samples. *Lithos.* 30, 257-265.
- Honda M., McDougall I., Patterson D.B., Doulgeris A., Clague D.A. (1991) Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. *Nature.* 349, 149-151.
- Hopp J., Trierloff M. (2005) Refining the noble gas record of the Réunion mantle plume source: Implications on mantle geochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 240, 573-588.
- Hopp J., Trierloff M. (2008) Helium deficit in high- $^3\text{He}/^4\text{He}$ parent magmas: Predegassing fractionation, not a "helium paradox". *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9(3).
- Hopp J., Trierloff M., Altherr R. (2004) Neon isotopes in mantle rocks from the Red Sea region reveal large-scale plume-lithosphere interaction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 61-76.
- Hopp J., Trierloff M., Buikin A.I., Korochantseva E.V., Schwarz W., Althaus T., Altherr R. (2007) Heterogeneous mantle argon isotope composition in the subcontinental lithospheric mantle beneath the Red Sea region. *Chem. Geol.* 240, 36-53.
- Hopp J., Viladkar S.G. (2018) Noble gas composition of Indian carbonatites (Amba Dongar, Siriwasan): Implications on mantle source compositions and late-stage hydrothermal processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 492, 186-196.
- Horton F., Asimow P., Farley K., Curtice J., Kurz M., Blusztajn J., Biasi J., Boyes X. (2023) Highest terrestrial $^3\text{He}/^4\text{He}$ credibly from the core. *Nature.* 1-5.
- Huang C., Leng W., Wu Z. (2020) The continually stable subduction, iron-spin transition, and the formation of LLSVPs from subducted oceanic crust. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth.* 125, e2019JB018262. <https://doi.org/10.1029/2019JB018262>
- Ishii M., Tromp J. (1999) Normal-mode and free-air gravity constraints on lateral variations in velocity and density of Earth's mantle. *Science.* 285, 1231-1236. <https://doi.org/10.1126/science.285.5431.1231>
- Ivanov A.V. (2007) Evaluation of different models for the origin of the Siberian Traps. *Geol. Soc. Am. Special Papers* 430, 669.
- Jackson M.G., Hart S.R., Koppers A.A.P., Staudigel H., Konter J., Blusztajn J., Kurz M., Russell J.A. (2007) The return of subducted continental crust in Samoan lavas. *Nature* 448: 684-687.
- Jambon A., Weber H., Braun O. (1986) Solubilities of He, Ne, Ar, Kr and Xe in a basalt melt in the range 1250-1600 °C: Geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50, 401-408.
- Javoy M., Pineau F. (1991) The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14° N: Chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth Planet. Sci. Lett.* 107, 598-611.
- Javoy M., Pineau F., Staudacher T., Cheminee J.L., Krafft M. (1989) Mantle volatiles sampled from a continental rift: The 1988 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania). *Terra abstracts.* 1, 324.
- Jelsma H.A., De Wit M.J., Thiar Chr., Dirks P. H.G.M., Viola G., Basson I.J., Anckar E. (2004) Preferential distribution along transcontinental corridors of kimberlites and related rocks of Southern Africa. *South African Journal of Geology.* 107, 301-324.
- Johnson B., Goldblatt C. (2015) The nitrogen budget of Earth. *Earth-Sci. Rev.* 148, 150-173. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.05.006>

- Jones A.P., Genge M., Carmody L. (2013) Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 75(1), 289-322.
- Jones T.D., Sime N., van Keken P.E. (2021) Burying Earth's primitive mantle in the slab graveyard. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 22, e2020GC009396. <https://doi.org/10.1029/2020GC009396>
- Kaminsky F.V. (2017) Introduction. In: *The Earth's Lower Mantle*. Springer Geology. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-55684-0_1
- Kamo S.L., Czamanske G.K., Amelin Y., Davis D.W., Trofimov V.R. (2003) Rapid eruption of Siberian flood-volcanic rocks and evidence for coincidence with the Permian-Triassic boundary and mass extinction at 251 Ma. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214(1-2), 75-91.
- Kamo S.L., Czamanske G.K., Krogh T.E. (1996) A minimum U-Pb age for Siberian flood-basalt volcanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 60, 3505-3511.
- Kaneshima S. (2016) Seismic scatterers in the mid-lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 257, 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2016.05.004>
- Kaneshima S., Helffrich G. (2009) Lower mantle scattering profiles and fabric below Pacific subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*. 282, 234-239. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.024>
- Kendrick M.A. (2007) Comment on 'Paleozoic ages and excess Ar-40 in garnets from the Bixiling eclogite in Dabieshan, China: New insights from Ar-40/Ar-39 dating by stepwise crushing by Hua-Ning Qiu and JR Wijbrans'. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 6040–6045.
- Kendrick M.A., Phillips D. (2009a) New constraints on the release of noble gases during in vacuo crushing and application to scapolite Br–Cl–I and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age determinations *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 5673–5692.
- Kendrick M. A., Phillips D. (2009b) Discussion of the Paleozoic metamorphic history of the Central Orogenic Belt of China from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of eclogite garnet fluid inclusions by Qiu Hua-Ning and Wijbrans J.R'. *Earth Planet. Sci. Lett.* 279, 392–394.
- Kendrick M.A., Scambelluri M., Honda M., Phillips D. (2011) High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction. *Nature Geoscience*. 4(11), 807-812.
- Kendrick M.A., Hémond C., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L., Devey C.W., Rodemann T., Jackson M.G., Perfit M.R. (2017) Seawater cycled throughout Earth's mantle in partially serpentinitized lithosphere. *Nature Geoscience*. 10(3), 222-228.
- Kendrick M.A., Scambelluri M., Hermann J., Padrón-Navarta J.A. (2018) Halogens and noble gases in serpentinites and secondary peridotites: Implications for seawater subduction and the origin of mantle neon. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 235, 285-304.
- Kendrick M.A., Arculus R., Burnard P., Honda M., Italiano F., Rotolo S.G. (2021) An Overview of the Geochemical Characteristics of Oceanic Carbonatites: New Insights from Fuerteventura Carbonatites (Canary Islands). *Minerals*. 11(2), 203.
- Kent A.J.R., Norman M.D., Hutcheon I.D., Stolper E.M. (1999) Assimilation of seawater-derived components in an oceanic volcano: evidence from matrix glasses and glass inclusions from Loihi seamount, Hawaii. *Chemical Geology*. 156(1-4), 299-319.
- Kjarsgaard B.A. et al. (2022) A Review of the Geology of Global Diamond Mines and Deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 88, 1-117. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.01>

- Klein E.M., Langmuir C.H. (1987) Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness. *Journal of Geophysical Research*. 92(B8), 8089.
- Kleinrock M.C., Morgan J.Ph. (1988) Triple Junction reorganization. *J. Geophys. Res.* 93, 2981-2996.
- Kogarko L.N. (2023) Plume related kimberlites and carbonatites. *Miner. Petrol.* 117, 497-503. <https://doi.org/10.1007/s00710-022-00789-9>
- Kogarko L.N., Kononova V.A., Orlova M.P., Woolley A.R. (1995) The alkaline rocks and carbonatites of the world. Part 2: Former U.S.S.R. London and New York (Chapman and Hall), 226 p.
- Kogarko L.N., Kurat G., Ntaflos T. (2001) Carbonate metasomatism of the oceanic mantle beneath Fernando de Noronha Island, Brasil. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140, 577-587.
- Kogarko L.N., Lahaye Y., Brey G.P. (2010) Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula. Eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics. *Miner. Petrol.* 98, 197-208.
- Kogarko L.N., Zartman R.E. (2011) New data on the age of the Guli intrusion and implications for the relationships between alkaline magmatism in the Maymecha-Kotuy Province and the Siberian superplume: U-Th-Pb isotopic systematics. *Geochem. Int.* 49(5), 439-448.
- Korochantseva E.V., Buikin A.I., Hopp J., Verchovsky A.B., Korochantsev A.V., Anand M., Trieloff M. (2021) The lunar Dhofar 1436 meteorite: ^{40}Ar - ^{39}Ar chronology and volatiles, revealed by stepwise combustion and crushing methods. *Meteorit. Planet. Sci.* 56(3), 455-481.
- Kramm U., Kogarko L.N. (1994) Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero apaitic centers, Kola Alkaline Province, Russia. *Lithos.* 32(3-4), 225-242.
- Krienitz M.S., Garbe-Schönberg C.D., Romer R.L., Meixner A., Haase K.M., Stroncik N.A. (2012) Lithium isotope variations in ocean island basalts---Implications for the development of mantle heterogeneities. *Journal of Petrology.* 53, 2333-2347. <https://doi.org/10.1093/petrology/egs052>
- Krymsky R.Sh., Sushchevskaya N.M., Belyatskii B.V., Migdisova N.A. (2009) Peculiarities of the osmium isotopic composition of basaltic glass from the western termination of the Southwest Indian Ridge. *Doklady Earth Sciences.* 428(7), 1126-1130.
- Kurz M.D., le Roex A.P., Dick H.J.B. (1998) Isotope heterogeneity near the Bouvet triple junction. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62, 841-852.
- Kurz M.D., Curtice J., Fornari D., Geist D., Moreira M. (2009) Primitive neon from the center of the Galápagos hotspot. *Earth Planet. Sci. Lett.* 286 (1-2), 23-34.
- Kushiro I. (2001) Partial Melting Experiments on Peridotite and Origin of Mid-Ocean Ridge Basalt. *Annual Review Earth and Planetary Sciences.* 29:71-107. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.29.1.71>
- Labidi J., Barry P.H., Bekaert D.V., Broadley M.W., Marty B., Giunta T., Warr O., Lollar B.S., Fischer T.P., Avice G. (2020) Hydrothermal ^{15}N / ^{14}N abundances constrain the origins of mantle nitrogen. *Nature* 580, 367–371.
- Labidi J. (2022) The origin of nitrogen in Earth's mantle: Constraints from basalts $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $\text{N}_2/{}^3\text{He}$ ratios. *ChemGeol.* 597, 120780. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120780>
- Lau H.C.P., Mitrovica J.X., Davis J.L., Tromp J., Yang H.Y., Al-Attar D. (2017) Tidal tomography constrains Earth's deep-mantle buoyancy. *Nature.* 551, 321-326. <https://doi.org/10.1038/nature24452>

- Lawver L.A., Sclater J.G., Meinke L. (1985) Mesozoic and Cenozoic reconstructions of the South Atlantic. *Tectonophysics*. 114, 233-254.
- Le Roex A.P., Dick H.J.B., Reid A.M., Erlank A.J. (1982) Ferrobasalts from the Spiess Ridge segment of the Southwest Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 60, 437-451.
- Le Roex A.P., Dick H.J.B., Reid A.M., Frey F.A., Erlank A.J. (1985) Petrology and geochemistry of basalts from the American-Antarctic Ridge, Southern Ocean: implications for the westward influence of the Bouvet mantle plume. *Contrib. Mineral. Petrol.* 90, 367-380.
- Le Roex A.P., Dick H.J.B., Reid A.M., Frey F.A., Hart S.R. (1983) Geochemistry, mineralogy and petrogenesis of lavas erupted along the Southwest Indian Ridge between the Bouvet Triple Junction and 11 degrees East. *J. Petrol.* 24(3), 267-318.
- Lee J.Y., Marti K., Severinghaus J.P., Kawamura K., Yoo H.S., Lee J.B., Kim J.S. (2006) A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70, 4507-4512.
- Lee M.J., Lee J.I., Hur S.D., Kim Y., Moutte J., Balaganskaya E. (2006) Sr-Nd-Pb isotopic composition of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, Kola Peninsula, NW Russia. *Lithos*. 91, 250-261.
- Li M., McNamara A.K. (2022) Evolving morphology of crustal accumulations in Earth's lowermost mantle. *Earth and Planetary Science Letters*. 577, 117265. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117265>
- Li Y., Marty B., Shcheka S., Zimmermann L., Keppler H. (2016) Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core-mantle separation. *Geochim. Perspect. Lett.* 2, 138-147. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1614>
- Ligi M., Bonatti E., Bortoluzzi G., Carrara G., Fabretti P. (1999) Bouvet triple Junction in the South Atlantic: geology and evolution. *J. Geophys. Res.* 104(12), 29365-29385.
- Ligi M., Bonatti E., Bortoluzzi G., Carrara G., Fabretti P., Penitenti D., Gilod D., Peyve A., Skolotnev S., Turko N. (1997) Death and transfiguration of a triple junction in the South Atlantic. *Science*. 276, 243-245.
- Loewen M.W., Graham D.W., Bindeman I.N., Lupton J.E., Garcia M.O. (2015) Hydrogen isotopes in high $^3\text{He}/^4\text{He}$ submarine basalts: Primordial vs. recycled water and the veil of mantle enrichment. *Earth Planet Sci Lett.* 508:62-73.
- Lopes R.P., Ulbrich M.N.C. (2015) Geochemistry of the alkaline volcanic-subvolcanic rocks of the Fernando de Noronha Archipelago, southern Atlantic Ocean. *Brazilian Journal of Geology*. 45(2), 307-333.
- Lupton J.E. (1983) Terrestrial inert gases: isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Ann Rev Earth Planet Sci.* V. 11. P. 371-414.
- Lupton J.E. and Craig H. (1975) Excess ^3He in oceanic basalts: evidence for primordial terrestrial helium. *Earth Planet Sci Lett.* V. 26. P. 133-139.
- Lux G. (1987) The behavior of noble gases in silicate liquids: solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 51, 1549-1560.
- Mahaffy P., Donahue T.M., Atreya S., Owen T., Niemann H. (1998) Galileo probe measurements of D/H and $^3\text{He}/^4\text{He}$ in Jupiter's atmosphere. *Space Science Reviews*. 84, 251-263.

- Mallik A., Li Y., Wiedenbeck M. (2018) Nitrogen evolution within the Earth's atmosphere-mantle system assessed by recycling in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*. 482, 556-566.
- Marfin A.E., Bizimis M., Lightfoot P.C., Yogodzinski G., Ivanov A., Brzozowski M., Latyshev A., Radomskaya T. (2024) Constraints on the source of Siberian Trap magmas from Mo isotope evidence. *Geochim Cosmochim Acta*. 375, 106-122.
- Marty B. (1989) Neon and xenon isotopes in MORB: implications for the Earth-atmosphere evolution. *Earth Planet Sci Lett*. V. 94. P. 45-56.
- Marty B., Zashu S., Ozima M. (1983) Two noble gas components in a Mid-Atlantic Ridge basalt. *Nature*. 302(5905), 238-240.
- Marty B., Humbert F. (1997) Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts. *Earth Planet Sci Lett*. 152, 101-112.
- Marty B., Tolstikhin I., Kamensky I.L., Nivin V., Balaganskaya E., Zimmerman J.L. (1998) Plume-derived rare gases in 380 Ma carbonatites from the Kola region (Russia) and the argon isotopic composition in the deep mantle. *Earth Planet Sci Lett*. 164, 179-192.
- Marty B., Zimmermann L. (1999) Volatiles (H, C, N, Ar) in Mid-Ocean ridge basalts: Assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 63, 3619-3633.
- Marty B., Dauphas N. (2003) The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to Present. *Earth Planet Sci Lett*. 206, 397-410.
- Mata J., Moreira M., Doucelance R., Ader M., Silva L.C. (2010) Noble gas and carbon isotopic signatures of Cape Verde oceanic carbonatites: Implications for carbon provenance. *Earth Planet. Sci. Lett*. 291, 70-83. doi:10.1016/j.epsl.2009.12.052
- Mattey D.P., Exley R.A., Pillinger C.T. (1989) Isotopic composition of CO₂ and dissolved carbon species in basalt glass. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 53, 2377-2386.
- McLennan S.M., Taylor S.R., McCulloch M.T., Maynard J.B. (1990) Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 54(7), 2015-2050.
- Michael P., Schilling J.G. (1989) Chlorine in mid-ocean ridge magmas: Evidence for assimilation of seawater-influenced components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53, 3131-3143.
- Migdisova N.A., Sushchevskaya N.M., Lattinen A.V., Mikhalskii E.M. (2004) Variations in the Composition of Clinopyroxene from the Basalts of Various Geodynamic Settings of the Antarctic Region. *Petrology*. 12(2), 206-224.
- Mironenko M.V., Polyakov V.B., Alenina M.V. (2018) Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the GEOCHEQ_Isotope software: carbon isotopes. *Geochem. Int.* 56(13), 1354-1367.
- Mitchell R.H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist*. 43, 2049-2068.
- Mitchell R.H., Gittins J. (2022) Carbonatites and carbothermalites: A revised classification. *Lithos*. 430-431. 10.1016/j.lithos.2022.106861
- Mitchell-Thome R.C. (1970) *Geology of the South Atlantic Islands*. Gebrueder Borntraeger, Berlin.

- Mohapatra R.K., Murty S.V.S. (2000) Origin of air-like noble gases in oceanic basalts. *Geophysical Research Letters*. 27(11), 1583-1586.
- Mohapatra R.K., Harrison D., Ott U., Gilmour J.D., Trieloff M. (2009) Noble gas and nitrogen isotopic components in Oceanic Island Basalts. *Chem. Geol.* 266, 29-37.
- Mohriak W. (2020) Genesis and evolution of the South Atlantic volcanic islands offshore Brazil. *Geo-Marine Letters*. 40, 1-33.
- Moreira M., Staudacher T., Sarda P., Schilling J.G., Allègre C.J. (1995) A primitive plume neon component in MORB: The Shona ridge-anomaly, South Atlantic (51-52°S). *Earth Planet. Sci. Lett.* 133, 367-377.
- Moreira M., Allegre J.A. (1998) Helium-neon systematics and the structure of the mantle. *Chem. Geol.* 147, 53-59.
- Moreira M., Kunz J., Allègre C.J. (1998) Rare gas systematics in Popping Rock: Isotopic and elemental compositions in the upper mantle. *Science*. 279, 1178-1181.
- Moreira M. (2013) Noble gas constraints on the origin and evolution of Earth's volatiles. *Geochemical Perspectives* 2: 229–230. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.2.2>.
- Moreira M., Charnoz S. (2016) The origin of the neon isotopes in chondrites and on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*. 433, 249-256.
- Morgan W.J. (1972) Plate motions and deep mantle convection. *Geological Society of America. Memoir.*, 132, 7-22.
- Mourão C., Mata J., Doucelance R., Madeira J., Millet M.A., Moreira M. (2012) Geochemical temporal evolution of Brava Island magmatism: Constraints on the variability of Cape Verde mantle sources and on carbonatite-silicate magma link. *Chem. Geol.* 334, 44-61. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.09.031
- Mukhopadhyay S. (2012) Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature*. 486, 101-104.
- Mulyukova E., Steinberger B., Dabrowski M., Sobolev S.V. (2015) Survival of LLSVPs for billions of years in a vigorously convecting mantle: Replenishment and destruction of chemical anomaly. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 120, 3824-3847. <https://doi.org/10.1002/2014JB011688>
- Murty S.V.S., Basu S., Kumar A. (2007) Noble gases in South Indian carbonatites: Trapped and in situ components. *J. Asian Earth Sci.* 30, 154-169.
- Nakagawa T., Tackley P.J., Deschamps F., Connolly J.A.D. (2012) Radial 1-D structures in the deep mantle in mantle convection simulations with self-consistently calculated mineralogy. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 13, Q11002. <https://doi.org/10.1029/2012GC004325>
- Nielsen S.G., Rehkämper M., Prytulak J. (2017) Investigation and application of thallium isotope fractionation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 82, 759-798. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.18>
- Nishio Y., Ishii T., Gamo T., Sano Y. (1999) volatile element isotopic systematic of the Rodrigues Triple Junction Indian Ocean MORB: implications for mantle heterogeneity. *Earth Planet. Sci. Lett.* 170, 241-253.
- O'Nions R.K. and McKenzie D. (1993) Estimates of mantle thorium/uranium ratios from Th, U and Pb isotopic abundances in basaltic melts. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A342:65-74.
- Ozima M., Podosek F.A. (2002) Noble gas geochemistry, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University press, 286 pp.

- Palot M., Cartigny P., Harris J.W., Kaminsky F.V., Stachel T. (2012) Evidence for deep mantle convection and primordial heterogeneity from nitrogen and carbon stable isotopes in diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.* 357-358, 179-193. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.09.015>
- Panina L.I., Usoltseva L.M. (2008) Alkaline-ultrabasic mantle-derived magmas, their sources, and crystallization features: Data of melt inclusion studies. *Lithos.* 103(3-4), 431-444.
- Panton J., Davies J.H., Myhill R. (2023) The stability of dense oceanic crust near the core-mantle boundary. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth.* 128, e2022JB025610. <https://doi.org/10.1029/2022JB025610>
- Parai R., Mukhopadhyay S. (2015) The evolution of MORB and plume mantle volatile budgets: constraints from fission Xe isotopes in Southwest Indian Ridge basalts. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 16, 719-735.
- Parai R., Mukhopadhyay S., Tucker J.M., Petró M.K. (2019) The emerging portrait of an ancient, heterogeneous and continuously evolving mantle plume source. *Lithos.* 346, 105153.
- Parai R. (2025) Noble gases in mantle sources from accretion to the present-day. In: *Treatise on Geochemistry* (Third edition), Editor(s): Ariel Anbar, Dominique Weis. Elsevier: 513-564. [10.1016/B978-0-323-99762-1.00111-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99762-1.00111-X).
- Patterson D.B., Honda M., McDougall I. (1990) Atmospheric Contamination - a Possible Source for Heavy Noble-Gases in Basalts from Loihi Seamount, Hawaii. *Geophysical Research Letters.* 17(6), 705-708.
- Penniston-Dorland S., Liu X.M., Rudnick R.L. (2017) Lithium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 82, 165-217. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.6>
- Péron S., Moreira M., Colin A., Arbaret L., Putlitz B., Kurz M.D. (2016) Neon isotopic composition of the mantle constrained by single vesicle analyses. *Earth and Planetary Science Letters.* 449, 145-154.
- Péron S., Moreira M., Putlitz B., Kurz M.D. (2017) Solar wind implantation supplied light volatiles during the first stage of Earth accretion. *Geochem. Perspective Lett.* 3, 151-159.
- Peters K.E., Sweeney R.E., Kaplan L.R. (1978) Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnology and Oceanography.* 23, 598-604.
- Pineau F., Javoy M. (1983) Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62, 239-257.
- Pineau F., Javoy M., Bottinga Y. (1976) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of rocks and inclusions in the popping rocks of the Mid-Atlantic ridge and their bearing on the problems of isotopic composition of deep seated carbon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 29, 413-421.
- Pineau F., Shilobreeva S., Hekinian R., Bideau D., Javoy M. (2004) Deep-sea explosive activity on the Mid-Atlantic Ridge near 34°50'N: a stable isotope (C, H, O) study. *Chem. Geol.* 211, 159-175.
- Pinti D.L., Hashizume K. (2001) ^{15}N -depleted nitrogen in early archean kerogens: clues on ancient marine chemosynthetic-based ecosystems? A comment to Beaumont, V., Robert, F., 1999. *Precambrian Res.* 96, 62-82. *Precambrian Res.* 105, 85-88.
- Porcelli D., Wasserburg G.J. (1995) Mass transfer of helium, neon, argon and xenon through a steady-state upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 4921-4937.
- Porcelli D. and Pepin R.O. (2000) Rare gas constraints on early Earth history. In Canup R.M., Righter K. (eds) *Origin of the Earth and Moon*. The University of Arizona Press, Tucson, p. 435-458.

- Presnall D.C., Hoover J.D. (1987) High pressure phase equilibrium constraints on the origin of mid-ocean ridge basalts. In: B.O., M. (Ed.), *Magmatic processes: Physicochemical principles*. Geochem. Soc., pp. 75-89.
- Raquin A., Moreira M. (2009) Atmospheric $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in the mantle: Implications for the nature of the terrestrial parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*. 287, 551-558.
- Ray J.S., Ramesh R., Pande K. (1999) Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites: evidence for recycled inorganic carbon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 170, 205-214.
- Ray J.S., Shukla A.D., Dewangan L.K. (2009) Carbon and oxygen isotopic composition of Newania dolomite carbonatites, Rajasthan, India: Implications for source of carbonatites. *Mineral Petrol.* 98, 269-282.
- Rehkämper M., Hofmann A.W. (1997) Recycled ocean crust and sediment in Indian Ocean MORB. *Earth and Planetary Science Letters*. 147, 93-106. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00009-5)
- Rehkämper M., Frank M., Hein J.R., Porcelli D., Halliday A., Ingri J., Liebetrau V. (2002) Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits. *Earth and Planetary Science Letters*. 197, 65-81. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00462-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00462-4)
- Ritsema J., Kaneshima S., Haugland S.M. (2020) The dimensions of scatterers in the lower mantle using USArray recordings of S-wave to P-wave conversions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 306, 106541. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2020.106541>
- Rivalenti G., Mazzucchelli M., Girardi V., Vannucci R., Barbiery M.A., Zanetti A., Goldstein S.L. (2000) Composition and Processes of the Mantle Lithosphere in Northeastern Brazil and Fernando de Noronha: Evidence from Mantle Xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.* 138, 308-325.
- Rizzo A.L., Pelorosso B., Coltorti M., Ntaflos T., Bonadiman C., Matusiak-Małek M., Italiano F., Bergonzoni G. (2018) Geochemistry of noble gases and CO_2 in fluid inclusions from lithospheric mantle beneath Wilcza Góra (Lower Silesia, southwest Poland). *Front. Earth Sci.* 6, 215. doi:10.3389/feart.2018.00215
- Rudnick R.L., Gao S. (2014) Composition of the Continental Crust. In: *Treatise on Geochemistry* (Second Edition). Editor(s): Heinrich D. Holland, Karl K. Turekian. Pages 1-51.
- Rukhlov A.S., Bell K. (2010) Geochronology of carbonatites from the Canadian and Baltic Shields, and the Canadian Cordillera: clues to mantle evolution. *Miner Petrol.* 98, 11-54. DOI 10.1007/s00710-009-0054-5
- Rukhlov A.S., Bell K., Amelin Y. (2015) Carbonatites, isotopes and the evolution of the subcontinental mantle: an overview. In *Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings* (eds GJ Simandl and M Neetz), 39-64.
- Sano Y., Takahata N., Nishio Y., Fischer T.P., Williams S.N. (2001), Volcanic flux of nitrogen from the earth, *Chem. Geol.*, 171, 263–271.
- Sarda P., Staudacher T., Allegre C.J. (1985) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in MORB glasses: constraints on atmosphere and mantle evolution. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 72, 357-375.
- Sarda P., Moreira M., Staudacher T. (1999) Argon-lead isotopic correlation in Mid-Atlantic Ridge basalts. *Science*. 283(5402), 666-668.

- Sarda P., Moreira M., Staudacher T. (2000) Rare gas systematics on the southernmost Mid-Atlantic Ridge: Constraints on the lower mantle and the Dupal source. *J. Geophys. Res.* 105, 5973-5996.
- Sasada T., Hiyagon H., Bell K., Ebihara M. (1997) Mantle derived noble gases in carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61, 4219-4228.
- Scarsi P. (2000) Fractional extraction of helium by crushing of olivine and clinopyroxene phenocrysts: Effects on the $^3\text{He}/^4\text{He}$ measured ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64(21), 3751-3762.
- Schilling J-G (1973) Iceland mantle plume: Geochemical evidence along Reykjanes Ridge. *Nature* 242. P. 565-571.
- Shilling J.G., Thompson G., Kinzley R., Humphris S.E. (1985) Hotspot-migrating ridge interaction in South Atlantic: geochemical evidence. *Nature.* 313, 187-191.
- Shinohara H. (2009) A missing link between volcanic degassing and experimental studies on chloride partitioning. *Chemical Geology.* 263(1), 51-59.
- Shipboard Scientific Party. (2003) Leg 209 Preliminary Report.
- Shipboard Scientific Party. (2007) SERPENTINE. Scientific Cruise Report (Ifremer, Centre de Brest). 380 p.
- Simonov V.A., Peyve A.A., Kolobov V.Yu., Milosnov A.A., Kovyazin S.V. (1996) Magmatic and hydrothermal processes in the Bouvet triple junction region (South Atlantic). *Terra Nova.* 8, 45-424.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Sobolev S.V., Nikogosian I.K. (2005) An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature.* 434, 590-597.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S.L., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutsкая N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. (2007) The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science.* 316, 412-417. <https://doi.org/10.1126/science.1138113>
- Staudacher T., Sarda P., Richardson S.H., Allégre C.J., Sagna I., Dmitriev L.V. (1989) Noble gases in basalt glasses from a Mid-Atlantic Ridge topographic high at 14 N: Geodynamic consequences. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 96, 119-133.
- Steiger R.H., Jaeger E. (1977) Subcommission on Geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 36, 359-362.
- Stein M. and Hofmann A.W. (1994) Mantle plumes and episodic crustal growth. *Nature.* V. 372. P. 63-68.
- Steinberger B. (2000) Plumes in a convecting mantle: models and observations for individual hotspots. *J. Geophys. Res.* 105(B5), 11127-11152.
- Stelling J., Botcharnikov R.E., Beermann O., Nowak M. (2008) Solubility of H₂O- and chlorine-bearing fluids in basaltic melt of Mount Etna at T=1050-1250 °C and P=200 MPa. *256(3-4)*, 102-110.
- Stosch N.G., Carlson R.W., Lugmair G.W. (1980) Episodic mantle differentiation: Nd and Sr isotopic evidence. *Earth Planet. Sci. Lett.* 47, 263-271.
- Stracke A. (2012) Earth's heterogeneous mantle: A product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chemical Geology.* 330-331, 274-299. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.007>

- Stracke A., Hofmann A.W., Hart S.R. (2005) FOZO, HIMU, and the rest of the mantle zoo. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 6(5). <http://dx.doi.org/10.1029/2004GC000824>
- Stroncik N.A., Niedermann S. (2016) Atmospheric contamination of the primary Ne and Ar signal in mid-ocean ridge basalts and its implications for ocean crust formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 172, 306-321.
- Sumino H., Burgess R., Mizukami T., Wallis S.R., Holland G., Ballentine C.J. (2010) Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 294(1), 163-172.
- Sumino H., Kaneoka I., Matsufuji K., Sobolev A.V. (2006) Deep mantle origin of kimberlite magmas revealed by neon isotopes. *Geophysical Research Letters.* 33, L16318. <https://doi.org/10.1029/2006gl027144>
- Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. From Saunders A.D. & Norry M.J. (eds), 1989, *Magmatism in the Ocean Basins*, Geological Society Special Publication No. 42, pp. 313-345.
- Suschevskaya N.M., Belyatsky B.V., Leitchenkov G.L., Krymsky R. Sh. (2023) Sr, Nd, Pb, and Os Isotope Systematics of the Mesozoic Basalts of Antarctica Associated with Karoo-Maud and Kerguelen Plumes as a Reflection of Magma Formation and Their Sources. *Geochem. Int.* 61(1), 43-61.
- Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Dubinin E.P., Levchenko O.V. (2017) Evolution of the Kerguelen plume and its impact upon the continental and oceanic magmatism of East Antarctica. *Geochem. Int.* 55(9), 775-791.
- Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Tkacheva D.A., Leitchenkov G.L., Kuzmin D.V., Zhilkina A.V. (2018) Early Cretaceous alkaline magmatism of East Antarctica: peculiarities, conditions of formation, and relationship with the Kerguelen plume. *Geochem. Int.* 56(11), 1051-1070.
- Tachibana Y., Kaneoka I., Gaffney A., Upton B. (2006) Ocean-island basalt-like source of kimberlite magmas from West Greenland revealed by high $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios. *Geology.* 34, 273-276. <https://doi.org/10.1130/g22201.1>
- Tappe S., Smart K., Torsvik T., Massuyeau M., de Wit M. (2018) Geodynamics of kimberlites on a cooling Earth: Clues to plate tectonic evolution and deep volatile cycles. *Earth and Planetary Science Letters.* 484, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.12.013>
- Taran Y., Christenson B., Sumino H., Kennedy B. (2010) Gas geochemistry of Sierra Negra volcano, Galapagos hot spot. American Geophysical Union, Fall Meeting 2010, abstract id. V41A-2266.
- Taran Y.A. (2011) N_2 , Ar and He as a tool for discriminating sources of volcanic gases. Example for Vulcano, Italy. *Bull. Volcanol.* 73, 395-408.
- Teixeira W., Cordani U.G., Menor E.A., Teixeira M.G., Linsker R. (2003) Arquipélago Fernando de Noronha - O paraíso do vulcão. Terra Virgem, São Paulo.
- Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Marty B., Nivin V.A., Vetrin V.R., Balaganskaya E.G., Ikorsky S., Gannibal M., Weiss D., Verhulst A., Demaiffe D. (2002) Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes, Kola Peninsula: Identification of lower mantle plume component. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 66(5), 881-901.
- Tolstikhin I.N., Kramers J.D., Hofmann A.W. (2006) A chemical Earth model with whole mantle convection: The importance of a core-mantle boundary layer (D'') and its early formation. *Chemical Geology.* 226(3-4), 79-99.

- Tolstikhin I., Hofmann A.W. (2005) Early crust on top of the Earth's core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 148: 109–130. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2004.05.011>.
- Torsvik T.H., Burke K., Steinberger B., Webb S.J., Ashwal L.D. (2010) Diamonds sampled by plumes from the core mantle boundary. *Nature*. 466, 352-355. <https://www.nature.com/nature/journal/v466/n7304/abs/nature09216.html#supplementaryinformation>
- Trieloff M., Kunz J., Clague D.A., Harrison D., Allègre C.J. (2000) The nature of pristine noble gases in mantle plumes. *Science*. 288, 1036-1038.
- Trieloff M., Kunz J., Allègre C.J. (2002) Noble gas systematics of the Réunion mantle plume source and the origin of primordial noble gases in Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 200, 297-313.
- Trieloff M., Falter M., Jessberger E.K. (2003) The distribution of mantle and atmospheric argon in oceanic basalt glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(6), 1237-1253.
- Trieloff M., Kunz J. (2005) Isotope systematics of noble gases in the Earth's mantle: possible sources of primordial isotopes and implications for mantle structure. *Phys. Earth Planet. Inter.* 148(1), 13-38.
- Trull T., Nadeau S., Pineau F., Polve M., Javoy M. (1993) C-He systematics in hotspot xenoliths: implications for mantle carbon contents and carbon recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.* 118(1-4), 43-64.
- Tucker J.M., Mukhopadhyay S., Schilling J.G. (2012) The heavy noble gas composition of the depleted MORB mantle (DMM) and its implications for the preservation of heterogeneities in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 355, 244-254.
- Ulbrich M.N.C., Marques L.S., Lopes R.P. (2004) As ilhas vulcânicas brasileiras: Fernando de Noronha e Trindade. In: Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C. D. R.; Brito-Neves, B. B. (eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Editora Beca, Chapter XXXI, 514-555.
- Valbracht P.J., Honda M., Matsumoto T., Mattielli N., McDougall I., Ragettli R., Weis D. (1996) Helium, neon and argon isotope systematics in Kerguelen ultramafic xenoliths: implications for mantle source signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 138, 29-38.
- Valbracht P.J., Staudacher T., Malahoff A., Allègre C.J. (1997) Noble gas systematics of deep rift zone glasses from Loihi Seamount, Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.* 150, 399-411.
- Van Keken P.E., Chauvel C., Ballentine C.J. (2025) Dynamical Geochemistry: Ocean crust recycling through plate tectonics and its role in the formation of mantle heterogeneity. In: Ariel Anbar, Dominique Weis, *Treatise on Geochemistry* (Third edition), Elsevier, 647-670.
- Veksler I.V., Nielsen T.F.D., Sokolov S.V. (1998) Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis. *J. Petrol.* 39(11-12), 2015–2031.
- Verchovsky A.B., Sephton M.A., Wright I.P., Pillinger C.T. (2002) Separation of planetary noble gas carrier from bulk carbon in enstatite chondrites during stepped combustion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 199, 243-255.
- Vlasov K., Audétat A., Keppler H. (2023) H₂-H₂O immiscibility in Earth's upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 178:36 <https://doi.org/10.1007/s00410-023-02019-7>

- Vlastélic I., Koga K., Chauvel C., Jacques G., Télouk P. (2009) Survival of lithium isotopic heterogeneities in the mantle supported by HIMU-lavas from Rurutu Island, Austral Chain. *Earth and Planetary Science Letters*. 286, 456-466. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.07.013>
- Walter B.F., Giebel R.J., Steele-MacInnis M., Marks M.A.W., Kolb J., Markl G. (2021) Fluids associated with carbonatitic magmatism: A critical review and implications for carbonatite magma ascent. *Earth-Science Reviews*. 215, 103509. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103509>
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Bludny J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L. (2008) Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature*. 454, 622-626.
- Weiss Y., Class C., Goldstein S.L., Hanyu T. (2016) Key new pieces of the HIMU puzzle from olivines and diamond inclusions. *Nature*. 537, 666-670. <https://doi.org/10.1038/nature19113>
- Wetherill G.W. (1954) Variations in the isotopic abundances of neon and argon extracted from radioactive minerals. *Physical Review*, 96, 679-683.
- White W.M., Duncan R.A. (1996) Geochemistry and geochronology of the Society Islands: New evidence for deep mantle recycling. In: Basu A., Hart S. (eds.) *Earth Processes Reading the Isotopic Code*, pp. 183-206. Washington, DC: American Geophysical Union.
- Williams C.D., Mukhopadhyay S. (2019) Capture of nebular gases during Earth's accretion is preserved in deep-mantle neon. *Nature*. 565, 78-81.
- Williamson N.M.B., Weis D., Prytulak J. (2021) Thallium isotopic compositions in Hawaiian lavas: Evidence for recycled materials on the Kea side of the Hawaiian mantle plume. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 22, e2021GC009765. <https://doi.org/10.1029/2021GC009765>
- Wilske C., Suckow A., Gerber C., Deslandes A., Crane P., Mallants D. (2023) Mineral Crushing Methods for Noble Gas Analyses of Fluid Inclusions. *Geofluids*. 8040253, 25 pages. <https://doi.org/10.1155/2023/8040253>
- Wilson M. (1989) *Igneous Petrogenesis*. London. Unwin Hyman, Boston-Sidney-Wellington, 466 p.
- Witham F., Blundy J., Kohn S.C., Lesne P., Dixon J., Churakov S.V., Botcharnikov R. (2012) SolEx: A model for mixed COHSCl-volatile solubilities and exsolved gas compositions in basalt. *Computers & Geosciences*. 45, 87-97.
- Woodard J. (2010) *Genesis and emplacement of carbonatites and lamprophyres in the Svecofennian Domain*. Academic Dissertation (PhD). University of Turku, Finland. (330)
- Woodhouse J.H., Dziewonski A.M. (1989) Seismic modelling of the Earth's large-scale three-dimensional structure. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 328, 291-308. <https://doi.org/10.1098/rsta.1989.0037>
- Yang A.Y., Langmuir C.H., Cai Y., Michael P., Goldstein S.L., Chen Z. (2021) A subduction influence on ocean ridge basalts outside the Pacific subduction shield. *Nature Communications*. 12(1), 4757.
- Yaxley G.M., Anenburg M., Tappe S., Decree S., Guzmics T. (2022) Carbonatites: classification, sources, evolution and emplacement. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 50, 261-293.
- Yokochi R., Marty B. (2004) A determination of the neon isotopic composition of the deep mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 225, 77-88.

- Yokochi R., Marty B., Pik R., Burnard P. (2005) High $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in peridotite xenoliths from SW Japan -- Revisited: evidence for cosmogenic ^3He released by vacuum crushing. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 6, Q01004. doi:10.1029/2004GC000836.
- Yokochi R., Marty B. (2006) Fast chemical and isotopic exchange of nitrogen during reaction with hot molybdenum. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7 (7), 1253.
- Young E.D., Shahar A., Nimmo F., Schlichting H.E., Schauble E.A., Tang H., Labidi J. (2019) Near-equilibrium isotope fractionation during planetesimal evaporation. *Icarus*. 323, 1-15.
- Zaitsev A.N., Bell K. (1995) Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of source, and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 121, 324-335.
- Zaitsev A.N., Williams T.C., Jeffries T.E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O.V., Spratt J., Petrov S.V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A.P. (2015) Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turij Mys complexes. *Ore Geol. Rev.* 64, 477-498.
- Zhang L., Li J., Wang T., Yang F., Chen Q.F. (2020) Body waves retrieved from noise cross-correlation reveal lower mantle scatters beneath the Northwest Pacific subduction zone. *Geophysical Research Letters*. 47, e2020GL088846. <https://doi.org/10.1029/2020GL088846>
- Zhang W., Johnston S.T., Currie C.A. (2019) Kimberlite magmatism induced by west-dipping subduction of the North American plate. *Geology*. 47, 395-398. <https://doi.org/10.1130/G458131>
- Zhirov D. (2016) Controlling structures of the Palaeozoic plume in the Kola Alkaline Large Igneous Province. Conference proceedings SGEM-2016 Bulgaria Book1 V1, 133-140.
- Zhu Y., Shi B., Fang C. (2000) The isotopic compositions of molecular nitrogen: implications on their origins in natural gas accumulations. *Chemical Geology*. 164, 321–330.
- Zindler A., Hart S.R. (1986) Chemical geodynamics. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 14, 493-571.