УДК 552.11:548.4

КАРБОНАТИЗАЦИЯ СЕРПЕНТИНИТОВ СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА: 2. ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО И ИЗОТОПНОГО (δ¹⁸O, δ¹³C, Rb, Sr, Sm, Nd) СОСТАВОВ ПРИ ЭКСГУМАЦИИ АБИССАЛЬНЫХ ПЕРИДОТИТОВ

© 2025 г. Е. А. Краснова^{1, 2, *}, С. А. Силантьев¹, В. В. Шабыкова¹, А. С. Грязнова¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия *e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

> Поступила в редакцию 28.02.2024 г. После доработки 14.06.2024 г. Принята в публикацию 28.07.2024 г.

Формирование карбонатных минералов в океанической коре происходит в ходе взаимодействия СО₂ с силикатными минералами ультраосновных и основных пород. Процесс карбонатизации приводит к формированию многочисленных жил, заполнению интерстиций в матрице пород и частично и/или полностью карбонатизированных пород, слагающих субстрат медленно-спрединговых срединно-океанических хребтов и участвующих в строении офиолитовых комплексов. В работе (Силантьев и др., 2023) была представлена концептуальная модель основных этапов формирования карбонатизированных серпентинитов различных сегментов Срединно-Атлантического хребта. В рамках текущего исследования мы рассмотрели данные о вариациях изотопного состава (δ^{18} O, δ^{13} C, Sr, Nd) в исследуемых ранее карбонатизированных серпентинитах, что привело к дополнительным выводам о последовательности событий преобразования ультраосновных пород, включенных во внутренние океанические комплексы медленно-спрединговых срединно-океанических хребтов. Изотопные характеристики углерода и кислорода, полученные в результате нашего исследования, хорошо соответствуют результатам предыдущих исследований и позволяют на качественном уровне оценивать длительность и пространственное положение в разрезе океанической коры взаимодействия морского флюида с серпентинитами различных сегментов Срединно-Атлантического хребта. Выделенные ранее группы перидотитов по минеральным и петрографическим признакам хорошо согласуются с параметрами соотношения или согласуются со значениями вода/порода, рассчитанными с помошью Sr-Nd изотопной систематики, и отражают последовательность этапов карбонатизации ультраосновного субстрата океанической коры и длительность его пребывания на поверхности океанического ложа. Результаты проведенного исследования демонстрируют, что внутренние океанические комплексы, содержащие исследуемые породы, были выведены к поверхности океанического дна в различные временные периоды.

Ключевые слова: Срединно-Атлантический хребет, абиссальные перидотиты, серпентинизация, карбонатизация, океаническая литосфера, δ^{18} O, δ^{13} C, Sr, Nd, параметр вода/порода (W/R) **DOI:** 10.31857/S0869590325010028 **EDN:** VDYOUV

введение

Серпентиниты являются важным компонентом океанической литосферы и обычно обнажаются в осевых участках медленно и ультрамедленно спрединговых хребтов, а также в офиолитовых комплексах палеоколлизионных зон и представляют собой активную химическую и термическую систему (Cannat et al., 2010; Escartín et al., 2008). Вторичные изменения океанической литосферы при взаимодействии с гидротермальными флюидами являются основным фактором обмена летучими компонентами между гидросферой и литосферой, что приводит к значительным изменениям изотопно-геохимических характеристик пород (Beinlich, John, 2020; Lister, 1972; Wheat, Mottl, 2004; Дубинина и др., 2007; Силантьев и др., 2016, 2015, 2009).

Углерод и кислород могут находиться в ультраосновных породах в трех разных фазах: в виде газообразных CO_2 и CH_4 во флюидных включениях, в виде твердого неорганического карбоната и графита, а также в виде органических соединений, которые могут быть привнесены абиотическим или биотическим путем (Delacour et al., 2008; Früh-Green et al., 2004; Kelley, Früh-Green, 2001; McCollom, Seewald, 2006). Ранее в многочисленных работах был изучен химический и изотопный обмен в ходе взаимодействия морской воды и ее дериватов с породами океанического дна (Stakes et al., 1991; Alt, 1995, 2003, 2004; Alt, Shanks, 2003; Hart, 1970; Hart et al., 1999; Bach et al., 2001; Alt, Bach, 2006; Gao et al., 2006; Дубинина и др., 2013, 2015, 2020).

В рамках данного исследования изотопный состав кислорода и углерода был изучен для оценки геохимической природы источников, определяющих состав флюида, ответственного за карбонатизацию абиссальных перидотитов. Анализ изотопного состава стронция и неодима позволил оценить величину индикаторного параметра вода/ порода, представляющего количественную оценку условий, сопутствующих взаимодействию флюида с ультраосновным субстратом (Kempton et al., 1991; Bickle, Teagle, 1992; Hart et al., 1999; Силантьев, 2003; Силантьев и др., 2009; Gillis et al., 2005; Delacour et al., 2008 и др.). Накопленные к настоящему времени изотопно-геохимические данные о серпентинитах океанической коры помогают реконструировать геохимические циклы и процессы, происходящие в системе океаническая литосферагидросфера (Arai et al., 2012; Charlou et al., 2002; Delacour et al., 2008; Kelley et al., 2005; Schwarzenbach et al., 2013; Shanks et al., 1995).

Процесс серпентинизации при $\approx 200^{\circ}$ С приводит к образованию флюидов с высокой концентрацией Ca²⁺ и высоким pH, что может привести к выпадению карбонатного материала (Frost, Beard, 2007; Palandri, Reed, 2004). Термодинамически стабильный карбонатный материал поглощает углерод и представляет собой эффективный субстрат для постоянного поглощения CO₂ из атмосферы (Kelemen, Matter, 2008), что непосредственно отражается на его изотопном составе.

Вдоль всего простирания Срединно-Атлантического хребта (САХ) в пределах распространения сегментов, сложенных преимущественно серпентинитами, расположены активные гидротермальные поля и их кластеры, с которыми связаны сульфидно-полиметаллические рудопроявления (поля Ашадзе, Логачев, Семенов, Рейнбоу), а также поля с низкотемпературными гидротермальными карбонатными постройками (массив Атлантис, поле Лост Сити). В гидротермальных постройках низкотемпературного поля Лост Сити проявлена безрудная брусит-карбонатная минерализация (Kelley, Früh-Green, 2001). Для карбонатов, участвующих в строении построек этого гидротермального поля, характерны значительные вариации величин δ¹⁸O,

 δ^{13} C, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (Kelley, Früh-Green, 2001; Kelley et al., 2005; Früh-Green et al., 2004; Ludwig et al., 2006; Дубинина и др., 2007, 2020; Delacour et al., 2008). В цитируемых работах было показано, что главным агентом преобразования минерального и химического состава абиссальных перидотитов служит изменение физико-химических параметров гидротермального раствора, из которого происходит осаждение карбонатов в процессе прогрессивного смешения флюида и океанской воды. При этом эффективная серпентинизация мантийных перидотитов происходит на уровне глубинности океанической коры порядка 3.5-4.5 км (Силантьев и др., 2009). Заключительный этап преобразования абиссальных перидотитов в океанической коре связан с их карбонатизацией, которой они подвергаются в приповерхностных условиях (Milliken et al., 1996; Силантьев, 2003). Результаты моделирования (Силантьев и др., 2009) низкотемпературного взаимодействия серпентинитов с морской водой продемонстрировали, что при длительном экспонировании на морском дне содержание карбоната в них может достигать более 70% от объема породы. Проявленные в различной степени признаки карбонатизации установлены в абиссальных перидотитах Срединно-Атлантического хребта на всем протяжении его простирания (Силантьев и др., 2023).

Настоящая работа является продолжением наших предыдущих исследований (Силантьев и др., 2023), в рамках которых были изучены тренды минеральных и химических изменений, происходящих в океанических серпентинитах при их карбонатизации. В предлагаемой работе главный акцент сделан на реконструкции возможных изотопных эффектов (δ^{18} O, δ^{13} C, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и ε_{Nd}), сопровождающих эксгумацию абиссальных перидотитов и сопутствующую ей карбонатизацию.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом изучения служила коллекция, состоящая из 30 образцов карбонатизированных серпентинитов, отобранная в осевой зоне САХ на ее протяжении от 37° с.ш. до 17° ю.ш. (6000 км). Подробное петрографическое описание этих образцов приводится в (Силантьев и др., 2023). Изученные образцы представлены в основном апогарцбургитовыми, реже аподунитовыми, серпентинитами. Степень серпентинизации пород варьирует от 70 до 100%. В работе (Силантьев и др., 2023) эти породы были разделены на несколько групп, различающихся, главным образом, по степени их карбонатизации и ее структурным признакам. Как было показано в цитируемой работе, весь карбонатный материал в изученных образцах представлен арагонитом и подчиненным кальцитом (Силантьев и др., 2023). Изученная коллекция включает все

известные петрографические типы абиссальных перидотитов и была отобрана в районах, характеризующих основные морфоструктурные элементы осевой зоны САХ. Изученные карбонатизированные серпентиниты по свойственным им петрографическим признакам были разделены на четыре группы, которые характеризуются разной степенью карбонатизации и структурными особенностями.

В первую группу, отнесенную к проявлениям жильной карбонатизации, вошли породы, сохранившие обычную для океанических серпентинитов петельчатую или пластинчатую структуру, в которых присутствуют маломощные жилы, выполненные карбонатом.

Ко второй группе относятся карбонатизированные серпентиниты с проникающей карбонатизацией, в которых наблюдается частая сеть карбонатных прожилков, образующая в отдельных участках породы сплошную карбонатную матрицу.

Третья группа включает образцы с массивной карбонатизацией, проявленной в почти полной карбонатизации серпентинитов, сопровождающейся интенсивной деформацией и брекчированием, что способствовало образованию в этих породах обломочно-прожилковой структуры и брекчиевидной текстуры.

К четвертой группе относятся серпентиниты, в которых карбонатизация проявлена слабо или ее признаки отсутствуют.

Результаты изучения отобранных образцов на сканирующем микроскопе свидетельствуют о различной в структурном отношении позиции карбонатного материала (Силантьев и др., 2023; рис. 1), поэтому для анализа изотопного состава углерода и кислорода была отобрана как валовая проба, так и отдельные зерна из жил, различающиеся по морфологии выделения карбонатов. Для гомогенизации образца и представительного анализа валовых проб карбонатный материал был растерт до мелкодисперсного порошка.

Для образца 2ABP-28-2 была составлена карта распределения элементов (кальций, кремнезем, магний) на электронном микроанализаторе Jeol IT-500 в лаборатории локальных методов исследования кафедры петрологии и вулканологии МГУ им. М.В. Ломоносова. Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 0.7 нА с использованием ЭДС системы Oxford X-Max и площадью кристалла 50 мм².

Определения изотопного состава углерода и кислорода выполнялись в лаборатории стабильных изотопов кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Изотопный анализ во всех образцах был проведен классическим методом разложения в ортофосфорной кислоте (McCrea,

ПЕТРОЛОГИЯ том 33 № 1 2025

1950). Измерение изотопного состава углерода $(\delta^{13}C)$ и кислорода $(\delta^{18}O)$ было выполнено методом масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF-IRMS) на масс-спектрометре Delta VAdvantage Thermo Finnigan Scientific, сопряженном с периферийным устройством GasBench II и автосэмплером PAL. Ознакомиться с принципом работы GasBench II можно в работах (Torres et al., 2005; Yang, Jiang, 2012). Пробы лля изотопных исслелований отбирались точечно из каждой выделяемой разности, в зависимости от количества карбонатного материала навеска отмерялась от 100 до 500 мкг. Проба подвергалась обработке 105% ортофосфорной кислотой на линии пробоподготовки Gas Bench II, подключенной непосредственно к масс-спектрометру. Углекислый газ, выделившийся в результате реакции карбоната с кислотой, поступал в камеру масс-спектрометра, гле анализировался изотопный состав углерода и кислорода в нем. Для расчета изотопного состава углерода и кислорода анализируемых образцов использовался стандартный газ СО₂ известного изотопного состава. Для карбонатов изотопные значения углерода (δ^{13} C) представлены относительно VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite, Belemnita Americana из известняковой формации Рее Dee Южной Каролины), для кислорода (δ^{18} O) — относительно VSMOW (стандарт средней океанической воды), (%). Точность измерений контролировалась по международным стандартам NBS-18 и NBS-19 с известными значениями δ^{13} С и δ^{18} О. Каждый образец анализировался дважды. Воспроизводимость результатов анализа,



Рис. 1. Микрофотография шлифа 2ABP-28-2. Карбонатизация реликтового ортопироксена. Карта распределения элементов по цветам: кальций (темно-серый), кремнезем (серый) и магний (белый). Изображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа и представляет собой градацию трех элементов.

включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходила в среднем за пределы $\pm 0.2\%$.

Определение изотопных отношений Rb-Sr и Sm-Nd проводилось для карбонатизированных серпентинитов в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН. Для анализа отбиралась порода целиком и монофракция карбонатных фаз, выделенных из образцов серпентинитов под бинокуляром, затем тшательно перетертая в мелколисперсную пудру навеска образца весом 0.02-0.03 г помещалась в тефлоновые бюксы. Измерения проводили на твердофазном мультиколлекторном масс-спектрометре Triton фирмы ThermoFinnigan. Изотопные отношения стронция и неодима были нормализованы: ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194 и ¹⁴⁸Nd/¹⁴⁴Nd = =0.241572. Для контроля качества измерений стронция и неодима анализировали стандартные образцы SRM987 и JNdi-1 соответственно. Значение изотопных отношений ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в стандартном образце SRM987, измеренном вместе с серией образцов карбонатизированных серпентинитов, составило 0.710229 ± 0.000009 , а с серией карбонатных фаз $- 0.710234 \pm 0.000008$. В JNdi-1 изотопные отношения 143 Nd/ 144 Nd = 0.512107 ± 0.000004.

Изотопный состава неодима ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd представлен в виде величины ε_{Nd} относительно хондрита (Chondrite Uniform Reservoir, CHUR): $\varepsilon_{Nd} = [^{143}Nd/^{144}Nd_{oбразец/}^{143}Nd/^{144}Nd_{CHUR} - 1] \times 10^4$, где ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd_{CHUR} = 0.512638 (Jacobsen, Wasserburg, 1980).

ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СТРОНЦИЯ И НЕОДИМА В КАРБОНАТИЗИРОВАННЫХ СЕРПЕНТИНИТАХ САХ

Данные об изотопном составе стронция и неодима изученных образцов приведены в табл. 1 и представлены на рис. 2. Наблюдаются значительные вариации величин изотопных отношений стронция и неодима, которые, возможно, отражают различия в длительности взаимодействия флюида с ультраосновным субстратом САХ. Значения величины изотопного отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в изученных образцах варьируют от состава умеренно-серпентинизированных пород (0.7033) до состава современной океанской воды (0.7092) в образцах, в которых степень серпентинизации достигает 90-100% (табл. 1). В карбонатном материале значения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отвечают узкому интервалу 0.7091-0.7092. Соотношение изотопов стронция является эффективным химическим индикатором степени изменения океанической коры при взаимодействии с морской водой (Hess et al., 1991; Hart et al., 1999). Стронциевая изотопная система карбонатов отражает состав флюида в момент кристаллизации карбоната; в изученных образцах этим флюидом является морская вода и ее дериваты.

В настояшей работе проведена оценка минеральных типов карбонатных фаз с учетом данных, полученных в (Силантьев и др., 2023). В работе (Силантьев и др., 2009) представлена модельная схема взаимодействия гидротермального флюида при его просачивании сквозь разрез перидотитов. В цитируемой работе было показано, что при низкотемпературном изменении перидотита в приповерхностных условиях (19°C, до 500 м) образуется арагонит, другие карбонаты, например, доломит может образовываться только при больших температурах и глубинах. К аналогичному выводу пришли авторы работы (Picazo et al., 2020), в которой приведены результаты термодинамического моделирования, свидетельствующие о том, что Са-карбонаты образуются в океанических серпентинитах только при <50°С, в то время как Мд-карбонаты устойчивы в них только при более высоких температурах (≥150°С). В связи с тем, что при петрографическом изучении 30 образцов карбонатизированных серпентинитов САХ среди карбонатных фаз не был обнаружен доломит (Силантьев и др., 2023), в данной работе было принято, что все изученные образцы карбонатов являются смесью двух минералов – кальцита и арагонита. В работе (Силантьев и др., 2023) было высказано также предположение, что, помимо высокого содержания стронция в изученных породах, свидетельством присутствия арагонита может выступать повышенное содержание SiO₂, подтверждающим механизмы инверсии карбонатных полиморфов (Kellermeier et al., 2013).

Поскольку разделить эти карбонаты перед изотопным анализом на минеральные типы невозможно, их разделение основывалось на оценке концентрации стронция в минерале: граничное содержание стронция между кальцитом и арагонитом составляет 8300—8400 г/т (Carpenter, Lohmann, 1992).

Карбонатизация и серпентинизация отражаются схожими эффектами фракционирования в Rb-Sr изотопной системе. В абиссальных перидотитах САХ величина (La/Sm)_{cn} коррелирует с изотопным отношением стронция таким образом, что его повышенные значения отмечаются в наиболее серпентинизированных и карбонатизированных породах (Силантьев и др., 2023). Опираясь на существующие петрографические данные и на результаты расчетного кинетико-термодинамического моделирования (Силантьев и др., 2009, 2016), предполагается, что оба процесса протекают практически одновременно и в работе рассматриваются в рамках единого вектора. Полученная оценка изотопных эффектов изучаемых систем может носить исключительно качественный характер, определяющий длительность экспонирования на поверхности океанического дна. Как было показано в (Силантьев и др., 2009), первые признаки

№ п/п	Образец	Судно/ экспедиция	Группа	Rb, г/т	Sr, г/т	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Sm, г/т	Nd, г/т	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	ε _{Nd}
1	2ABP28-1	Академик	2	0.105	1286	0.00024	0.709069	0.091	0.608	0.09065	0.512041	-11.6
2	2ABP28-2	Борис Петров, 2-й рейс, САХ 17.5° ю.ш.	2	0.024	143	0.00048	0.709059	0.141	0.950	0.08960	0.512057	-11.3
3	SeDR 7-1-1		1/2	0.057	216	0.00077	0.709118					
4	SeDR 8-7-27	Пуркуа Па?/	4	0.114	4	0.07690	0.709190	0.038	0.178	0.12772	0.512313	-6.3
5	SeDR 8-7-26	SERPENTINE, поле Логачев	1	0.084	1366	0.00018	0.709151	0.068	0.370	0.11067	0.512267	-7.2
6	SeDR 8-7-51		2	0.270	27	0.02842	0.707090					
7	FR02-06		1	0.086	817	0.00030	0.709122	0.041	0.195	0.12822	0.512039	-11.7
8	FR02-08		2	0.062	767	0.00023	0.709127	0.042	0.176	0.14383	0.512103	-10.4
9	FR02-12		1	0.621	694	0.00259	0.709131	1.976	9.403	0.12703	0.512067	-11.1
10	FR02-13		4	0.267	151	0.00512	0.703323	2.456	8.566	0.17332	0.512966	6.4
11	FR03-03		3	0.115	3323	0.00010	0.709150	0.019	0.102	0.11569	0.512140	-9.7
12	FR03-07		1	0.116	1404	0.00024	0.709146	0.363	2.406	0.09114	0.512063	-11.2
13	FR04-08		3	0.031	2015	0.00004	0.709153					
14	FR05-07		1	0.075	1962	0.00011	0.709152					
15	FR05-10	Аталанте/	4	0.376	2113	0.00052	0.709132	0.106	0.557	0.11520	0.512198	-8.6
16	FR05-11	FARANAUT,	1	0.061	739	0.00024	0.709136	0.064	0.319	0.12064	0.512146	-9.6
17	FR05-12	сегмента САХ	1/2	0.071	4363	0.00005	0.709156	0.044	0.253	0.10614	0.511946	-13.5
18	FR05-13	«15°20'»	1	0.072	1358	0.00015	0.709144	0.020	0.101	0.12201	0.512115	-10.2
19	FR05-14	(Диапир Буго)	1	0.074	2128	0.00010	0.709125	0.070	0.357	0.11889	0.512225	-8.1
20	FR06-02		1	0.083	1068	0.00023	0.709143	0.065	0.365	0.10794	0.512115	-10.2
21	FR06-07		2	0.054	578	0.00027	0.709140	0.030	0.215	0.08466	0.512061	-11.3
22	FR06-11		1	0.182	1045	0.00050	0.709143	0.546	3.059	0.10796	0.512107	-10.4
23	FR07-12		2	0.082	4037	0.00006	0.709145	0.064	0.351	0.11087	0.512040	-11.7
24	FR07-13		2	0.226	1432	0.00046	0.709141	1.486	7.596	0.11825	0.512046	-11.6
25	FR09-02		1	0.096	2299	0.00012	0.709143	0.177	0.962	0.11131	0.512043	-11.6
26	FR09-07		1	0.095	16	0.01687	0.707707	0.249	0.696	0.21674	0.512969	6.5
27	FR09-08		4	0.50	8	0.18251	0.709154	0.113	0.426	0.15995	0.512707	1.3
28	4805-2	Академик	2	0.210	125	0.00486	0.709026	0.283	0.768	0.22288	0.513106	9.1
29	4805-9	Мстислав Келдыш, 50-й рейс, массив Атлантис	4	0.417	42	0.02841	0.708919	0.089	0.321	0.16739	0.512898	5.1
30	4820-1	Академик	2	0.052	1798	0.00008	0.709178					
31	4820-2	Мстислав Келдыш, 50-й рейс, поле Рейнбоу	2	0.149	1289	0.00034	0.709164					

Таблица 1. Районы отбора изученных серпентинитов и данные изотопного состава систем (Rb, Sr, Sm, Nd) карбонатизированных серпентинитов САХ

Примечание. Погрешность $2\sigma^{87}$ Rb/⁸⁶Sr не превышает 0.00005. Погрешность $2\sigma^{87}$ Sr/⁸⁶Sr не превышает 0.000014. Погрешность $2\sigma^{147}$ Sm/¹⁴⁴Nd не превышает 0.00007. Погрешность $2\sigma^{143}$ Nd/¹⁴⁴Nd не превышает 0.00002.



Рис. 2. Вариации изотопного состава стронция (87 Sr/ 86 Sr) и неодима (143 Nd/ 144 Nd, ϵ_{Nd}) в карбонатизированных серпентинитах различных сегментов CAX.

DMM – деплетированная мантия, CHUR – однородный хондритовый резервуар (chondritic uniform resevoir).

карбонатизации наблюдаются в серпентинитах, образованных во внутрикоровых условиях.

Перидотиты, испытавшие гидротермальное преобразование при высоком значении W/R, характеризуются высокой степенью серпентинизации (более 70%), а в условиях поверхности океанического дна – интенсивной карбонатизацией. В работе (Ternieten et al., 2021) описывается процесс последовательной карбонатизации, как следствие разного времени взаимодействия серпентинита с морской водой. Полученные характеристики изотопного состава неодима ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в изученных образцах варьируют от значений, близких к деплетированной мантии (массив Атлантис, обр. 4805-2 = 0.51311), до низко радиогенного состава в интенсивно карбонатизированных образцах (разломная зона «15°20'», обр. FR05-12 = 0.51195). Приведенные данные о поведении изотопных систем стронция и неодима в перидотитах САХ свидетельствуют в пользу представлений о том, что наблюдаемые вариации ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в абиссальных перидотитах преимущественно отражают вторичные низкотемпературные изменения, которым подвергались эти породы, и не могут привлекаться к реконструкциям первичного геохимического типа мантийного субстрата по валовым пробам. Однако эти данные позволяют оценить некоторые

параметры процессов взаимодействия ультраосновного субстрата с морской водой.

Оценка соотношения вода/порода (W/R) на основе анализа вариаций изотопного состава стронция и неодима

Для оценки источников флюида и соотношения вода/порода (W/R) использовались как традиционный параметр: соотношение изотопов $\delta^{18}O$ и ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, так и значения ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd. Поскольку на ранних этапах взаимодействия ультраосновных пород с морской водой (низкие значения W/R) неодим остается инертным (Delacour et al., 2008), его изотопный состав в породах остается неизменным. Изотопный состав Nd становится чутким индикатором интенсивности вторичных изменений ультраосновного субстрата при очень высоких значениях W/R. Однако в этом интервале значений W/R изотопный состав стронция теряет свои индикаторные качества, как было показано B (Alt, Bach, 2006; Gao et al., 2006; Michard et al., 1983; Snow, Dick, 1995). Изотопная система неодима более «чутко», чем стронциевая система, реагирует на карбонатизацию абиссальных перидотитов (Силантьев и др., 2003). Наиболее карбонатизированные серпентиниты обнаруживают более низкие значения изотопного отношения неодима по сравнению с серпентинитами, в которых признаки карбонатизации не отмечены (рис. 2).

На основе полученных оценок изотопного состава Sr и Nd были рассчитаны значения параметра вода/порода (W/R) по формулам (табл. 2), приведенным в (Delacour et al., 2008): для неодимовой систематики (Nd W/R) расчеты были проведены для условий открытой и закрытой систем, для стронциевой (Sr W/R) – в закрытой системе. Рассчитанные значения этого параметра позволяют выявить характер вторичных изменений абиссальных перидотитов по мере их подъема и экспонирования на поверхности океанического дна.

Для условий закрытой системы на рис. За показана модельная кривая для различных групп карбонатизированных серпентинитов САХ. При W/R > 100 изотопный состав стронция перидотитов достигает изотопного состава морской воды и в дальнейшем не изменяется (рис. 2), в то время как изотопный состав неодима варьирует в более широких пределах и образует тренд, направленный в сторону состава морской воды. Группа наименее карбонатизированных пород (четвертая группа) близка по изотопному отношению неодима к полю деплетированной мантии и характеризуется наименьшими соотношениями вода/порода. В остальных группах с четко проявленной серпентинизацией и карбонатизацией изотопный состав Nd серпентинитов смещен в сторону изотопного состава морской воды и указывает на очень высокие значения W/R, которые для закрытой системы достигают 5×10².

Приведенные на рис. 36 данные демонстрируют связь между параметром W/R и содержанием CaO в карбонатной фазе. Полученные модельные параметры W/R, рассчитанные с использованием величины изотопного отношения стронция, указывают на зависимость между уровнем содержания стронция в карбонате и временем экспонирования карбонатизированных серпентинитов на морском дне.

Индикатором степени преобразования ультраосновного субстрата может выступать содержание FeO в карбонатном материале, уменьшающееся с увеличением параметра вода/порода (рис. 4) (Halls, Zhao, 1995). Образование вторичных карбонатных минералов обычно сопровождается привнесением оксидов железа, гидроксида и/или сульфида. Процесс вторичного преобразования пород венчается образованием карбонатных минералов в участках наиболее измененных ультраосновных пород под действием обширной инфильтрации флюидов, богатых СО₂ (Halls, Zhao, 1995). Привнос железа в рассматриваемой обстановке, согласно (McCollom, Bach, 2009), может объясняется тем обстоятельством, что умеренные температуры (до 100°С) и высокие значения параметра вода/порода приводят к более низкой концентрации железа

в брусите и серпентине и одновременному образованию большего количества магнетита (см. также Malvoisin, 2015). Увеличение содержания карбонатного материала и магнетита (и уменьшение общего FeO в породе) могут быть связаны с окислительными условиями, вызванными большим объемом проходящего флюида (Andreani et al., 2009; Ulrich et al., 2014).

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В КАРБОНАТИЗИРОВАННЫХ ПЕРИДОТИТАХ

Значения величины δ^{13} С в карбонатах из изученных образцов изменяются от -0.8 до +3.2%, в отдельных кристаллах до -1.6‰ (табл. 3). Наиболее тяжелый изотопный состав углерода выходит за рамки значений, характерных для кальцита и арагонита, свойственных равновесию с водой Атлантического океана (0.6–2.0%, Дубинина и др., 2020). Изотопно-углеродная система карбонатов связана с источником растворенного неорганического углерода, принимающего участие в формировании минерала. Наиболее высокие значения величины δ^{13} C согласуются с данными, полученными ранее в работах (Дубинина и др., 2020; Delacour et al., 2008; Lang et al., 2012) в карбонатном материале пород массива Атлантис (поле Лост Сити). Повышенные значения величины δ¹³С в этих работах объяснялись либо влиянием биогенного синтеза метана во внутренних зонах карбонатных построек (Delacour et al., 2008; Lang et al., 2012), либо абиогенным синтезом углеводородов с участием в роли катализатора ультраосновных пород массива Атлантис (Proskurowski et al., 2008). Изученные образцы характеризуются величиной δ^{18} O от +30.6 до +35.7‰, в отдельных кристаллах до +36.8‰. Для изотопно-кислородной системы карбонатов существенную роль играет температура, при которой кристаллизуется карбонатный минерал, а также скорость осаждения и рН равновесного раствора (Dietzel et al., 2009; Kim, O'Neil, 1997). Большинство образцов по изотопному составу кислорода карбонатов имеет гомогенный состав и различается не более чем на 1.5%. Исключениями являются образцы FR07-12 (разломная зона «15°20'») и 4805-2 (массив Атлантис), изотопный состав кислорода которых соответствует более низким значениям 30.9 и 30.6‰ соответственно, и образцы FR09-07 и FR06-02 (разломная зона «15°20'») с более изотопно-тяжелыми характеристиками в отдельных кристаллах 36.1 и 36.8% соответственно.

В целом показанные вариации изотопных характеристик могут быть следствием разных причин: различное положение карбонатов в разрезе, неоднородность состава субстрата, различный состав флюида, длительность экспонирования

Таблица 2. Районы отбора изученных серпентинитов и расчетные данные по содержанию	Rb и Sr в карбонате
и отношению вода/порода в открытой и закрытой системе	

№ п/п	Образец	Судно/ экспедиция	Группа	Nd W/R × 1000	Sr W/R	Rb в карбонате, г/т	Sr в карбонате, г/т	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr в карбонате	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr в карбонате
1	2ABP28-1	Академик	2	1498	54				
2	2ABP28-2	Борис Петров, 2-й рейс, САХ 17.5° ю.ш.	2	1330	48				
3	SeDR 7-1-1	Пуркуа Па?/	1/2		116				
4	SeDR 8-7-27	SERPENTINE,	4	390					
5	SeDR 8-7-26	поле	1	462	532				
6	SeDR 8-7-51	Логачев	2		2				
7	FR02-06		1	1525	131				
8	FR02-08		2	989	147				
9	FR02-12		1	1242	169				
10	FR02-13		4	38	0				
11	FR03-03		3	806	471	0.46	10537	0.00013	0.709149
12	FR03-07		1	1272	346				
13	FR04-08		3		736				
14	FR05-07		1		603	3.13	10410	0.00087	0.709186
15	FR05-10	- Аталанте/ FARANAUT, сегмента САХ	4	614	175				
16	FR05-11	сегмента САХ	1	781	207				
17	FR05-12	«15°20′»	1/2	5003	1172	1.51	9216	0.00047	0.709156
18	FR05-13	(Диапир Буго)	1	923	312				
19	FR05-14		1	546	139	0.08	8296	0.00003	0.709142
20	FR06-02		1	921	284				
21	FR06-07		2	1295	243				
22	FR06-11		1	962	289				
23	FR07-12		2	1517	321				
24	FR07-13		2	1449	257				
25	FR09-02		1	1474	283	0.39	9852	0.00011	0.709144
26	FR09-07		1	37	3				
27	FR09-08		4	109	855				
28	4805-2	Академик Мстислав Келдыш, 50-й рейс, массив Атлантис	2	12	36				
29	4805-9		4	53	20				
30	4820-1	Академик Мстислав Келдыш, 50-й рейс, поле Рейнбоу	2			0.08	8625	0.00003	0.709152
31	4820-2		2						

Примечание. Nd W/R — расчетные параметры вода/порода с использованием отношения изотопов неодима 143 Nd/ 144 Nd, Sr W/R — расчетные параметры вода/порода с использованием отношения изотопов стронция 87 Sr/ 86 Sr.

ультраосновных пород на океаническом дне. Изученная в настоящем исследовании коллекция абиссальных перидотитов получена при драгировании и с помощью манипулятора с борта ГОА «NAUTILE», при котором отбор образцов производился в одном диапазоне глубин. Приведенные на рис. 2 данные изотопных характеристик



Рис. 3. Вариации изотопного состава неодима в изученных породах в зависимости от параметра вода/ порода (а); вариации расчетных параметров вода/ порода по изотопному составу стронция в зависимости от содержания СаО в породе (б).

Маркером обозначены петрографические группы карбонатизированных серпентинитов: *1* – с жильной карбонатизацией, *2* – серпентиниты с проникающей карбонатизацией, *3* – с массивной карбонатизацией, *4* – с признаками карбонатизации практически не наблюдается.

в карбонатизированных серпентинитах различных сегментов САХ не обнаруживают связи с широтным распределением образцов. В работе (Силантьев и др., 2023) были показаны вариации геохимических параметров карбонатизированных серпентинитов из изученной коллекции, которые также не могут быть объяснены характером широтного распределения отбора образцов. Следовательно, мы можем предположить, что вариации полученных изотопных характеристик не связаны с широтным распределением рассмотренных образцов.

По составу реликтовые силикатные фазы большей части изученных образцов отвечают минералам из ассоциации, характерной для типичных шпинелевых гарцбургитов САХ (Силантьев и др., 2023). Геохимических и минералогических трендов, отражающих влияние процессов карбонатизации и серпентинизации, на ассоциации первичных минералов в изученных образцах выявлено не было (Силантьев и др., 2023).

Установленные в изученных карбонатизированных серпентинитах вариации изотопного состава кислорода не обнаруживают закономерной корреляции с поведением других изотопных систем, что может свидетельствовать об участии в процессе карбонатизации океанической воды и ее дериватов.

Оценки изотопного состава углерода близки к величинам δ^{13} С ранее изученных карбонатов серпентинизированных перидотитов (Дубинина и др., 2020, 2007; Fruh-Green et al., 2003) (рис. 5). На диаграмме изменения изотопного состава кислорода и углерода образцы первой группы (FR05-14, SeDR8-7-26, SeDR7-1-1) и второй группы (FR02-08, 4820-1) соответствуют данным из работы (Дубинина, 2013), характерным для карбонатов постройки карнизного типа массива Атлантис. В цитируемой работе был сделан вывод, что подобные карбонаты



Рис. 4. Соотношения расчетных параметров вода/ порода на основе изотопных характеристик стронция и концентрации FeO в карбонате. Условные обозначения см. рис. 3.

КРАСНОВА и др.

№ п/п	Образец	δ ¹³ C ¹ , vpdb	δ ¹³ C ¹ , vpdb	δ ¹³ C ² , _{VPDB}	δ ¹⁸ O ¹ , vsmow	δ ¹⁸ O ¹ , vsmow	δ ¹⁸ O ² , vsmow
1	2ABP28-1	1.87		1.91	34.23		34.40
2	2ABP28-2	2.57		3.21	34.20		34.52
3	SeDR 7-1-1	-1.23		-0.82	33.73		34.20
4	SeDR 8-7-26	-1.56	-0.74	-0.66	34.51	34.04	34.27
5	FR02-08	-0.06	-0.06	-0.41	35.88	34.28	34.97
6	FR03-03	1.29	0.91	0.76	32.93	32.80	34.95
7	FR03-07	0.34	0.41	1.26	33.89	35.54	34.33
8	FR04-08	1.63		2.07	34.01		34.18
9	FR05-07	2.31		1.66	32.79		34.31
10	FR05-11	0.14	0.39	0.31	34.81	33.05	34.57
11	FR05-12	0.53	0.70	0.97	35.34	34.78	35.71
12	FR05-13	0.20	0.81	0.57	32.88	32.65	35.42
13	FR05-14	-0.34	-0.60	-0.49	34.54	34.55	34.63
14	FR06-02	1.82	0.95	0.61	36.83	34.73	34.56
15	FR06-11	0.18	0.07	0.29	33.96	32.65	33.92
16	FR07-12	1.00		1.14	34.75		34.60
17	FR07-13	1.09	1.82	1.12	34.14	36.14	34.35
18	FR09-02	0.85	0.18	1.02	34.16	33.17	34.25
19	FR09-07	1.84		0.89	36.11		33.22
20	4805-2	0.35		-0.02	31.87		30.63
21	4820-1	-0.48		-0.42	34.53		34.92
22	4820-2	1.37		2.06	34.18		34.56

Таблица 3. Средний изотопный состав кислорода и углерода карбонатов в карбонатизированных серпентинитах САХ

Примечание. Верхними индексами обозначен материал исследования: 1 – единичные кристаллы, 2 – порошок.

образуются при взаимодействии с флюидом, поступающим не по системе субвертикальных разломов (основной путь поступления флюида), а просачивающимся вдоль тектонизированных и метасоматизированных тальксодержащих серпентинитов, слагающих пологую зону сдвиговых деформаций в верхней части массива. Вероятно, несмотря на гомогенный изотопный состав стронция в изученных образцах, полученные характеристики стабильных изотопов для описываемой группы образцов (рис. 5) могут говорить о присутствии флюида, близкого в изотопном отношении к флюидам, участвующим в формировании карбонатных построек поля Лост Сити (САХ, 30° с.ш.). Подобные наблюдения позволяют предполагать участие в процессе карбонатизации абиссальных перидотитов в сегментах САХ, расположенных к северу и югу от разломной зоны «15°20'», так же как и в случае поля Лост Сити, флюида, испытавшего взаимодействие с серпентинитами и габброидами океанической коры. Вместе с тем имеющиеся данные свидетельствуют о том, что близость к активным гидротермальным полям районов отбора изученных образцов не оказывает существенного влияния на геохимические и минералогические особенности представленных ими пород (Силантьев и др., 2023).

36



Рис. 5. Изменения изотопного состава кислорода и углерода в изученных породах.

Группы карбонатизированных серпентинитов: *1* – с жильной карбонатизацией, *2* – серпентиниты с проникающей карбонатизацией, *3* – с массивной карбонатизацией. Поля составов по (Дубинина и др., 2020, 2007; Fruh-Green et al., 2003).

Вариации изотопного состава углерода при незначительных вариациях изотопного состава кислорода могут также свидетельствовать об изменении типа карбонатного минерала: наиболее тяжелый изотопный состав углерода соответствует арагониту, а с облегчением изотопного состава — кальциту (Früh-Green et al., 2003; Bonatti et al., 1980). В изученных образцах карбонатов наблюдаются вариации изотопного состава углерода и концентрации стронция в породе (рис. 6а), что может быть связано с присутствием арагонита в карбонатном материале. Вариациям изотопного состава кислорода δ^{18} О сопутствует широкий интервал концентрации стронция (рис. 6б), накопление которого может выступать индикатором времени взаимодействия карбоната с морской водой. На вариации изотопного состава кислорода и углерода влияет полиминеральный состав карбонатов, поэтому при оценке степени взаимодействия необходимо учитывать наличие арагонита в породе.

Различия, существующие в изотопном составе кислорода образцов FR07-12 и 4805-2, могут объясняться слегка повышенными температурами и различными скоростями осаждения карбонатного материала.

Как следует из данных, приведенных на рис. 7, изученные карбонаты характеризуются широкими вариациями по содержанию стронция в них, наблюдаемыми также внутри одного образца (Силантьев и др., 2023). Вариации содержания стронция, параметра вода/порода и изотопного состава углерода в карбонатах из изученной коллекции могут отражать степень преобразования карбонатной фазы на дне океана. Наиболее тяжелый изотопный состав углерода, соответствующий арагониту, наблюдается во всех трех группах перидотитов, выделенных ранее.

В условиях, соответствующих поверхности океанического дна, арагонит не устойчив и при долгом экспонировании замещается кальцитом, не содержащим Sr (например, Ludwig et al., 2006; Sulpis et al., 2022). Наблюдаемая картина на рис. 7 может отражать изменение состава карбонатной фазы с течением времени, соответствующее непрерывному переходу от метастабильного арагонита в кальцит. Присутствие кальцита на ранних стадиях взаимодействия вода/порода в некоторых образцах из



Рис. 6. Вариации изменения величин изотопного состава δ^{13} С и δ^{18} О карбонатов и концентрации стронция в породе. Условные обозначения см. на рис. 5.



Рис. 7. (а) Расчетные параметры вода/порода по изотопному отношению стронция в зависимости от концентрации стронция в карбонате; (б) зависимость изотопного состава карбоната от концентрации стронция в карбонате. Граница кальцита и арагонита построена по (Carpenter, Lohmann, 1992).

изученной коллекции, возможно, свидетельствует о различных механизмах карбонатизации перидотитов и о различных начальных температурных условиях.

Индикаторами степени изменения ультраосновного субстрата могут также выступать концентрации хлора и урана, которые накапливаются в породах преимущественно на стадии серпентинизации абиссальных перидотитов (Силантьев и др., 2023). Наблюдаемая корреляция между рассчитанными



Рис. 8. Вариации содержания Cl в зависимости от расчетных параметров вода/порода по изотопному отношению неодима в карбонатах из карбонатизи-рованных серпентинитов, отобранных в различных районах CAX. Условные обозначения см. на рис. 5.

по изотопному отношению неодима параметром вода/порода и содержанием хлора (рис. 8) отражает последовательные изменения состава абиссальных перидотитов по мере их транспорта к поверхности.

РЕКОНСТРУКЦИЯ УСЛОВИЙ КАРБОНАТИЗАЦИИ СЕРПЕНТИНИТОВ САХ

Параметр W/R может использоваться как косвенный указатель длительности экспонирования абиссальных перидотитов на морском дне. Приведенные данные позволяют предполагать, что петрографические особенности выделенных в (Силантьев и др., 2023) четырех групп карбонатизированных серпентинитов САХ отражают различия в условиях карбонатизации, согласуются с рассчитанными значениями W/R и демонстрируют последовательность этапов карбонатизации ультраосновного субстрата океанической коры в ходе его эксгумации к поверхности океанического дна. Опираясь на приведенные выше соображения, можно считать, что серпентиниты, лишенные явных признаков карбонатизации, лишь недавно были экспонированы на поверхности океанического дна, в то время как ультраосновные породы, подвергшиеся проникающей и массивной карбонатизации, характеризуются достаточно долгим временем экспонирования на поверхности дна. Оперируя полученными данными, можно представить следующую картину поведения рассмотренных изотопных систем на различных стадиях карбонатизации абиссальных перидотитов.

Начальная фаза карбонатизации, ответственная за образование пород с прожилковой серпентинизацией, протекает одновременно с внутрикоровой



Рис. 9. Блок-схема из работы (Силантьев и др., 2023), иллюстрирующая последовательную карбонатизацию абиссальных перидотитов САХ по мере их транспорта к поверхности океанического дна. В схему включены полученные в настоящей работе расчетные данные параметра W/R, полученные на основе измеренного изотопного состава стронция и неодима. Показанные блоки, соответствуют следующим этапам преобразования абиссальных перидотитов: 3 – прожилковая карбонатизация; 2 – проникающая карбонатизация; 1 – массивная карбонатизация.

серпентинизацией ультраосновного субстрата внутри разреза океанической коры (рис. 9, блок 3). Отсутствие магнезита и доломита в этих породах говорит об удалении Mg²⁺ силикатами из системы, что приводит к низкому значению Mg/Ca и способствует осаждению кальцита (например, Hövelmann et al., 2011; Lumsden et al., 1995; Peuble et al., 2015). Начальная фаза характеризуется широким разбросом параметра вода/порода (W/R от 30×10^3 до 600×10³) и изотопных характеристик стронция ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.7077-0.7092) и неодима ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (0.51195-0.51297). На этой стадии карбонатизации значения δ^{13} С и δ^{18} О в карбонатах изменяются в пределах от -0.8 до +1.0% и от +33.2 до +35.7% соответственно. Следует отметить, что перидотиты, отнесенные к первой группе, характеризуются широкими вариациями изотопных характеристик. Это может быть обусловлено различием первичного минерального состава перидотитов, влияющим на степень и скорость процессов серпентинизации и карбонатизации (Lacinska et al., 2017). Возможно, что на вариации изотопного состава стронция и неодима в этих породах влияют также маломощные дайки габброидов, присутствующие в ультраосновном субстрате медленно-спрединговых срединно-океанических хребтов.

Вторая фаза карбонатизации протекает вслед за жильной карбонатизацией и проявляется чаще всего в образовании карбонатных ядер, заключенных

в змеевидную серпентинитовую сетку по оливину (рис. 9, блок 2). Зачастую карбонат в этих породах имеет более высокое содержание MgO, что может быть связано с увеличением соотношения Mg/ Са в результате инфильтрации большего объема морской воды. В породах, являющихся продуктами проникающей карбонатизации, параметр W/R характеризуется достаточно высокими значениями и в среднем соответствует 350×10^3 , а изотопные отношения стронция и неодима составляют: 0.7077-0.7092; 0.51208-0.5131 соответственно. На этой стадии карбонатизации значения δ^{13} С в карбонатах изменяются в пределах от -0.02 до +3.2%, а δ^{18} O от +34.3 до +35%.

Финальная, третья фаза карбонатизации (рис. 9, блок 1) отвечает практически нацело карбонатизированным породам (от 70 до 90%).

Массивная карбонатизация характеризуется очень высоким значением W/R = 450×10^3 , максимальными значениями величины изотопного отношения стронция ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.7091–0.7092) и минимальными неодима ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (0.51214— 0.5131). Значения величин δ^{13} C и δ^{18} O на этой стадии карбонатизации в карбонатах изменяются в пределах от 0.8 до +2.0‰ и от +34.2 до +35.0‰ соответственно.

39

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее нами в рамках изучения карбонатизации серпентинитов Срединно-Атлантического хребта была предложена концептуальная модель реконструкции основных этапов приповерхностных изменений перидотитов различных сегментов САХ (Силантьев и др., 2023). Предпринятый в настоящем исследовании анализ данных о вариациях изотопного состава O, C, Sr, Nd в карбонатизированных серпентинитах САХ позволил получить дополнительную информацию и подтвердить предложенную ранее последовательность событий преобразования ультраосновных пород, включенных во внутренние океанические комплексы медленно-спрединговых срединно-океанических хребтов. Полученная оценка изотопных эффектов изученных изотопных систем может носить качественный характер определения длительности экспонирования серпентинитов на поверхности океанического дна и показывает, что процессы серпентинизации и карбонатизации изученных перидотитов протекают в едином векторе и практически единовременно.

Совокупность полученных данных позволяет авторам предположить, что наблюдаемые изотопно-геохимические характеристики варьируют в зависимости от длительности взаимодействия породы с морской водой. Соотношение вода/порода используется как главный репер длительности пребывания породы на морском дне. Распространенность арагонита в карбонатизированных серпентинитах может использоваться так же, как индикатор длительности экспонирования ультраосновного субстрата на океаническом дне.

Полученные оценки изотопного состава углерода и кислорода согласуются с существующими данными об изотопном составе карбонатов серпентинизированных перидотитов COX и показывают, что превалирующим фактором изменения изотопного состава углерода и кислорода в этих породах служит длительность их взаимодействия с морской водой и ее дериватами.

Выделенные по петрографическим признакам четыре группы карбонатизированных серпентинитов в целом согласуются с модельными параметрами вода/порода и отражают последовательность этапов карбонатизации ультраосновного субстрата океанической коры и длительности экспонирования карбонатизированных серпентинитов на морском дне. Представленные данные свидетельствуют о том, что в ультраосновных породах, слагающих внутренние океанические комплексы, записана картина последовательного преобразования ультраосновного субстрата океанической коры в ходе его эксгумации к поверхности океанического дна.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам журнала и глубоко признательны главному редактору журнала «Петрология» В.В. Ярмолюку за внимание, уделенное нашей статье, и ценные замечания к ее содержанию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дубинина Е.О. Стабильные изотопы легких элементов в процессах контаминации и взаимодействия флюид-порода. Автореф.... докт. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2013.

Дубинина Е.О., Чернышев И.В., Бортников Н.С. и др. Изотопно-геохимические характеристики гидротермального поля Лост Сити // Геохимия. 2007. № 11. С. 1223–1236.

Дубинина Е.О., Бортников Н.С., Силантьев С.А. Отношение флюид/порода в процессах серпентинизации океанических ультраосновных пород, вмещающих гидротермальное поле Лост Сити, 30° с.ш., САХ // Петрология. 2015. Т. 23. № 6. С. 589– 606. https://doi.org/10.31857/S0869590320040032

Дубинина Е.О., Крамчанинов А.Ю., Силантьев С.А., Бортников Н.С. Влияние скорости осаждения на изотопный состав (δ^{18} O, δ^{13} C и δ^{88} Sr) карбонатов построек поля Лост Сити (Срединно-Атлантический хребет, 30° с.ш.) // Петрология. 2020. Т. 28. № 4. С. 413–430.

https://doi.org/10.31857/S0869590320040032

Силантыев С.А. Вариации геохимических и изотопных характеристик реститовых перидотитов вдоль простирания Срединно-Атлантического хребта как отражение природы мантийных источников магматизма // Петрология. 2003. Т. 11. № 4. С. 339–362.

Силантьев С.А., Мироненко М.В., Новоселов А.А. Гидротермальные системы в перидотитовом субстрате медленно-спрединговых хребтов. Моделирование фазовых превращений и баланса вещества: Нисходящая ветвь // Петрология. 2009. Т. 17. № 2. С. 154–174.

Силантьев С. А., Бортников Н.С., Шатагин К.Н. и др. Перидотит-базальтовая ассоциация САХ на 19°42′-19°59′ с. ш.: оценка условий петрогенезиса и баланса вещества при гидротермальном преобразовании океанической коры // Петрология. 2015. Т. 23. № 1. С. 3-25.

https://doi.org/ 10.7868/S0869590315010057

Силантьев С.А., Кубракова И.В., Тютюнник О.А. Характер распределения сидерофильных и халькофильных элементов в серпентинитах океанической литосферы как отражение магматической и внутрикоровой эволюции мантийного субстрата // Геохимия. 2016. № 12. С. 1055–1075. https://doi.org/10.7868/S0016752516120128

Силантьев С.А., Краснова Е.А., Бадюков Д.Д. и др. Карбонатизация серпентинитов Срединно-Атлантического хребта: 1. Геохимические тренды и минеральные ассоциации // Петрология. 2023. Т. 31.

№ 2. C. 153–181.

https://doi.org/10.31857/S0869590323010090

Alt J.C. Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal systems // Ed. S.E. Humphris et al. Seafloor Hydrothermal Systems, Physical, Chemical, and Biological Interactions. Geophys. Monogr. AGU, Washington, D.C., 1995. V. 91. P. 85–114. doi.org/10.1029/GM091p0085

Alt J.C. Alteration of the upper oceanic crust: mineralogy, chemistry and processes // Eds. E.E. Davis, H. Elderfield. Hydrogeology of the Oceanic Lithosphere, Cambridge Univ. Press, United Kingdom, 2004. P. 495–533.

Alt J.C., Bach W. Oxygen isotope composition of a section of lower oceanic crust, ODP Hole 735B // Geochem. Geophys. Geosyst. 2006. V. 7. № 12. G12008. https://doi.org/10.1029/2006GC001385.

Alt J.C., Shanks W.C. Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: Sulfur geochemistry and reaction modeling // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 4. P. 641–653. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01142-0

Alt J.C., Teagle D.A.H. Hydrothermal alteration of upper oceanic crust formed at a fast-spreading ridge: mineral, chemical, and isotopic evidence from ODP Site 801 // Chem. Geol. 2003. V. 201. № 3–4. P. 191–211. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00201-8

Andreani M., Luquot L., Gouze P. et al. Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO_2 -rich brine through peridotites // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. No 4. P. 1226– 1231. https://doi.org/10.1021/es8018429

Arai S., Ishimaru S., Mizukami T. Methane and propane micro-inclusions in olivine in titanoclinohumite-bearing dunites from the Sanbagawa high-P metamorphic belt, Japan: Hydrocarbon activity in a subduction zone and Ti mobility // Earth Planet. Sci. Lett. 2012. V. 353–354. P. 1–11.

https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.07.043

Bach W., Alt J.C., Niu Y. et al. The geochemical consequences of late-stage low-grade alteration of lower ocean crust at the SW Indian Ridge: Results from ODP Hole 735B (Leg 176) // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. № 19. P. 3267–3287.

https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00677-9

Beinlich A., John T., Vrijmoed J.C. et al. Instantaneous rock transformations in the deep crust driven by reactive fluid flow // Nat. Geosci. 2020. V. 13. № 4. P. 307–311. https://doi.org/10.1038/s41561-020-0554-9

Bickle M.J., Teagle D.A.H. Strontium alteration in the Troodos ophiolite: implications for fluid fluxes and geochemical transport in mid-ocean ridge hydrothermal systems // Earth Planet. Sci. Lett. 1992. V. 113. \mathbb{N}_{2} 1–2. P. 219–237.

https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90221-G

Bonatti E., Lawrence J.R., Hamlyn P.R., Breger D. Aragonite from deep sea ultramafic rocks // Geochim.

ПЕТРОЛОГИЯ том 33 № 1 2025

Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. № 8. P. 1207–1214. https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90074-5

Cannat M., Fontaine F., Escartín J. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow-spreading ridges // Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges. 2010. V. 188. P. 241–264. https://doi.org/10.1029/2008GM000760

Carpenter S.J., Lohmann K.C. Sr/Mg ratios of modern marine calcite: Empirical indicators of ocean chemistry and precipitation rate // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 1837–1849.

https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90314-9

Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y. et al. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field ($36^{\circ}14'N$, MAR) // Chem. Geol. 2002. V. 191. No 4. P. 345–359. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00134-1

Delacour A., Fruh-Green G.I., Bernasconi S.M., Kelley D.S. Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydrothermal System (30°N, MAR) // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. № . P. 3681– 3702. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.039

Dietzel M., Jianwu T., Leis A., Köhler S.J. Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation — Effects of temperature, precipitation rate and pH // Chem. Geol. 2009. V. 268. № 1–2. P. 107–115. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.039

Escartín J., Smith D. K., Cann J. R. et al. Central role of detachment faults in accretion of slow-spreading oceanic lithosphere // Nature. 2008. V. 455. P. 790–794. https://doi.org/10.1038/nature07333

Frost R.B., Beard J.S. On silica activity and serpentinization // J. Petrol. 2007. V. 48. № 7. P. 1351– 1368. https://doi.org/10.1093/petrology/egm021

Früh-Green G.L., Connolly J.A.D., Plas A. et al. Serpentinization of oceanic peridotites: Implications for geochemical cycles and biological activity // The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges. 2004. P. 119–136. https://doi.org/10.1029/144GM08

Früh-Green G.L., Kelley D.S., Bernasconi S.M. et al. 30.000 years of hydrothermal activity at the Lost City vent field // Science. 2003. V. 301. № 5632. P. 495–498. https://doi.org/10.1126/science.1085582

Gao Y., Hoefs J., Przybilla R., Snow J.E. A complete oxygen isotope profile through the lower oceanic crust, ODP Hole 735B // Chem. Geol. 2006. V. 233. N_{2} 3–4. P. 217–234.

https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.03.005

Gillis K.M., Coogan L.A., Pedersen R. Strontium isotope constraints on fluid flow in the upper oceanic crust at the East Pacific Rise // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 232. \mathbb{N}_{2} 1–2. P. 83–94.

https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.01.008

Halls C., Zhao R. Listvenite and related rocks: Perspectives on terminology and mineralogy with reference to an occurrence at Cregganbaun, Co. Mayo, Republic of Ireland // Mineral. Deposita. 1995. V. 30. P. 303–313. https://doi.org/10.1007/BF00196366

Hart R. Chemical exchange between seawater and deep ocean basalts // Earth Planet. Sci. Lett. 1970. V. 9. \mathbb{N}_{2} 3. P. 269–279.

https://doi.org/10.1016/0012-821X(70)90037-3

Hart S.R., Blusztajn J.S., Dick H.J.B. et al. The fingerprint of seawater circulation in a 500-meter section of ocean crust gabbros // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 23–24. P. 4059–4080.

https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00309-9

Hess J., Bender M., Schilling J.G. Assessing seawater/ basalt exchange of strontium isotopes in hydrothermal processes on the flanks of mid-ocean ridges // Earth Planet. Sci. Lett. 1991. V. 103. № 1–3. P. 133–142. https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90155-B

Hövelmann J., Austrheim H., Beinlich A., Anne Munz I. Experimental study of the carbonation of partially serpentinized and weathered peridotites // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. № 22. P. 6760–6779. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.032

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites // Earth Planet. Sci. Lett. 1980. V. 50. № 1. P. 139–155.

https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90125-9

Kempton P.D., Fitton J.G., Hawkesworth C.J., Ormerod D.S. Isotopic and trace element constraints on the composition and evolution of the lithosphere beneath the southwestern United States // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 1991. V. 96. № B8. P. 13713– 13735. https://doi.org/10.1029/91JB00373

Kelemen P.B., Matter J. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage // PNAS. 2008. V. 105. No 45. P. 17295–17300.

https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105

Kellermeier M., Glaab F., Klein R. et al. The effect of silica on polymorphic precipitation of calcium carbonate: an on-line energy-dispersive *X*-ray diffraction (EDXRD) study // Nanoscale. 2013. V. 5. № 15. P. 7054–7065. https://doi.org/10.1039/c3nr00301a

Kelley D.S., Früh-Green G.L. Volatile lines of descent in submarine plutonic environments: Insights from stable isotope and fluid inclusion analyses // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. № 19. P. 3325–3346. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00667-6

Kelley D.S., Karson J.A., Früh-Green G.L. et al. A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field // Science. 2005. V. 307. № 5714. P. 1428–1434. https://doi.org/10.1126/science.1102556

Kim S.T., O'Neil J.R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. \mathbb{N} 16. P. 3461–3475.

https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00169-5

Lacinska A.M., Styles M.T., Bateman K. et al. An experimental study of the carbonation of serpentinite

and partially serpentinised peridotites // Front. Earth Sci. 2017. https://doi.org/10.3389/feart.2017.00037

Lang S.Q., Früh-Green G.L., Bernasconi S.M. et al. Microbial utilization of abiogenic carbon and hydrogen in a serpentinite-hosted system // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 92. P. 82–99.

https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.006

Lister C.R.B. On the thermal balance of a mid-ocean ridge // Geophys. J. R. Astron. Soc. 1972. V. 26. \mathbb{N} 5. P. 515–535.

https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1972.tb05766.x

Ludwig K.A., Kelley D.S., Butterfield D.A. et al. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. No 14. P. 3625–3645. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.016

Lumsden D.N., Morrison J.W., Lloyd R.V. The role of iron and Mg/Ca ratio in dolomite synthesis at 192°C // J. Geol. 1995. V. 103. № 1. P. 51–61. https://doi.org/10.1086/620721

https://doi.org/10.1086/629721

Malvoisin B. Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical // Earth Planet. Sci. Lett. 2015. V. 430. P. 75–85. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.043

McCollom T.M., Bach W. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. № 3. P. 856–875 https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032

McCollom T.M., Seewald J.S. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions // Earth Planet. Sci. Lett. 2006. V. 243. \mathbb{N}_{2} 1–2. P. 74–84. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.027

McCrea J.M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale // J. Chemic. Phys. 1950. V. 18. \mathbb{N}_{2} 6. P. 849–857.

https://doi.org/10.1063/1.1747785

Michard A., Albarède F., Minster J.F., Charlou J.-L. Rare-earth elements and uranium in high temperature solutions from the East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N) // Nature. 1983 V. 303. P. 795–797. https://doi.org/10.1038/303795a0

Milliken K.L., Morgan J.K. Chemical evidence for near seafloor precipitation of calcite in serpentinites (Site 897) and serpentinite breccias (Site 899), Iberia Abyssal Plane // Eds. R.B. Whitmarsh, D.S. Sawyer, A. Klaus, D.G. Masson. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. 1996. V. 149. P. 553–558.

Palandri J.L., Reed M.H. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 5. P. 1115–1133.

https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.006

Peuble S., Andreani M., Godard M. et al. Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates: Linking

effects of crystallographic orientation and fluid flow // Amer. Mineral. 2015. V. 100. № 2–3. P. 474–482. https://doi.org/10.2138/am-2015-4913

Picazo S., Malvoisin B., Baumgartner L., Bouvier A.S. Low temperature serpentinite replacement by carbonates during seawater influx in the Newfoundland Margin // Minerals. 2020. V. 10. № 2. P. 184. https://doi.org/10.3390/min10020184

Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S. et al. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // Science. 2008. V. 319. P. 604–607. https://doi.org/10.1126/ science.1151194

Schwarzenbach E.M., Früh-Green G.L., Bernasconi S.M. et al. Serpentinization and carbon sequestration: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems // Chem. Geol. 2013. V. 351. P. 115–133. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.016

Shanks W.C., Böhlke J.K., Seal R.R. Stable isotopes in mid-ocean ridge hydrothermal systems: Interactions between fluids, minerals, and organisms // Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. 1995. V. 70. P. 194–221. doi: 10.1515/9781501508745-011

Snow J.E., Dick H.J.B. Pervasive magnesium loss by marine weathering of peridotite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 20. P. 4219–4235. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00239-V

Stakes D., Mével C., Cannat M., Chaput T. Metamorphic stratigraphy of Hole 735B // Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results. 1991. V. 118. P. 153–180. *Sulpis O., Agrawal1 P., Wolthers M. et al.* Aragonite dissolution protects calcite at the seafloor // Nature Communicat. 2022. V. 13. P. 1104. https://doi.org/10.1038/s41467-022-28711-z

Ternieten L., Früh-Green G.L., Bernasconi S.M. Carbonate mineralogy in mantle peridotites of the Atlantis Massif (IODP Expedition 357) // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2021. V. 126. e2021JB021885 https://doi.org/10.3929/ethz-b-000522609

Torres M.E., Mix A.C., Rugh W.D. Precise δ^{13} C analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous-flow mass spectrometry // Limnol. Oceanogr. Methods. 2005. V. 3. No 8. P. 349–360.

https://doi.org/10.4319/lom.2005.3.349

Ulrich M., Muñoz M., Guillot S. et al. Dissolutionprecipitation processes governing the carbonation and silicification of the serpentinite sole of the New Caledonia ophiolite // Contrib. Mineral. Petrol. 2014. V. 167. \mathbb{N} 1 P. 1–19.

https://doi.org/10.1007/s00410-013-0952-8

Wheat C.G., Mottl M.J. Geochemical fluxes through mid-ocean ridge flanks // Hydrogeology of the Oceanic Lithosphere. 2004. P. 627–658.

Yang T., Jiang S.Y. A new method to determine carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon in seawater and pore waters by CO₂-water equilibrium // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2012. V. 26. P. 805–810. https://doi.org/10.1002/rcm.6164

Carbonatization of Serpentinites of the Mid-Atlantic Ridge: 2. Evolution of chemical and isotopic (δ^{18} O, δ^{13} C, Rb, Sr, Sm, Nd) compositions during exhumation of abyssal peridotites

E. A. Krasnova^{1, 2}, S. A. Silantyev¹, V. V. Shabykova¹, A. S. Gryaznova¹

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia ²Moscow Lomonosov State University, Geosciences Department, Moscow, Russia

The alteration of oceanic lithosphere by fluids is the primary driver of water-rock reactions with ultramafic and mafic rocks that transform CO_2 into carbonates. Carbonation of peridotites involve the generation of carbonate veins and large-scale carbonatization of serpentinized peridotites exposed on the ocean floor at slow-spreading and ultraslow-spreading ridges and in ophiolites on continents. We report geochemical and isotope data ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, Rb, Sr, Sm, Nd) on ultramafic rocks that provide insights into the isotopic trends and fluid evolution of peridotite carbonation and help to understand heterogeneities in alteration and carbonization within peridotite-dominated serpentinization system. The main goal of this work is to reconstruct the hydration history and to understand conditions, isotope and chemical changes during carbonatization and serpentinization of mantle peridotites. Our studies show a comparative analysis of petrological, geochemical, isotope data (strontium, neodymium, oxygen and carbon) and degree of fluid rock interaction during uplift and emplacement of carbonated serpentinites and present a reconstruction of the long-term fluid interaction of abyssal peridotites from the Mid-Atlantic Ocean Ridge.

Keywords: Mid-Atlantic Ocean Ridge, abyssal peridotites, serpentinization, carbonatization, oceanic lithosphere, $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, Rb, Sr, Sm, Nd, water/rock (W/R)