

Высоковакуумная установка для изучения изотопного состава легких элементов из флюидных включений в мантийных породах методом ступенчатого дробления

А. И. Буйкин, Ю. А. Невинный, В. И. Устинов, В. А. Гриненко, Е. П. Смирнова,
В. С. Севастьянов, Е. В. Корочанцева, С. А. Силантьев
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),

Получено 31 марта 2010; опубликовано 5 июня 2010.

Разработана специальная высоковакуумная система ступенчатого дробления для изучения вариаций изотопного состава легких элементов во флюидных включениях в мантийных породах и минералах. Первые данные по изотопному составу углерода в CO₂ включениях в свежих закалочных стеклах базальтов из Срединно-Атлантического хребта показали ступенчатое изменение величин $\delta^{13}\text{C}$ во фракциях дробления от близких к атмосферному (-7 ‰) к мантийному (~ -3‰) значению. Полученные данные, показывающие тренды, подобные широко известным в литературе спектрам благородных газов, открывают хорошие перспективы для изучения изотопных корреляций между легкими элементами и благородными газами в мантийных породах с целью надежного выявления изотопных меток источников вещества и процессов смешения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: изотопный состав; масс-спектрометрический анализ

Ссылка: Буйкин А. И., Ю. А. Невинный, В. И. Устинов, В. А. Гриненко, Е. П. Смирнова, В. С. Севастьянов, Е. В. Корочанцева, С. А. Силантьев (2010), Высоковакуумная установка для изучения изотопного состава легких элементов из флюидных включений в мантийных породах методом ступенчатого дробления, *Вестник ОНЗ РАН*, 2, NZ6007, doi:10.2205/2010NZ000025, 2010

Методика ступенчатого дробления, позволяющая пошагово вскрывать газовой-жидкие включения в минералах от наиболее крупных к мелким, от наименее- к наиболее прочно удерживаемым (в разное время и разных условиях захваченным, т.е. разного генезиса), является наиболее эффективным средством для изучения вариаций изотопного и элементного состава благородных газов флюидной фазы мантийных пород [Trieloff *et al.*, 2000, Burnard *et al.*, 1997, Buikin *et al.*, 2005 и др.]. Несмотря на это, для изучения стабильных изотопов в мантии ступенчатое дробление практически не применялось. В большинстве известных на сегодняшний день работ, в которых изучалось распределение и изотопный состав С, O₂, H₂ и N₂ во флюидных включениях (например, в стеклянных корках MORB и в карбонатах), газ из включений выделялся путем одноактного дробления или перетирания образцов [Javoy and Pineau, 1991, Nishio *et al.*, 1999, Marty and Humbert, 1997, Dauphas and Marty, 1999, Pineau *et al.*, 2004 и др.]. Однако известно, что мантийные образцы зачастую содержат флюидные включения разных генераций, которые могут отличаться (и отличаются) друг от друга по размерам, условиям захвата и степени устойчивости к нарушениям структуры минерала (или степени «удерживаемости» образцом), а также по изотопному составу. Поэтому одноактное дробление, при котором весь газ извлекается одновременно из включений разных генераций, даст изотопную смесь, из анализа которой нельзя будет сделать выводов о возможных процессах смешения и оценить пропорции смешиваемых компонентов. Полученные ранее единичные данные по ступенчатому дроблению (всего 2-3 ступени [Marty and Zimmermann, 1999, Cartigny *et al.*, 2001]) в случае стабильных изотопов, к сожалению, разрозненны и не несут никакой систематики.

Понимая важность изотопных данных по таким элементам как О, С, N, H для установления источника флюидов и для изучения механизмов и эволюции флюид-породного взаимодействия, мы создали специальную высоковакуумную установку для ступенчатого выделения газов из флюидных включений, их разделения и очистки. Принципиальная схема установки показана на рисунке 1. Система состоит из вакуумного поста, трех цилиндров из немагнитной нержавеющей стали с отдельным клапаном для каждого (блок I), холодного пальца для сбора конденсируемых газов (блок II), стеклянной гребенки с силикагелем для

БУЙКИН: УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

сбора очищенного на ловушке с CuO азота (блок III), стеклянной гребенки для сбора CO₂ и H₂O (IV) и блока V, в котором происходит разложение воды для выделения водорода на анализ.

Разработанная нами для анализа изотопного состава легких элементов методика заключается в следующем. Проба помещается на дно трубки из немагнитной нержавеющей стали, туда же помещается металлический шарик. Затем трубка подсоединяется к системе и откачивается на высокий вакуум при прогреве до 120-150 °С в течение 2-3 суток для удаления поверхностно-адсорбированных атмосферных газов. Выделение газов из флюидных включений проводится путем механического дробления образцов металлическим шаром, находящимся внутри трубки. Шар приводится в движение вручную с помощью постоянного магнита. С каждой ступенью (фракцией) дробления количество ударов увеличивается; соответственно увеличивается и степень измельчения образца. Выделенная из образца смесь газов криогенно разделяется на конденсируемые (H₂O, SO₂, CO₂) и неконденсируемые (N₂, CO, CH₄ и благородные газы) газы: первые высаживаются на холодный палец при температуре жидкого азота (-196 °С), вторые пропускаются через CuO при температуре 700-800 °С для перевода CO и CH₄ в H₂O и CO₂, которые высаживаются на U-образную ловушку. Очищенный таким образом азот вымораживается в ампулу с силикагелем при -196 °С. Ампула оттаивается для масс-спектрометрического анализа. U-образная ловушка размораживается, и H₂O и CO₂ скачиваются. После этого при -130°С с холодного пальца снимается CO₂ образца, его количество оценивается по вакуумметру, и газ вымораживается в ампулу, которая затем оттаивается. Оставшиеся H₂O и SO₂ разделяются при -92°С, SO₂ скачивается, а вода перемораживается в блок V, где при реакции с нагретым до 700 °С ураном разлагается с выделением водорода. Выделенный водород вымораживается в ампулу с силикагелем (молекулярным ситом), которая затем оттаивается. После этого система откачивается на высокий вакуум в течение нескольких минут, и процедура повторяется для следующей ступени дробления.

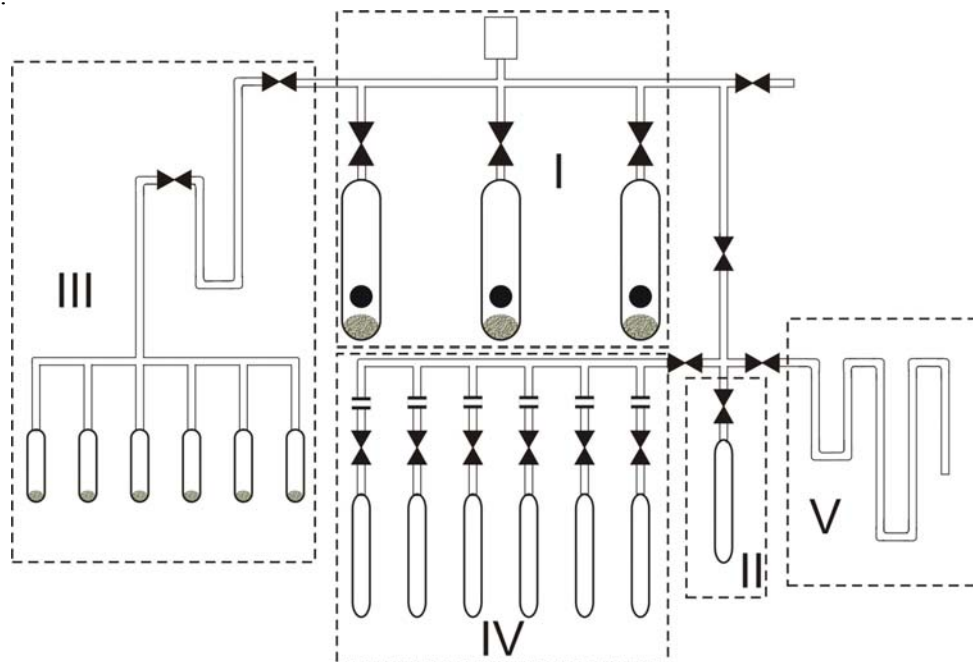


Рис. 1. Схема высоковакуумной установки для выделения газов из флюидных включений методом ступенчатого дробления, их разделения и очистки. Эффективность дробления оценивается как высокая (изучение полученной пудры под микроскопом показало, что около 90% частиц имело размер от 1 до 10 мкм).

В данной работе представлены результаты отработки методики выделения CO₂, которая проводилась на трех образцах свежих закалочных стекол, отобранных в 31-ом рейсе НИС «Профессор Логачев» в рифтовой долине Срединно-Атлантического хребта на 20°-22°30' с.ш. и представленных типичными N-MORB ($K_2O/TiO_2 = 0.08-0.10$). Изотопный состав углерода в CO₂ измерялся на масс-спектрометре Delta Plus с использованием опции «microvolume» с

холодным пальцем, что позволило надежно измерять малые количества газа (0,01-0,02 см³). Полученные данные представлены на рис. 2.

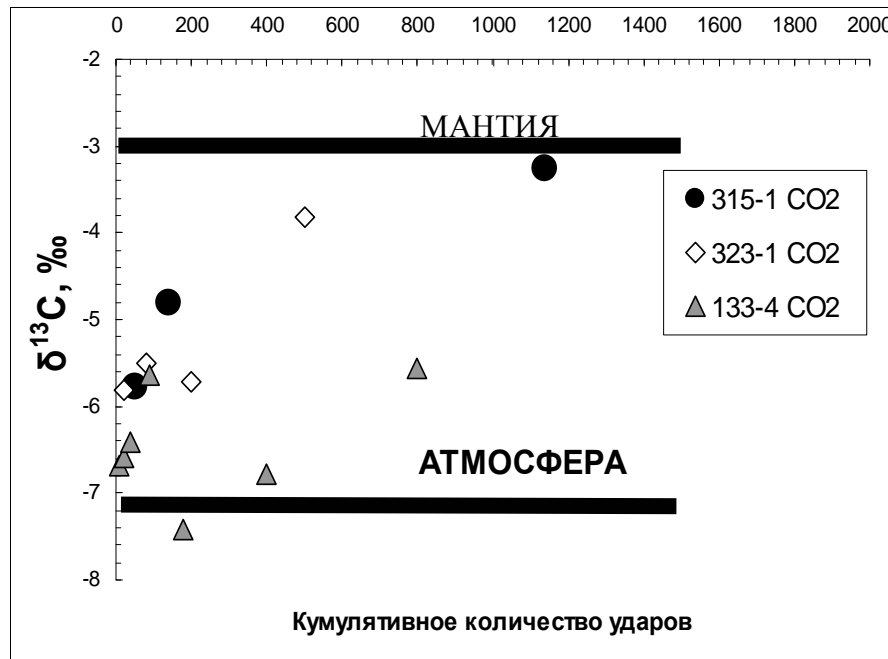


Рис. 2. Изменение изотопного состава углерода в образцах закалочных стекол в зависимости от количества ударов и сопутствующих методических приемов (см. описание в тексте).

Опробованы три варианта выделения газов. В первом образце (133-4) на каждой ступени газ выделялся в течение определенного времени, после чего конденсируемые газы высаживались на холодный палец при температуре жидкого азота (-196 °С). Во втором образце (323-1) во время дробления одновременно происходила «заморозка» выделенных газов на холодный палец. Для третьего образца (315-1) опыт проводился по сценарию второго, но после дробления трубка с образцом дополнительно прогревалась до температуры около 200 °С. Как видно из рис. 2, кривые выделения CO₂ в трех случаях несколько отличаются друг от друга. В целом, с увеличением количества ударов повышается значение δ¹³C в выделенной порции газа. Однако в первых двух образцах (323-1 и 133-4) в определенный момент, соответствующий >100 ударов, происходит уменьшение значений δ¹³C, после чего величина δ¹³C снова растет, причем для первого образца, в котором не было одновременного с дроблением замораживания газа на холодном пальце, уменьшение δ¹³C более резкое. Вероятно, после достаточно большого количества ударов, когда отношение поверхности к объему зерен значительно увеличивается, происходит обратная сорбция выделенного газа на поверхность образца. Этот процесс приводит к изотопному фракционированию. Изотоп ¹³C прочнее связывается с пудрой, а ¹²C предпочтительнее остается в газовой фазе, в результате чего изотопный состав в данной фракции становится более легким. В последующих фракциях газ, выделяющийся из включений, изотопно более тяжелый и δ¹³C растет, но накладывающийся эффект обратной сорбции приводит к артефакту и полученные значения не отражают реальных величин δ¹³C на данной ступени.

В противоположность первым двум образцам, третий образец показывает последовательное увеличение значений δ¹³C – от близкого к атмосферному значению (-7 ‰) к мантийному (около -3 ‰). Такой тренд может отражать смешение между атмосферным (или атмосфероподобным) и мантийным компонентами CO₂ образца, подобно тем линиям смешения, которые наблюдаются для благородных газов в мантийных породах (напр., [Trieloff et al., 2000, Burnard et al., 1997, Buikin et al., 2005]).

Таким образом, нами создана высоковакуумная установка для изучения изотопного состава легких элементов методом ступенчатого дробления с высокой эффективностью измельчения вещества. Проведенные методические исследования показали: необходимо на каждой ступени

дробления производить подогрев трубки с образцом во избежание изотопного фракционирования, связанного с обратной сорбцией газов на поверхность размельченной пробы. Спектр выделения углерода из образца 315-1, изучение которого проводилось методически наиболее правильно, показывает последовательное увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$ – от атмосферного к мантийному – подобно спектрам благородных газов, что открывает хорошие перспективы для изучения изотопных корреляций между легкими элементами и благородными газами в мантийных породах с целью надежного выявления изотопных меток источников вещества и процессов смешения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №09-05-00678 и Программы ОНЗ РАН №4.

Литература

- Buikin A. I., M. Trieloff, J. Hopp, T. Althaus, E. V. Korochantseva, W. H. Schwarz, R. Altherr (2005) Noble gas isotopes suggest deep mantle plume source of late Cenozoic mafic alkaline volcanism in Europe, *Earth and Planetary Science Letters*, 230, 143-162
- Burnard P. G., D. Graham, G. Turner, (1997), Vesicle-specific noble gas analyses of „popping rock“: Implications for primordial noble gases in Earth, *Science* 276, 568-571.
- Cartigny P., N. Jendrzejewski, F. Pineau, E. Petit, M. Javoy (2001), Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: the case of the Southwest Indian Ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, 194, 241-257.
- Dauphas N., B. Marty (1999), Heavy Nitrogen in Carbonatites of the Kola Peninsula: A Possible Signature of the Deep Mantle, *Science*, 286, 2488-2490.
- Javoy M., F. Pineau (1991), The volatiles record of a popping rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles, *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 598-611.
- Marty B., F. Humbert (1997), Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts, *Earth and Planetary Science Letters*, 152, 101-112.
- Marty B., L. Zimmermann (1999), Volatiles (H, C, N, Ar) in Mid-Ocean ridge basalts: Assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3619-3633.
- Nishio Y., T. Ishii, T. Gamo, Y. Sano (1999), Volatile element isotopic systematic of the Rodrigues Triple Junction Indian Ocean MORB: implications for mantle heterogeneity, *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 241-253.
- Pineau F., S. Shilobreeva, R. Hekinian, D. Bideau, M. Javoy (2004), Deep-sea explosive activity on the Mid-Atlantic Ridge near 34°50'N: a stable isotope (C, H, O) study, *Chemical Geology*, 211: 159-175.
- M. Trieloff, J. Kunz, D. A. Clague, D. Harrison, C.J. Allègre (2000), The nature of pristine noble gases in mantle plumes. *Science*, 288, 1036-1038.

А. И. БУЙКИН, Ю. А. НЕВИННЫЙ, В. И. УСТИНОВ, В. А. ГРИНЕНКО, Е. П. СМИРНОВА, В. С. СЕВАСТЬЯНОВ, Е. В. КОРОЧАНЦЕВА, С. А. СИЛАНТЬЕВ Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, ул. Косыгина 19, e-mail: buikin@geokhi.ru