

Академик А. В. СИДОРЕНКО, Ю. А. БОРЦЕВСКИЙ,  
Св. А. СИДОРЕНКО, В. А. УСТИНОВ, Н. К. ПОПОВА

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ЭЛЕМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА ИЗ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ДОКЕМБРИЯ

На основе ранее опубликованного принципа единого, необратимо эволюционно усложняющегося развития земной коры от архея, через протерозой к фанерозою (<sup>1</sup>) нами было доказано существование в докембрии основных типов экзогенных процессов, протекавших с участием живого вещества. В настоящее время накоплено достаточное количество фактов, свидетельствующих о развитии жизни начиная с архея. Следы ее мы повсеместно видим в накоплении различных форм биогенного элементарного углерода (<sup>2</sup>).

Важным средством в изучении графитоидов докембрия являются изотопные методы, поскольку геохимическая история углерода в значительной мере отражается в его изотопном составе.

В настоящее время есть отдельные определения изотопного состава графитоидов из метаморфических пород в основном Фенно-Скандия (<sup>3-11</sup>), в меньшей степени Австралии (<sup>10</sup>), Европы (<sup>12</sup>) и Африки (<sup>13-15</sup>). Графитоиды из докембрийских пород СССР до сих пор практически совершенно не подвергались изотопному изучению.

В настоящей статье приводятся первые результаты изотопного исследования элементарного углерода метаморфических пород разного возраста (архей — верхний протерозой) из ряда районов СССР и Антарктиды. Это исследование представляет собой начало планомерного изотопного изучения различных форм элементарного углерода докембрия для выявления более тонких закономерностей поведения изотопов углерода при метаморфизме осадочных пород с целью использования изотопии углерода в качестве геохимического индикатора докембрийского литогенеза и рудогенеза.

В работе использовался новый метод полного (100%) перевода углерода графитоидов в  $\text{CO}_2$  в расплаве бихромата калия при температуре  $500^\circ$  (<sup>16</sup>).

Изотопный анализ углерода проводился на масс-спектрометре MS-20 прецизионным методом регистрации в режиме компенсации на массах 44—45. Результаты изотопного анализа углерода фиксировались в величинах  $\delta\text{C}^{13}$ .

Масс-спектрометр MS-20 был прокалиброван по методу двух стандартов, и в получаемые результаты вводились корректирующие множители. Стандартами служили два образца  $\text{CO}_2$  с  $\delta\text{C}^{13}$ , равными соответственно +0,41 и -3,67% по отношению к международному стандарту PDB. Параллельные измерения показали сходимость в пределах  $\pm 0,02\%$ .

Изотопному исследованию были подвергнуты различные формы элементарного углерода (графиты, шунгиты, углистые вещества) тех типов пород, которые ранее достаточно полно были изучены литологическими методами и в отношении которых доказано их первично-осадочное происхождение. Как видно из табл. 1, значения  $\delta\text{C}^{13}$  для изученных нами графитоидов варьируют от -1,46 до -3,53%, оставаясь в пределах значений, свойственных углероду живого вещества (-1,37 ÷ -2,70%), органического вещества морских осадков (-1,93 ÷ -2,62%) и особенно уг-

лероду нефтей и битумов ( $-2,31 \div -3,68\%$ ), т. е. биогенному углероду, что находится в хорошем согласии с результатами изотопных исследований докембрийских графитов из сланцев и гнейсов (<sup>3-15</sup>), согласно которым значения  $\delta C^{13}$  варьируют от  $-0,98$  до  $-3,55\%$ . Среднее значение  $\delta C^{13}$  изученных нами графитоидов равно  $-2,70\%$ .

Специальные геолого-геохимические и изотопные исследования, проведенные К. Ранкамой (<sup>8</sup>), показали, что нижний предел значений  $\delta C^{13}$  для биогенного углерода равен  $-1,13\%$ . Согласно С. Ландергрёну (<sup>96</sup>), границей между биогенным и небиогенным углеродом является значение  $\delta C^{13}$ , равное  $-1,69\%$ . Если использовать оба эти критерия, то следует признать, что все изученные нами графитоиды метаморфических пород докембрия имеют биогенную природу. Этот вывод хорошо согласуется с данными литологического исследования пород, несущих графитоиды.

Учитывая отсутствие возрастного эффекта в изотопном составе углерода докембрийских метаморфических пород и, вместе с тем, широкий возрастной диапазон изученных нами графитоидов — от архея до верхнего протерозоя, следует признать, что установленные вариации величины  $\delta C^{13}$  определяются не столько степенью и видом метаморфизма, сколько, в основном, исходной природой биогенного органического вещества, а также геохимическими условиями седиментации и диагенеза.

В то же время, более «тяжелый» изотопный состав углерода графитоидов, чем определенный изотопным критерием Ранкамы, конечно же, не свидетельствует о безусловно небиогенном происхождении графитоидов.

Однако принято считать, что графитоиды из мраморов и кальцифиоров, а также из сланцев и гнейсов в зонах контактов с карбонатными породами, характеризующиеся значениями  $\delta C^{13} = -0,27 \div -1,12\%$ , образуются небиогенным путем, а именно в процессе термического разложения карбонатов и последующего восстановления углекислоты до графита, что требует присутствия соответствующего восстановителя. Доказательство реальности подобного процесса образования небиогенного графита видят в близости изотопного состава углерода такого графитоида и ассоциирующих с ним карбонатов. По нашему мнению, небиогенная природа графитоидов из мраморов, например, весьма сомнительна, так как не подтверждается геологическими данными о генезисе этих образований. Графитоносные мраморы, вероятнее всего, являются глубоко метаморфизованными аналогами битуминозных известняков, имеющих достаточно широкое распространение в фанерозое.

Если, однако, полагать, что графитоиды, парагенетически связанные с карбонатными породами, также являются биогенными образованиями, то необходимо найти приемлемое объяснение их аномального изотопного состава. Известно, что окислительно-восстановительная обстановка на стадии отложения осадка и на диагенетической стадии может оказывать некоторое влияние на изотопный состав углерода биогенного органического вещества осадочной породы. В частности, окислительные условия приводят к некоторому «утяжелению» изотопного состава углерода.

Но значения  $\delta C^{13}$ , равные  $-0,27 \div -1,12\%$ , ни в коей мере не могут быть следствием условий седиментации и диагенеза.

Мы считаем, что наиболее приемлемым объяснением столь «тяжелого» изотопного состава углерода графитоидов данного типа является изотопно-обменное взаимодействие биогенного органического вещества с вмещающими его карбонатами в процессе регионального метаморфизма.

Поэтому изотопно-углеродный обмен в системе органическое вещество — карбонат заслуживает экспериментального изучения.

В этом отношении интересным объектом для детальных изотопно-геохимических исследований могут служить карельские шунгиты, так как в данном случае биогенное органическое вещество безусловно единой исходной природы подвергалось метаморфизму в различной минеральной обстановке — в глинистой и карбонатной. Вероятно, этим фактором опре-

Таблица 1

## Изотопный состав элементарного углерода докембрия

№№ п.п.	№ образца	Место взятия образца	$\delta C^{13}$ *
1	БШ-84	Шунгитовые породы, Карелия; верхний протерозой	-1,46
2	БШ-109	То же	-1,95
3	101	Углисто-сланцевая порода, Боксон, Восточные Саяны; верхний протерозой	-2,13
4	22-р/1077	Сланцы слюдяно-графито-кварцевые, Антарктида	-1,94
5	22-ф/1077	Сланцы графито-мусковито-кварцевые, Антарктида	-2,11
6	9	Сланцы кианитовые, свита кейв, сводная проба, район горы Шуурурта, Центральные Кейвы, Кольский полуостров; нижний протерозой	-3,49
7	10	То же	-3,50
8	9-65	Гранулиты кислые, Сальные тундры, Кольский полуостров	-2,78
9	12/116	Сланцы кварц-биотитовые, графитосодержащие, верхняя часть криворожской серии, месторождение Петровское, Ингулецкий район, УКЩ; нижний протерозой	-3,49
10	12/254	То же	-3,14
11	6968	Гнейс биотито-плагиоклазовый, курская серия, Сухоярский участок, Петропавловский район; нижний протерозой	-2,97
12	7051	То же	-3,37
13	1647	Сланцы углисто-биотито-серпичитовые, курская серия, Белгородский район, КМА; нижний протерозой	-2,33
14	1	Гнейсы биотито-графитовые, нижняя часть темрюкской свиты, Центральное Приазовье; архей	-2,12
15	4	Гнейсы графитовые, нижняя часть темрюкской свиты, Центральное Приазовье; архей; месторождение Троицкое	-3,01
16	3	Гнейсы графитовые, средняя часть темрюкской свиты, Центральное Приазовье; архей	-2,35
17	2	Гнейсы графитовые, средняя часть темрюкской свиты, месторождение Каратюк, Центральное Приазовье; архей	-3,53
18	Ф-25	Гнейсы грапат-силлиманит-биотит-графитовые, верхний горизонт верхнеалданской свиты, Алданский щит; архей	-1,82
19	8016	Сланцы графитовые, тимитонская серия, Алданский щит; архей	-2,09
20	8093	Графит-сульфидная порода из биотит-гранатовых гнейсов, Алданский щит; архей	-2,57

\* Значения  $\delta C^{13}$  даны по отношению к международному стандарту PDB.

деляется широкий диапазон значений  $\delta C^{13}$  (%), свойственных шунгиту: -1,46 (табл. 1), -1,72 (7), -1,95 (табл. 1), -3,08 (7), -4,00 (3) и -4,20 (4).

Полученные нами изотопные данные по графитам Центрального Приазовья выявили интересную закономерность — увеличение концентрации легкого изотопа углерода  $C^{12}$  в графитовых месторождениях по сравнению с графитоносными гнейсовыми пачками, вмещающими эти месторождения. В пределах одной и той же гнейсовой пачки значения  $\delta C^{13}$  для графита увеличиваются на участке месторождения в полтора раза, давая максимум в концентрации  $C^{12}$ . Установленная закономерность требует более углубленного изучения, которое может помочь, с одной стороны, в выявлении особенностей генезиса графитовых месторождений, а с другой — в разработке возможных изотопных критериев для поисков месторождений графита в метаморфических комплексах докембрия.

Изотопные исследования графитоидов и других форм элементарного углерода докембрия будут иметь важное значение в решении проблемы

нефте- и газоносности древнейших осадочно-метаморфических толщ. Согласно <sup>(26)</sup>, биогенный углерод пород докембрия может быть источником выделения углеводородов нефтяного ряда и битумов.

В развитие этих представлений недавно было высказано мнение <sup>(17)</sup>, что графит из гнейсов Приазовья является продуктом метаморфизма докембрийской нефти.

В свете всего сказанного особое значение приобретает идентичность изотопного состава углерода графитоидов докембрия ( $\delta C_{ср}^{13} = -2,70\%$ ) и нефти ( $\delta C_{ср}^{13} = -2,90\%$ ).

В заключение следует отметить, что средний изотопный состав углерода докембрийских осадочно-метаморфических толщ, оцениваемый в настоящее время величиной  $\delta C^{13} = -2,70\%$ , и примерно одинаковая распространенность биогенного органического вещества в докембрии и фанерозе <sup>(2)</sup> имеют немаловажное значение для выяснения характера геохимической и изотопной дифференциации земного углерода. Учет значительной массы изотопно-легкого углерода докембрийской метаморфической оболочки может существенным образом изменить результаты расчетов изотопного баланса углерода земной коры и оказать тем самым определяющее влияние на выбор наиболее правильной модели эволюции как углерода Земли, так и всего земного вещества.

Поступило  
15 VI 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Сидоренко, ДАН, 186, № 1 (1969). <sup>2</sup> А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, а) ДАН, 183, № 1 (1968); б) ДАН, 192, № 1 (1970); в) Сов. геол., № 5 (1971). <sup>3</sup> K. Rankama, Bull. Geol. Soc. Amer., 59, p. 389 (1948). <sup>4</sup> K. E. Mars, J. Geol., 59, 2 (1951). <sup>5</sup> F. E. Wickman, H. Ubish, Geochim. et cosmochim. acta, 4, 2 (1951). <sup>6</sup> Г. Крейг, В сборн. Изотопы в геологии, ИЛ, 1954. <sup>7</sup> W. Margu, Geol. Foren. Forh. Stockholm, 75, 89 (1953). <sup>8</sup> К. Ранкама, В сборн. Изотопы в геологии, ИЛ, 1956. <sup>9</sup> S. Landergren, а) Geochim. et cosmochim. acta, 7, 5—6 (1955); б) Geol. Foren. Forh. Stockholm, 79, 2 (1957); в) ibid., 83, 2, (1964). <sup>10</sup> R. M. Jeffery et al., Geochim. et cosmochim. acta, 7, 5—6 (1955). <sup>11</sup> S. Gavellin, Geochim. et cosmochim. acta, 12, 4 (1957). <sup>12</sup> M. Roblot, et al., C. R., 258, 1 (1964). <sup>13</sup> E. S. Barghoorn, S. A. Tyler, Sci., 147, 563 (1965). <sup>14</sup> J. Hoefs, M. Schidlowski, Sci., 155, 3766 (1967). <sup>15</sup> J. W. Shopf, E. S. Barghoorn, Sci., 156, 3774 (1967). <sup>16</sup> Ю. А. Борщевский, Н. К. Попова и др., Тез. докл. IV Всесоюзн. симпоз. по применению стабильных изотопов в геохимии, М., 1972. <sup>17</sup> В. Ю. Динисенко, Л. И. Канигин, Изв. АН УССР, № 8 (1970).