

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ Ar И N И ЭЛЕМЕНТНЫЕ ОТНОШЕНИЯ Ar, N, He, C ВО ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ ГУЛИНСКОГО МАССИВА (ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ)

© 2020 г. А. И. Буйкин^{а, *}, А. Б. Верховский^б, А. М. Асавин^а, Л. Н. Когарко^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бThe Open University, Walton Hall, Milton Keynes, MK7 6AA, United Kingdom

*e-mail: bouikine@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2020 г.

После доработки 28.04.2020 г.

Принята к публикации 01.05.2020 г.

В работе представлены первые данные по изотопному составу и элементным соотношениям азота, углерода и благородных газов в образцах ранних стадий образования Гулинского комплекса (Маймеча-Котуйская магматическая провинция, Полярная Сибирь), полученные с применением метода ступенчатого дробления. Отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в ступенях дробления варьируют от значений близких к атмосферному (~ 296) в образце меймечита до 5000–6000 в пироксените и мелилитолизите; последние соответствуют оценке для мантийного источника карбонатитов Гулинского массива по Ne–Ar систематике. Валовый изотопный состав азота в исследованных породах варьирует от $\delta^{15}\text{N} = +3.7$ до -5.9‰ , показывая закономерное увеличение $\delta^{15}\text{N}$ с ростом концентрации азота; диапазон вариаций $\delta^{15}\text{N}$ в ступенях дробления еще шире: от $\delta^{15}\text{N} = +6.7\text{‰}$ в пироксените до -15.4‰ в меймечите. 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 азота органического происхождения. Отношения $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в захваченном мантийном компоненте ультраосновных пород в 4–8 раз ниже, чем в связанных с ними карбонатитах. Это, по-видимому, указывает на разные флюидные источники, либо на предпочтительный уход азота из флюидной фазы на ранних этапах образования Гулинского массива.

Ключевые слова: изотопы азота, аргона, гелий, диоксид углерода, флюидные включения, ступенчатое дробление, Гулинский массив

DOI: 10.31857/S0016752520110035

ВВЕДЕНИЕ

Гулинский массив является крупнейшим в мире щелочно-карбонатитовым ультраосновным интрузивно-вулканическим комплексом и расположен в районе между реками Маймеча и Котуй на северной границе Сибирской платформы с Хатангским палеорифтом (Allen et al., 2006). Как многие другие щелочно-ультраосновные интрузии, Гулинский массив представляет собой сложный многостадийный плутон (Егоров, 1991). Комплексная полифазная эволюция массива началась с формирования ультраосновных пород (дуниты, косьвиты), продолжилась образованием пород мелилитовой серии, мельтейгитов, якупирангит-мельтейгитов, переходя к породам ийолитовой и затем сиенитовой серий, и закончилась формированием ряда жил и штоков пород фоскоритовой и карбонатитовой групп (Егоров, 1991).

Наличие рудопроявлений флогопитов и широкое развитие флогопита в породах массива предполагает, что флюидная фаза играла важную роль (Эпштейн, 1958) в процессе его формирования. В частности, на существенную роль флюидной фазы, содержащей S, F, CO_2 в формировании апатитового оруденения в ийолитах указывается в недавних работах (Исакова и др., 2015; Panina, Usoltseva, 2008). Однако источники и эволюция флюидной фазы при формировании первых фаз Гулинского плутона остаются малоизученными. Ранее нами были исследованы образцы, представляющие разные стадии карбонатитообразования (Буйкин и др., 2016; Буйкин и др., 2017). Эти работы показали, что первичным источником флюидной фазы Гулинских карбонатитов была субконтинентальная литосферная мантия (СКЛМ). При этом карбонатиты ранних фаз внедрения существенно отличаются от более

поздних по концентрациям высоколетучих компонентов, а также по изотопному составу углерода (CO_2), аргона и водорода (H_2O). Было показано, что на ранних этапах карбонатитообразования во флюидах доминировал мантийный компонент, тогда как на более поздних этапах ведущую роль стал играть другой источник — привнесший в систему аргон и неон атмосферного состава, и большое количество CO_2 с изотопно-тяжелым углеродом. Углерод-аргон-водородная изотопная систематика предполагает, что, этот поздний флюид связан с высокотемпературными палеометеорными водами (Буйкин и др., 2016). Изотопный состав азота довольно гомогенный и практически одинаковый для ранних и поздних карбонатитов. Для объяснения отсутствия плюмовой метки по гелию и неону в этом плюмовом объекте (Добрецов, 1997) было выдвинуто предположение о том, что Гулинские карбонатиты формировались на затухающей стадии плюмового магматизма при существенном вкладе компонента СКЛМ (Буйкин и др., 2017).

Для получения информации об источниках и эволюции флюидной фазы на ранних этапах формирования Гулинского массива мы начали изотопно-геохимическое изучение ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород массива. В том числе, меймечитов, которые являются наиболее вероятным представителем первичных магм Гулинского комплекса. В работе представлены первые данные по изотопному составу и элементным соотношениям азота, аргона и гелия, полученные с применением метода ступенчатого дробления.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Нами изучены пироксенит (97-74, Px), 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 каналы (правый борт реки Гулэ). Меймечит отобран в керне скважины с глубины ~50 м.

Оливиновый нефелинит (97-69) — плотная стекловатая порфирированная порода с хорошо ограниченными вкрапленниками оливина и слабо раскристаллизованной основной массой. В шлифах наблюдаются очень редкие порфирированные выделения клинопироксена (гломеропорфирово-

го облика). В стекловатой основной массе видны мелкие вкрапленники нефелина, оливина и пироксена.

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

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 зернами.

Меймечит (30-46) — порфирированная 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.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Валовые пробы и отобранные под бинокуляром мономинеральные образцы были очищены в ультразвуковой ванне в этаноле для удаления возможных поверхностных загрязнений и помещены на 2–3 ч в сушильный шкаф. Затем образцы были загружены в трубки дробления, подсоединенные к вакуумной системе масс-спектрометрического комплекса Finesse в Открытом Университете, Милтон Кинс, Англия (Verchovskiy et al., 2002). Вся система откачивалась на высокий вакуум (10^{-8} torr) и прогревалась при $\sim 120^\circ\text{C}$ в течение суток для удаления газов, сорбированных на поверхности проб. Выделение газов из флюидных включений выполнялось методом ступенчатого дробления (Buikin et al., 2017). Газы, выделенные

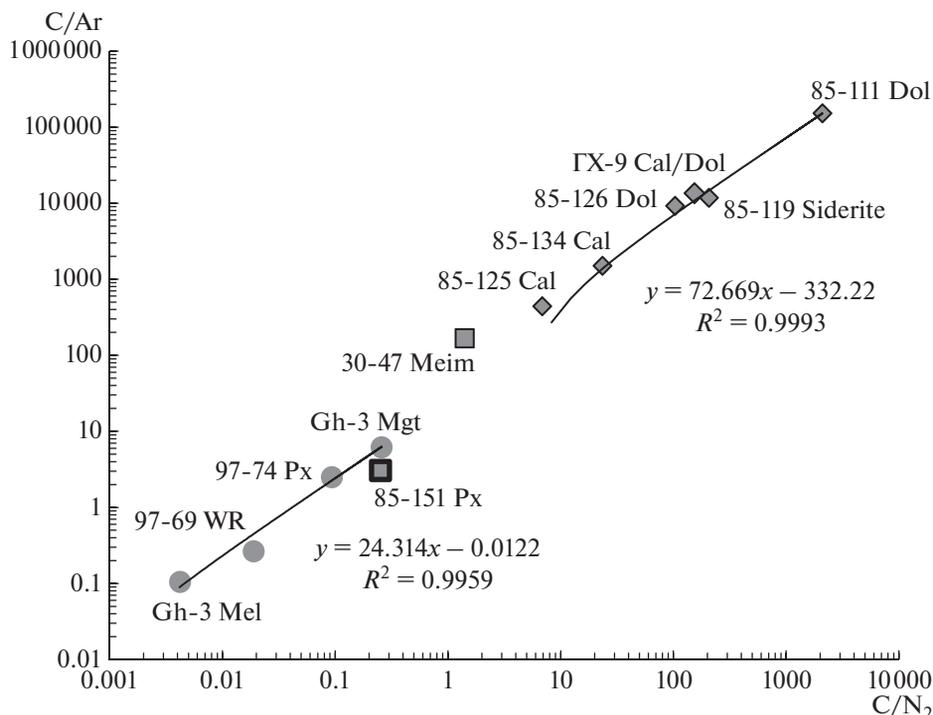


Рис. 1. Отношения углерода (CO_2) к аргону и азоту в образцах ультраосновных пород Гулинского комплекса. Для сравнения приведены данные для пород карбонатитового этапа (ромбы) и для косцивита (квадрат), согласно Егорову (1991) представляющего 2-ю под-стадию 1-й фазы образования массива (Buikin et al., 2016). Меймечит, который, строго говоря, не принадлежит к той ультраосновной серии пород (2-я–3-я стадия образования массива), которую мы здесь, в основном, рассматриваем, имеет отличающиеся CO_2 – N_2 –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 .

на каждой ступени дробления, криогенно разделялись и направлялись в камеру масс-спектрометра для изотопного анализа. Аргон дополнительно очищался на Zr–Al геттерах. Для удаления возможных интерферирующих масс (прежде всего, CO), азот очищался на CuO при 800°C . Образовавшаяся при этом CO_2 высаживалась на холодном пальце при температуре -170°C . Холостой опыт составлял $(0.4\text{--}0.9) \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г STP}$ ^4He , $(0.4\text{--}0.6) \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г STP}$, ^{40}Ar и $0.2\text{--}0.8 \text{ нг N}_2$. Аналитические ошибки для $\delta^{15}\text{N}$ составляли $\pm(0.2\text{--}0.6)\%$ в степенях дробления и $\pm(0.2\text{--}0.3)\%$ для валовых значений; для отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – меньше 2–5%.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание газов в образцах

Для всех образцов характерно крайне низкое содержание диоксида углерода (табл. 1), которое составляет от 1 ppb в мелилите до 318 ppb в меймечите. Это на несколько порядков меньше, чем в фоскоритах и карбонатитах Гулинского массива (Buikin et al., 2016) или в ультраосновных породах и карбо-

натитах 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. 1).

Концентрация азота в образцах варьирует от 62 до 398 ppb с общим трендом на увеличение от мелилитола к оливиновому нефелиниту и далее к пироксениту. Наименьшее содержание азота – в меймечите. Концентрация ^{40}Ar также ниже в мелилитоле ($2 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) 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 мелилитоле и на два порядка ниже – в меймечите. Увеличение содержания изотопа ^4He в последних степенях дробления образца Gh-3 Mgt на фоне уменьшения содержания аргона и азота (табл. 1) говорит об увеличе-

Таблица 1. 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 см ³ /g	CO ₂ , ppb	N, ppb	⁴⁰ Ar, 10 ⁻⁸ см ³ /g	δ ¹⁵ N, ‰	(±)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	(±)	⁴ He/ ⁴⁰ Ar*
Guli 97-69 WR (2.15743 r)									
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 r)									
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

Примечания. 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

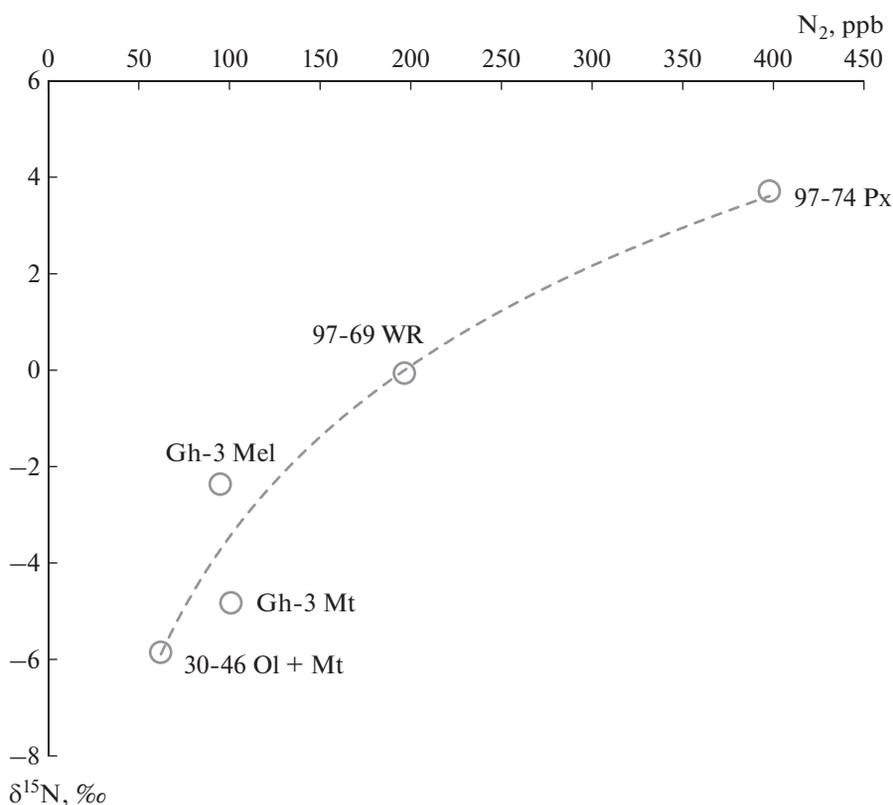


Рис. 2. Зависимость изотопного состава азота от его содержания в изученных образцах.

нии доли *in situ* радиогенного гелия, выделяющегося из решетки минералов, как это наблюдалось в некоторых образцах массива Себлявр (Buikin et al., 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 CO₂) 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) (Ozima, Podosek, 2002), отношение ⁴He/⁴⁰Ar* 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 CO₂/Ar в этом образце.

Изотопный состав

АЗОТ

Изотопный состав азота в ступенях дробления варьирует от +6.7‰ в пироксените (Gul97-74) до -15.4‰ в меймечите (Gul30-46). 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 δ¹⁵N с ростом концентрации азота в образце (рис. 2).

Следует отметить, что при относительно небольшом содержании азота (<100 ppb) валовые значения δ¹⁵N попадают в область мантийных значений, характерных для составов N-MORB (-5 ± 3‰, Fisher et al., 2009). При существенном увеличении концентрации азота (до 200–400 ppb) его изотопный состав смещается в область значений, наблюдаемых в карбонатитах Гулинского массива (Buikin et al., 2016), а также в карбонатитах и ультраосновных породах массива Себлявр (Buikin et al., 2014) и в карбонатитах некоторых массивов Индии (Basu, Murti, 2015; рис. 3). Такой, обогащенный тяжелым изотопом, азот связывают с субдуцированным осадочным азотом, богатым органическим компонентом (Dauphas and Marty, 1999).

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;

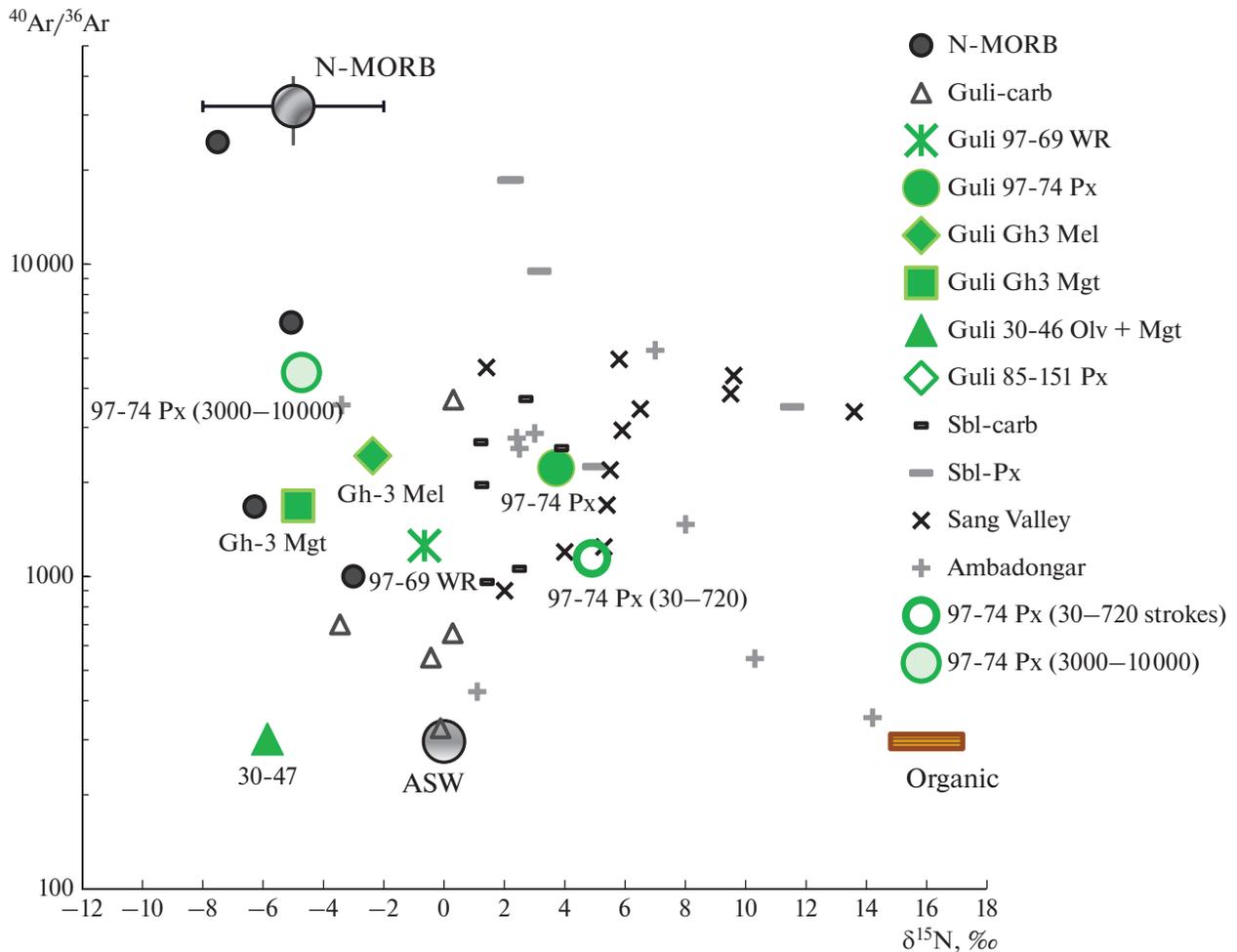


Рис. 3. Валовые вариации изотопного состава аргона и азота в изученных нами образцах, а также в карбонатах Гулинского массива (по Buikin et al., 2016), карбонатах и пироксенитах массива Себляяр (Буйкин и др., 2014), и карбонатах массивов Ambadongar и Sang Valley (Basu, Murty, 2015). Для образца оливнинового 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. Для сравнения приведены данные для закалочных стекол базальтов – типичных представителей N-MORB (по Buikin et al., 2013). Также показаны реперные точки для атмосферного компонента, мантии – источника N-MORB и органики.

средневзвешенное значение $\delta^{15}\text{N}$ в этих фракциях составляет $+4.9\text{‰}$ (табл. 1, рис. 3). В последних четырех ступенях (3000–10000 ударов) выделилось лишь 10% азота, который, в отличие от азота первых ступеней, изотопно легкий со средним значением $\delta^{15}\text{N} = -4.7\text{‰}$ (табл. 1, рис. 3). Ступень 1600 кумулятивных ударов показывает промежуточный между этими значениями изотопный состав азота. На рис. 4 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 ступе-

нях 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.

АРГОН

Изотопный состав аргона в ступенях дробления меймечита варьирует от атмосферного значения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (296) 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

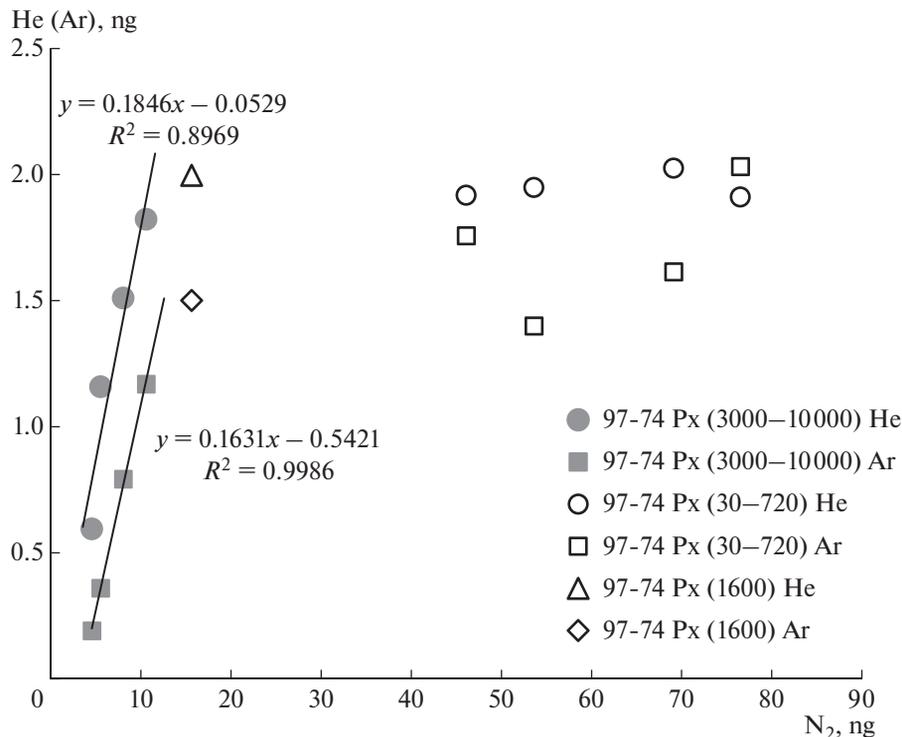


Рис. 4. Содержание гелия, аргона и азота в ступенях дробления образца 97-74Px.

вклад мантийного компонента аргона. В ступенях дробления пироксенита и мелилитола величины отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ достигают 5000–6000 (рис. 5, табл. 1), что соответствует максимальным значениям, полученным для фоскорита из Гулинского массива (Буйкин и др., 2016) и оценке для мантийного источника карбонатитов по Ne–Ar систематике (наши неопубликованные данные). Такое отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ существенно ниже оценок для СКЛМ (50000–60000, Buikin et al., 2005; Норр et al., 2007) и, таким образом, демонстрирует расхождение He–Ne (Буйкин и др., 2017) и Ne–Ar изотопной систематики карбонатитов Гули (обсуждение этого вопроса остается за рамками данной публикации). Получение He–Ne–Ar изотопных данных для ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород массива позволит лучше определить тип мантийного источника и поведение этих элементов на ранних этапах формирования массива.

В последних трех ступенях дробления оливникового 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. 1). 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 оливникового нефелинита, как это наблюдалось в некоторых образцах массива Себлявр (Буйкин и др., 2018).

Азот-аргоновая изотопная систематика

На диаграмме $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$ (рис. 5a) 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 рисунка, данные для каждого образца ложатся вдоль индивидуальных линий смешения между атмосферным компонентом (для разных образцов он может быть в разной степени элементно-фракционированным) и мантийным компонентом с высокими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. При экстраполяции линий смешения для карбонатитов до значений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, характерных для базальтов Срединно-океанических хребтов, видно, что их мантийный источник может быть близок по азот-аргоновой систематике к составу E-MORB. Однако, как отмечалось выше, максимальная оценка отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике карбонатитов по неон-аргоновой систематике составляет ~6100 (наши неопубликованные дан-

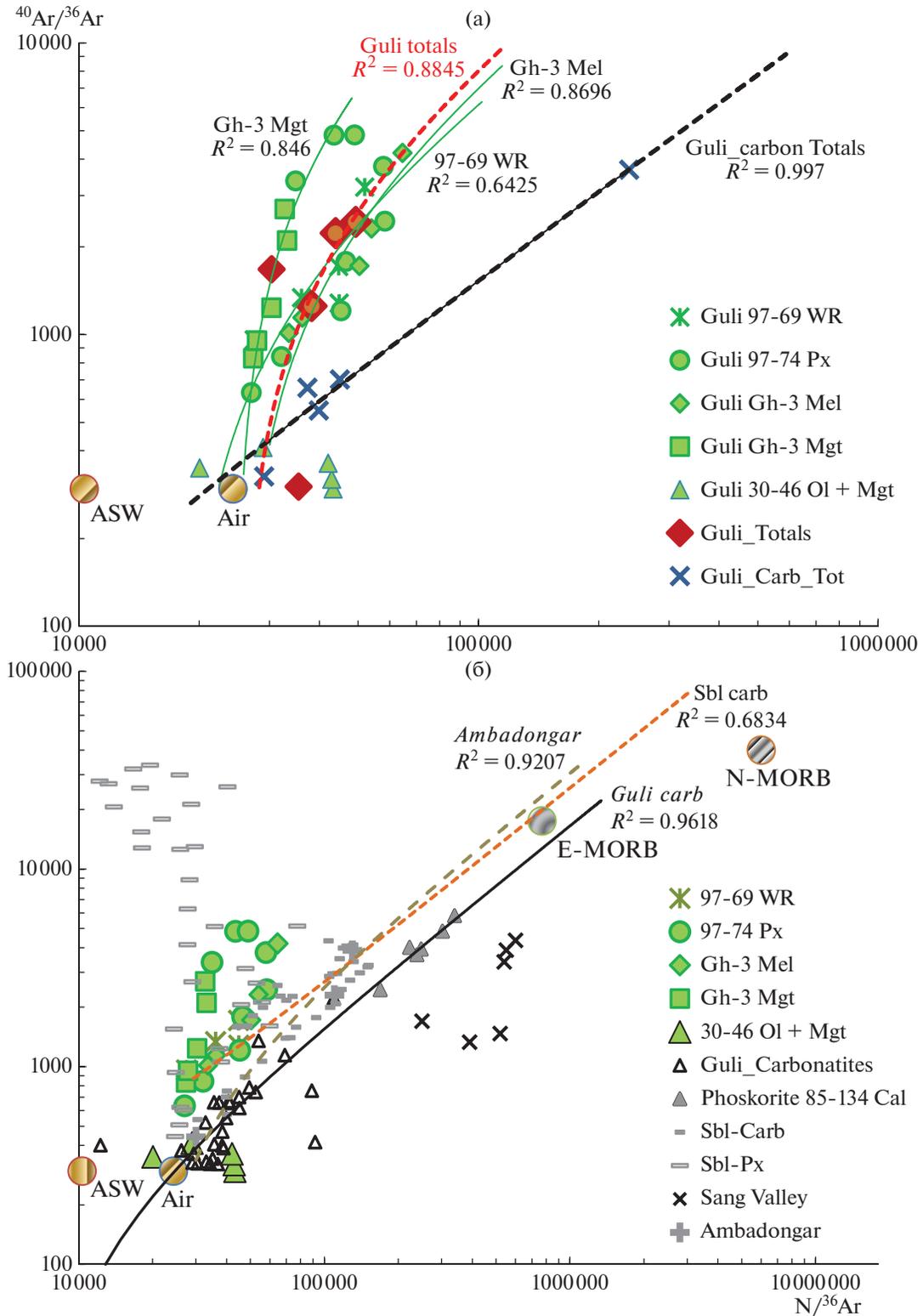


Рис. 5. Вариации изотопного состава аргона в зависимости от отношения $\text{N}/^{36}\text{Ar}$ в ступенях дробления карбонатов (Buikin et al., 2016) и ультраосновных пород (настоящая работа) Гулинского массива. Для сравнения показаны данные по карбонатитам и пироксенитам массива Себляяр (Буйкин и др., 2014), и карбонатитам массива Ambadongar (Basu, Murty, 2015). Также показаны реперные точки для атмосферного компонента, растворенного в воде воздуха и двух мантийных резервуаров. Линии смешения для каждого объекта строились по ступеням дробления соответствующих образцов, и представляют собой прямые (в логарифмических координатах выглядят как кривые).

ные). Тогда, согласно уравнению линии смешения (рис. 5), отношение азота к аргону-36 в мантийном источнике карбонатитов составит: $N/^{36}\text{Ar}_{(\text{mantle_carb})} = 393000$. Учитывая, что наиболее высокие измеренные отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (без учета *in situ* радиогенного аргона-40) 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 $N/^{36}\text{Ar}$ 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). Разница с оценками для мантийных источников E-MORB и N-MORB достигает 16 и 128 раз, соответственно. 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 $N/^{36}\text{Ar}$.

На рис. 5б для сравнения нанесены данные по карбонатитам массивов Ambadongar и Sang Valley (Индия) и карбонатитам и ультраосновным породам массива Себлявр (Кольский полуостров). Как видно из 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 ассоциирующиеся с ними ультраосновные породы отличаются существенно более низкими отношениями $N/^{36}\text{Ar}$ 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 $N/^{36}\text{Ar}$ 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).

Авторы благодарят Л.Д. Серову и Е.К. Малиновскую за отбор мономинеральных фракций для анализа. Авторы также благодарны рецензентам А.Ю. Бычкову и В.Б. Полякову за ценные замечания, которые помогли улучшить статью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-05-00681) и гранта Минобрнауки № 2020-1902-01-258.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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 (С, N, Ar). *ДАН*. **466**(4), 459-461.
- Buikin A.I., Verchovsky A.B., Kogarko L.N., Grinenko V.A., Kuznetsova O.V. (2016) The Fluid Phase Evolution during the Formation of Carbonatite of the Guli Massif: Evidence from the Isotope (C, N, Ar) Data. *Dokl. Earth Sci.* **466**(2), 135-137.
- 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.
- Buikin A.I., Verchovsky A.B., Sorokhtina N.V., Kogarko L.N. (2014) Composition and Sources of Volatiles and Noble Gases in Fluid Inclusions in Pyroxenites and Carbonatites of the Sebyavr Massif, Kola Peninsula. *Petrology* **22**(5), 507-520.
- 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.
- Buikin A.I., Kamaleeva A.I., Sorokhtina N.V. (2018) On the Separation Efficiency of Entrapped and *in Situ* Formed Noble Gas Components at Sample Crushing in Vacuum. *Geochem. Int.* **56**(6), 601-607.
- Буйкин А.И., Когарко Л.Н., Хопп Й., Трилофф М. (2017) Данные по изотопному составу легких благородных газов в карбонатитах Гулинского массива выявляют субконтинентальную литосферную мантию, как первичный источник флюидов. *Геохимия*. (5), 445-452.
- Buikin A.I., Kogarko L.N., Hopp J., Trieloff M. (2017) Light Noble Gas Data in Guli Massif Carbonatites Reveal the Subcontinental Lithospheric Mantle as Primary Fluid Source. *Geochem. Int.* **55**(5), 457-464.
- Добрещов Н.Л. (1997) Пермо-триасовый магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплума. *ДАН*. **354**(2), 220-223.
- Егоров Л.С. *Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири)*. Л.: Недра, 1991. 260 с.
- Исакова А.Т., Панина Л.И., Рокосова Е.Ю. (2015) Карбонатитовые расплавы и генезис апатитового оруденения на Гулинском плутоне. *Геологическая Геофизика*. **56**(3), 595-607.
- 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°C. *ДАН*. **475**(1), 86-89.
- Эпштейн Е.М. (1958) О карбонатитах и их структурном положении в Гулинском плутоне. Труды НИИГА. Вып. 97.
- 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.
- 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.
- Buikin A.I., Verchovsky A.B., Grinenko V.A., Silantyev S.A., Sevast'yanov V.S., Nevinnyi Yu.A., Smirnova E.P. (2013) C, N, He, and Ar Isotope and Element Ratios in Fluid Inclusions from MORB Chilled Glasses: Stepwise Crushing Data. *Geochem. Int.* **51**(4), 338-343.
- Buikin A.I., Nevinnyi 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., 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 Planet. Sci. Lett.* **230**, 143-162.
- Dauphas N., Marty B. (1999) Heavy Nitrogen in Carbonatites of the Kola Peninsula: A possible signature of the Deep Mantle. *Science*. **286**, 2488-2490.
- Fisher 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**, 77-80.
- Hopp J., Trieloff 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.
- Ozima M., Podosek F.A. (2002) Noble Gas Geochemistry, 2nd edition ed. Cambridge University Press. 300 p.
- 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.
- 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.