

УДК 550.42+551.464.6.027

ИСТОЧНИКИ И ЭВОЛЮЦИЯ ФЛЮИДНОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТИТОВ ГУЛИНСКОГО МАССИВА (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ): ОБОБЩЕНИЕ ДАННЫХ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ He, Ne, Ar, N₂, CO₂ И H₂O, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СТУПЕНЧАТОГО ДРОБЛЕНИЯ

© 2021 г. А. И. Буйкин^{a, *}, Ж. Нопр^b, А. Б. Верховский^c, Л. Н. Когарко^a, М. Trieloff^b

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

^bKlaus-Tschira-Labor für Kosmochemie, Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany

^cThe Open University, Milton Keynes, United Kingdom

*e-mail: bouikine@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 10.05.2021 г.

Принята к публикации 15.05.2021 г.

Представлено обобщение данных по изотопному составу и элементным соотношениям благородных газов, азота, углерода и водорода в разных генерациях карбонатитов Гулинского массива (Западная Сибирь), полученных методом ступенчатого дробления. Согласно рассмотренным данным, первичным источником флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива была субконтинентальная литосферная мантия (СКЛМ). Оценка отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в его мантийном источнике (~5400) аналогична значению, полученному для Кольского мантийного плюма (5000 ± 1000 ; Marty et al., 1998). Одним из объяснений полученного низкого значения отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном источнике с характерными для СКЛМ гелием ($^4\text{He}/^3\text{He} \sim 120000$) и неоном ($^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{мантия}} \sim 0.7$) может быть попадание атмосферного аргона в локальный мантийный источник, что подтверждается Ar-Ne систематикой, а также данными по изотопному составу водорода. Ранние карбонатиты существенно отличаются от более поздних по концентрациям высоколетучих компонентов, а также по изотопному составу углерода (CO₂), аргона и водорода (H₂O). Показано, что мантийный компонент преобладал во флюиде на ранних стадиях формирования карбонатных пород Гулинского массива, в то время как на поздних стадиях появляется дополнительный флюидный источник, привносящий аргон и неон атмосферного типа и изотопно-тяжелый углерод. Аргон-неон-водородная изотопная систематика предполагает, что наиболее вероятным источником этих поздних флюидов были высокотемпературные палеометеорные воды. Отсутствие плюмовой метки гелия и неона может быть объяснено тем, что Гулинские карбонатиты были образованы на затухающей стадии плюмового магматизма с существенным вкладом компонентов СКЛМ.

Ключевые слова: благородные газы, азот, главные летучие, флюидные включения, карбонатиты, Гулинский массив, ступенчатое дробление

DOI: 10.31857/S0869590321060030

ВВЕДЕНИЕ

Информация о флюидном режиме мантии Земли является важной частью наших знаний о структуре, составе и эволюции этого глобального резервуара. Щелочно-ультраосновные комплексы с карбонатитами — одни из самых глубинных образований на Земле. Роль мантии в генезисе карбонатитов хорошо известна. Однако 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 (напри-

мер, 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 взаимодействия мантия—кора—гидросфера и выявить вклад этих резервуаров в процесс образования карбонатитов.

Изотопные данные дают важную информацию о генезисе геологических объектов. В частности, при определении источника флюидов наиболее информативными являются изотопные данные по таким летучим элементам, как благородные газы, азот, CO₂, H₂O. Среди этих компонентов благородные газы играют основную роль благода-

ря их химической инертности, высокой летучести и широкому диапазону масс, что приводит к их различному поведению в физических процессах, таких как растворимость, диффузия, сорбция и т.д. (Ozima, Podosek, 2002). Способность благородных газов характеризовать мантийные домены с различной историей дегазации сделала их важными инструментами для исследования мантийной геодинамики (например, Zindler, Hart, 1986; Porcelli, Wasserburg 1995; Tieloff et al., 2005; Tolstikhin et al., 2006). Кроме того, в работе (Trull et al., 1993) было показано, что углерод и гелий коррелируют в ультраосновных ксенолитах некоторых океанических горячих точек, что предполагает для них общее геохимическое поведение во время миграции флюидов в мантии. Позже Т. Сасада с соавторами (Sasada et al., 1997) распространили эту идею на все благородные газы и их сочли хорошими индикаторами углерода в мантии.

Данные по благородным газам в карбонатитах все еще редки, и мантийные резервуары, которые могут быть источниками карбонатитовых магм, все еще предстоит выявить. Так, для того чтобы объяснить изотопные метки благородных газов в некоторых карбонатитовых объектах на Кольском полуострове, островах Зеленого мыса, в Бразилии и Канаде (Marty et al., 1998; Tolstikhin et al., 2002; Mata et al., 2010), было необходимо привлекать глубинные мантийные плюмы, тогда как, например, для индийских карбонатитов авторы нескольких работ (Basu, Murty, 2006, 2015; Murty et al., 2007) указывали на важную роль субконтинентальной литосферной мантии и на вклад компонентов благородных газов из рециклированной коры. Однако позже это утверждение было оспорено на основании новых данных и для некоторых индийских карбонатитов, которые убедительно свидетельствуют о вкладе компонента деканского мантийного плюма (Norr, Viladkar, 2018). Для карбонатитов единственного действующего карбонатитового вулкана Олдойнио Ленгаи (Танзания) в нескольких работах (Javoy et al., 1989; Allegre et al., 1995; Fischer et al., 2009) было продемонстрировано, что летучие компоненты этого вулкана образованы из источника типа MORB.

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 частности для Гулинского массива, все еще остается дискуссионной. Чтобы лучше понять источники и эволюцию флюидной фазы во время формирования карбонатитов Гулинского комплекса, мы изучили мономинеральные фракции, отобранные из карбонатитов, образованных на разных стадиях формирования массива. В настоящей работе, в дополнение к ра-

нее опубликованным результатам по гелию и неону (Буйкин и др., 2017), мы представляем более широкий набор данных по изотопному и элементному составу благородных газов, в частности Ar, а также азота, CO₂ и H₂O (последние частично обсуждались в работе (Буйкин и др., 2016a)) в карбонатитах Гулинского массива (Маймеча-Котуйская магматическая провинция, Западная Сибирь), полученных с применением метода ступенчатого дробления. Этот метод, в отличие от термодекрипитации, позволяет эффективно выделять газы преимущественно из флюидных/газовых включений, не смешивая их с теми же газовыми компонентами, но находящимися в химически связанном виде в решетке минералов.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Маймеча-Котуйская ультраосновная щелочная магматическая провинция является одной из крупнейших в мире, 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 Маймеча-Котуйской провинции широко развиты экстрезивные вулканические породы. Провинция включает 30 интрузий и многочисленные дайки. Гулинский массив является крупнейшим щелочно-ультраосновным интрузивно-вулканическим комплексом в мире и занимает территорию между реками Маймеча и Котуй на границе Сибирской платформы с Хатангским прогибом (рис. 1). Он примерно овальной формы с длиной оси 3545 км и имеет площадь 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 верхнедевонского терригенно-карбонатного осадочного чехла. Массив Гули, как и многие другие щелочно-ультраосновные интрузии, представляет собой сложный многостадийный плутон (см. табл. 1). Сложная полифазная эволюция массива началась с образования ультраосновных пород (дуниты, косьвиты) и закончилась формированием серий жил и штоков пород фоскоритовой и карбонатитовой групп (Егоров, 1991; табл. 1). По времени формирования позднюю серию пород можно разделить на четыре стадии: фоскориты, кальцитовые карбонатиты 1-й стадии, кальцитовые карбо-

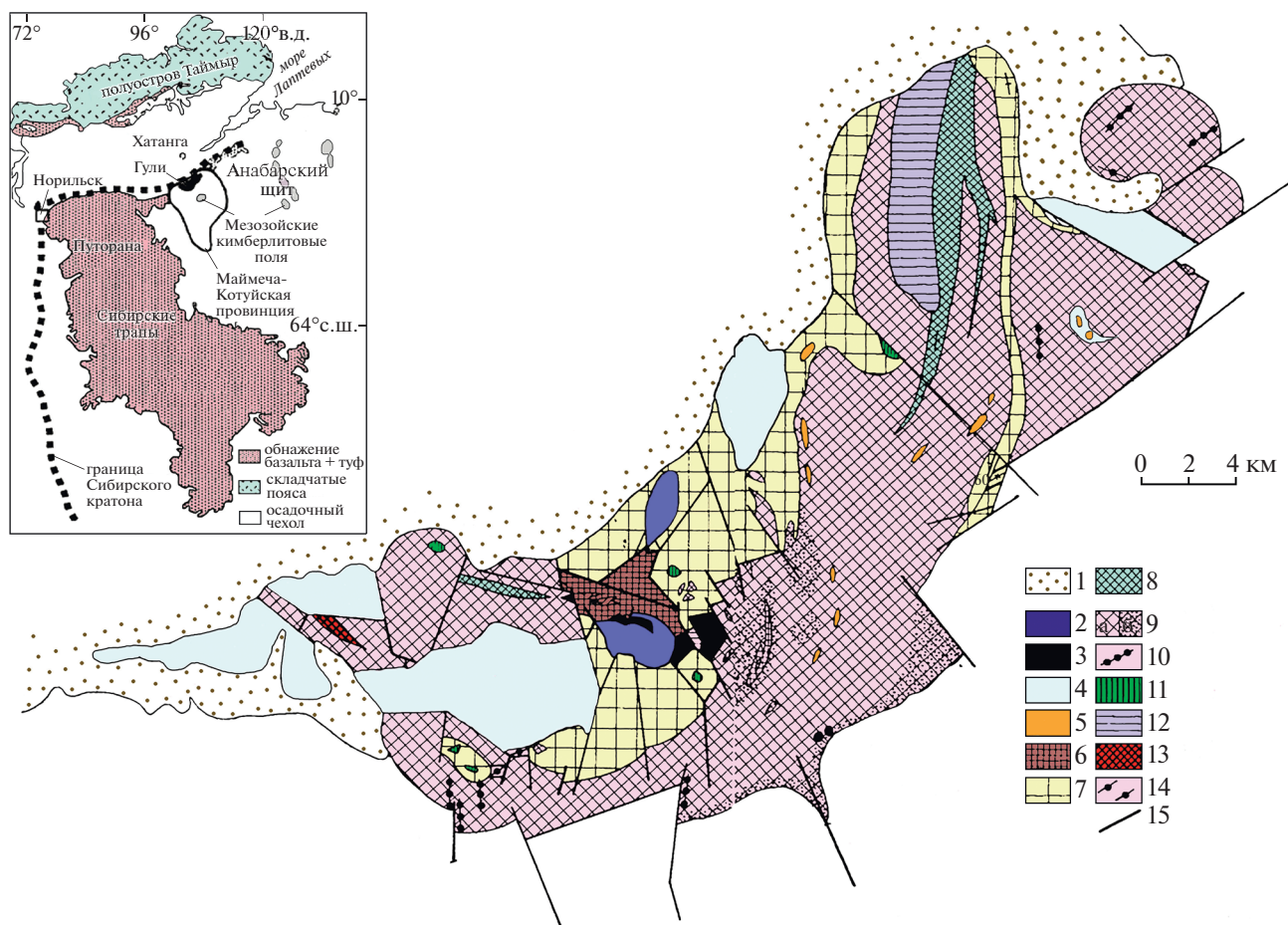


Рис. 1. Упрощенная геологическая карта Гулинского массива, по (Kogarko, Zartman, 2011).

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 – косьвиты; 9а – дуниты и 9б – измененные дуниты.

натиты 2-й стадии и поздние доломитовые карбонатиты (Егоров, 1991). По мнению многих геологов (Васильев и др., 2017; Егоров, 1991; Fedorenko et al., 1997; Kamo et al., 2003), Маймеча-Котуйская провинция образовалась одновременно с Сибирским суперплумом (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.

Наши исследования (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).

Нами были изучены образцы, представляющие все стадии формирования карбонатитов.

Фоскоритовая стадия

Образец Gul85-134 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%).

Кальцитовые карбонатиты 1-й фазы

Образец Gul85-107 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 приме-

Таблица 1. Основные интрузивные стадии, подстадии и типы пород Гулинского массива (Егоров, 1991)

Интрузивная стадия	Подстадия	Тип породы
Первая	Первая	Дуниты
	Вторая	Ti-Fe-рудные пироксениты (косьвиты), порфириновые оливиновые пироксениты и перидотиты
Вторая		Мелилитовые породы
Третья	Первая	Мельтейгиты, малиньбиты, шонкиниты
	Вторая	Меланефелиниты, оливиновые меланефилиниты, нефелиновые пикриты, биотит-пироксеновые пикриты
	Третья	Якупирангиты и мельтейгиты
Четвертая		Йолиты и йолитовые пегматиты
Пятая	Первая	Агпайтовые сиениты, нефелиновые сиениты, кварцевые сиениты
	Вторая	Микрошонкиниты и сольвсбергиты
Шестая	Первая	Фоскориты и рудные форстериты
	Вторая	Крупнозернистые кальцитовые карбонатиты
	Третья	Мелкозернистые кальцитовые карбонатиты
	Четвертая	Доломитовые карбонатиты

сю магнетита и слюды. Образец GuliGH-4 – кальцит-магнетит флогопитовый карбонатит с апатитом; отобран из северной части южного карбонатитового штока.

Кальцитовые карбонатиты 2-й фазы

Образец Guli85-100 отобран из карьера (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.

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

Доломитовые карбонатиты

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

Ультраосновная порода

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

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Мономинеральные фракции (кальцит, доломит, магнетит, пироксен) были отобраны под бинокулярном и промыты в этаноле в ультразвуковой ванне с целью удаления возможного поверхностного загрязнения и затем помещены на 2–3 ч в сушильный шкаф. После этого образцы были загружены в трубки дробления, которые в свою очередь были подсоединены к вакуумной системе. Систему откачивали на высокий вакуум (10^{-8} torr) при прогреве до 120°C в течение одного-двух дней для удаления поверхностно-сорбированных газов. Экстракция газов из образцов проводилась методом ступенчатого дробления.

Изотопный анализ Ar, N₂, CO₂ и определение содержания He

Анализы проводились в Открытом Университете (Милтон Кинс, Объединенное Королевство) с использованием комплекса Finesse (Verchovsky et al., 2002), состоящего из трех масс-спектрометров, работающих в статическом режиме: двух магнитных, применяемых для изотопного анализа

Ar, N₂ и CO₂, и квадрупольного, применяемого для определения содержания He. Трубка дробления подсоединялась к вакуумной системе комплекса, выделенные на каждой ступени дробления газы разделяли и очищали криогенным методом, после чего их напускали в камеру соответствующего масс-спектрометра. Фракции Ar и He дополнительно очищались на Zr–Al геттерах. Для избавления фракции N₂ от возможных интерферирующих масс (прежде всего, CO) проводилось дополнительное окисление углерода при 800°C в присутствии CuO и перевод полученного диоксида углерода на охлаждаемую при температуре –170°C ловушку (Cryotrap). Содержание углерода, выделенного из образца в виде CO₂, определялось с помощью измерения давления на высокоточном баратроне (емкостном манометре). Важно подчеркнуть, что He, C, N и Ar анализировались из единой порции газов, выделенных из образца. Бланки (холостой опыт) составляли 0.6×10^{-8} см³ STP (стандартные температура и давление), 4 нг, $0.5\text{--}3.7 \times 10^{-8}$ см³ STP, и 1.3–7.6 нг для He, C, Ar и N соответственно (бланки для Ar и N зависели от длительности экстракции). Более подробно методика описана в работе (Верховский и др., 2017).

Изотопный анализ углерода в CO₂ и водорода воды

Изучение изотопного состава углерода в CO₂ и водорода в H₂O проводилось в ГЕОХИ РАН (Москва). Газы, выделенные на каждой ступени дробления, криогенно разделяли и помещали в стеклянную ампулу, которую затем герметично отпаивали и использовали для проведения изотопного анализа. Изотопный состав углерода и кислорода в диоксиде углерода определяли на масс-спектрометре Delta Plus (Thermo, Германия) с помощью системы концентрации пробы в микрообъеме, которая обеспечивает надежный анализ для небольших количеств газа (0.005–0.020 см³ STP). Изотопный анализ водорода в H₂O, извлеченной из включений, выполнялся в режиме ConFlo с использованием специально разработанного устройства ввода микроколичеств воды (Буйкин и др., 2016б) в систему TCEA/IRMS, соединенную с масс-спектрометром Thermo Finnigan Delta Plus Advantage. Более подробно методика изложена в работе (Buikin et al., 2020).

Изотопный анализ благородных газов

Для анализа благородных газов использовался модифицированный масс-спектрометр VG 3600 (Институт наук о Земле Университета г. Хайдельберг, Германия). Газы из флюидных включений выделялись механически в высоковакуумных условиях путем ступенчатого дробления с использованием дробилки с ручным приводом (Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005). Бланки для ⁴He, ²⁰Ne и ³⁶Ar составляли $(3.2\text{--}5.6) \times 10^{-9}$ см³ STP,

$(1.1\text{--}3.8) \times 10^{-12}$ см³ STP и $(0.5\text{--}4.5) \times 10^{-12}$ см³ STP соответственно. Калибровка чувствительности прибора и масс-дискриминации проводилась регулярно путем измерения стандартных газов с воздушным изотопным составом неона и аргона и ⁴He/³He отношением, равным 40183 ± 87 (искусственная He-Ne смесь, производитель Linde AG). Для удаления поверхностно-сорбированных атмосферных благородных газов трубки с образцами предварительно прогревались до 120°C в течение 1–2 дней при одновременной откачке всей системы на высокий вакуум.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализа изотопного состава и концентраций благородных газов, азота, углерода и водорода представлены в табл. 2–5.

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. 2). Отношение ⁴He/³He в ступенях дробления варьирует от значений, типичных для субконтинентальной литосферной мантии (СКЛМ, ~120000 (Hopp 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 отношение ⁴He/³He, приближающееся к значениям СКЛМ в наиболее богатых ³He образцах (рис. 2, табл. 2). На диаграмме ⁴He/³He–1/³He (рис. 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 (например, Gautheron, Moreira, 2002; Buikin et al., 2005; Day et al., 2005).

Неон. Концентрация неона в образцах варьирует в существенно меньшем диапазоне, чем гелия – в пределах одного порядка, между 1×10^{-10} см³/г STP ²⁰Ne в обр. Guli85-151Mgt и 3×10^{-9} см³/г STP ²⁰Ne в обр. GuliGH-9Dol (табл. 2). При этом для неона наблюдается та же тенденция, что и для гелия: в карбонатитах поздних стадий концентрации неона выше. На диаграмме ²⁰Ne/²²Ne–²¹Ne/²²Ne (рис. 3) данные для начальных ступеней дробления образцов Guli85-134Cal_II, GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol (в которых вклад мантийного ²¹Ne высокий) расположены близко к линии смешения между атмосферным компонентом и СКЛМ (Hopp et al., 2004; 2007; Buikin et al., 2005). С уве-

Таблица 2. Концентрации и изотопный состав гелия, неона и аргона в мономинеральных образцах из карбонатитов и косыита Гулинского массива (данные ступенчатого дробления)

Кумулятивное количество ударов	^4He , $\times 10^{-8}$ см ³ /г STP	^3He , $\times 10^{-13}$ см ³ /г STP	$^4\text{He}/^3\text{He}$	^{22}Ne , $\times 10^{-12}$ см ³ /г STP	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	^{36}Ar , $\times 10^{-11}$ см ³ /г STP	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
Gul85-151Px (1.1001 г)									
50	127	41	310740	5683	0.0311	0.0008	13	875	3
200	59	23	250013	9735	0.0458	0.0070	15	1331	5
1600	141	94	149420	4359	0.0314	0.0009	33	956	3
Сумма	327	159	205980	4422	0.0330	0.0002	61	1031	2
Gul85-151Mgt (0.5000г) *									
30	49	13	392146	17522	0.0341	0.0035	12	1061	18
120	29	7	421420	35499	0.0293	0.0070	8	1413	24
900	38	6	623792	56562	0.0284	0.0036	11	837	14
Сумма	116	25	455504	20478	0.0316	0.0008	31	1065	24
Gul85-134Cal (0.6245 г)									
50	38	13	298521	16366	0.0326	0.0008	56	1462	2
200	51	31	165401	20554	0.0356	0.0014	16	1716	5
500	45	23	195069	8659	0.0343	0.0016	13	1058	4
1400	118	77	154329	4975	0.0358	0.0014	33	583	2
2800	125	68	183503	6301	0.0348	0.0016	51	469	1
Сумма	378	212	178460	4614	0.0341	0.0003	169	983	2
Gul85-134Cal_II (0.6058 г) *									
30	27	8	322675	21205	0.0327	0.0006	55	1650	15
100	26	9	280412	11212	0.0380	0.0012	26	2775	24
350	60	22	274059	8659	0.0430	0.0017	13	3664	32
1800	51	13	384652	19388	0.0477	0.0063	6	2298	20
Сумма	165	53	310821	7077	0.0357	0.0003	101	2245	40
Gul85-107Cal_II (0.5884 г) *									
20	4.0	1	289172	44130	0.0313	0.0005	122	877	1
70	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	0.0331	0.0009	64	1056	1

Таблица 2. Окончание

Кумулятивное количество ударов	${}^4\text{He}, \times 10^{-8}$ $\text{см}^3/\text{г STP}$	${}^3\text{He}, \times 10^{-13}$ $\text{см}^3/\text{г STP}$	${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$	\pm	${}^{22}\text{Ne}, \times 10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{г STP}$	${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	\pm	${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	\pm	${}^{36}\text{Ar}, \times 10^{-11}$ $\text{см}^3/\text{г STP}$	${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$	\pm	${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$
300	п.а.	п.а.	п.а.	п.а.	8	0.0328	0.0014	9.54	0.08	41	1083	1	п.а.
1200	0.5	п.а.	п.а.	п.а.	2	0.0384	0.0037	9.49	0.38	11	486	1	п.а.
Сумма	4.7	1	289172	44130	72	0.0322	0.0002	9.72	0.04	238	942	1	0.06
GulI85-100Cal (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
GulI85-126Dol (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
GulIGH-9Dol (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. Ошибка 1 σ . п.а. — 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).

Таблица 3. Концентрации и изотопный состав гелия, углерода, азота и аргона из мономинеральных образцов карбонатитов и косгвита Гулинского массива (данные ступенчатого дробления)

Кумулятивное количество ударов	⁴ He, 10 ⁻⁸ см ³ /г STP	C, нг	N, нг	⁴⁰ Ar, 10 ⁻⁸ см ³ /г STP	δ ¹⁵ N, ‰ атм.	(±)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	(±)	⁴ He/ ⁴⁰ 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*	n.a.	n.a.	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	n.a.	n.a.	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
1800	68	28845	47	30	-14.4	0.9	322	2	28
2500	21	17231	100	43	-11.4	1.2	306	1	14
Сумма	2291	72807	475	361	-7.0	0.7	404	3	25
Guli85-126Dol (1.0450 г)									
140	1677	36328	150	134	-0.30	0.51	521	12	29
400	389	58779	26	21	0.45	0.20	743	17	31
900	176	70361	12	6	-0.05	0.22	755	18	50
1900	82	109681	12	3	-0.80	0.27	415	10	96
4000	44	179174	16	4	-3.21	0.20	285	7	(-)
Сумма	2368	454323	216	167	-0.44	0.28	549	13	31

Примечание. Ошибка 1 σ. н.а. – не анализировалось. После названия образца в скобках указана навеска.

* Может быть скомпрометировано уткой в вакуумной системе; ** некоторая часть CO₂ была потеряна в ходе эксперимента.

Таблица 4. Изотопный состав углерода и кислорода в CO ₂ , выделенном методом ступенчатого дробления из образцов карбонатов Гулинского массива							
Кумулятивное количество ударов	CO ₂ , см ³ /г	δ ¹³ C, ‰ VPDB	δ ¹⁸ O, ‰ VSMOW	Кумулятивное количество ударов	CO ₂ , см ³ /г	δ ¹³ C, ‰ VPDB	δ ¹⁸ O, ‰ VSMOW
Guli 85-134Cal/2.4284 г							
120	0.004	-10.7	30.1	50	0.011	-7.2	20.1
360	0.005	-14.2	19.0	150	0.015	-10.8	15.3
720	0.006	-14.2	14.3	325	0.026	-11.1	9.0
1100	0.007	-13.8	13.4	600	0.028	-11.3	5.5
1600	0.011	-13.9	1.6	1000	0.023	-12.4	3.4
Сумма/средневзвешенное	0.033	-13.6	12.4	1600	0.032	-12.0	5.1
Guli 85-125Cal/2.0491 г							
120	0.004	-15.0	10.4	2100	0.034	-11.0	4.3
420	0.007	-16.2	3.0	2500	0.028	-10.9	4.9
900	0.010	-13.0	4.3	3000	0.043	-11.8	7.8
1500	0.013	-13.7	-0.9	3250	0.038	-11.3	5.8
Сумма/средневзвешенное	0.033	-14.2	2.8	3750	0.038	-11.3	4.6
Guli GH-4Cal/1.8020 г							
250	0.009	-17.1	9.1	4000	0.034	-11.4	6.2
500	0.013	-16.6	3.0	4250	0.028	-11.6	4.7
750	0.010	-16.1	-0.4	4750	0.030	-11.6	2.8
1000	0.013	-15.1	0.7	5000	0.030	-11.8	2.8
1250	0.008	-16.6	-1.7	Сумма/средневзвешенное	0.438	-11.4	6.0
Сумма/средневзвешенное	0.053	-16.2	2.1	Guli 85-111DoI/0.8489 г			
Guli 85-107Cal/1.7431 г							
120	0.005	-9.7	22.8	70	0.012	-8.6	20.7
360	0.007	-15.7	7.0	150	0.019	-8.8	18.7
540	0.014	-13.2	6.7	300	0.034	-3.4	27.2
900	0.010	-15.9	0.0	600	0.040	-10.2	12.5
1400	0.016	-15.3	0.9	1100	0.047	-10.0	10.9
Сумма/средневзвешенное	0.052	-14.4	5.3	1800	0.047	-10.6	10.2
Guli 85-100Cal/0.7404 г							
50	0.016	-12.2	16.9	2300	0.032	-11.4	8.6
150	0.022	-14.5	8.4	2800	0.041	-10.4	9.9
350	0.016	-15.9	5.4	3300	0.041	-10.3	9.7
Сумма/средневзвешенное	0.016	-14.5	8.4	3800	0.041	-10.4	9.3
Сумма/средневзвешенное	0.016	-15.9	5.4	4400	0.037	-10.7	8.0
Сумма/средневзвешенное	0.016	-15.9	5.4	5000	0.041	-9.8	9.6
Сумма/средневзвешенное	0.016	-15.9	5.4	Сумма/средневзвешенное	0.431	-9.7	12.0

Таблица 4. Окончание

Кумулятивное количество ударов	CO ₂ , см ³ /г	δ ¹³ C, ‰ VPDB	δ ¹⁸ O, ‰ VSMOW	Кумулятивное количество ударов	CO ₂ , см ³ /г	δ ¹³ C, ‰ VPDB	δ ¹⁸ O, ‰ VSMOW
650	0.033	-14.5	3.1	Guli 85-111Cal/0.7150 г			
950	0.031	-14.9	2.7	200	0.018	-12.2	7.6
1250	0.032	-14.7	2.8	400	0.048	-10.3	7.8
1600	0.033	-15.1	5.4	600	0.050	-7.0	12.8
1900	0.034	-14.2	3.8	800	0.048	-10.0	6.1
2200	0.032	-14.7	7.2	1100	0.047	-10.6	5.1
2500	0.044	-14.1	4.6	1500	0.047	-12.3	3.8
2800	0.022	-15.1	3.0	2000	0.056	-11.0	5.1
3100	0.034	-13.5	3.2	2500	0.053	-11.0	5.3
3400	0.031	-15.0	6.0	3000	0.069	-10.2	5.6
3700	0.040	-14.1	4.3	3500	0.051	-11.4	4.4
Сумма/средневзвешенное	0.419	-14.4	5.0	4000	0.047	-11.2	4.5
Guli 85-126Dol/2.0476 г							
100	0.012	-8.1	18.3	4500	0.053	-10.5	5.0
200	0.013	-8.9	13.4	5000	0.046	-11.5	4.0
300	0.014	-9.1	9.1	Сумма/средневзвешенное	0.633	-10.6	5.8
400	0.012	-9.4	8.6	Guli 85-119Dol/2.2377 г			
850	0.012	-10.6	13.3	75	0.007	-8.4	23.1
1050	0.012	-10.0	9.8	150	0.008	-8.0	19.1
1250	0.011	-10.3	5.3	230	0.011	-9.0	16.3
1525	0.015	-9.0	8.2	310	0.010	-10.3	13.8
1800	0.013	-10.1	2.6	420	0.011	-10.8	12.8
2100	0.014	-9.1	5.2	570	0.012	-11.0	12.9
2400	0.013	-9.7	1.5	720	0.014	-10.8	10.6
2700	0.014	-9.4	2.7	870	0.013	-10.1	10.6
2950	0.015	-8.8	3.5	1020	0.010	-12.0	7.9
3150	0.016	-5.9	7.1	1250	0.009	-12.9	10.0
3300	0.014	-7.8	3.3	1500	0.013	-11.2	9.6
3450	0.014	-8.2	3.6	Сумма/средневзвешенное	0.117	-10.5	12.8
Сумма/средневзвешенное	0.216	-9.0	7.1				

Примечание. Погрешности для δ¹³C и δ¹⁸O составляют ±0.4 и ±0.9‰ соответственно (1σ). После названия образца в скобках указана навеска.

Таблица 5. Изотопный состав водорода в H₂O, извлеченной из карбонатитов Гулинского массива методом ступенчатого дробления

Номер образца	Кумулятивное количество ударов	Содержание воды, см ³ /г	δD, ‰ VSMOW
Guli85-134Cal (ранняя фоскоритовая стадия)	120	0.03	-108
Guli85-100Cal (кальцитовый карбонатит второй фазы)	50	0.05	-134
Guli85-119Dol (карбонатит поздней стадии)	100	0.14	-135
	270		-147
	700		-143
	1200		-144
Guli85-111Dol (карбонатит поздней стадии)	70	0.12	-151

Примечание. Погрешность для δD составляет ±3.6‰ (1σ).

личением степени измельчения пробы наблюдается увеличение количества образовавшегося *in situ* ²¹Ne, извлекаемого из кристаллической решетки минерала при большом количестве ударов. Этот эффект наблюдался ранее (см. обсуждение в Scarsi, 2000; Yokochi et al., 2005; Буйкин и др., 2018). В то же время количество выделяемого первичного неона в каждой последующей ступени уменьшается. Таким образом, значения отношения ²⁰Ne/²²Ne снижаются, тогда как ²¹Ne/²²Ne увеличиваются в сторону обогащения нуклеогенным компонентом (рис. 3).

Аргон. Концентрация ³⁶Ar в образцах, изученных в Университете г. Хайдельберг, варьирует от 3.1×10^{-10} до 6.9×10^{-9} см³/г STP (табл. 2). Карбонатиты поздней стадии содержат наибольшее количество аргона – в основном атмосферного – с отношением ⁴⁰Ar/³⁶Ar в ступенях дробления, не превышающим 830, что полностью согласуется с данными, полученными в Открытом Университете (см. ниже и табл. 3). Кальциты, отобранные из раннего фоскорита (обр. Guli85-134Cal) и из карбонатита второй стадии (обр. Guli85-100Cal), характеризуются наиболее высокими отношениями ⁴⁰Ar/³⁶Ar – до 3664 и 4900 соответственно (табл. 2).

N₂, Ar и CO₂

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 δ¹⁵N в пределах аналитической ошибки одинаковы (табл. 3). Единственным исключением для карбонатитов является обр. GuliGH-9Dol, который показывает широкие вариации по δ¹⁵N в ступенях дробления (от -1.8 до -14.4‰). Образец пироксена из косьвита показал значения δ¹⁵N, типичные для MORB (от -4 до -8‰, при среднем значении -5.1‰) (табл. 3, рис. 4).

Концентрация аргона в образцах, изученных в Открытом Университете, варьирует от 1.7 до $9.5 \times$

10^{-6} см³/г STP ⁴⁰Ar (табл. 3). Значения отношения ⁴⁰Ar/³⁶Ar в ступенях дробления варьируют в широком диапазоне от ~296 (близких к атмосферному) до 5800. Отметим, что наиболее высокие значения характерны для кальцита из раннего фоскорита, обр. Guli85-134Cal, тогда как карбонатиты поздней стадии показывают величину ⁴⁰Ar/³⁶Ar ниже 800 (табл. 3, рис. 4).

Концентрация углерода (в форме CO₂) варьирует в пределах двух порядков величины: от 4652 ppb в обр. Guli85-125Cal до 454323 ppb в обр. Guli85-126Dol (табл. 3). Общая тенденция состоит в том, что от ранних к поздним карбонатитам концентрация CO₂ во флюидных включениях резко возрастает.

CO₂ и H₂O

Концентрация CO₂ в образцах, изученных в ГЕОХИ РАН, варьирует между 0.03 и 0.63 см³/г. Значения δ¹³C в ступенях дробления варьируют от -5.9 до -16.2‰ VPDB. По сравнению с кальцитом раннего фоскорита концентрация CO₂ в поздних карбонатитах почти в 20 раз выше при более высоких величинах δ¹³C (табл. 4, рис. 5).

Содержание воды, как правило, увеличивается от ранних к поздним карбонатитам и варьирует между 0.03 и 0.14 см³/г (табл. 5). Валовые значения δD воды из образцов находятся в довольно широком диапазоне: от -108‰ VSMOW в кальците из раннего фоскорита (обр. Guli85-134Cal) до -151‰ VSMOW в поздних карбонатитах (табл. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

He-Ne систематика и первичный источник флюидов в карбонатитах

Как следует из табл. 2 и рис. 2, 3, изотопный состав He и Ne указывает на субконтинентальную литосферную мантию в качестве основного источника флюидов для карбонатитов Гулинского массива.

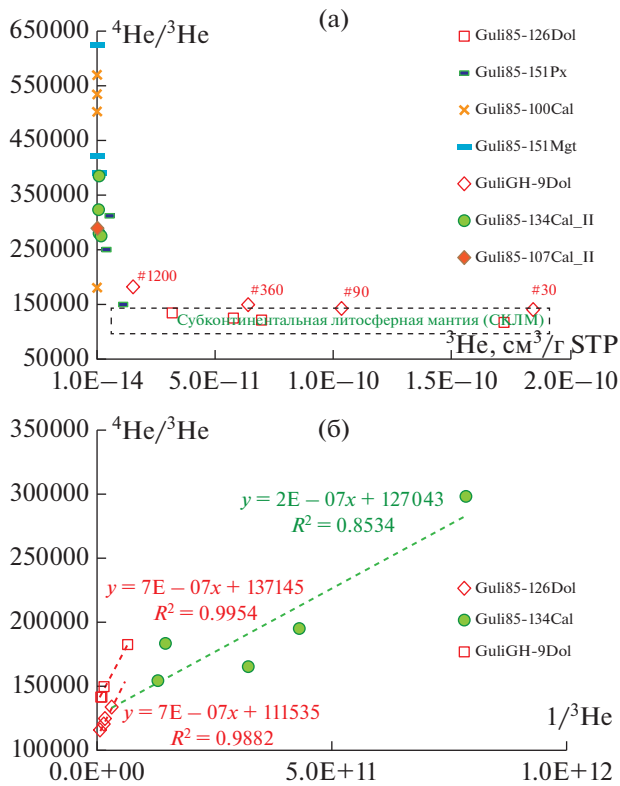


Рис. 2. Вариации отношения $^4\text{He}/^3\text{He}$ в зависимости от концентрации ^3He в ступенях дробления образцов Гулинского массива (а) и диаграмма в координатах $^4\text{He}/^3\text{He}-1/^3\text{He}$ (б) (модифицировано по (Буйкин и др., 2017)). Данные образцов GuliGH-9Dol, Guli85-134Cal и Guli85-126Dol 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.

Данные на рис. 6 показывают корреляцию между отношениями первичного и радиогенного Ne к Ne в образцах Гулинского массива, что указывает на сильное элементное фракционирование (вероятно, из-за потери Ne) в карбонатах ранних стадий. Например, экспериментальные точки для ступеней дробления раннего кальцита, обр. Guli85-134Cal, из фоскорита образуют корреляцию, которая 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. 6 следуют тому же тренду. Подобная тенденция наблюдалась ранее для кольских карбонатов (Tolstikhin et al., 2002) и была объяснена преимущественной постмагматической потерей гелия за счет диффузии. Однако это объясняет только

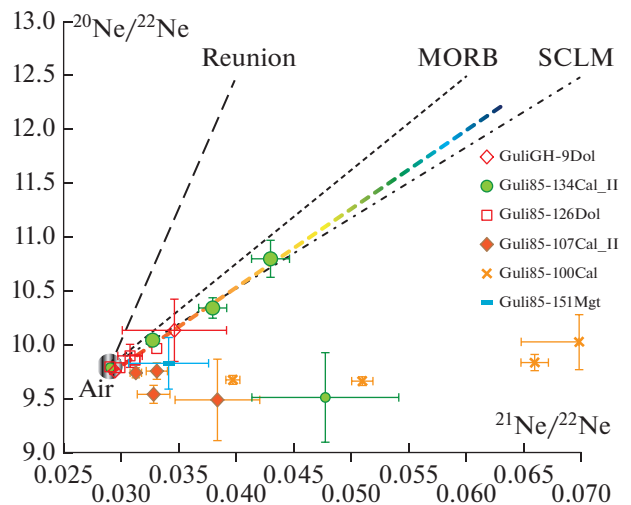


Рис. 3. Трехизотопная диаграмма неона по данным ступенчатого дробления образцов Гулинского массива (переработана по (Буйкин и др., 2017)). Показаны линии смешения с воздушным компонентом (Air) для MORB (Moreira et al., 1998), СКЛМ (Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005) и плюма Reunion (Trieloff et 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.

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) карбонатов поздней стадии, в которых He/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. 7) данные, полученные для поздних карбонатов и кальцита ранней фоскоритовой стадии, образуют два разных тренда: один направлен к Ne-B (кальцит из фоскорита, обр. Guli85-134Cal_II), а другой – к составу с высоким отношением $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ и крайне низким $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (образцы Guli85-126Dol и GuliGH-9Dol). 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 изме-

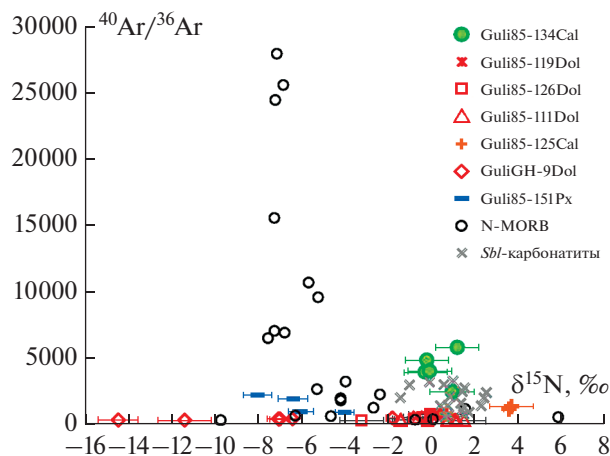


Рис. 4. Вариации отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и значения $\delta^{15}\text{N}$ в ступенях дробления карбонатов и косьвита Гулинского массива (модифицировано по (Буйкин и др., 2016а)).

Для сравнения также представлены данные для закалочных стекол N-MORB (Буйкин и др., 2013) и карбонатов массива Себлявр (Кольский полуостров, Буйкин и др., 2014). Очевидно, что величины $\delta^{15}\text{N}$ в карбонатах Гулинского и Себляврского комплексов неотличимы друг от друга (единственное исключение – обр. GuliGH-9Dol).

ренных 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 карбонатных и силикатных расплавах, вероятный сценарий 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. 2) и увеличением как первичных, так и радиогенных отношений He к Ne, вызванных фракционированием в карбонатах поздних стадий (рис. 6). Такое же объяснение поведения отношения He/Ne во время магматической эволюции было предложено для карбонатов 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 карбонаты поздней стадии в основном состоят из доломита, магматический

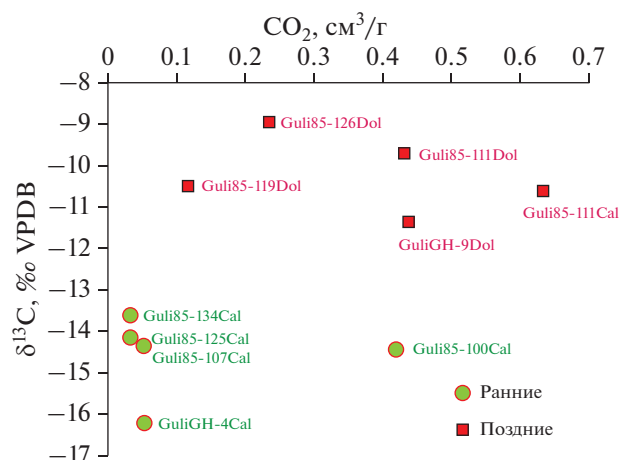


Рис. 5. Вариации изотопного состава углерода в зависимости от концентрации диоксида углерода (валовые значения) в карбонатах Гулинского массива. Породы более ранних этапов образования, как правило, содержат более низкие количества CO_2 с более легким изотопным составом углерода.

и образованный *in situ* радиогенный гелий может лучше сохраняться.

Ne-Ar систематика: эволюция от мантийного к атмосферному составу

Как было отмечено выше, карбонаты ранней и поздней стадий различаются по изотопному составу аргона: образцы ранней стадии характеризуются высокими значениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (до 4900–5800 в отдельных ступенях дробления), то-

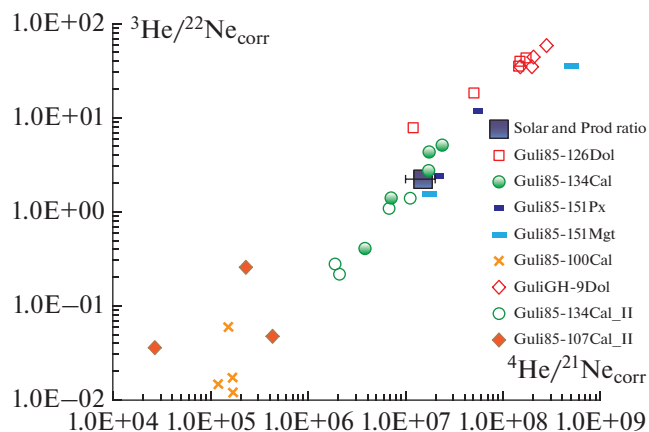


Рис. 6. Отношения первичного и радиогенного гелия к неону в образцах Гулинского массива (модифицировано по (Буйкин и др., 2017)).

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 нуклеонному ^{21}Ne , генерируемых в мантии.

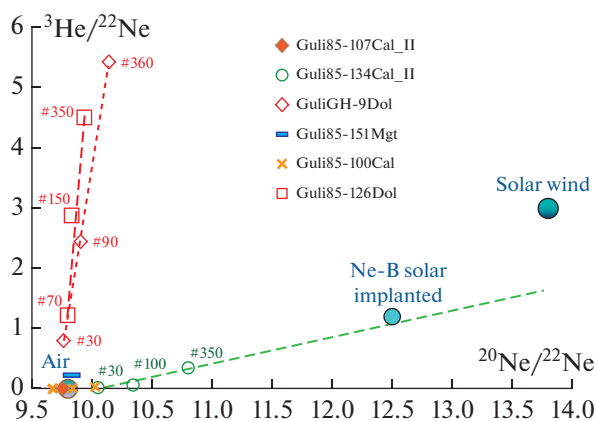


Рис. 7. Диаграмма $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ для образцов Гулинского массива (модифицировано по (Буйкин и др., 2017)).

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 (GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol) поздних карбонатитов указывают на смешение между атмосферным и элементарно-фракционированным по отношению He/Ne компонентом.

гда как карбонатиты поздней стадии имеют существенно больший вклад атмосферного аргона, в результате чего величина $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ при их дроблении не превышает 830 (табл. 2, 3). Это указывает либо на преобладание в поздних флюидах атмосферных газов, либо на значительный вклад этих газов в карбонатиты 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.

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 значения (9.8) в пределах погрешности измерения (табл. 2).

На рис. 8 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 фракциониро-

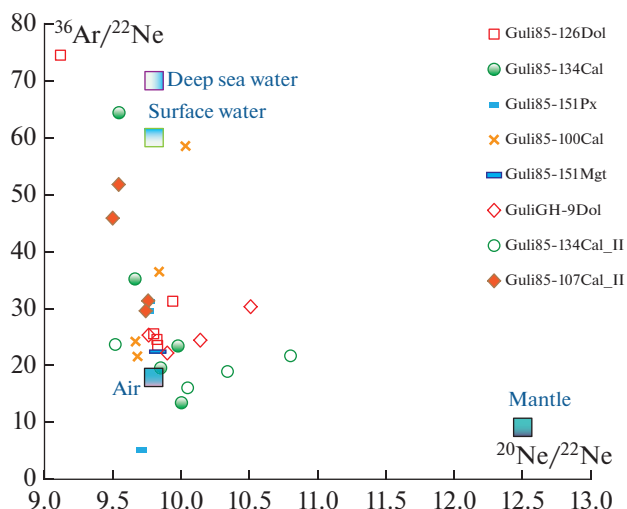


Рис. 8. Ne-Ar изотопная систематика образцов Гулинского массива.

Также указаны составы мантийного (Mantle) и воздушного (Air) компонентов и составы газов, растворенных в приповерхностных (Surface Water) и глубинных морских (Deep Sea Water) водах.

вания отношениями $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$. В качестве альтернативы все данные можно объяснить смешением трех компонентов: мантийного, газов атмосферы и газов, растворенных в поверхностных или глубинных водах.

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. 9) 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 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (например, 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 его можно сравнить 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, Rodosek, 2002) к более высокому (~ 38), чем в мантии, отношению $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 8). Очевидно, что из диаграммы, приведенной на рис. 8, 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 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.5$). Меньшее 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 массива Гули. 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 в мантийный источник, например, при субдукции. Это предположение подтверждается данными, представленными на диаграмме $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne} - ^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (рис. 8), где экспериментальные точки лежат в треугольнике между составами мантии, атмосферы и поверхностных или глубинных вод. К аналогичному выводу пришли Й. Хопп с соавторами (Hopp et al., 2007) при изучении ультраосновных ксенолитов из СКЛМ Красного моря, которые также наблюдали гиперболические корреляции с $r > 1$. Данные по изотопному составу водорода во флюидных включениях в карбонатитах массива Гули (рис. 10) также подтверждают сценарий попадания благородных газов атмосферного типа в мантийный источник.

Источники CO_2 и H_2O

Валовые значения $\delta^{13}\text{C}$ в исследованных образцах находятся в пределах от -9.0 до -11.4‰

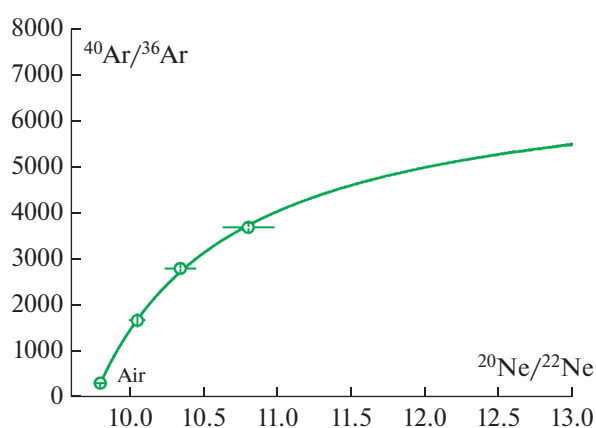


Рис. 9. Диаграмма в координатах $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - ^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$.

Лишь для одного образца (Guli85-134Cal II) точки данных ступенчатого дробления показывают хорошую корреляцию, позволяющую оценить отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантийном конечном члене (см. обсуждение в тексте).

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 работе (Bottinga, 1968), изотопный обмен в системе кальцит- CO_2 при температурах ниже 100°C “облегчает” изотопный состав углерода в CO_2 по сравнению с кальцитом на $5-7\text{‰}$. 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 новые данные, в табл. 4 не показаны). 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 публикации). В этом смысле наблюдается сходство с изотопным составом углерода CO_2 , выделенного из карбонатитов Себьяврского ультраосновного комплекса Кольского полуострова (Буйкин и др., 2014а).

Наблюдаемое 20-кратное увеличение концентрации CO_2 от карбонатитов ранней стадии к поздней и одновременное повышение значений

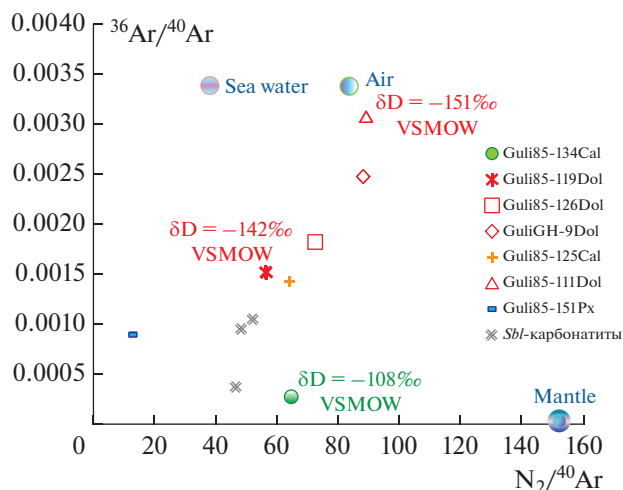


Рис. 10. Вариации изотопного состава аргона в зависимости от отношения $N_2/^{40}Ar$ (валовые значения) во флюидных включениях в мономинеральных образцах, отобранных из карбонатитов разных фаз формирования Гулинского массива (модифицировано по (Буйкин и др., 2016)). Значения δD , полученные для трех образцов (показаны на рисунке), коррелируют с отношениями $^{40}Ar/^{36}Ar$ и существенно отличаются для раннего фоскорита и поздних карбонатитов, и свидетельствуют о возможном попадании высокотемпературных палеометеорных вод во флюидный источник карбонатитов поздних стадий образования. Для сравнения также показаны данные дробления (валовые значения) карбонатитов массива Себлявр (Буйкин и др., 2014) и реперные значения для воздуха (Air), насыщенной воздушными газами воды (ASW) и мантии (Mantle).

$\delta^{13}C$ в карбонатитах поздней стадии (табл. 4, рис. 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 $\delta^{13}C$ и содержанием газа во флюидных включениях, однако в наших образцах этого не наблюдается (рис. 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, значения отношений C/N и $C/^{40}Ar$ резко возрастают на много порядков от ранних к поздним карбонатитам (рис. 11а). Аналогичные изменения наблюдаются и для соотношения $C/^{4}He$ (рис. 11б). Поскольку растворимость He в мантийных расплавах отли-

чается 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 более изотопно-тяжелый углерод ($-3...-4\%$ VPDB), в сравнении с матрицей кальцита из раннего фоскорита (-6% VPDB).

Это предположение подтверждается вариациями концентраций углерода и азота по мере дробления (рис. 12): 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, а это указывает на то, что аргон и азот в основном сконцентрированы в крупных включениях, а CO_2 — в более мелких (рис. 12). Таким образом, наблюдается значительное изменение соотношения компонентов во флюидных включениях, о чем говорилось выше (рис. 11).

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.

Кроме того, как было показано выше, отношения $^{40}Ar/^{36}Ar$ и $^{20}Ne/^{22}Ne$ снижаются от ранних к поздним карбонатитам и в последних приближаются к атмосферным значениям (рис. 3, 4, 10 и табл. 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 ($\delta D = -108\%$ VSMOW, обр. Guli85-134Cal) показывает обогащение дейтерием по сравнению с карбонатитами более поздней стадии ($\delta D = -151\%$ VSMOW) (рис. 10, табл. 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 .

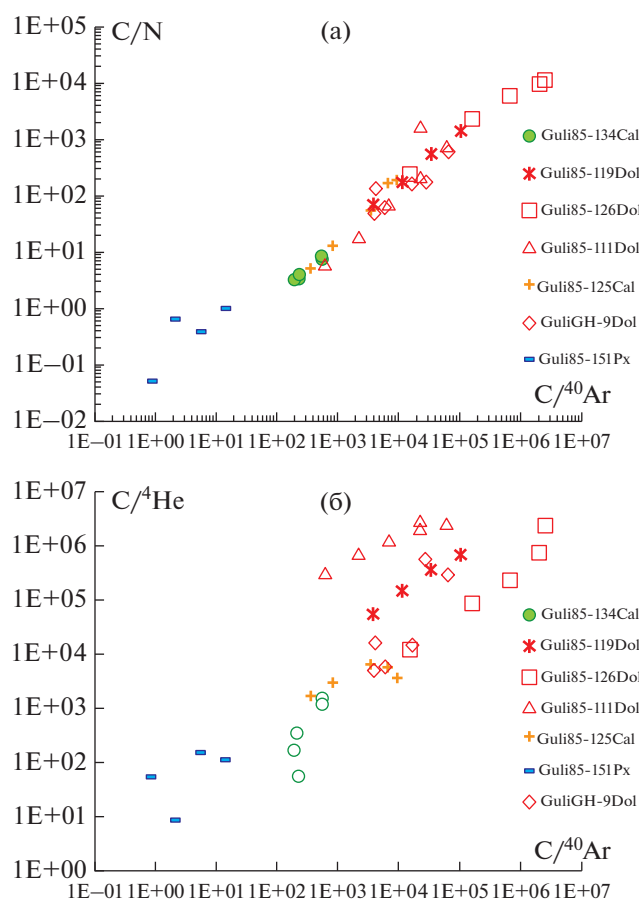


Рис. 11. Ковариации отношений $C/^{40}\text{Ar}$ и C/N_2 (а) и $C/{}^4\text{He}$ и $C/^{40}\text{Ar}$ (б) в ступенях дробления мономинеральных образцов из карбонатов Гулинского массива.

N_2 -Ar систематика

Существенно различаясь по отношению $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, ранние и поздние карбонаты 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. 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 карбонатах 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. 3; рис. 4). Однако с ростом отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ изотопный состав азота в этом образце становится близким к средним значениям для других карбонатов, изученных в настоящей работе (рис. 4).

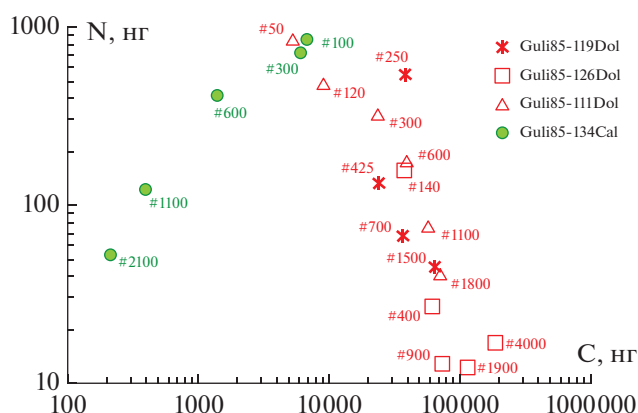


Рис. 12. Вариации концентраций углерода и азота в ступенях дробления (модифицировано по (Буйкин и др., 2016)).

Образец кальцита из раннего фоскорита (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.

Образец пироксена из косьвита показал значения $\delta^{15}\text{N}$ (рис. 4), типичные для мантийного источника MORB (Cartigny, Marty, 2013) и близкие к составу исходной мантии Земли — $-6.8 \pm 0.9\%$ (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. Наши предварительные результаты, полученные для ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород Гулинского массива, подтверждают данное предположение (Буйкин и др., 2020).

Валовые значения для образцов на диаграмме $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}-\text{N}_2/^{40}\text{Ar}$ (рис. 10) 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 карбонатах Гулинского комплекса, так же как и в массиве Себлявр, предполагает участие палеометеорных вод.

ВЫВОДЫ

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 га-

зов плюмового типа в исследованных образцах не обнаружено. Единственным свидетельством их присутствия может быть значение отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, полученное для мантии массива 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 (например, при субдукции). Это предположение подтверждается Ar-Ne систематикой карбонатитов Гулинского массива. 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 привести и тяжелый органический азот, наблюдаемый во всех образцах карбонатитов.

Близкие 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, увеличивающийся 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 палеометерные 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 массива образовались на затухающей стадии плюмового магматизма при значительном вкладе субконтинентальной литосферной мантии. Дальнейшие усилия по поиску возможного вклада плюмового источника должны быть сосредоточены на изучении благородных газов в породах более ранних этапов формирования массива.

Благодарности. Авторы выражают благодарность И.Т. Расс, В.Б. Полякову и анонимному рецензенту, а также научному редактору Е.О. Дубининой за ценные замечания, приведшие к существенному улучшению статьи.

Источники финансирования. Работа по обобщению материала и подготовке статьи выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России № 075-15-2020-802; аналитические данные по благородным газам были получены при поддержке Klaus Tschira Stiftung gGmbH; данные по азот-аргоновой изотопной систематике получены при поддержке гранта РФФИ № 19-05-00681; аналитические дан-

ные по воде и диоксиду углерода получены за счет бюджетной программы ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Гриненко В.А. и др. Изотопные и элементные отношения С, N, Ne, Ar во флюидных включениях в закалочных стеклах MORB по данным ступенчатого дробления // Геохимия. 2013. № 4. С. 378–384.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н. Состав и источники летучих и благородных газов во флюидных включениях в пироксенитах и карбонатитах Себельявского массива, Кольский полуостров // Петрология. 2014а. Т. 22. № 5. С. 546–560.
- Буйкин А.И., Соловова И.П., Верховский А.Б. и др. РVT-параметры флюидных включений и изотопный состав С, O, N, Ar в ксенолите гранатового лерцолита из района Оазиса Джетти, Восточная Антарктида // Геохимия. 2014б. № 10. С. 867–884.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Когарко Л.Н. и др. Эволюция флюидной фазы при формировании карбонатитов Гулинского массива по изотопным данным (С, N, Ar) // Докл. АН. 2016а. Т. 466. № 4. С. 459–461.
- Буйкин А.И., Кузнецова О.В., Севастьянов В.С., Невинный Ю.А. Способ ввода микроколичеств воды из флюидных включений в масс-спектрометр для измерения изотопного состава водорода и кислорода // Геохимия. 2016б. № 2. С. 220–223.
- Буйкин А.И., Когарко Л.Н., Хонн Й., Трилофф М. Данные по изотопному составу легких благородных газов в карбонатитах Гулинского массива выявляют субконтинентальную литосферную мантию, как первичный источник флюидов // Геохимия. 2017. № 5. С. 445–452.
- Буйкин А.И., Камалева А.И., Сорохтина Н.В. К вопросу об эффективности разделения захваченных и образованных *in situ* компонентов благородных газов при дроблении образцов в вакууме // Геохимия. 2018. № 6. С. 586–593.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Асавин А.М., Когарко Л.Н. Изотопный состав Ar и N и элементные отношения Ar, N, Ne, C во флюидных включениях в ультраосновных породах Гулинского массива (Полярная Сибирь) // Геохимия. 2020. № 11. С. 1199–1207.
- Васильев Ю.Р., Гора М.П., Кузьмин Д.В. Петрология фойдитового и меймечитового вулканизма Маймеча-Котуйской провинции (Полярная Сибирь) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 6. С. 817–833.
- Верховский А.Б. Происхождение изотопно-легкого азота в метеоритах // Геохимия. 2017. № 11. С. 969–983.
- Егоров Л.С. Йолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, 1991. 260 с.
- Малич К.Н., Когарко Л.Н., Баданина И.Ю., Белоусова Е.А. Hf-Nd изотопная систематика карбонатитов Гулинского массива (Маймеча-Котуйская провинция, Россия) // Докл. АН. 2018. Т. 480. № 3. С. 322–326.
- Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. М.: Наука, 2000. 228 с.
- Allegre C.J., Moreira M., Staudacher T. $^4\text{He}/^3\text{He}$ dispersion and mantle convection // Geophys. Res. Lett. 1995. V. 22. P. 2325–2328.
- Basu S., Murty S.V.S. Noble gases in carbonatites of Sung Valley and Ambadongar: Implications for trapped components // Chem. Geol. 2006. V. 234. P. 236–250.

- Basu S., Murty S.V.S.* Nitrogen and argon in Sung Valley and Amba Dongar carbonatite complexes: Evidence of incomplete homogenization of mantle and recycled components // *J. Asian Earth Sci.* 2015. V. 107. P. 53–61.
- Baxter E.F.* Diffusion of Noble Gases in Minerals // *Diffusion in minerals and melts*. Eds. Y. Zhang, D.J. Cherniak. *Rev. Mineral. Geochem.* 2010. V. 72. P. 509–558.
- Bottinga Y.* Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. P. 800–808.
- Buikin A.I., Trieloff M., Hopp J. et al.* Noble gas isotopes suggest deep mantle plume source of late Cenozoic mafic alkaline volcanism in Europe // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 230. P. 143–162.
- Buikin A.I., Kuznetsova O.V., Velivetskaya T.A. et al.* 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 Commun. Mass Spectrom.* 2020.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8923>
- Burnard P., Toplis M.J., Medynski S.* Low solubility of He and Ar in carbonatitic liquids: Implications for decoupling noble gas and lithophile isotope systems // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. P. 1672–1683.
- Cartigny P., Jendrzewski N., Pineau F. et al.* 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.* 2001. V. 194. P. 241–257.
- Cartigny P., Marty B.* Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere–crust–mantle connection // *Elements.* 2013. V. 9. P. 359–366.
- Cherniak D.J., Amidon W., Hobbs D., Watson E.B.* Diffusion of helium in carbonates: Effects of mineral structure and composition // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 165. P. 449–465.
- Dauphas N., Marty B.* Heavy nitrogen in carbonatites of the Kola Peninsula: A possible signature of the deep mantle // *Science.* 1999. V. 286. P. 2488–2490.
- Day J.M.D., Hilton D.R., Pearson D.G. et al.* Absence of a high time-integrated $^3\text{He}/(\text{U}+\text{Th})$ source in the mantle beneath continents // *Geology.* 2005. V. 33. P. 733–736.
- Fedorenko V.A., Czamanske G.* Results of new field and geochemical studies of the volcanic and intrusive rocks of the Maymecha-Kotuy area, Siberian flood-basalt province, Russia // *Int. Geol. Rev.* 1997. V. 39. № 6. P. 479–531.
- Fischer T.P., Burnard P., Marty B. et al.* Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites // *Nature.* 2009. V. 459. P. 77–80.
- Gautheron C., Moreira M.* Helium signature of the subcontinental lithospheric mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 199. P. 39–47.
- Heber V.S., Wieler R., Baur H. et al.* Noble gas composition of the solar wind as collected by the Genesis mission // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 7414–7432.
- Hoernle K., Tilton G., Le Bas M.J. et al.* Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 142. P. 520–542.
- Hopp J., Trieloff M., Altherr R.* Neon isotopes in mantle rocks from the Red Sea region reveal large-scale plume–lithosphere interaction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 219. P. 61–76.
- Hopp J., Trieloff M., Buikin A.I. et al.* Heterogeneous mantle argon isotope composition in the subcontinental lithospheric mantle beneath the Red Sea region // *Chem. Geol.* 2007. V. 240. P. 36–53.
- Hopp J., Viladkar S.G.* Noble gas composition of Indian carbonatites (Amba Dongar, Sriwasan): Implications on mantle source compositions and late-stage hydrothermal processes // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 492. P. 186–196.
- Javoy M., Pineau F.* 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.* 1991. V. 107. P. 598–611.
- Javoy M., Pineau F., Staudacher T. et al.* Mantle volatiles sampled from a continental rift: The 1988 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania) // *Terra Abstracts.* 1989. V. 1. P. 324.
- Kamo S.L., Czamanske G.K., Amelin Y. et al.* 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.* 2003. V. 214. № 1–2. P. 75–91.
- Kamo S.L., Czamanske G.K., Krogh T.E.* A minimum U-Pb age for Siberian flood-basalt volcanism // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 3505–3511.
- Kogarko L.N., Kononova V.A., Orlova M.P., Woolley A.R.* The alkaline rocks and carbonatites of the world. Part 2: Former U.S.S.R. London and New York: Chapman and Hall, 1995. 226 p.
- Kogarko L.N., Zartman R.E.* 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.* 2011. V. 49. № 5. P. 439–448.
- Lee J.-Y., Marti K., Severinghaus J.P. et al.* A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 4507–4512.
- Mallik A., Li Yu., Wiedenbeck M.* Nitrogen evolution within the Earth’s atmosphere–mantle system assessed by recycling in subduction zones // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 482. P. 556–566.
- Marty B., Zimmermann L.* Volatiles (H, C, N, Ar) in Mid-Ocean ridge basalts: Assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 3619–3633.
- Marty B., Tolstikhin I., Kamensky I.L. et al.* 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.* 1998. V. 164. P. 179–192.
- Mata J., Moreira M., Doucelance R. et al.* Noble gas and carbon isotopic signatures of Cape Verde oceanic carbonatites: Implications for carbon provenance // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 291. P. 70–83.
- Mohapatra R.K., Harrison D., Ott U. et al.* Noble gas and nitrogen isotopic components in Oceanic Island Basalts // *Chem. Geol.* 2009. V. 266. P. 29–37.
- Moreira M., Kunz J., Allègre C.* Rare gas systematics in popping rock: Isotopic and elemental compositions in the upper mantle // *Science.* 1998. V. 279. P. 1178–1181.
- Moreira M., Charnoz S.* The origin of the neon isotopes in chondrites and on Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 433. P. 249–256.
- Murty S.V.S., Basu S., Kumar A.* Noble gases in South Indian carbonatites: Trapped and in situ components // *J. Asian Earth Sci.* 2007. V. 30. P. 154–169.
- Ozima M., Podosek F.A.* Noble gas geochemistry. 2nd ed., Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002. 286 p.

- Péron S., Moreira M., Putlitz B., Kurz M.D.* Solar wind implantation supplied light volatiles during the first stage of Earth accretion // *Geochem. Perspective Lett.* 2017. V. 3. P. 151–159.
- Pineau F., Shilobreeva S., Hekinian R. et al.* Deep-sea explosive activity on the Mid-Atlantic Ridge near 34°50' N: A stable isotope (C, H, O) study // *Chem. Geol.* 2004. V. 211. P. 159–175.
- Porcelli D., Wasserburg G.J.* Mass transfer of helium, neon, argon and xenon through a steady-state upper mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 4921–4937.
- Ray J.S., Ramesh R., Pande K.* Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites: Evidence for recycled inorganic carbon // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 170. P. 205–214.
- Ray J.S., Shukla A.D., Dewangan L.K.* Carbon and oxygen isotopic composition of Newania dolomite carbonatites, Rajasthan, India: Implications for source of carbonatites // *Mineral. Petrol.* 2009. V. 98. P. 269–282.
- Sasada T., Hiyagon H., Bell K., Ebihara M.* Mantle derived noble gases in carbonatites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 4219–4228.
- Scarsi P.* 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.* 2000. V. 64. № 21. P. 3751–3762.
- Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Marty B. et al.* Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes, Kola Peninsula: Identification of lower mantle plume component // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 5. P. 881–901.
- Tolstikhin I.N., Kramers J.D., Hofmann A.W.* A chemical Earth model with whole mantle convection: The importance of core-mantle boundary layer (D") and its early formation // *Chem. Geol.* 2006. V. 226. P. 79–99.
- Trieloff M., Kunz J., Clague D.A. et al.* The nature of pristine noble gases in mantle plumes // *Science.* 2000. V. 288. P. 1036–1038.
- Trieloff M., Kunz J., Allègre C.J.* Noble gas systematics of the Réunion mantle plume source and the origin of primordial noble gases in Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 200. P. 297–313.
- Trieloff M., Kunz J.* Isotope systematics of noble gases in the Earth's mantle: Possible sources of primordial isotopes and implications for mantle structure // *Phys. Earth Planet. Int.* 2005. V. 148. № 1. P. 13–38.
- Trull T., Nadeau S., Pineau F. et al.* C-He systematics in hotspot xenoliths: Implications for mantle carbon contents and carbon recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 118. P. 43–64.
- Vechovsky A.B., Sephton M.A., Wright I.P., Pillinger C.T.* Separation of planetary noble gas carrier from bulk carbon in enstatite chondrites during stepped combustion // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 199. P. 243–255.
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S. et al.* Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // *Nature.* 2008. V. 454. P. 622–626.
- Yokochi R., Marty B., Pik R., Burnard P.* 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.* 2005. V. 6, Q01004. <https://doi.org/10.1029/2004GC000836>
- Yokochi R., Marty B.* A determination of the neon isotopic composition of the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 225. P. 77–88.
- Zindler A., Hart S.R.* Chemical geodynamics // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 1986. V. 14. P. 493–571.

The Sources and Evolution of Fluid Phases of Guli Massif Carbonatites (Polar Siberia): Summarizing of He, Ne, Ar, N₂, CO₂, H₂O Stepwise Crushing Data

A. I. Buikin¹, J. Hopp², A. B. Verchovsky³, L. N. Kogarko¹, and M. Trieloff²

¹*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Klaus-Tschira-Labor für Kosmochemie, Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg, Germany*

³*The Open University, Milton Keynes, United Kingdom*

Here we present summarizing of isotopic compositions and element ratios of noble gases, nitrogen, carbon and hydrogen in carbonatites of different generations of the Guli massif (West Siberia, Russia) obtained by stepwise crushing. The data point to the subcontinental lithospheric mantle (SCLM) as a primary source of the fluid phase in Guli carbonatites. However, the estimated $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio in the Guli mantle source of about 5400 is similar to the Kola plume value of 5000 ± 1000 (Marty et al., 1998). One explanation of such a low estimated $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio in the mantle end-member with SCLM type He ($^4\text{He}/^3\text{He} \sim 120000$) and Ne ($^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{mantle}} \sim 0.7$) is an admixture of atmospheric argon to the local mantle source (i.e., via subduction). This assumption is supported by the Ar-Ne systematics as well as by the data for hydrogen isotopic composition. Early carbonatite differs significantly from the later ones by the concentration of highly volatile components, as well as by the isotopic compositions of carbon (CO₂), argon, and hydrogen (H₂O). The mantle component dominated in fluids at the early formation stages of the Guli massif rocks, whereas the late stages of carbonatite formation were characterized by an additional fluid source, which introduced atmospheric argon and neon, and most likely a high portion of CO₂ with isotopically heavy carbon. The argon-neon-hydrogen isotope systematics suggest that the most plausible source of these late stage fluids are high temperature paleometeoritic waters. The absence of a plume signature could be explained in terms that Guli carbonatites have been formed at the waning stage of plume magmatic activity with an essential input of SCLM components.

Keywords: noble gases, nitrogen, major volatiles, fluid inclusions, carbonatites, Guli massif, stepwise crushing