УДК 552.321.6:552.578.3

ГИПОТЕЗЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И БИТУМОВ В РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ОФИОЛИТАХ

© 2009 г. В. С. Зубков

Институт геохимии СО РАН 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1a E-mail: zub@igc.irk.ru
Поступила в редакцию 10.04.2008 г.

В работе на основании геохимических, экспериментальных и термодинамических данных обосновывается гипотеза мантийного генезиса тяжелых (высокомолекулярных) углеводородов (ТУВ) и битумов альпинотипных ультрабазитов. Другим возможным путем синтеза ТУВ в офиолитовых сериях является реакция между СО и $\rm H_2$ на минералах-катализаторах (реакция Фишера-Тропша) или поликонденсация метана образующегося при серпентинизации ультрабазитов под воздействием неорганических газов. Следующий способ образования битумов заключается в контаминации органических соединений из вод океанов в процессе серпентинизации ультрабазитов. Образование алмаза и высоких концентраций платиноидов в углеродизированных зонах (УГЗ) в древних офиолитах Восточного Саяна связывается, соответственно, с кристаллизацией в PT-условиях верхней мантии и транспортировкой в виде мантийных высокомолекулярных элементоорганических соединений (ЭОС).

Ключевые слова: альпинотипные гипербазиты, тяжелые углеводороды, битумы, алмаз, платиноиды.

ВВЕДЕНИЕ

Давно известно, что углерод присутствует в альпинотипных гипербазитах и серпентинитах Мира в различных формах [35]. В классическом исследовании Д.С. Штейнберга и М.В. Лагутиной [69] выделяется несколько форм углерода в ультрабазитах: свободный углерод ($500 \pm 100 \text{ г/т}$), содержание которого не зависит от степени серпентинизации и связано с составом исходных мантийных пород; карбидный углерод (примерно 1000 г/т или 1.7% Fe₃C), образующийся под воздействием серпентинизирующих растворов (13FeO + CO_2 = Fe_3C + 5Fe₂O₃); карбонатный углерод, количество которого зависит не только от степени серпентинизации, но и от состава пород, так как он входит в брусит, образующийся по энстатиту. Наряду с главными формами углерода выделяются второстепенные муассонитовая ($10 \, \Gamma/T$), битумная (от следов до $100 \, \Gamma/T$) и газовая – СО₂, СН₄ (10 мг/т). Большой интерес вызывает появление в офиолитах ТУВ и битумов. Прежде всего, возникает предположение, что конденсированные нафтиды (КН) образовались в гипербазитах за счет биоты или органической нефти. Однако ТУВ установлены в срединно-океанических хребтах (СОХ), где практически отсутствуют осадочные породы, содержащие органическое вещество, поэтому заслуживают внимания эндогенные гипотезы генезиса КН, в частности гипотеза, основанная на возможности присутствия газообразных ТУВ в верхней мантии. В настоящем сообщении рассматриваются представления о происхождении ТУВ и КН в офиолитах разного возраста.

ПРИМЕРЫ СОСТАВА ТУВ И БИТУМОВ В РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ОФИОЛИТАХ

В юго-восточной части Восточного Саяна, вдоль северной и южной границ Гарганской архейпалеопротерозойской глыбы установлены породы офиолитовой серии [12]. Возраст офиолитовых габбро Восточного Саяна определяется как начало неопротерозоя (U-Pb -1010 ± 10 , Pb-Pb $-1019 \pm$ 0.7 млн лет) [73]. Надвигание пород офиолитовой серии на Гарганскую глыбу явилось результатом ее коллизии с Дунжугурской островной дугой, включающей породы марианит-бонинитовой серии [13]. Произошло это примерно 800 млн. лет тому назад, судя по возрасту островодужных тоналитов сумсунурского комплекса (790 млн. лет), прорывающих как фундамент и чехол Гарганской глыбы, так и офиолиты [31]. К позднебайкальскому этапу (720-650 млн. лет) в Ильчирской зоне формируется зрелая островная дуга с сопряженным с ней Окинским задуговым бассейном и зоной задугового спрединга [18]. Заключительная коллизия привела к причленению Тувино-Монгольского микроконтинента с входящей в него Гарганской глыбой к Сибирской платформе. Гранитобразование при этом продолжалось от начала коллизии (485 ± 10 млн. лет) до этапа массового внедрения гранитоидов (460 ± 5 млн. лет), слагающих постколлизионные батолиты [31].

В восточной части Гарганской глыбы смыкаются две обрамляющие ее ветви офиолитов, слагая аллохтон (около 200 км²), в котором присутствуют все члены офиолитового ряда — гипербазиты, габбро, дайковый комплекс габбро-диабазов и мета-

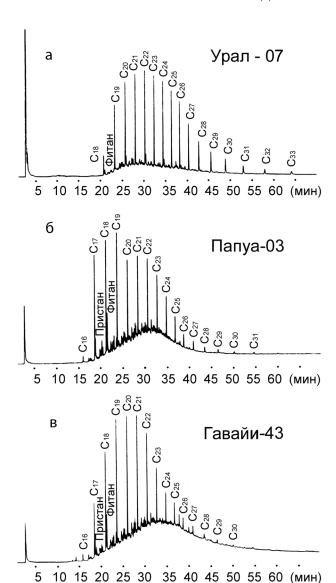


Рис. 1. Газовые хроматограммы гексановой фракции тяжелых алканов из ультрабазитов Мира [76].

а – пироксенит Войкаро-Сыньинского аллохтона (Урал), б – вебстерит Восточного Папуа (Новая Гвинея),

в – ксенолит лерцолита из щелочного базальтоида (Оаху, Гавайские острова).

базальты. Последние, в свою очередь, сменяются эффузивно-черносланцевой толщей ильчирской свиты [57]. Степень метаморфизма офиолитов достигает *PT*-условий зеленосланцевой и эпидотамфиболитовой фаций [52 и др.]. В центральной части аллохтона сохранились (на 30% площади) ультрабазиты, превращенные по периферии в серпентиниты и серпентинитовый меланж с олистостромами. В ультрабазитах, среди которых гарцбургиты преобладают над дунитами, были обнаружены УГЗ мощностью до 15 м [67]. Протяженность зон оценивается в десятки—сотни метров. Они стали

предметом детальных исследований [3, 4, 7, 8, 10, 17, 18, 29, 30, 34, 41, 44, 46, 50–52, 62 и др.]. Центральная часть УГЗ брекчирована. В гипербазитах, слагающих обломки и зальбанды УГЗ, энстатит менее устойчив, чем оливин, и в первую очередь замещается баститом или углеродистым веществом (УГВ), а акцессорная хромшпинель — магнетитом. В зальбандах УГЗ серпентинизированы, а трещины заполнены УГВ с серпентиновыми оторочками. Здесь возрастает количество порфиробласт карбоната — магнезита или брейнерита [3, 4, 51]. В УГЗ иногда наблюдаются новообразования шестоватых зерен оливина (псевдоспинифекс-структура), диопсида, тремолита и замещение серпентиновой матрицы магнезиоарфведсонитом [51, 52].

Интенсивность углеродизации возрастает от 0.05 до 11.2 мас. % вместе с серпентинизацией и карбонатизацией пород [10]. Исследование УГВ под электронным микроскопом показало, что оно состоит из нескольких переходных разностей – от аморфного УГВ (битумы ряда антраксолита-керита) до высокодисперсного графита и его монокристаллов [10, 51]. В ИК-спектрах УГВ зафиксированы колебания, относящиеся к С–Н и С=О связям [17]. Ранее битум был обнаружен в углеродизированном серпентините и петролейно-эфирной вытяжке из прожилка графитита в кварц-мезититовом листвените [30]. Кроме графита и битума в УГЗ обнаружены мелкие зерна (мм) алмаза [41, 67 и др.] и муассанит (SiC) [34, 41 и др.].

В УГЗ установлены высокие концентрации Рt (0.2–1.27 г/т), Pd (0.03–0.13 г/т) и Au (0.05–0.53 г/т) [34], что нашло подтверждение в обнаружении мелких зерен (до 10-30 мкм), отвечающих составу от самородного палладия $(Pd_{0.91}Pt_{0.09})$ до платинистого палладия ($Pd_{0.54}Pt_{0.45}$). В меньшем количестве присутствуют минералы ряда рустенбургит (Pt_3Sn) -атокит (Pd_3Sn) . Обнаружено также зерно (30 мкм), соответствующее смеси осарсит ((Os,Ru) AsS)-ирарсит ((Ir, Ru, Rh, Pt)AsS). Список самородных и интерметаллических соединений пополняют Fe, Zn, Cu, Ag, Pb, аваруит (Ni₃Fe), фаза (Pb,Sn)Sb и другие. Установлено также несколько разновидностей Аи и его соединений, содержащих до 46% Ад, 26% Си и 27.2 мас. % Нд. Пробность Аи варьирует от 400 до 700. Присутствуют редкие зерна сульфидов, но повсеместно распространены только окислы (магнетит, хромшпинелид, ильменит, рутил), циркон, апатит и пирит, остальные минералы – редкие или встречающиеся в единичных зернах размером до 0.07 мм [17, 51].

Серпентинизированные и углеродизированные обособления хромититов в ультрабазитах по высокому содержанию Pt и Pd (сумма ЭПГ = 1.34–2.79 г/т) сопоставляются с УГЗ. В сростках с серпентином обнаружен минерал состава Pt₃Cu, содержащий до 14% Au, 6.2% Sb и 1.07% Ni и замещающий ферроникельплатину (Pt₂FeNi). В прожилках серпенти-

Таблица 1. Элементный состав бит	тумоидов, выделенных из серпентинитов (Северо-Востока России мас %	[1]
Taoma I. Shemeninibin cociab oni	умондов, выделенных на серпентинитов с	sebepo Boetoka i ocenn, mac. 70	1 * 1

№ П.П.	Место отбора	С	Н	O + N + S	С/Н
1	Остров Карагинский	75.89	10.68	13.43	7.11
2	Гора Чирынай, гора 1064 м	72.51	10.09	17.40	7.19
3	р. Ветвей	73.46	10.88	15.66	6.75

на присутствуют октаэдры магнетита, включения халькозина (Cu_2S) и самородная медь. Более ранняя генерация хромититов в гнездово-шлировых обособлениях в серпентинизированных дунитах, чередующихся с гарцбургитами, наоборот, обогащена тугоплавкими элементами платиновой группы (ЭПГ) — Os, Ir и Ru [44]. Во вкрапленных и массивных хромититах ранней генерации обнаружены редкие зерна рутениридосмина (RuIrOs) и до 0.5-1.0% аваруита. Зерна рутениридосмина по краям замещаются осарситом и лауритом (RuS_2)—эрликманитом (OsS_2) [16].

Офиолитовые габбро на юге Оспинско-Китойского массива в краевых частях родингитизированы [57]. Согласно [29], небольшие массивы габбро и жилы габбро-долеритов в серпентинитах под влиянием Са- и Na-содержащих растворов подвергаются родингитизации, нефритизации и альбитизации. Увеличение щелочности растворов приводит к образованию альбититов с арфведсонитом и возрастанию степени углеродизации тел, причем УГВ отлагается на завершающей стадии, в том числе в экзоконтактах. Содержание элементарного углерода достигает 1% в альбититах и 0.5% в тальк-магнезитовых метасоматитах [52]. Процессы серпентинизации начались на океанической стадии [56] и продолжились после обдукции по периферии крупных ультрабазитовых тел, сопровождаясь переотложением и концентрированием УГВ в контактовой зоне частично серпентинизированных ультрабазитов [29]. Серпентиниты прорваны штоками и дайками углеродизированных гранитоидов [4, 42, 59, 60, 52 и др.]. В восточной части Оспинско-Китойского массива находится Таинский шток островодужных гранитоидов (возраст по Rb-Sr изохроне 670 ± 19 млн. лет), несущий золотопорфировое оруденение, образовавшееся при температуре от более 400 до 120°С и давлении флюида 0.95-0.13 кбар. Диориты и кварцевые диориты в эндоконтактах штока тоже углеродизированы (0.1-0.5 мас. %) [42].

К эталонным регионам распространения палеозойских офиолитов относится Урал [15, 33, 37, 53, 54 и др.]. Геохимические данные указывают на сходство офиолитов гарцбургитового типа с офиолитами глубоководных желобов и задугового спрединга, а офиолитов лерцолитового типа – с лерцолитами корневых зон или орогенными лерцолитами, повидимому, представляющими собой литосферную мантию пассивной континентальной окраины [63]. Согласно геодинамическим реконструкциям, офиолиты Полярного сектора Урала сформировались в за- и междуговых окраинных бассейнах в ранне- и среднепалеозойское время [54]. С этими данными согласуются определения абсолютного возраста Войкаро-Сыньинского аллохтона разными методами, в том числе Ar-Ar возраст плагиоклаза оливинового габбро (450 ± 25 млн. лет) [33]. Но в последнее время появились данные о докембрийском возрасте ультрабазитов этого аллохтона. Sm-Nd возраст несерпентинизированного гарцбургита оказался равным 2331 ± 270 млн. лет, а вебстеритового прожилка -840 ± 60 млн. лет. Исследованные гарцбургиты, в которых клинопироксен и оливин содержат, соответственно, до 2.35 и 0.48% Сг₂О₃, являются, очевидно, реликтами наименее измененной мантии. Вебстериты рассматриваются как базальтоилный мобилизат при деплетировании мантийного субстрата [5]. Эти результаты в принципе согласуются с вендским U-Pb возрастом цирконов (7 обр.) из хромитовых руд (585 \pm 6 млн. лет) в дунитах того же участка Войкаро-Сыньинского аллохтона [54]. В конце среднего-позднего палеозоя офиолиты массива вместе с островодужными комплексами были надвинуты на континентальную окраину Восточно-Европейской платформы. Согласно [69], в свежих дунитах Нижнетагильского массива содержится 250-480 г/т Собщ. Его количество возрастает в серпентинитах до 3000 г/т за счет карбидной и карбонатной форм. В серпентинизированных (от 57 до 96%) дунитах разных офиолитовых аллохтонов содержание хлороформенного битума (ХБ) составляет от 1 до 63 г/т. В этих породах обнаружены полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), количество которых изменяется от 10-5 до 103 г/т. Среди них идентифицированы производные антрацена ($C_{14}H_{10}$), 3.4-бензпирен ($C_{20}H_{12}$), 1.12бензперилен ($C_{22}H_{12}$) и коронен ($C_{24}H_{12}$).

В ультраосновных породах Войкаро-Сыньинского аллохтона определено содержание тяжелых (высокомолекулярных) алканов: в гарцбургите – 1.3 г/т (δ^{13} C = –23.4‰), верлите – 1.6 г/т (δ^{13} C = –26.5‰), вебстеритах (2 обр.) – 1.0 г/т и пироксените – 2.3 г/т (δ^{13} C = –26.7‰). По составу алканы в пироксените одномодально изменяются от $C_{18}H_{38}$ до $C_{33}H_{68}$ (по углеродному числу – C_{18} до C_{33} с максимумом на C_{22}). В них также присутствуют пристан

73

 $(C_{19}H_{40})$ и фитан $(C_{20}H_{42})$ (рис. 1a). В серпентинизированном ультрабазите этого аллохтона тяжелые алканы не установлены [76].

Урал знаменит своими платиновыми месторождениями в дунит-пироксенитовых комплексах. Они входят в состав массивов, в которых не менее 80% слагают оливиновые и двупироксеновые габбро. Согласно датировкам (K-Ar, Sm-Nd, U-Pb методы), возраст массивов приходится на интервал от 415 ± 10 до 423 ± 18 млн. лет, то есть не моложе 410-415млн. лет. Вместе с тем, появились изохронные данные о венд-раннекембрийском возрасте Кумбинского и Кытлымского массивов. Предполагается, что дунит-верлит-клинопироксенитовые ассоциации этого возраста являются результатом взаимодействия субдукционных андезито-базальтовых расплавов с ультрабазитами мантийного клина, образовавшегося при заложении энсиматической островной дуги [23]. Существуют и другие точки зрения о происхождении дунит-пироксенитгаббрового комплекса, например, в [49] считается, что его образование произошло в субконтинентальных условиях по механизму адерплейтинга на рифтогенном этапе. Количество общего углерода в дунитах Платиноносного пояса растет по мере серпентинизации (2–98%) от 480 до 2960 г/т. Из дунитов Кытлымского и Нижнетагильского массивов хлороформом экстрагировано от следов до 60 г/т битума, а в одной из проб – 125 г/т. Из ПАУ в них определен только 1.12-бензперилен (10^{-5} г/т) [69].

Корякско-Камчатский пояс расположен между Охотско-Чукотским вулканическим поясом на окраине Евроазиатского континента и Тихим океаном. Складчатые движения в Анадырско-Корякской (АКСС) и Олюторско-Камчатской (ОКСС) складчатых системах, входящих в состав названного пояса, закончились, соответственно, в самом конце мела и перед неогеном [19]. Из альпинотипных гипербазитов АКСС экстрагированы хлороформом жидкие битумы густой консистенции [1], а из слабо серпентинизированных ультрабазитов горы Чирынай холодной экстракцией извлечено от 9 до 30 г/т ХБ. Значительно больше ХБ экстрагировано из серпентинитов этих массивов – до 84 и более г/т. Элементный состав этих вязких битумоидов приведен в табл. 1.

В породах офиолитового комплекса Папуа Новой Гвинеи [36], представляющего собой надвинутую на восточную часть острова океаническую плиту (400×40 км) сразу после мела или в эоценеолигоцене, определены содержания тяжелых алканов — в вебстерите — 1 г/т и пироксените — 0.5 г/т [76]. На хроматограмме вебстерита одномодально распределены пики алканов C_{16} — C_{31} с максимумом на C_{19} . Кроме алканов, в составе гексанового элюанта присутствуют пристан и фитан , возможно, и циклоалканы, на что указывает наличие "горба" на данной и других хроматограммах (рис. 1б).

В серпентинизированых ультрабазитах СОХ определялось содержание битумоидов [6, 69]. По данным [6], в трех образцах серпентинизированных (на 40%) диопсидовых гарцбургитов Индоокеанского хребта битум не обнаружен в хлороформенном экстракте, а в спиртобензольном экстракте он присутствует только в одной пробе (1 г/т). В этих образцах хризотил и серпофит первой генерации образуют псевдоморфозы по оливину и пироксену. В них же, в корках антигорита толщиной до 1 см и тонком (2 мм) прожилке асбеста, присутствует ХБ – 50–100 г/т и спирто-бензольный битум (СББ) – 6–12.5 г/т. Согласно [69], в серпентинизированном (на 88%) гарцбургите Срединно-Атлантического хребта (САХ) содержится 700 г/т общего углерода ($C_{\text{общ}}$) и до 50 г/т XБ, а в апогарцбургитовом серпентините – 820 г/т $C_{\text{обш}}$ и следы $X\hat{B}$.

В гидротермальном поле Рейнбоу САХ (36° с.ш.) установлено присутствие УВ в хлороформенном экстракте из серпентинитов – 84 г/т, сульфидов – 31 г/т и металлоносных осадков – 114 г/т, причем в них метанонафтеновая и ароматическая фракции, соответственно, составляют 9 и 91, 39 и 61, 25 и 75 отн. %. Во всех пробах сумма нормальных парафинов и изосоединений равна 77-85 и 15-23 отн. %. Замещенные гомологи ПАУ в серпентинитах (46 г/т) представлены нафталинами (75%) и бензфлуоренами (25%), в сульфидах (387 г/т) – нафталинами (26%), бензфлуоренами (18%) и пиренами (56%), а в металлоносных осадках (1%) – только пиренами. Незамещенные ПАУ отсутствуют в серпентинах. В сульфидах (42 г/т) определены коронен (67%), бензперилен (32%) и бензпирен (1%), в металлоносных осадках (2 г/т) доминирует бензперилен (100 отн. %). Подобное распределение УВ установлено в гидротермальном поле Логачев САХ (14°45' с. ш.) [45]. Ранее ПАУ были установлены в гидротермальной нефти бассейна Guaymas [72].

Таким образом, ТУВ и битумы присутствуют в альпинотипных ультрабазитах и ультрабазитах океанических плит, начиная, по крайней мере, с неопротерозоя и доныне. Количество УГВ, названного графитом, убывает в джидинских палеозойских офиолитах (Юго-Западное Прибайкалье) [46] по сравнению с неопротерозойскими офиолитами Оспинско-Китойского аллохона, что, возможно, связано с уменьшением роли УВ-флюида по мере дегазации Земли.

ГИПОТЕЗЫ ГЕНЕЗИСА ТУВ И БИТУМОВ В ОФИОЛИТАХ

Мантийная гипотеза

Присутствие пылевидной рассеянной формы углерода в оливине и энстатите ультрабазитов Оспинско-Китойского массива [29] позволило предположить, что высокую углеродистость они приобрели на магматической стадии. Затем это УГВ было

переотложено флюидами в разной форме в зонах дробления и катаклаза [7, 8]. Возможность высокой растворимости углерода в силикатных расплавах (до 2 мас. %) на примере ферробазальта с добавками Fe, C и H_2 при 40 кбар и 1550–1600°C и низкой фугитивности кислорода ($\Delta \log f O_2$ (IW) = $-(4 \div 6)$) показана А.А. Кадиком с соавторами [24]. В работе [41] обращается внимание на то, что штокверковый (прожилковый) тип углеродизации приурочен к ультрабазитам и неизвестен в серпентинитах, что, по-видимому, свидетельствует о ее формировании в океанической коре до обдукции. На основании увеличения концентраций Cs, Pb, Ba, Y, Nb, Sn и РЗЭ в УГЗ делается вывод о их привносе в ультрабазиты восстановленным высокоуглеродистым флюидом [50]. В высокоуглеродистом метасоматите (обр. 94/54) уровень содержания легких и средних РЗЭ несколько выше, чем тяжелых (сумма РЗЭ = 1.234 г/т), и близок к их содержанию в гарцбургите (в обр. 94/51 сумма P39 = 0.423 г/т), но все равно не достигает концентраций этих элементов в примитивной мантии (рис. 2). Аналогичная ситуация с другими элементами (соответственно, U – 0.029 и 0.007, Zr – 1.4 и 0.59, Nb – 0.19 и 0.074, Ta – 0.129 и $0.108 \, \Gamma/T$). Только концентрация Cs ($0.107 \, \text{и} \, 0.014 \, \Gamma/T$), Ва (18.35 и 1.85 г/т), Рb (2.63 и 0.51 г/т), Rb (0.91 и $0.24 \, \Gamma/T$) и Sr (3.22 и 1.13 г/т) в несколько раз выше, чем в примитивной мантии. Низкие содержания и прогнутая форма кривой распределения РЗЭ в гарцбургите (94/51) характерны для истощенных ультрабазитов [50]. На основании изложенного, можно предположить, что газообразные ТУВ присутствовали в остаточных флюидах гипербазитов Восточного Саяна на глубинах ниже фазового перехода алмаз-графит [21, 22]. В принципе, не исключается незначительное увеличение содержаний редких элементов в УГЗ, отделяющихся вместе с флюидом от коллизионных и постколлизионных гранитоидов, но в целом уровень содержания большинства редких элементов не отличается существенно от их уровня в гипербазитах. Возможно, коэффициент распределения некоторых редких элементов между флюидом и ультраосновным расплавом больше единицы, что и привело к их накоплению в УГВ. Важным аргументом эндогенного генезиса УГВ является близость изотопного состава алмазов $(\delta^{13}C = -8.4 \text{ и } -9.7\%)$ и трех проб углеродизированных гипербазитов (δ^{13} C = -9.17 и -10.43%) [7, 8]. Изотопный состав углерода углеродистых сланцев ильчирской свиты (δ^{13} C = -(20.3 ÷ 26.0%)) характерен для осадочного органического углерода [7, 8, 17, 41]. Вместе с тем в чистом УГВ ("графитоиде"), выделенном из углеродизированных гипербазитов, изотопный состав углерода несколько облегчен (δ^{13} C = −17.5 и −17.98‰) [17] и приближается к таковому в черных сланцах, что можно объяснить значительным фракционированием изотопов углерода в УГЗ.

Установление твердых битумов в составе УГВ

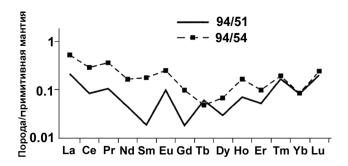


Рис. 2. Распределение РЗЭ в углеродистом (Сэл = 6.96 мас. %) метасоматите (94/54) и гарцбургите (94/51) [50].

из УГЗ [10] ставит вопрос об их происхождении. Возможно, до внедрения гранитоидов битумы количественно преобладали в составе УГВ и только под влиянием их теплового поля или распада вследствие своего метастабильного состояния были частично графитизированы. Один из вариантов происхождения битумов основывается на устойчивости газообразных ТУВ в РТ-условиях верхней мантии, на что указывают геохимические, экспериментальные и термодинамические данные. В кубическом кристалле алмаза из Заира (Центральная Африка) обнаружены частицы воскоподобного вещества [71], а в алмазе из кимберлита Якутии установлено присутствие ПАУ [26]. В результате ударного воздействия на бензол (С₆Н₆) до 492 кбар образуются ПАУ с молекулярной массой от 128 до 306, среди которых присутствуют бифенил (С₁₂H₁₀), нафталин $(C_{10}\hat{H}_8)$, фенантрен $(C_{14}H_{10})$, флуорен $(C_{13}H_{10})$, хризен $(C_{18}H_{10})$ и другие [74]. Термодинамическое моделирование системы С-Н в равновесных условиях путем минимизации энергии Гиббса с помощью программного комплекса СЕЛЕКТОР подтвердило устойчивость ТУВ в РТ-условиях верхней мантии [27]. При этом было показано, что в зоне фазового перехода алмаз-графит тяжелые алканы разлагаются на метан (СН₄) с его ближайшими гомологами и твердый углерод. С увеличением отношения Н/С в мантийном флюиде от 2.1 до 4 в его составе увеличивается доля легких углеводородов (УВ) и Н2, но попрежнему основную часть флюида составляют ТУВ (рис. 3). Образование алмаза из различных углеродистых веществ при 150 кбар и 2000°C экспериментально показано в [77].

ТУВ могут метастабильно проходить через энергетический барьер в верхней мантии [28] и подниматься по разломам в офиолитах. При достижении критических температур и давлений (например, у эйкозана ($C_{20}H_{42}$) в стандартных условиях они, соответственно, равны 493.85°С и 11 бар, у бифенила ($C_{12}H_{10}$) – 515.85° и 38 бар и у бензола

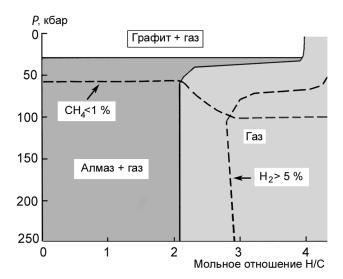


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы С–Н [27]. Пунктирные линии – изоконцентраты: метана – 1% и водорода – 5%.

 $(C_6H_6) - 289.5$ °C и 48.3 бар [48]) ТУВ конденсировались на минералах-катализаторах с образованием битумов. В случае квазиметастабильного подъема ТУВ, то есть с частичным разложением, ниже фазового перехода алмаз–графит из них отсаживается углерод в виде алмаза, а выше – в виде графита, что, возможно, имело место в УГЗ.

Положительная корреляция высоких концентраций Au и Pt в УГЗ позволила предположить перенос благородных металлов в виде ЭОС по зонам глубинных разломов и выпадение самородных форм углерода, золота и платиноидов при окислении восстановленного флюида до H₂O и СО₂, что выражается в развитии процессов гидратации и карбонатизации ультрабазитов [34]. При этом предполагается, что благородные металлы переносятся в виде кластерных соединений, в которых в качестве лигандов выступают СОгруппы и ЭОС. В [17] к числу возможных форм переноса относятся металлофуллерены и галогенокарбонилы. К сказанному следует добавить, что, поскольку ТУВ в верхней мантии находятся в смеси с неорганическими газами (СО2, Н2О, N2 и др.) [20], последние, поднимаясь по разломам, производят серпентинизацию и карбонатизацию свежих гарцбургитов. Вместе с мантийным флюидом переносятся золото-, платино- и другие высокомолекулярные ЭОС.

По данным [16], в ультрабазитах, образовавшихся на магматической стадии, вкрапленные массивные хромититы на диаграммах TiO_2 –100Cr(Cr + Fe) и $100Mg(Mg + Fe^{2+})$ –100Cr/(Cr + Fe) попадают в поля хромититов из деплетированных перидотитов и бонинитов. Хромититы второй генерации связаны

с постмагматическим восстановительным флюидом [44]. Во впадине Хесса, на восточной окраине Тихого океана, в породах современной океанической коры присутствуют минералы ЭПГ и Au (AuCu, Cu-Pt-Au, Pd-Sn-Cu и др.) [75].

До сих пор внимание исследователей в большей мере сосредоточено на углеродизации оспинско-китойских гипербазитов. Подвергались ли этому процессу во время образования другие члены офиолитовой ассоциации пока определенно утверждать нельзя из-за недостатка информации. Как отмечалось выше, на гипербазиты, габброиды и дайки основного состава воздействовали различные вторичные процессы, в том числе гранитные расплавы, их тепловые поля и флюиды. В результате в УГЗ образовались вторичные оливин, диопсид и арфведсонит, а ТУВ массива неоднократно переотлагались и ассимилировались. Поскольку углеродизации подвергались гранитные штоки и дайки, предполагается генетическая связь с ними УВ-флюидов [30 и др.]. Однако восстановленный состав флюида и присутствие в нем ЭПГ не характерны для коллизионных и постколлизионных гранитоидов. В связи с этим, представляет большой интерес абсолютный возраст магматических и постмагматических процессов, протекавших в регионе, в частности, датировка различных генераций циркона в УГЗ. В одной из моделей предлагается образование УГЗ под влиянием мантийного и экзогенного источников углерода. Под воздействием плюма на погружающийся слэб в зоне субдукции возникла зона плавления ("окно") [18], однако резкого увеличения концентраций некогерентных редких элементов в УГЗ не зафиксировано.

Ультрабазиты Полярного Урала были сформированы при 20 ± 5 кбар и $1200 \pm 100^{\circ}$ С [38]. Большинство акцессорных хромошпинелидов из гипербазитов Урала занимает промежуточное положение между глиноземистыми шпинелями из глубинных включений в базальтах и чистыми хромитами [14]. В поле низкоглиноземистых алмазных хромитов на диаграмме Al_2O_3 — Cr_2O_3 попадают некоторые низкоглиноземистые (<5% Al_2O_3) хромиты из дунитов Куртушибинского массива (Западный Саян).

Изотопный состав углерода в тяжелых алканах из ультрабазитов Войкаро-Сыньинского массива на Полярном Урале ($\delta^{13}C = -(23.4 \div 26.7\%)$) близок таковому в ксенолитах лерцолитов ($\delta^{13}C = -26.5$ и -27.3%) из нефелинитов и нефелиновых базанитов Salt Lake Crater (Оаху, Гавайские о-ва), что допускает возможность глубинного происхождения этих углеродистых веществ. В лерцолите (обр. 43) состав алканов (1 г/т) изменяется от C_{16} до C_{30} с максимумом на C_{21} (рис. 1в) [76].

Определение фугитивности кислорода в ультрабазитах Урала показало, что она варьирует от -2до +6 ед. $\log fO_2$ относительно буфера FMQ, охва-

тывая диапазон этого параметра в ультрабазитах различных геодинамических обстановок [64]. Образование дунит-клинопироксенит-габбровой ассоциации Платиноносного пояса вначале происходило при $\log fO_2 = +(3.0 \div 3.5)$ (FMQ) и температуре 1050-1200°C, а объединение его с габбро имело место при $\log fO_2 = +(2.0 \div 2.5)$ (FMQ) и 700-800°C. Широкие вариации летучести кислорода в ультрабазитах Урала очевидно влияют на степень окисленности конденсирующихся в них битумов.

В [25] приводятся следующие значения *РТ*-параметров образования Бельского, Тамватнейского, Чирынайского и других тел альпинотипных гипербазитов Корякского нагорья: 30–65 кбар и 1170–1300°С. Присутствие акцессорных алмазов в гарцбургите и лерцолите офиолитовой серии Корякского нагорья подтверждает эти оценки [68]. Октаэдрические псевдоморфозы графита по алмазу (0.5–7 мм) в количестве от 2.5 до 15% обнаружены в гранатовых клинопироксенитах расслоенного мафит-ультрамафитового плутона Бени-Бушера (Марокко) [58].

Таким образом, в верхней мантии, ниже фазового перехода графит—алмаз, ТУВ в условиях высокого давления и низкой фугитивности кислорода частично сохраняются, но в связи с повышением температуры в расплавах их молекулярная масса очевидно уменьшается. Дальнейшая судьба ТУВ в расплавах будет зависеть от исходной температуры, кинетики подъема и летучести кислорода. В условиях высоких температур, медленного подъема и возрастающей фугитивности кислорода ТУВ, скорее всего, распадаются и окисляются с образованием H₂O и CO₂. Видимо поэтому, тяжелые алканы не обнаружены в перидотитовых кумулатах, габброидах и гранитоидах различных регионов Мира.

Гипотеза образования битумов из неорганических газов и легких УВ

Многие зарубежные исследователи придерживаются мнения, что в мантии ТУВ образуются при взаимодействии СО и Н₂ на минералах-катализаторах (реакция Фишера-Тропша) [76]. Важные закономерности установлены при экспериментальном исследовании каталитических свойств ряда пород и минералов и термодинамическом моделировании взаимодействия мантийного флюида с литосферой [65]. В лабораторной установке газ (СО₂, Н₂, N₂) фильтровался при 300-600°C и 30-80 кбар через раздробленные образцы (фракция 0.5–2.0 мм). В результате было установлено, что в ксенолите лерцолита из щелочного пикробазальта, хромите, хромдиопсиде и альмандине синтезируется в основном СН₄ и СО₂, а в подчиненном количестве присутствуют ближайшие гомологи метана, олефины, метанол (СН₃ОН) и диметилэфир (СН₃ОСН₃). Базальт проявляет каталитические свойства в образовании метана (до 18 мас. %) и его гомологов. Интенсивно синтез жидких УВ (C_{5+}) в результате реакции Фишера-Тропша происходит на магнетите (18–22%) и серпентине (C_{6+} до 7.6 мас. %), соответственно, из-за высокого содержания железа и проявления бифункциональных свойств минерала, содержащего активные кислотные компоненты, стимулирующие синтез ароматических соединений. Увеличение температуры сопровождается более полной конверсией синтез-газа и накоплением кокса и сажи. Согласно расчетам на программном комплексе СЕЛЕКТОР, в равновесных условиях серпентинизация ультрабазитов происходит при их взаимодействии с магматогенным флюидом (23–27 мас. %) системы C-H-N-O-S-Cl-F (40, 80, 0.2, 15, 0.2, 0.2 и 1.0 мол. %) при температуре ниже 400°С и значениях fO_2 не ниже FMQ буфера. При этом содержание СН₄ во флюиде изменяется от 30 до 90%, CO₂ – от 15 до 0%, H₂O – от 14 до долей процента. В равновесной минеральной ассоциации (серпентин, монтмориллонит, кальцит, магнетит, рутил и др.) присутствует твердый углерод, содержание которого меняется близко к СО2. Основным продуктом каталитического взаимодействия СО и Н₂ с породами и минералами являются пористый углерод (графит, сажа), с которым ассоциирует сферы Fe (до 5 мкм), частицы когенита, вюстита и магнетита. Синтезированный углерод аналогичен графитовым скоплениям в свежих алюмосиликатных стеклах с включениями сульфидов и окислов железа, драгированных в трех точках Срединно-Атлантического хребта [66].

В ультрабазитах Оспинско-Китойского аллохтона, судя по содержанию газов в хромите (обр. 0-72/3), находится 1 мас. % H_2O , 293.5 см³/кг $\stackrel{.}{CO}$, 240.9 см³/кг СО₂ и 1089.7 см³/кг Н₂ [55]. В углеродизированных ультрабазитах в газовой фазе доминируют, по данным [17], CH_4 (55–100 мол. %) и N_2 (25-44 мол. %), а содержание окиси углерода сведено к минимуму. Часть ЭПГ и Аи могла транспортироваться метаном и неорганическими газами. На это указывают эксперименты (900°C, 5-10 кбар) с восстановленным флюидом $H_2O-H_2S-CH_4-H_2$, в котором растворяется до 600 г/т Рt и 200–300 г/т Au в солевых флюидах (с участием NaCl, независимо от фигутивности S_2 , O_2 и H_2) [70]. Это подтверждается термодинамическим моделированием состава газообразных и твердых фаз при плавлении и нагревании углистого хондрита или смеси перидотита и углеродистого сланца при 1200 и 400°С. Оказалось, что в последнем случае кроме неорганических газов при температуре 1200° С в газообразной форме присутствуют PtC, RhC (по 0.5%), гидриды Au (1.8%), Ag (0.1%) и Си (0.25%), а также Ag (0.9 мас. %). Равновесная ассоциация минералов представлена (мас. %): ортопироксеном (54.4), оливином (15.7), флогопитом (10.4), анортитом (6.7), клинопироксеном (3.0), сфалеритом (2.2), графитом (1.7) и др. При 400° С в виде газа находится PtC (1.7%) и RhC (1.9%), а в твердой фазе — Au (0.17%) и Ag (0.1 мас. %). При этой температуре происходит смена парагенезиса минералов на куммингтонит (62 мас. %), хлорит (13.3%), биотит (8%), карбонаты (6.6%), магнетит (3.5%) кварц (1.6%), пирротин (2.8%) и шпинель (1.7%) [17].

Согласно экспериментальным данным, при фильтрации СО и Н₂ (1:1) через измельченные (до 3 мм) базальты Камчатки при 350°С и 50 бар образуются масла, бензин и газойль, соответственно, 40, 11 и 3 мл/м³. Жидкие продукты представлены алифатическими УВ с заметным содержанием олефинов, незначительным количеством спирта и карбонильных соединений. Среди УВ-газов содержится до 55% бутан-бутиленовой фракции и примерно 33% непредельных УВ [61]. В другом эксперименте метан и водяной пар фильтровались при 1100°С через слой вулканической породы, в результате чего синтезировались ПАУ, главным образом, ряда пирен (С₁₆Н₁₀)-бензпирены-бензперилен, а также фенантрен и флуорантен ($C_{16}H_{10}$) [47]. Образование ПАУ возможно и в результате поликонденсационных процессов типа: $mCH_4 = \Pi AY + kH_2$, $nCO_2 +$ $mCH_4 = \Pi AY + kH_2O$ [32]. Все органические вещества, в том числе предельные, непредельные и ароматические УВ и другие соединения способны поликонденсироваться на силикагеле при 400-800°C с образованием более тяжелых смоло- и битумообразных и углистых веществ [9].

В метановом гидротермальном поле Рейнбоу Срединно-Атлантического хребта Дж.Л. Чарлоу с соавторами установили просачивание ТУВ (C_{16} — C_{29}) эндогенного происхождения [39]. Известно, что в отдельных гидротермальных системах (рифты Гуаймас, Горда и др.) синтезируются десятки млн. тонн нефти [47]. Вначале образуются серпентин и метан при взаимодействии минералов гипербазитов с СО и H_2 [43] или с H_2 О и CO_2 [11], а затем происходит конверсия метана с последующей поликонденсацией и образованием УВ разных классов [45].

Таким образом, анализ имеющихся данных приводит к заключению, что в океанической коре может происходить как метастабильный подъем ТУВ и конденсированых нафидов, так и подъем СО и H_2 с синтезом по реакции Фишера-Тропша газообразных и конденсированных углеродистых соединений.

Экзогенные модели образования ТУВ в ультрабазитах

В альпинотипных ультрабазитах Корякско-Камчатского пояса [1] и ультрабазитах Индоокеанского хребта [6] отмечалось увеличение количества битумов в процессе серпентинизации пород. Была показана связь содержания битумоидов и конститу-

ционной воды. Очевидно, органическое вещество сорбировалось из вод океана на поверхности ультрабазитов и вдоль трещин. Другими словами, в этом случае битумы имеют контаминационное происхождение [6].

В гидротермальном поле Рейнбоу (САХ) в составе метановой фракции обнаружены изопреноидные структуры, которые рассматриваются как свидетельства генетической связи УВ с биомассой бактерий-хемоавтотрофов [2]. Однако, кроме пристана (iC_{19}) и фитана (iC_{20}), в названной фракции присутствуют алканы iC_{14} , iC_{16} , iC_{18} , которые не характерны для структур, входящих в живые организмы. Вместе с тем, эндогенная природа ТУВ не исключает активного участия микробиологических процессов в изменении первичного состава УВ [45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенного анализа следует, что в образовании ТУВ и битумов в офиолитовых сериях предпочтение пока отдается эндогенным гипотезам: в результате поступления восстановленных неорганических газов и реакции Фишера-Тропша на минералах-катализаторах; поликонденсации метана, образующегося в результате взаимодействия минералов ультрабазитов с неорганическими газами (СО и Н₂ или СО₂ и Н₂О). Автором допускается вариант сохранения в альпинотипных гипербазитах метастабильных мантийных ТУВ, конденсирующихся ниже критических температур. Из биогенных гипотез, вероятно, допустима контаминация гипербазитами органических веществ, растворенных в океанических водах. Кроме того, допускается в районах, где присутствуют достаточно мощные осадочные толщи (Калифорнийский зал., желоб Кайман и др.) с высоким содержанием органического вещества (до 4 мас. %), активизация его гидрогенизации при взаимодействии с метаном и радикалами. Образование нефтяных УВ связывается с реакцией термокаталитического синтеза [11]. В верификации рассмотренных гипотез генезиса ТУВ и КН в офиолитах, очевидно, большое значение будет принадлежать эндогенным и биогенным маркерам, которые предстоит определить среди разнообразных по составу УВ. При этом следует иметь в виду, что ряд УВ не может выступать в роли маркеров, так как образуются различными способами, например, высокомолекулярные алканы, с одной стороны, устойчивы в РТ-условиях верхней мантии [27, 28], а с дугой стороны – их предшественником является органическое вещество [40]. К эндомаркерам следует отнести из ПАУ дифенил и флуорен, которые, согласно термодинамическим расчетам, устойчивы в равновесных условиях в зоне перехода от верхней к нижней мантии [20] и отсутствуют в нефти [9]. Как уже упоминалось, эндомаркерами являются некоторые изоалканы – iC_{14} , iC_{16} , $iC_{18}[45]$.

Дальнейшая разработка моделей генезиса и критериев различия генетических типов УГВ в ультрабазитах и оценка их вклада в состав битумов является актуальной научной задачей. Ее решение может быть обеспечено сочетанием геохимических, экспериментальных и термодинамических исследований. Появление в неопротерозойских офиолитах Восточного Саяна УГЗ, содержащих алмазы и платиноиды, является основанием для поиска таких зон в других регионах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Агафонов Л.В., Банников О.Л., Андреева Т.А. Зависимость состава газовой фазы гипербазитов от их химизма и генезиса // Мат-лы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. Х. Новосибирск: Наука, 1976. С. 64–74.
- Баженова О.К., Леин А.Ю. Арефьев О.А., Пересынкин В.И. Новые доказательства биогенной природы углеводородов в гидротермальном поле "Рейнбоу" (Срединно-Атлантический хребет) // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 3. С. 379–382.
- 3. Белов И.В., Богидаева М.В. Формация ультраосновных пород восточной части Восточного Саяна и Прибайкалья // Петрография Восточной Сибири. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 103–156.
- Богидаева М.В. Оспинско-Китойский массив гипербазитов (Восточный Саян) // Труды Вост.-Сиб. филиала АН СССР. Вып. 16. Сер. геол. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 5–50.
- Вахрушева Н.В. Несерпентинизированные гарцбургиты и вебстериты Войкаро-Сыньинского массива: минералогия, геохимия, Sm-Nd возраст // Ультрабазитбазитовые комплексы складчатых областей. Мат-лы междунар. конф. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. С. 293–296.
- 6. *В∂овыкин Г.П., Дмитриев Л.В.* Органическое вещество в ультраосновных породах Индоокеанского хребта // Геохимия. 1968. № 8. С. 992–994.
- 7. Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М. Природа углеродизации высокоуглеродизированных пород Восточного Саяна // Геохимия. 2000. № 4. С. 355–360.
- 8. *Галимов Э.М., Миронов А.Г., Ширяев А.А.* Происхождение углерода в алмазоносных углеродизированных гипербазитах Восточного Саяна // Докл. АН. 1998. Т. 363. № 6. С. 808–810.
- 9. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Ред. А.Н. Геннадиев и Ю.И. Пиковский. М.: Изд-во МГУ, 1996. 192 с
- 10. Данилова Ю.В., Данилов Б.С. Углеродсодержащая минерализация в тектонитах Оспинско-Китойского массива (Восточный Саян, Россия) // Геология руд. месторождений. 2001. Т. 43. № 1. С. 71–82.
- 11. Дмитриевский А.Н., Баланюк И.Е., Матвеенков В.В., Сорохтин О.Г. Современные представления о возможности образования углеводородов с участием пород океанической коры // Докл. АН. 2000. Т. 371. № 1. С. 118–120.

- 12. Добрецов Н.Л., Конников Э.Г., Медведев В.Н., Скляров Е.В. Офиолиты и олистостромы Восточного Саяна // Рифейско-нижнепалеозойские офиолиты Северной Евразии. Новосибирск: Наука, 1985. С. 34–58.
- 13. Добрецов Н.Л., Конников Э.Г., Скляров Е.В., Медведев В.Н. Марианит-бонинитовая серия и эволюция офиолитового магматизма Восточного Саяна // Геология и геофизика. 1986. № 12. С. 29–35.
- 14. Добрецов Н.Л., Молдаванцев Ю.Е., Казак А.П. и др. Петрология и метаморфизм древних офиолитов (на примере Полярного Урала и Западных Саян). Новосибирск.: Наука, 1977. 219 с.
- 15. *Ефимов А.А.* Габбро-гипербазитовые комплексы Урала и проблема офиолитов. М.: Наука, 1984. 232 с.
- 16. Жмодик С.М., Агафонов Л.В., Миронов А.Г. и др. Уникальная платинометальная и Ni минерализация в офиолитах Оспинско-Китойского района (Восточный Саян) // Докл. АН. 2000. Т. 373. № 1. С. 73–77.
- 17. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Агафонов Л.В. и др. Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 2. С. 228–243.
- 18. Жмодик С.М., Постников А.А., Буслов М.М., Миронов А.Г. Геодинамика Саяно-Байкало-Муйского аккреционно-коллизионного пояса в неопротерозое—раннем палеозое, закономерности формирования и локализации благороднометалльного оруденения // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 1. С. 183–197.
- 19. Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. Кн. 2. М.: Недра, 1990. 334 с.
- 20. Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С–H–N–O–S в *РТ*-условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. № 2. С. 131–145.
- 21. Зубков В.С. К вопросу о происхождении благородных металлов и алмаза в офиолитах Восточного Саяна // Система "Планета Земля". Мат-лы XIV и XV Научн. семинаров 2006-2007 гг. Геол. фак-т МГУ. М. Изд-во ЛКИ, 2007. С. 69–81.
- 22. Зубков В.С. Углеродистые вещества в ультрабазитах различных геодинамических обстановок // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей. Мат-лы Междунар. конф. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. С. 36–42.
- 23. Иванов К.С., Волченко Ю.А., Коротеев В.А. Природа платиноносного пояса Урала и его хромитплатиновометальных месторождений // Докл. АН. 2007. Т. 417. № 3. С. 369-373.
- 24. *Кадик А.А.*, *Литвин Ю.А.*, *Колташев В.В. и др.* Растворимость водорода и углерода в восстановленных магмах ранней мантии Земли // Геохимия. 2006. № 1. С. 38–53.
- 25. *Каминский Ф.В., Ваганов В.И.* Петрологические предпосылки алмазоносности альпинотипных ультрабазитов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976. № 6. С. 35–47.
- 26. *Каминский Ф.В., Кулакова И.И., Оглоблина А.И.* О полициклических ароматических углеводородах в карбонадо и алмазе // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 985–988.
- 27. Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А. Римейк термодинамической модели систе-

- мы С–Н Э.Б. Чекалюка // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 2. С. 222–225.
- 28. Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н. и др. Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 11. С. 1518–1528.
- Колесник Ю.Н. Нефриты Сибири. Новосибирск: Наука, 1966. 150 с.
- Коржинский А.Ф. Гидротермально-измененные породы редкометальных месторождений Восточной Сибири. М.: Наука, 1967. 417 с.
- 31. Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. М.: Пробел, 2004. 192 с.
- 32. Кулакова И.И., Оглоблина А.И., Руденко А.П. и др. Полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1458–1461.
- 33. Куренков С.А., Диденко А.Н., Симонов В.А. Геодинамика палеоспрединга. М.: ГЕОС, 2002. 294 с.
- 34. Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В., Смагунова М.М. Высокоуглеродистые тектониты новый тип концентрирования золота и платины // Докл. АН. 1996. № 6. С. 795–798.
- 35. *Лодочников В.Н.* Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие и петрологические вопросы, с ними связанные Тр. ЦНИГРИ. Вып. 38. Л.-М.: ОНТИ, 1936. 817 с.
- 36. *Лутц Б.Г.* Петрохимия и геохимия офиолитового комплекса Папуа Новой Гвинеи // Тихоокеанская геология. 1986. № 1. С. 14–21.
- 37. Магматические горные породы. Т. 5: Ультраосновные породы / Ред. О.А. Богатиков, М.: Наука, 1988. 508 с.
- Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, 1999. 252 с.
- 39. *Маракушев С.А.* Трансформация углеводородов в компоненты архаического хемоавтотрофного цикла фиксации CO_2 // Докл. АН. 2008. Т. 418. № 3. С. 412–418.
- 40. Мартихаева Д.Х., Макрыгина В.А., Воронцов А.Е., Развозжаева Э.А. Углеродистое вещество в метаморфических и гидротермальных породах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2001. 127 с.
- 41. Миронов А.Г., Жмодик С.М., Миронов В.А. Сравнительный анализ углеродистых образований осадочного и магматического генезиса (Восточный Саян) // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Тр. Междунар. симп. Петрозаводск, 2000. С. 50–57.
- 42. Миронов А.Г., Жмодик С.М., Очиров Ю.Ч. и др. Таинское золоторудное месторождение (Восточный Саян, Россия) – редкий тип золото-порфировой формации // Геология руд. месторождений. 2001. Т. 43. № 5. С. 395–413.
- 43. *Никольский Н.С.* О серпентинизации в восстановительных условиях // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 1. С. 178–183.
- 44. *Орсоев Д.А., Толстых Н.Д., Кислов Е.В.* Минерал состава PtCu₃ из хромититов Оспинско-Китойского гипербазитового массива (В. Саян) // Записки ВМО.

- 2001. № 4. C. 61-71.
- 45. Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Верховская З.И. О составе и природе углеводородов на участках современной серпентинизации в океане // Геохимия. 2004. № 10. С. 1106–1112.
- 46. Пинус Г.В., Колесник Ю.Н. Альпинотипные гипербазиты юга Сибири. М.: Наука, 1966. 211 с.
- 47. Поршнев Н.В., Мухин Л.М., Бондарев В.Б. Ароматические фракции гидротермальных проявлений нефти. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 2. С. 450–455.
- 48. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкости: Справочное пособие. Л.: Наука, 1982. 592 с.
- 49. Русин А.И., Русин И.А. Геодинамические режимы формирования ультрабазит-базитовых комплексов Урала // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей. Мат-лы Междунар. конф. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. С. 75–80.
- 50. Савельева В.Б., Данилова Ю.В., Данилов Б.С. и др. Геохимия высокоуглеродистых метасоматитов Оспинско-Китойского гипербазитового массива (Восточный Саян) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 12. С. 1434–1440.
- 51. Савельева В.Б., Звонкова Н.Г., Аникина Ю.В. Углеродистые тектониты Оспинско-Китойского гипербазитового массива (Восточный Саян) // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 5. С. 598–610.
- 52. Савельева В.Б., Ущаповская З.Ф. Щелочные амфиболы из углеродистых тектонитов Оспинско-Китойского гипербазитового массива // Записки ВМО. 1997. № 3. С. 66–75.
- 53. Савельева Г.Н. Габбро-ультрабазитовые комплексы офиолитов Урала и их аналоги в современной океанической коре. М.: Наука, 1987. 246 с.
- 54. Савельева Г.Н., Суслов П.В., Ларионов А.Н., Бережная Н.Г. Возраст циркона из хромитов реститовых комплексов офиолитов как отражение магматических событий в верхней мантии // Докл. АН. 2006. Т. 411. № 3. С. 384–389.
- 55. Симонов В.А. Петрогенезис офиолитов (термобарометрические исследования). Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1993. 247 с.
- 56. Скляров Е.В., Добрецов Н.Л. Метаморфизм древних офиолитов Восточного и Западного Саяна // Геология и геофизика. 1987. № 2. С. 3–14.
- 57. Скляров Е.В., Медведев В.Н., Куликов А.А., Цой Л.А. Структурная позиция офиолитов обрамления Гарганской глыбы // Петрология и минералогия базитов Сибири. М.: Наука, 1984. С. 5–10.
- 58. *Слодкевич В.В.* Параморфозы графита по алмазу // Записки ВМО. 1982. Ч. 111. № 1. С. 13–32.
- 59. Сутурин А.Н. Геохимия гипербазитов Восточного Саяна. Новосибирск: Наука, 1978. 141 с.
- 60. *Сутурин А.Н., Замалетдинов Р.С.* Нефриты. Новосибирск: Наука, 1984. 150 с.
- 61. *Таран Ю.А.*, *Новак Ф.И.*, *Антощук И.А.*, *Башкиров А.Н.* Каталитические свойства вулканогенных пород в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1158–1161.

62. *Трофимов В.С.* Современные представления о генезисе алмаза // Советская геология. 1940. № 4. 73–84.

- 63. Ферштатер Г.Б., Беа Ф. Геохимическая типизация уральских офиолитов // Геохимия. 1996. № 3. С. 195– 218.
- 64. Чащухин И.С., Вотяков С.Л. Эволюция окислительновосстановительного состояния ультрамафитов складчатых областей // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды: Мат-лы Всерос. науч. конф. Т. 2. Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2007. С. 244—248.
- 65. *Шарапов В.Н., Ионе К.Г., Мазуров М.П. и др.* Геокатализ и эволюция мантийно-коровых магматогенных флюидных систем. Новосибирск: Изд-во "Гео", 2007. 192 с.
- 66. Шарапов В.Н., Перепечко Ю.В., Мазуров М.П. Мантийно-коровые флюидно-магматические системы зон спрединга // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 12. С. 1326–1343.
- 67. Шестопалов М.Ф. Ультраосновной массив Китойских Альп Восточного Саяна и связанные с ним месторождения // Тр. Центр. науч.-исслед. лаборатории камней-самоцветов (гострест "Русские самоцветы"). Вып. 4. 1938. С. 84–100.
- 68. Шило Н.А., Каминский Ф.В., Паланджян С.А. и др. Первые находки алмазов в альпинотипных ультрабазитах Северо-Востока СССР // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 4. С. 933–936.
- 69. Штейнберг Д.С., Лагутина М.В. Углерод в ультрабазитах и базитах. М.: Наука, 1984. 110 с.
- 70. Ballhaus C., Ruan C.G., Green D.H. Partitioning of Pt and

- Au between magmatic sulphide and hypercritical NaCl–C–H–O–S fluid an experimental and proton probe study // Ber. Dtsch. Mineralog. Ges. 1991. № 1. P. 14.
- 71. Giardini A.A., Melton C.E., Mitchell R.S. The nature of the upper 400 km of the Earth and its potential as the source for non-biogenic petroleum // J. Petrol. Geol. 1982. V. 5. № 2. P. 173–189.
- 72. *Kawka O.E., Simoneit B.R.T.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin spreding system // Appl. Geochemistry. 1990. V. 5. № 1-2. P. 17–27.
- 73. Khain E.V., Bibikova E.V., Kroner A. et al. The most ancient ophiolite of Central Asian fold belt: U-Pb and Pb-Pb zircon ages for the Dunzhugur Complex, Eastern Sayan, Siberia, and geodynamic implications // Earth Planet. Sci. Lett. 2002. V. 199. P. 311–325.
- 74. *Mimura K., Kato M., Sugisaki R.* Shock synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene: Its role in astrophysical processes // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. № 18. P. 2071–2074.
- 75. Prichard H.M., Puchelt H., Eckhard J.-D., Fischer P.C. Platinum-group-element concentrations in mafic and ultramafic lithologies drilling from Hess Deep // Proc. ODP SR. 1966. V. 147. P. 77–90.
- 76. *Sugisaki R., Mimura K.* Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 11. P. 2527–2542.
- 77. Wentorf R.H.Jr. The behavior of some carbonaceous materials at very high pressures and high temperatures // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 9. P. 3063–3069.

Рецензенты: В.А. Шарапов, К.С. Иванов

Hypotheses of heavy hydrcarbons and bitumen genesis in different-age ophiolites

V.S. Zubkov

Institute of Geochemistry, Siberian Branch of RAS

The hypothesis of the mantle genesis of heavy hydrocarbons (HH) and bitumen in alpine-type ultrabasites based on geochemical, experimental and thermodynamic data is discussed in the article. Another way of HH synthesis in ophiolite series is the reaction of CO and H₂ on the minerals-catalysts, i.e. the reaction by Fisher-Tropsch. The third way of bitumen formation is the contamination of organic compounds from marine water during the serpentinization of ultrabasites. Origin of diamond and high concentrations of platinoids in carbon-bearing zones of ancient ophiolites from the Eastern Sayan is associated with the crystallization in uppermantle *PT*-conditions and transport by the mantle high-molecular element-organic compounds.

Key words: alpine-type ultrabasites, heavy hydrocarbons, bitumen, diamond, platinoids.