

РАСЧЕТ ИЗОТОПНЫХ СМЕЩЕНИЙ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПЕРЕХОДАХ “ГАЗ–КОНДЕНСАТ”

А. И. Малышев

В настоящее время в реконструкциях условий образования тех или иных отложений широко распространён подход (см., например, [1–5, 7, 11, 12, 15–19] и мн. др.), при котором в генетических реконструкциях используются данные об изотопии водорода, углерода, кислорода, серы и других элементов, способных образовывать легколетучие соединения. Так, например, в работе [12] приводятся данные о том, что изотопный состав С и О карбонатов вмещающих известняков и руд варьирует в пределах $\delta^{13}\text{C}$ от 2 до -4.0‰ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ от 12 до 23.5‰ SMOW, что, по мнению авторов, указывает на наличие двух изотопных резервуаров – метаморфогенного флюида, уравновешенного с известняками, и магматогенного флюида.

При этом не учитывается то обстоятельство, что химические элементы в составе легколетучих соединений способны в эндогенных условиях неоднократно претерпевать изменения агрегатного состояния “газ–конденсат”. В свою очередь, подобные переходы могут привести к ощутимым изотопным смещениям в составе образующих эти соединения элементов. Это делает существующую практику использования изотопного состава в качестве критерия генетических оценок не вполне корректной.

В частности, изотопный анализ серы применяется для выяснения источников серы в месторождениях сульфидных руд, для выяснения генезиса месторождений самородной серы, урановых и медных руд в песчаниках и для получения сведений об образовании нефти и газа. Однако с течением времени и получением новых данных об изотопном составе серы Норильских медно-никелевых месторождений стали возникать сложности с определением источника серы в этих месторождениях. Причем эти сложности отмечаются как сторонниками концепции контаминации коровой серы, так и ее противниками. В работе [6] указывается, что “отсутствие существенных различий в изотопном составе серы главных типов руд из различных участков интрузивов в Норильском районе, включая и основную массу сульфидов в экзоконтактных ореолах, противоречит предположению о поступлении в интрузив серы из пород на месте современного залегания”. В работе [14] отмечается, что “с учетом геологических данных правомерна постановка вопроса, является ли изменение изотопного соотношения следствием только одного эффекта корово-мантийного смешения изотопов или существуют иные процессы изотопного фракционирования”. Рассмотрению процесса изотопной

сепарации, способного объяснить аномальный изотопный состав серы Норильских месторождений без привлечения представлений о контаминации коровой серы, и посвящена данная работа.

В зонах серной отгонки может иметь место довольно значительный эффект изотопной сепарации. Этот эффект возникает за счет различий в давлении, которое создают химические эквиваленты паровозобразной серы, различающиеся изотопным составом. В классической литературе, посвященной геохимии изотопов серы (например, [6]), этот эффект, как правило, не учитывается, поскольку для серы не рассматривается сама возможность переходов “газ–жидкость” в высокотемпературных условиях. Рассмотрим этот эффект более подробно.

Коэффициент разделения двухкомпонентной жидкой смеси определяется как отношение относительных концентраций компонент c_1 , c_2 в паре и в жидкости [20]:

$$\alpha = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{пар}} / \left(\frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{жидк}}$$

Для идеальных растворов, к которым относятся смеси изотопных молекул, коэффициент разделения равен отношению давления пара чистых компонент:

$$\alpha(t) = p_1(t)/p_2(t).$$

Для оценки в первом приближении эффекта изотопного разделения при переходе серы из газообразного состояния в конденсированное будем исходить из факта, что отношение давлений эквивалентных количеств молекул серы с разным изотопным составом будет пропорционально отношению их молекулярных весов:

$$p_1(t)/p_2(t) = \mu_1(t)/\mu_2(t).$$

Из-за более высокого давления молекул, включающих в себя атомы тяжелого изотопа, эти молекулы будут сильнее поглощаться конденсатом по сравнению с их более легкими аналогами. Ради простоты будем полагать, что тяжелая молекула отличается от легкой наличием одного атома ^{34}S .

При условии, если количество молекул в газообразном состоянии невелико по сравнению с их количеством в конденсированном состоянии, то есть доля D сброса серы в конденсат близка к 1, получаем выражения для изотопных соотношений в газе G и жидкости L :

$$G = \frac{S_{34}}{\mu_1(1 - NS_{34}) + (N - 1)S_{34}} \quad \text{и}$$

$$L = \frac{L_{34}}{L_{32}} = \frac{S_{34}(G+1) - (1-D)G}{S_{32}(G+1) - (1-D)G}$$

Здесь: D – доля сброса серы в конденсат; S_{34} и S_{32} – исходные доли соответственно тяжелого и легкого изотопов (за исходный изотопный состав серы принимается метеоритный стандарт); N – среднее число атомов в молекуле; μ_0 – молекулярный вес серы, молекулы которой состоят исключительно из атомов легкого изотопа ^{32}S ; μ_1 – молекулярный вес серы, утяжеленной атомом изотопа ^{34}S .

При уменьшении доли конденсата жидкая фаза насыщается тяжелым изотопом и на определенном этапе возникает равновесное состояние, при котором повышенная концентрация рис. 1 тяжело-

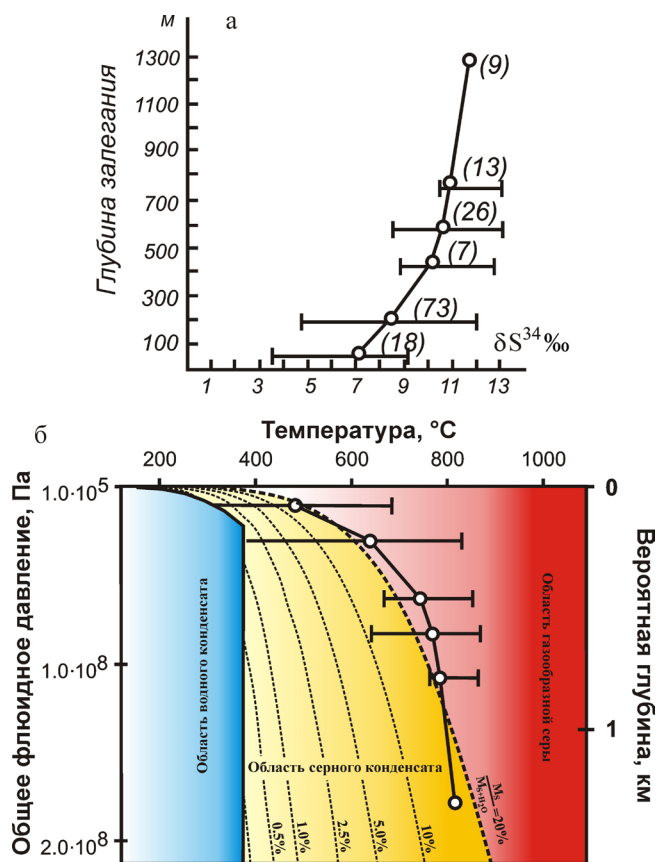


Рис. 1. Зависимость изотопного состава серы сульфидов от глубины их залегания (а) по данным В.А. Коваленкера с соавторами [8] и результаты пересчета этих данных в область PT -диаграммы зон серной отгонки (б).

В скобках – число анализов для каждой точки. Горизонтальные линии показывают пределы колебаний δS^{34} в каждой точке. При построении диаграммы использованы данные о давлении паров насыщения и критических параметрах веществ из [20, табл. 11.1–11.6, 13.4–13.6]. Для перехода от давлений насыщения парциальных паров серы к вероятным глубинам использованы данные [12] о в среднем 5-кратном превышении флюидным давлением его литостатического эквивалента. Из этой же работы [12] взяты данные о содержании серы в базитовых расплавах, использованные при построении диаграммы.

го изотопа в жидкости полностью компенсирует избыточное давление молекул с более тяжелым изотопным составом. Условие этого равновесия определяется выражением

$$\frac{S_{34}(G+1) - (1-D)G}{S_{32}(G+1) - (1-D)G} = 2S_{34}/S_{32} - G,$$

из которого определяется равновесная доля D сброса в конденсат $D_{\text{равновесн}} = 1 - S_{32} \frac{G+1}{2}$.

При дальнейшем уменьшении доли конденсата его изотопный состав уже не меняется, оставаясь предельно насыщенным тяжелым изотопом, тогда как в газовой фазе эффект смещения изотопных соотношений постепенно (с увеличением доли газовой фазы) затухает.

Результаты оценки эффекта изотопной сепарации при переходе “газ–конденсат” приведены в табл. 1. Как можно видеть, смещение изотопных соотношений в конденсате серы может меняться от близких к 0 значений до $\delta^{34}\text{S} = 20.262$. Все это делает невозможным использование изотопного состава серы как критерия оценки ее источников. Более того, это легко объясняет имеющиеся аномалии в изотопном составе серы таких крупнейших сульфидных месторождений, как Норильские, без привлечения каких-либо предположений о контаминации коровой серы.

Действительно, при рассмотрении закономерностей распределения тяжелого изотопа серы в сульфидных месторождениях исследователи [8] обратили внимание на то, что сульфиды, относительно обогащенные ^{34}S , залегают на больших глубинах, чем сульфиды относительно обедненные тяжелым изотопом серы. Был построен график зависимости изотопного состава сульфидов от глубины их залегания (рис. 1а). Анализ распределения $\delta^{34}\text{S}$ по площади месторождений показал отчетливое, последовательное снижение количества изотопа ^{34}S в сульфидных ветвях интрузива в направлении от прикорневых к фронтальной их частям. Наиболее четко эта зональность проявлена в пределах северо-восточной и центральной ветвей, с которыми связано Талнахское месторождение, однако и на Октябрьском месторождении (северо-западная ветвь) во фронтальной части интрузива сульфиды относительно обеднены тяжелым изотопом.

Как можно видеть из табл. 1, при постепенном сбросе серы, точнее, как следует из таблицы, при доле сброса в конденсат $D \leq 0.5$, изотопное смещение в образующемся конденсате является функцией температуры. Это происходит постольку, поскольку в зависимости от температуры меняется среднее число атомов в молекуле серного пара – от 8 атомов в нормальных условиях до 2.78 атомов при критической температуре 1040°C . Вхождение атома тяжелого изотопа в короткую высокотемпературную молекулу приводит к более существенно-

Таблица 1. Изотопные смещения (‰) в условиях конденсации некоторых веществ

	Вещество	T, °C	Доля сброса в конденсат						
			0.001	0.1	0.25	0.5	0.75	0.9	0.999
$\delta^{34}\text{S}$	$\text{S}_{2.78}$	1040	<u>-0.020</u>	<u>-2.249</u>	<u>-6.746</u>	<u>-20.227</u>	<u>-20.262</u>	<u>-20.262</u>	<u>-20.262</u>
			20.262	20.262	20.262	20.262	6.762	2.254	0.020
	$\text{S}_{4.6}$	800	<u>-0.011</u>	<u>-1.250</u>	<u>-3.750</u>	<u>-11.247</u>	<u>-11.257</u>	<u>-11.257</u>	<u>-11.257</u>
			11.257	11.257	11.257	11.257	3.755	1.252	0.011
	$\text{S}_{6.0}$	600	<u>-0.008</u>	<u>-0.889</u>	<u>-2.668</u>	<u>-8.003</u>	<u>-8.008</u>	<u>-8.008</u>	<u>-8.008</u>
			8.008	8.008	8.008	8.008	2.671	0.890	0.008
	$\text{S}_{6.9}$	400	<u>-0.007</u>	<u>-0.734</u>	<u>-2.202</u>	<u>-6.605</u>	<u>-6.609</u>	<u>-6.609</u>	<u>-6.609</u>
			6.609	6.609	6.609	6.609	2.204	0.735	0.007
	$\text{S}_{7.4}$	200	<u>-0.006</u>	<u>-0.664</u>	<u>-1.992</u>	<u>-5.974</u>	<u>-5.977</u>	<u>-5.977</u>	<u>-5.977</u>
			5.977	5.977	5.977	5.977	1.993	0.664	0.006
	S_8	0	<u>-0.005</u>	<u>-0.591</u>	<u>-1.774</u>	<u>-5.320</u>	<u>-5.323</u>	<u>-5.323</u>	<u>-5.323</u>
			5.323	5.323	5.323	5.323	1.775	0.592	0.005
SO_3	≤ 218	<u>-0.024</u>	<u>-2.707</u>	<u>-8.119</u>	<u>-24.339</u>	<u>-24.390</u>	<u>-24.390</u>	<u>-24.390</u>	
		24.390	24.390	24.390	24.390	8.141	2.713	0.024	
SO_2	≤ 157.5	<u>-0.030</u>	<u>-3.362</u>	<u>-10.083</u>	<u>-30.224</u>	<u>-30.303</u>	<u>-30.303</u>	<u>-30.303</u>	
		30.303	30.303	30.303	30.303	10.119	3.372	0.030	
H_2S	≤ 100.4	<u>-0.055</u>	<u>-6.156</u>	<u>-18.46</u>	<u>-55.291</u>	<u>-55.556</u>	<u>-55.556</u>	<u>-55.556</u>	
		55.556	55.556	55.556	55.556	18.578	6.189	0.056	
$\delta^{18}\text{O}$	H_2O	≤ 374.15	<u>-0.099</u>	<u>-11.021</u>	<u>-33.063</u>	<u>-99.175</u>	<u>-99.215</u>	<u>-99.215</u>	
			99.215	99.215	99.215	99.215	33.081	11.026	0.099
	SO_3	≤ 218	<u>-0.024</u>	<u>-2.699</u>	<u>-8.097</u>	<u>-24.291</u>	<u>-24.293</u>	<u>-24.293</u>	<u>-24.293</u>
			24.293	24.293	24.293	24.293	8.098	2.699	0.024
SO_2	≤ 157.5	<u>-0.030</u>	<u>-3.360</u>	<u>-10.080</u>	<u>-30.239</u>	<u>-30.243</u>	<u>-30.243</u>	<u>-30.243</u>	
		30.243	30.243	30.243	30.243	10.082	3.361	0.030	
$\delta^{13}\text{C}$	CO_2	≤ 30.85	<u>-0.043</u>	<u>-4.821</u>	<u>-14.463</u>	<u>-43.386</u>	<u>-43.393</u>	<u>-43.393</u>	
			43.393	43.393	43.393	43.393	14.466	4.822	0.043
	C_8H_{18}	≤ 295.6	<u>-0.008</u>	<u>-0.881</u>	<u>-2.642</u>	<u>-7.924</u>	<u>-7.926</u>	<u>-7.926</u>	<u>-7.926</u>
			7.926	7.926	7.926	7.926	2.642	0.881	0.008
C_7H_{16}	≤ 267.0	<u>-0.009</u>	<u>-1.014</u>	<u>-3.043</u>	<u>-9.130</u>	<u>-9.131</u>	<u>-9.131</u>	<u>-9.131</u>	
		9.131	9.131	9.131	9.131	3.044	1.015	0.009	
C_6H_{14}	≤ 234.2	<u>-0.011</u>	<u>-1.191</u>	<u>-3.574</u>	<u>-10.722</u>	<u>-10.725</u>	<u>-10.725</u>	<u>-10.725</u>	
		10.725	10.725	10.725	10.725	3.576	1.192	0.011	
C_5H_{12}	≤ 196.8	<u>-0.013</u>	<u>-1.436</u>	<u>-4.309</u>	<u>-12.925</u>	<u>-12.928</u>	<u>-12.928</u>	<u>-12.928</u>	
		12.928	12.928	12.928	12.928	4.310	1.437	0.013	
C_4H_{10}	≤ 152.0	<u>-0.016</u>	<u>-1.797</u>	<u>-5.390</u>	<u>-16.169</u>	<u>-16.175</u>	<u>-16.175</u>	<u>-16.175</u>	
		16.175	16.175	16.175	16.175	5.393	1.798	0.016	
C_3H_8	≤ 96.7	<u>-0.021</u>	<u>-2.381</u>	<u>-7.143</u>	<u>-21.426</u>	<u>-21.436</u>	<u>-21.436</u>	<u>-21.436</u>	
		21.436	21.436	21.436	21.436	7.148	2.382	0.021	
C_2H_6	≤ 32.3	<u>-0.031</u>	<u>-3.491</u>	<u>-10.471</u>	<u>-31.406</u>	<u>-31.428</u>	<u>-31.428</u>	<u>-31.428</u>	
		31.428	31.428	31.428	31.428	10.481	3.493	0.031	
CO_2	≤ 30.85	<u>-0.022</u>	<u>-2.468</u>	<u>-7.405</u>	<u>-22.211</u>	<u>-22.222</u>	<u>-22.222</u>	<u>-22.222</u>	
		22.222	22.222	22.222	22.222	7.410	2.470	0.022	
$\delta^2\text{H}$	H_2O	≤ 374.15	<u>-0.053</u>	<u>-5.847</u>	<u>-17.542</u>	<u>-52.625</u>	<u>-52.626</u>	<u>-52.626</u>	
			52.626	52.626	52.626	52.626	17.542	5.847	0.053
	H_2S	≤ 100.4	<u>-0.029</u>	<u>-3.169</u>	<u>-9.506</u>	<u>-28.518</u>	<u>-28.518</u>	<u>-28.518</u>	<u>-28.518</u>
			28.518	28.518	28.518	28.518	9.506	3.169	0.029
	C_8H_{18}	≤ 295.6	<u>-0.009</u>	<u>-0.963</u>	<u>-2.889</u>	<u>-8.667</u>	<u>-8.667</u>	<u>-8.667</u>	<u>-8.667</u>
			8.667	8.667	8.667	8.667	2.889	0.963	0.009
	C_7H_{16}	≤ 267.0	<u>-0.010</u>	<u>-1.097</u>	<u>-3.290</u>	<u>-9.871</u>	<u>-9.871</u>	<u>-9.871</u>	<u>-9.871</u>
			9.871	9.871	9.871	9.871	3.290	1.097	0.010
	C_6H_{14}	≤ 234.2	<u>-0.011</u>	<u>-1.274</u>	<u>-3.821</u>	<u>-11.463</u>	<u>-11.463</u>	<u>-11.463</u>	<u>-11.463</u>
			11.463	11.463	11.463	11.463	3.821	1.274	0.011
	C_5H_{12}	≤ 196.8	<u>-0.014</u>	<u>-1.518</u>	<u>-4.555</u>	<u>-13.666</u>	<u>-13.666</u>	<u>-13.666</u>	<u>-13.666</u>
			13.666	13.666	13.666	13.666	4.555	1.518	0.014
C_4H_{10}	≤ 152.0	<u>-0.017</u>	<u>-1.879</u>	<u>-5.638</u>	<u>-16.914</u>	<u>-16.914</u>	<u>-16.914</u>	<u>-16.914</u>	
		16.914	16.914	16.914	16.914	5.638	1.879	0.017	
C_3H_8	≤ 96.7	<u>-0.022</u>	<u>-2.465</u>	<u>-7.394</u>	<u>-22.183</u>	<u>-22.183</u>	<u>-22.183</u>	<u>-22.183</u>	
		22.183	22.183	22.183	22.183	7.394	2.465	0.022	
C_2H_6	≤ 32.3	<u>-0.032</u>	<u>-3.579</u>	<u>-10.737</u>	<u>-32.211</u>	<u>-32.212</u>	<u>-32.212</u>	<u>-32.212</u>	
		32.212	32.212	32.212	32.212	10.737	3.579	0.032	

Примечание. В числителе – смещение в остаточном газе, в знаменателе – в образующемся конденсате.

му эффекту ее относительного утяжеления, что, в конечном счете, и приводит к более значительному эффекту изотопного смещения [9, 10]. Эта зависимость делает возможным определение по изотопному смещению той температуры, при которой происходил сброс серы в конденсат. Результаты иллюстрирует рис. 1б, где данные по изотопному смещению [8] пересчитаны на температуру и нанесены на *PT*-диаграмму зон серной отгонки. Как можно видеть, закономерность В.А. Коваленкера с соавторами хорошо соответствует *PT*-границе области сброса серы в высокотемпературный конденсат. Поэтому можно считать, что данные по смещению изотопного состава в сульфидной сере норильских месторождений очень хорошо соответствуют концепции серного перехвата, фактически совпадая с началом выделения основных объемов высокотемпературного конденсата флюидной серы. Все это легко объясняет имеющиеся аномалии в изотопном составе серы Норильских сульфидных месторождений без привлечения каких-либо предположений о контаминации коровой серы.

Аналогичным образом можно рассчитать возможные изотопные смещения и для других элементов, входящих в состав легколетучих соединений. Как можно видеть (табл. 1), расчетные изотопные смещения вполне сопоставимы с вариациями изотопных составов, наблюдаемых в природных обстановках. Это требует более осторожного использования данных по изотопии для элементов, способных претерпевать изотопную сепарацию при переходах “газ–конденсат” в составе летучих соединений.

Работа выполнена при поддержке по Программе № 2 ОНЗ РАН (проект № 09-Т-5-1011) и проекту 11-55-03-ИАП УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникина Е.В., Алексеев А.В. Минералого-геохимическая характеристика золото-палладиевого оруденения в Волковском габбро-диоритовом массиве (Платиноносный пояс Урала) // Литосфера. 2010. № 5. С. 75–100.
2. Артемьев Д.А., Зайков В.В. Тальк-карбонатные метасоматиты и их роль в формировании кобальт-медноколчеданного оруденения в ультрамафитах Главного Уральского разлома // Литосфера. 2009. № 1. С. 47–69.
3. Грабежев А.И. Sr-Nd-C-O-H-S изотопно-геохимическая характеристика медно-порфировых флюидно-магматических систем Южного Урала: вероятные источники вещества // Литосфера. 2009. № 6. С. 66–89.
4. Грабежев А.И., Краснобаев А.А. U-Pb возраст и изотопно-геохимическая характеристика Томинско-Березняковского рудного поля (Южный Урал) // Литосфера. 2009. № 2. С. 14–27.
5. Грабежев А.И., Ронкин Ю.Л. Изотопы углерода, кислорода и стронция в карбонатах медно-скарновых месторождений Урала // Литосфера. 2007. № 4. С. 102–114.
6. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
7. Дворник Г.П. Элементы вертикальной зональности в распределении золотопорфирового оруденения в вулканоплутонических комплексах Центрально-Алданского района // Литосфера. 2009. № 4. С. 104–107.
8. Коваленкер В.А., Гладышев Г.Д., Носик Л.П. Изотопный состав серы сульфидов из месторождений Талнахского рудного узла в связи с их селеноносностью // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1974. № 2. С. 80–91.
9. Малышев А.И. Изотопная сепарация серы в зонах высокотемпературной отгонки // Докл. АН. 2004. Т. 394, № 5. С. 669–672.
10. Малышев А.И. Сера в магматическом рудообразовании. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2004. 189 с.
11. Мизенс Г.А., Кулешов В.Н., Степанова Т.А. Первые сведения об изотопном составе углерода и кислорода в каменноугольных известняках восточного склона Южного Урала // Литосфера. 2008. № 4. С. 104–110.
12. Мурзин В.В., Сазонов В.Н., Ронкин Ю.Л. Модель формирования Воронцовского золоторудного месторождения на Урале (карлинский тип): новые данные и проблемы // Литосфера. 2010. № 6. С. 66–73.
13. Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А. Магматические летучие и их участие в формировании рудообразующих флюидов // Геол. рудн. месторожд. 1997. Т. 39, № 6. С. 520–529.
14. Петрология сульфидного магматического рудообразования / В.В. Дистлер, Т.Л. Гроховская, Т.Л. Евстигнеева и др. М.: Наука, 1988. 232 с.
15. Проскурнин В.Ф., Петров О.В., Гавриш А.В. и др. Раннемезозойский пояс карбонатитов полуострова Таймыр // Литосфера. 2010. № 3. С. 95–102.
16. Расулов А.Т. Вариации изотопного состава кислорода в конкреционных карбонатах из верхнепалеозойского флиша Урала // Литосфера. 2009. № 1. С. 93–102.
17. Расулов А.Т. Источник углерода углекислого газа изотопно-тяжелых конкреционных карбонатов // Литосфера. 2010. № 2. С. 130–134.
18. Седаева К.М., Рябинкина Н.Н., Кулешов В.Н. и др. Отражение Хангенбергского глобального геологического события рубежа девона и карбона в разрезах западного склона Приполярного (р. Кожим) и Южного (р. Сиказа) Урала // Литосфера. 2010. № 6. С. 25–37.
19. Сокерина Н.В., Зыкин Н.Н., Ефанова Л.И. и др. Условия формирования кварцевых жил золоторудных проявлений Манитаньрдского района (Приполярный Урал) // Литосфера. 2010. № 2. С. 100–111.
20. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.