

УДК 553.493.6, 553.25

СВИДЕТЕЛЬСТВА МИКРОБИАЛЬНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ПОРОДАХ ТОМТОРСКОГО КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА (АРКТИЧЕСКАЯ СИБИРЬ)

© 2020 г. В. А. Пономарчук¹, академик РАН Н. Л. Добрецов^{1,2}, Е. В. Лазарева¹, С. М. Жмодик^{1,2,*}, Н. С. Карманов¹, А. В. Толстов¹, А. Н. Пыряев^{1,2}

Поступило 14.11.2019 г.

После доработки 10.12.2019 г.

Принято к публикации 15.12.2019 г.

Карбонаты Томторского комплекса ультраосновных щелочных пород и карбонатитов (север Республики Саха (Якутия)) отличаются широким диапазоном изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$ от +2 до -59.9% . В работе приводится характеристика геологического положения, закономерностей локализации, минерального и химического составов, связь с РЗЭ-минерализацией образцов со значениями $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов от -25 до -59% . Формирование аномально низких $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах обусловлено биогенным окислением метана с $\delta^{13}\text{C}_{\text{мет}}$ до -70% .

Ключевые слова: изотопы углерода, месторождения РЗЭ, Томторский карбонатитовый комплекс, кора выветривания карбонатитов, биогенные процессы

DOI: 10.31857/S2686739720020115

Томторский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов (ТК) на севере Республики Саха (Якутия) по многим параметрам уникален: это один из крупнейших подобных интрузивов, а богатые руды редких и редкоземельных элементов признаны природным концентратом. В породах ТК распространены карбонаты с вариациями $\delta^{13}\text{C}$ от +2 до явно “метаногенного” значения -59.9% [1, 2]. Образование метана в эволюционирующей С–О–Н-флюидной составляющей карбонатитов возможно при снижении температуры расплава [3, 4]. В качестве других источников метана указываются мантия, вмещающие породы, продукты синтеза гидротермальных процессов [5]. Данных о находках карбонатов с “метановым” $\delta^{13}\text{C}$ на схожих месторождениях Mauntin Weld (Австралия), Араха, Catalio, Lagos (Бразилия) не известны. Нами исследованы образцы ТК, в которых установлены значения $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов от -25 до $-59,0\%$, приводится характеристика образцов, геологическое положение, минеральный, химический составы.

В региональном отношении ТК располагается на пересечении двух крупных геологических структур – древнего Уджинского авлакогена (~1074 млн лет) [7] и Молодо-Попигаевского вулканно-плутонического пояса триасового возраста, маркирующего разлом глубинного залегания. Обе структуры способны обеспечивать движение флюидов в периоды активизации. В районе известных выходы природных битумов, локализованных в отложениях докембрия и фанерозоя [6]. Геологическое строение ТК представлено в работах [1, 2, 8]. На данный момент надежно установлено два основных магматических этапа формирования пород ТК – ~700 и ~400 млн лет ([8] и др.).

На всех породах карбонатитового ядра развита кора выветривания (КВ) со следующим профилем: карбонатиты – породы с преобладанием апатита (франколита)–гётита–сидерита. Породы КВ распределены неравномерно по площади карбонатитового ядра, все перечисленные типы наблюдаются в разрезах участков распространения богатых руд (Северный, Южный и Буранный), рис. 1.

Химические составы образцов (табл. 1) и минералов определялись методами РФА, РФА-СИ, ИСП-ААС, ИСП-МС и СЭМ. На масс-спектрометре FINNIGAN MAT-253 с приставкой Gas-Bench II в проточном (чистый He) режиме определялся $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов. Изотопные значения $\delta^{13}\text{C}$ приводятся относительно стандарта V-PDB. Точность определения $\delta^{13}\text{C}$ составляла $\pm 0.1\%$.

¹ Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск, Россия

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

*E-mail: zhmodik@igm.nsc.ru

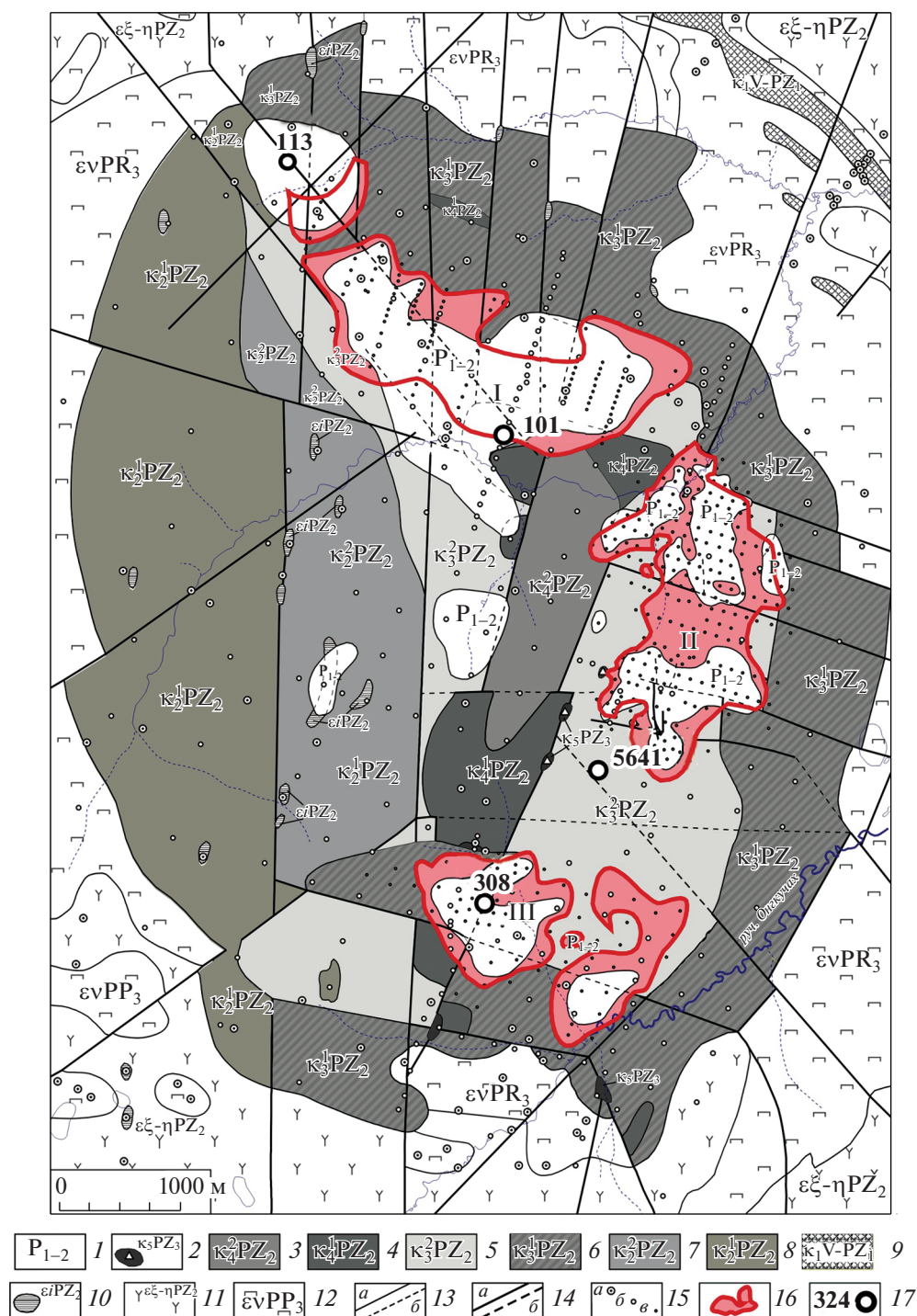


Рис. 1. Схематическая геологическая карта доюрских образований центральной части ТК с положением скважин (17), в которых обнаружены карбонаты с $\delta^{13}C < -25\%$; условные обозначения см. в [10].

Из-за мелкодисперсности образцов для анализа за $\delta^{13}C$ применялся метод последовательного разложения, учитывающий снижение растворимости карбонатных фаз в H_3PO_4 . Разложение проводилось при температуре $70^\circ C$: первая порция выделившегося CO_2 в течение 1 ч соответствует

кальциту; вторая (в течение 24 ч) – доломиту/анкериту; третья (в течение 7 дней) – сидериту и родохрозиту [9].

Образцы 5641/94.7 и 5641/99.7 отобраны из гётитового горизонта скважины, расположенной в блоке фосфатно-редкометалльных карбонатитов с

Таблица 1. Содержание основных породообразующих оксидов (мас.%) и микроэлементов (г/т) в образцах, а также $\delta^{13}\text{C}$ (‰) в CO_2 , выделенном из карбонатов при ступенчатом разложении

Оксиды, элементы, изотопы	Горизонт			
	Франколитовый	Гётитовый		
		Номер скважины/глубина (м)		
	101/100	5641/94.7	5641/99.7	308/109
SiO ₂	13.4	2.2	1.43	2.0
TiO ₂	2.9	1.1	0.41	2.1
Al ₂ O ₃	4.1	н.п.о.	0.32	3.2
Fe ₂ O ₃	33.3	70.5	42.6	42.3
MnO	3.90	8.0	15.2	19.7
MgO	2.2	0.30	0.27	0.52
CaO	15.5	0.81	16.5	3.08
Na ₂ O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
K ₂ O	0.16	н.п.о.	0.04	н.п.о.
P ₂ O ₅	9.1	0.60	2.5	3.5
BaO	0.62	0.28	0.36	0.33
SrO	0.64	0.34	0.52	0.36
REE	0.89	0.42	0.89	5.35
ППП	9.57	12.6	17.42	16.59
Сумма	95.6	96.8	97.7	93.82
Y	1237	376	619	1312
Nb	4660	8387	751	1014
La	3556	1305	2533	8985
Ce	5131	2578	5313	15214
Pr	541	285	605	1499
Nd	2067	989	2236	5792
Sm	331	124	288	705
Eu	109	28	65	191
Gd	283	86	172	525
Tb	38	10	19	63
Dy	202	51	100	277
Ho	37	9	20	45
Er	98	19	49	106
Tm	15	2	6	16
Yb	77	11	33	88
Lu	9	2	4	11
Pb	1708	259	189	884
Th	739	212	157	1095
U	5.5	3.1	8.3	25.1
$\delta^{13}\text{C}$ (1 час)	-59.9	-29.6	-31.2	-26.34
$\delta^{13}\text{C}$ (24 ч.)	-54.6	-39.2	-44.1	н.п.о.
$\delta^{13}\text{C}$ (7 дн.)	н.п.о.	-24.8	-37.1	н.п.о.

Примечание. Н.п.о. – ниже предела определения; ППП – потери при прокаливании.

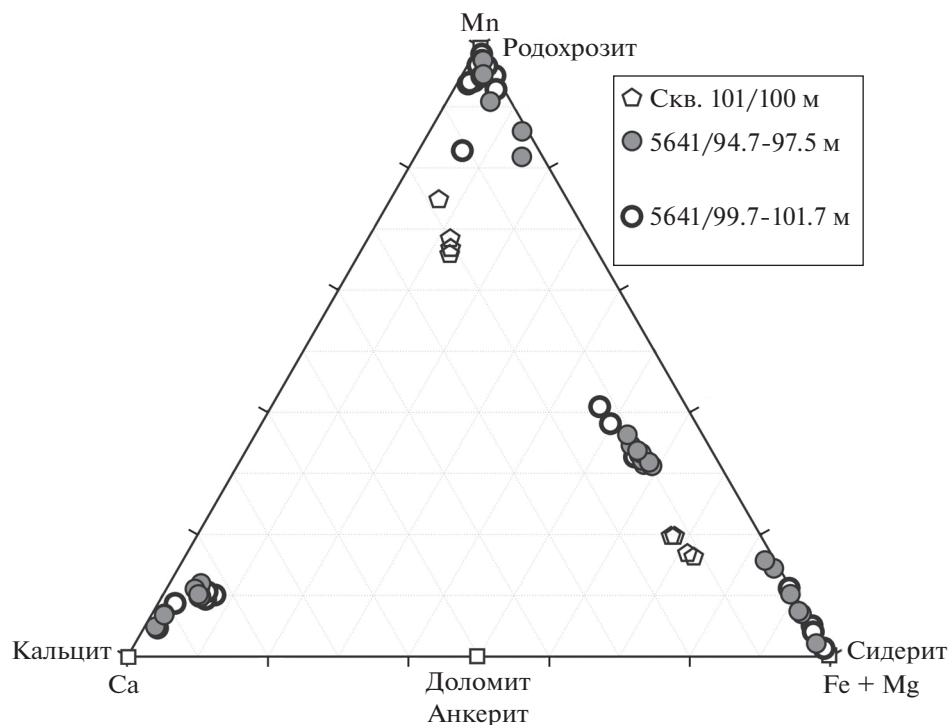


Рис. 2. Состав карбонатов с $\delta^{13}\text{C}$ менее -25‰ (см. табл. 1) в образцах пород ТК.

высоким содержанием РЗЭ (рис. 1). Образцы состоят преимущественно из гётита и карбонатов в разных соотношениях (табл. 1); установлено 4 карбоната различного состава (рис. 2). Акцессорные минералы представлены магнетитом, пироксеном, пирохлором, апатитом, хлоритом, монацитом, стронцианитом, сфалеритом. В монаците преобладает Се, а содержание La (10–11%) выше, чем Nd (7.5–8.3%).

Образец 308/109 отобран из гётитового горизонта участка Южный. Представлен тонкослоистой и криптозернистой породой, по текстурным характеристикам, составу и морфологии отдельных минералов, подобной богатым Nb-REE рудам [10]. Основу составляют слои, сложенные преимущественно гётитом, апатитом, Fe-хлоритом, родохрозитом ($\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_{0.1}\text{Ca}_{0.07}\text{Mg}_{0.01}\text{CO}_3$), монацитом и оксидами Ti–Fe–Nb. Гётитовые слои обогащены биоморфными трубчатыми монацит-галлуазитовыми образованиями, подобными обнаруженным на участке Буранный [10]. В слоях Fe-хлорита монацит равномерно распределен в виде зональных образований. Монацит обоих морфологических типов имеет сходный состав: от 21.9 до 25% Се, до 12.2% La и до 7% Nd. Из сульфидов встречаются галенит и сульфид Fe и Ni.

Об образце 113/185 со значениями $\delta^{13}\text{C}$ -48.1 и -59.9‰ известно, что он взят из “рудной толщи” [1, 2], т.е., возможно, также относится к КВ. Рас-

полагается образец в блоке апатит-микроклин-слюдистых пород.

Все образцы обнаружены в скважинах, пробуренных в разломных зонах или близко от них (рис. 1). Самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов отмечаются в пределах разлома СЗ-простираения.

Понижение значений $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах обычно объясняется влиянием окисленного органического вещества. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ находятся в интервале от -22 до -26‰ при минимальном -32‰ [11]. Следовательно, карбонаты с $\delta^{13}\text{C}$ ниже -32‰ однозначно указывают на участие метана в их формировании. Самое низкое значение $\delta^{13}\text{C} = -125\text{‰}$ установлено в кальците, обнаруженном в трещинах гранита [12]. Минерал формировался на глубинах от 200 до 700 м в метано-сульфатной переходной зоне за счет окисления биогенного метана на границе с богатой сульфатами соленой водой. Окисление метана активировалось консорциумом анаэробных метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий в анаэробной обстановке [12]. В современных пресноводных и морских условиях образование карбонатов с “метановыми” значениями $\delta^{13}\text{C}$ происходит на выходе метановых сипов при анаэробном окислении метана, в частности анаэробными метанотрофными микроорганизмами — археями [13]. Важными агентами при окислении метана мик-

роорганизмами являются SO_4^- , Fe(III), Mn(IV), представляющие акцепторы электронов в метаболических реакциях. Эффективность окисления метана существенно возрастает, если образуется консорциум анаэробных метанотрофных архей с сульфатредуцирующими, денитрифицирующими и металлоредуцирующими бактериями [14]. Во всех образцах с низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ ТК присутствуют гидроксиды Fe, родохрозит и сульфиды. В приповерхностных (до 200 м) частях разломных зон ТК микроорганизмы могли перерабатывать метан различной природы: абиогенной и биогенной (бактериальный, термогенный) [15]. По значениям $\delta^{13}\text{C}$ надежно устанавливается только один тип – биогенный (табл. 1). При окислении метана образуется $(\text{CO}_2)_{\text{мет}}$, причем изотопный состав углерода сохраняется. При дальнейших физико-химических преобразованиях $(\text{CO}_2)_{\text{мет}}$ вплоть до формирования карбонатов, изотопный состав углерода обогащается изотопом ^{13}C в связи с фракционированием с коэффициентом $\alpha_{\text{CH}_4-\text{CO}_2}$ порядка 1.009–1.024 [12]. Таким образом, $\delta^{13}\text{C}_{\text{мет}}$, который участвовал в образовании карбонатов ТК со значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ до -59.9% (скв. 101/100), составлял -70% и менее. Согласно известной C–D-диаграмме [15], $\delta^{13}\text{C}_{\text{мет}}$ попадает в область ацетокластического и гидрогенотрофного метаногенеза. Соответствующие интервалы для них от -50 до -90% и от -60 до -110% . Значение $\delta^{13}\text{C}$ абиогенного метана существенно выше -26.2% согласно данным [15].

Формирование метаногенного карбоната может осложняться присутствием неорганического углерода в бикарбонате. Значение $\delta^{13}\text{C}$ этого “экзогенного” углерода в карбонатах пород ТК значительно выше метаногенного и находится в интервале от -5 до -15% . При смешении углерода из двух “резервуаров” $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов зависит как от изотопных составов углерода метана и неорганической составляющей, так и от их соотношения. Альтернативное объяснение заключается в участии в образовании карбонатов термогенного метана, который образуется в гидротермальном процессе.

Таким образом, полученные данные в дополнение к установленным ранее фактам [10] свидетельствуют о микробной активности в зоне гипергенеза и эпигенеза Томторского месторождения при участии низкотемпературных гидротермальных процессов. Формирование карбонатов с аномально низкими $\delta^{13}\text{C}$ происходило в результате анаэробного окисления метана с участием микроорганизмов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках гранта № 18–17–00120 РНФ. Аналитические работы выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покровский Б.Г., Беляков А.Ю., Кравченко С.М. и др. // Геохимия. 1990. № 9. С. 1320–1329.
2. Kravchenko S.M., Pokrovsky B.G. // Econ. Geol. 1995. V. 90. № 3. P. 676–689. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.90.3.676>
3. Рябчиков И.Д., Козарко Д.Н., Кривдик С.Г. и др. // ГРМ. 2008. Т. 50. № 6. С. 483–493. <https://doi.org/10.1134/S1075701508060019>
4. Nivin V.A., Treloar P.J., Konopleva N.G., et al. // Lithos. 2005. V. 85. P. 93–112. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.03.021>
5. Potter J., Rankin A.H., Treloar P.J. // Lithos. 2004. V. 75. P. 311–330. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.003>
6. Каширицев В.А. Природные битумы северо-востока Сибирской платформы / Якутск: ЯФ СО РАН СССР, 1988. 104 с.
7. Гладкочуб Д.П., Станевич А.М., Травин А.В. и др. // ДАН. 2009. Т. 425. № 5. С. 642–648. <https://doi.org/10.1134/S1028334X09030052>
8. Vladykin N.V., Kotov A.B., Borisenko A.S., et al. // Doklady Earth Sci. 2014. V. 454. P. 7–11. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14010140>
9. Al-Aasm I.S., Taylor B.E., South B. // Chemical Geology. 1990. V. 80. P. 119–125. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(90\)90020-D](https://doi.org/10.1016/0168-9622(90)90020-D)
10. Lazareva E.V., Zhmodik C.M., Dobretsov N.L., et al. // Russian Geology and Geophysics. 2015. V. 56. № 6. P. 844–873. <https://doi.org/10.15372/GiG20150603>
11. Galimov E.M. // Organic Geochemistry. 2006. V. 37. P. 1200–1262. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>
12. Drake H., Åstrom M.E., Heim C., et al. // Nature Com. 2016. V. 6. № 7020. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms8020>
13. Vigneron A., Alsop E.B., Cruaud P., et al. // Scientific Reports. 2017. V. 7. № 16015. P. 1–12. <https://www.nature.com/articles/s41598-017-16375-5.pdf>
14. Liang L., Wang Y., Sivan O., et al. // Sci China Life Sci. 2019. V. 62. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11427-018-9554-5>
15. Whiticar M.J. // Chemical Geology. 1999. V. 161. P. 291–314. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)

EVIDENCE OF MICROBIAL-INDUCED MINERALIZATION IN THE ROCKS OF THE TOMTOR CARBONATITE COMPLEX (ARCTIC SIBERIA)

V. A. Ponomarchuk^a, Academician of the RAS N. L. Dobretsov^{a,b}, E. V. Lazareva^a, S. M. Zhmodik^{a,b,#},
N. S. Karmanov^a, A. V. Tolstov^a, and A. N. Pyryaev^{a,b}

^a*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: zhmodik@igm.nsc.ru*

Carbonates of the Tomtor complex of ultrabasic alkaline rocks and carbonatites (north of the Republic of Sakha-Yakutia) are distinguished by a wide range of carbon isotopic composition $\delta^{13}\text{C}$ from +2 to -59.9% . The paper gives a description of the geological position, localization patterns, mineral and chemical composition, relationship with REE mineralization of samples with $\delta^{13}\text{C}$ carbonates from -25 to -59% . The formation of abnormally low $\delta^{13}\text{C}$ in carbonates is due to the biogenic oxidation of methane from $\delta^{13}\text{C}_{\text{met}}$ to -70% .

Keywords: carbon isotopes, REE, Tomtor carbonatite complex, weathering zone of the carbonatite, biogenic processes