

# ГЕОХИМИЯ

*Е.В. Аникина, Е.В. Пушкарев, А.В. Уханов, В.И. Устинов*

## ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ КИСЛОРОДА В СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ОЛИВИНАХ И ХРОМШПИНЕЛИДАХ В ДУНИТ-КЛИНОПИРОКСЕНИТ-ГАББРОВЫХ КОМПЛЕКСАХ УРАЛА

В большинстве современных концепций формирования хром-платинового оруденения в дунит-клинопироксенит-габбровых комплексах ведущая роль в перераспределении рудных компонентов отводится флюиду [2, 3, 4, 8, 10, 11, 17], однако исследования природы и состава этого гипотетического флюида не проводились. По данным А.А.Ефимова, наиболее ранние стадии формирования габбро-гипербазитовых ассоциаций Платиноносного пояса Урала, связаны с эволюцией и твердо-пластической трансформацией первично "сухого" вещества верхней мантии, а возникновение флюидсодержащих минеральных парагенезисов в породах отвечает этапам водного метаморфизма и метасоматоза в коровых условиях [6]. Участие флюида в процессах петрогенеза и рудоотложения должно было отразиться на особенностях изотопного состава кислорода, водорода и т.д., как гидроксилсодержащих, так и безводных минералов. Нами получены первые данные об изотопном составе кислорода в оливине и хромшпинелиде из дунитов и хромитов Нижнетагильского и Уктусского массивов, позволяющие оценить роль флюида, его источник и состав в процессах петро- и рудогенеза в габбро-гипербазитовых комплексах Урало-Аляскинского типа.

Для изучения были отобраны мелко-, среднезернистые дуниты, степень серпентинизации которых не превышает 60% (проба 47 - юго-западный склон г.Соловьева, проба а-1 - северный борт Старого карьера, проба 31/1 - северо-восточный борт Нового карьера), а также несерпентинизированные дуниты с глубины 500 м из скважины 7529. Проба А-19 характеризует дуниты из восточного эндоконтакта с габброидами. Дополнительно из Нижнетагильского и Уктусского массивов были исследованы хромиты разных генетических типов: 1) предположительно ранние, сингенетичные дунитам (34 - Нижнетагильский массив, северо-восточный борт Нового карьера, 412/36 - Уктусский массив, Южное дунитовое тело, Ук221 - Уктусский массив, Северное дунитовое тело); эти хромиты либо не содержат платиноидной минерализации, либо в них отмечаются единичные включения Ir-Os и Pt-Fe твердых растворов (Ук221); 2) поздние, эпигенетические гнезда и жилы (31/2, 35 - северо-восточный борт Нового карьера), как правило, обогащенные мелкими (5-10 мкм)

Таблица 1

**Химический состав Pt - Fe твердых растворов из хромитов Нижнетагильского массива, мас. %\***

№ п/п	Pt	Fe	Pd	Rh	Os	Ir	Cu	Ni	С <sub>УММА</sub>
1	73,37	15,79	0,31	0,94	0,31	0,23	4,21	3,26	98,73
2	70,64	15,74	0,07	1,10	0,84	0,26	3,64	3,71	96,33
3	70,19	14,12	0,41	0,89	1,97	0,44	4,76	4,25	97,21
4	67,66	14,50	0,15	0,91	0,23	0,12	2,07	7,52	93,42
5	60,56	15,41	0,21	1,06	0,27	0,08	3,34	4,15	85,26
6	71,63	14,71	0,35	0,81	0,03	3,12	2,33	3,96	97,10
7	76,41	13,57	0,25	0,50	0,2	2,07	2,40	3,45	99,02
8	73,11	14,37	0,02	0,70	0,23	2,36	2,43	6,49	99,88
9	80,53	10,85	0,39	1,07	0,22	2,66	0,79	2,14	98,79
10	77,83	12,39	0,25	1,31	0,05	2,94	0,84	2,48	98,21

\*Анализы выполнены в ГЕОХИ РАН на микроанализаторе Camebax (аналитик Кононкова Н.Н.).

включениями медисто-никелистой тетраферроплатины (табл.1). Важная особенность эпигенетических хромитов - широкое развитие в них флюидсодержащих минералов и минералов, концентрирующих кальций, щелочи и фосфор [1]. Монофракции были получены при сепарации минералов в тяжелых жидкостях и дочистке под бинокулярным микроскопом. Определения изотопного состава кислорода в минералах проводились В.И.Устиновым в ГЕОХИ РАН (Москва) по методике, описанной в [14]. Составы оливинов, хромшпинелидов и минералов ЭПГ исследовались на микроанализаторе JXA-5 в Институте геологии и геохимии УрО РАН и Camebax в ГЕОХИ РАН (аналитики В.А.Вилисов и Н.Н.Кононкова).

Составы изученных оливинов по железистости охватывают интервал от 0,06 до 0,12, а хромшпинелидов - от 0,4 до 0,65 (табл.2). Оливин и хромшпинелид из дунитов Нижнетагильского массива имеют чрезвычайно устойчивый состав изотопов кислорода  $d^{18}O=7,6\%$  и  $d^{18}O=6-6,8\%$  соответственно, что согласуется с моделью равновесного фракционирования в паре оливин-хромшпинелид для мантийных шпинелевых перидотитов [15, 16]. В целом вся эта выборка характеризуется более тяжелым составом кислорода оливин-шпинелевой ассоциации по сравнению с мантийными ксенолитами из кимберлитов и щелочных базальтов, гарцбургитами Войкаро-Сыньинского массива (Полярный Урал), стеклами в базальтах СОХ, а также оливинами из них, для которых типичны значения  $d^{18}O=4,8-6,0\%$  [13]. Исключением для Нижнетагильского массива является проба А-19, для которой дважды (в результате проверки) было подтверждено более высокое значение  $d^{18}O=8,7\%$  для оливина и более низкое  $d^{18}O=3,5-3,7\%$  для хромшпинелида. Высокое значение коэффициента фракционирования изотопов кислорода  $1000\ln a^{Ol-Sp}=5-5,2$  в этой паре указывает на более низкотемпературное равновесие, установившееся в эндоконтактных дунитах по сравнению с породами центральной части массива, для которых  $1000\ln a^{Ol-Sp}=0,8-1,6$ . Единственное определение изотопного отношения кислорода для пары оливин-хромит из раннего хромитового шлира Нижнетагильского массива (проба 34) показывает близкое к мантийному значение  $d^{18}O=5,1-5,2\%$  для оливина и более тяжелый состав кислорода в хромшпинелиде - такой же, как и в хромшпинелиде из эпигенетических хромитов ( $d^{18}O=6,5-6,6\%$ ). Обратное соотношение величин  $d^{18}O$  в оливине и хромшпинелиде ( $d^{18}O_{Ol} < d^{18}O_{Sp}$ ) в этом образце, по сравнению с мантийными перидо-

Таблица 2

**Изотопный состав кислорода в оливинах и хромшпинелидах Нижнетагильского и Уктусского массивов (Средний Урал)**

№обр	Массив	Горная порода	Характеристика минералов	$\delta^{18}O, \%$ (SMOW)	
				Оливин	Хромшпинелид
71	Нижнетагильский	Дунит	$f_{ол} - 0,08$	7,6	н.о.
А-19			-//-	-//-	$f_{хш} - 0,65$
47	-//-	-//-	$f_{ол} - 0,07$	7,6	6,8
А-1	-//-	-//-	$f_{хш} - 0,5$		
31/1	-//-	-//-	$f_{ол} - 0,06$	7,6	6,3
34	-//-	Хромитит, шлир в дуните	$f_{хш} - 0,45$		
31/2	-//-		Хромитит, гнездо в дуните	$f_{ол} - 0,07$	5,2, 5,1
35	-//-	-//-		$f_{хш} - 0,50$	
221	Уктусский	Хромитит, шлир в дуните	$f_{ол} - 0,08$	Не опр.	6,5
412/36			-//-		
			$f_{ол} - 0,08$	6,6	5,8
			$f_{хш} - 0,49$		

Примечание.  $f = Fe^{+2}/(Fe^{+2} + Mg^{+2})$ . ол - оливин; хш - хромшпинелид. Анализы выполнены в ГЕОХИ РАН (аналитик Устинов В.И.)

титанами и безрудными дунитами Нижнетагильского массива, свидетельствует о нарушении равновесности рудообразующей системы, хотя для окончательных выводов необходимо подтверждение этого факта на более широком материале.

В хромитовых шлирах Уктусского массива  $d^{18}\text{O}$  в хромите равно 5,8‰, что соответствует первичному мантийному уровню. Для оливинов эта величина различна и составляет 8,9 ‰ для оливина с железистостью 0,12 (Ук221) и 6,6 ‰ для оливина с железистостью 0,08 (412/36). Известно, что увеличение степени Mg/Fe, фракционирование между сосуществующими оливином и хромшпинелидом связаны с величиной  $d^{18}\text{O}$  прямой зависимостью [16]. С учетом того, что коэффициенты распределения Fe и Mg ( $K_{\text{Ol-Sp}}$ ) между оливином и хромитом в этих двух пробах близки между собой, можно предположить более низкую температуру изотопного равновесия для пробы Ук221, которая так же, как и в случае с пробой А-19, приурочена к эндоконтактовой фации дунитов. Температура оливин-хромитового равновесия для этой же пробы, определенная И.С. Чашухиным по модифицированному геотермометру [12], с учетом реальной окисленности хромшпинелида и примеси в его составе титана, превышает 1100°С.

В результате проведенных исследований получены первые данные об изотопном составе кислорода в сосуществующих оливинах и хромшпинелидах из дунитов и хромититов дунит-клинопироксенит-габбровых комплексов Урала. Наиболее представительная выборка для Нижнетагильского массива, которая свидетельствует о стабильной величине  $d^{18}\text{O}=7,6$  ‰ для оливинов и 6,3-7,0 ‰ для хромшпинелидов. Различия в изотопном составе кислорода в этих минералах соответствуют предложенному Эпштейну и Тейлором ряду минералов с различной способностью к концентрированию изотопа  $^{18}\text{O}$  [18]. Такие же закономерности изотопного равновесия установлены и в паре оливин-шпинель в мантийных шпинелевых перидотитах [16], при этом коэффициент фракционирования изотопов  $D_{\text{Ol-Sp}} = d^{18}\text{O}_{\text{Ol}} - d^{18}\text{O}_{\text{Sp}}$  тем меньше, чем выше температура изотопного равновесия. На этой основе можно высказать следующие предположения: 1) температура изотопного равновесия в дунитах Нижнетагильского и Уктусского массивов более высокая в центре тел и более низкая в краевых фациях; 2) температура изотопного равновесия в дунитах Уктусского массива, при равной железистости оливина, выше, чем в дунитах Нижнетагильского массива. Более тяжелый состав кислорода у последних по сравнению с общепринятыми первичными значениями  $d^{18}\text{O}=4,8-6$  ‰, характерными для хондритов, мантийных перидотитов и комплементарных им магм [9, 13, 15, 16 и др.], возможно, свидетельствует о некотором вкладе корового осадочного материала с высоким  $d^{18}\text{O} \gg 10$ ‰ в формирование флюидной среды минералообразования. Эти данные согласуются с представлениями об образовании габбро-гипербазитовых комплексов Платиноносного пояса Урала в субдукционных обстановках [7, 12], когда некоторая часть осадочного материала может затягиваться совместно с погружающейся плитой в область магмогенерации и смешать изотопный состав кислорода магматических флюидов в более тяжелую область. При этом привнос океанической воды ( $d^{18}\text{O}=\text{SMOW}=0$ ) должен был отразиться в уменьшении величины  $d^{18}\text{O}$ , т.е. привести к компенсации изотопного эффекта от осадочных пород. Решить проблему участия морской воды возможно только при дополнительном изучении изотопии водорода. Надо отметить, что, по данным изотопии водорода и кислорода, не было зафиксировано влияние океанической воды на процессы петельчатой серпентинизации дунитов Нижнетагильского массива [5]. Низкие значения  $d^{18}\text{O} (<4$ ‰) в оливинах и хромшпинелидах, которые могли бы указывать на влияние океанических вод в Нижнетагильском и Уктусском массивах, пока также не установлены. Облегченный состав кислорода мог быть также результатом влияния как метеорных вод, так и метасоматических флюидов, как это было установлено на примере массива Кондер [11]. Полученные нами данные о высокотемпературном изотопном равновесии кислорода в паре оливин-хромшпинелид и величина  $d^{18}\text{O}$ , варьирующая от 5 до 8,9‰, свидетельствуют о магматической природе флюида, участвующего в петрогенезисе дунитов [18].

Другое важное наблюдение - сходство изотопных характеристик акцессорных и рудных хромшпинелидов (см. табл.2), свидетельствующее о едином источнике и составе флюида, участвующего в процессах петро- и рудогенеза в габбро-гипербазитовых комплексах Урало-Аляскинского типа. Изотопия кислорода показывает, что этот флюид имеет также магматическую природу. Данный вывод не противоречит высказанному ранее тезису об образовании хромит-платиноидного оруденения в закрытой системе на заключительных стадиях формирования дунитов из остаточного, интеркумулусного, обогащенного флюидом, кальцием и щелочами расплава либо вещества, по своим характеристикам близкого к нему: расплав-раствор, солевой расплав, гелевая система и т.п. [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты: 96-05-64839 и 96-05-64933) и ФЦИ "Интеграция".

## Список литературы

1. Аникина Е.В., Зедлер И. Ассоциация минералов кальция и алюминия в хром-платиновых рудах Нижнетагильского массива: особенности и петрологическое значение// Магматизм, метаморфизм и глубинное строение Урала. Тез. докл. VI Урал. петрограф. совещ. Екатеринбург, 1997. Ч.2. С.66-68.
2. Бетехтин А.Г. Платина и другие минералы платиновой группы. М., 1935. 148с.
3. Волченко Ю.А., Золов К.К., Коротеев В.А., Мардиросьян А.Н. Типы платинометаллического оруденения и их генетическая сущность//Актуальные проблемы магматической геологии, петрологии и рудообразования. Екатеринбург, 1995. С.38-55.
4. Генкин А.Д. Последовательность и условия образования минералов платиновой группы в Нижне-Тагильском дунитовом массиве//Геология рудных месторождений. 1997. Т.39, N1. С.41-48.
5. Геохимия изотопов в офиолитах Полярного Урала/Буякайте М.И., Виноградов В.И., Кулешов В.Н. и др. М.: Наука, 1983. 183 с.
6. Ефимов А.А. Габбро-гипербазитовые комплексы Урала и проблема офиолитов. М.: Наука. 1984. 232 с.
7. Иванов К.С., Шмелев В.Р. Платиноносный пояс Урала - магматический след раннепалеозойской зоны субдукции//Докл. РАН. 1996. Т.347, N 5. С.649-652.
8. Иванов О.К. Ультрамафические пегматиты пироксенит-дунитовых массивов Платиноносного пояса Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. 57с.
9. Изотопная геология. М.: Недра, 1984. 333 с.
10. Устинов В.И., Уханов А.В., Гриненко В.А. Изотопный состав кислорода минеральной ассоциации оливин-хромшпинелид//Геохимия. 1989. N 2. С.306-310.
11. Уханов А.В., Мочалов А.Г., Устинов В.И. Флюидное перераспределение платиновых металлов в щелочно-ультраосновном массиве Кондер (по изотопно-кислородным данным)//Геохимия. 1997. N 4. С.443-450.
12. Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Уймин С.Г. и др. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оксидтермометрии хромитоносных ультрамафитов Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1996. 136 с.
13. Eiler J.M., Farley K.A., Valley J.W., et al. Oxygen isotope variations in ocean island basalt phenocrysts//Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61, N 11. P.2281-2293
14. Gregory R.T., Taylor H.R.Jr. An oxygen isotope profile in a section cretaceous oceanic crust, Samail ophiolite Oman//J. Geophys. Res. 1981. V. 86, N B4. P. 2737-2755.
15. Gregory R.T., Taylor H.P.Jr. Possible non-equilibrium oxygen isotope effects in mantle nodules, an alternative to the Kyser-O'Neil-Carmichael  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  geothermometer//Contrib. Mineral.Petrol. 1986. V. 93. N 1. P.114-119.
16. Gregory R.T., Taylor H.P.Jr. Non-equilibrium, metasomatic  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  effects in upper mantle mineral assemblages//Contrib.Mineral. Petrol. 1986. V. 93. N 1. P. 124-135.
17. Johan Z. Origin of PGE mineralizations: the role of fluids// The Betekhtin symposium. M., 1997. P.265-266.
18. Stable isotopes in high temperature geological processes//Reviews in mineralogy. 1986. V.16. 570 p.