

УДК 552.08+550.42

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ НА ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{88}\text{Sr}$) КАРБОНАТОВ ПОСТРОЕК ПОЛЯ ЛОСТ СИТИ (СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ, 30° с.ш.)

© 2020 г. Е. О. Дубинина^а, *, А. Ю. Крамчанинов^б, С. А. Силантьев^с, Н. С. Бортников^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

^бИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

*e-mail: elenadelta@gmail.com

Поступила в редакцию 13.10.2019 г.

После доработки 24.12.2019 г.

Принята к публикации 29.12.2019 г.

На примере “природной лаборатории” – гидротермального поля Лост Сити, рассмотрено поведение четырех изотопных систем ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{88}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в процессе подводного осаждения неорганических карбонатов. Изотопные характеристики, температура и pH раствора, из которого происходит осаждение карбонатов, изменяются при смешении “end member” флюида поля Лост Сити с океанской водой. В изотопных координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-1000 \times \text{Sr}/\text{Ca}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{13}\text{C}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{88}\text{Sr}$ рассчитаны линии равновесий DIC и карбонатов (*Cc*, *Arag*) с гидротермальным раствором. Наблюдаемые изотопные характеристики карбонатов поля Лост Сити сравниваются с расчетными линиями. Осаждение карбонатов из гидротермального флюида происходит с высокой скоростью в условиях градиента температуры и pH растворов, что приводит к несоответствию величин $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{88}\text{Sr}$ равновесию в системе *Cc(Arag)*–вода. Величина $\delta^{18}\text{O}$ в материале большинства построек варьирует в области, близкой к равновесию системы DIC–вода с небольшим сдвигом к равновесию *Cc(Arag)*–вода. Величина $\delta^{13}\text{C}$ варьирует между расчетными линиями $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ и равновесных с DIC минералами (*Cc*, *Arag*). Значения величины кинетического изотопного сдвига $\Delta^{88}\text{Sr}$ в карбонатах поля Лост Сити близки к опубликованным экспериментальным данным по синтезу кальцита и арагонита из водных растворов.

Ключевые слова: Лост Сити, Атлантик, кальцит, арагонит, неорганические карбонаты, скорость осаждения, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{88}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, DIC

DOI: 10.31857/S0869590320040032

ВВЕДЕНИЕ

Гидротермальное поле Лост Сити является одной из “природных лабораторий”, где происходит осаждение карбонатов, вызванное смешением гидротермального щелочного флюида с океанской водой. Происхождение флюидной системы Лост Сити связано с серпентинизацией гарцбургитов подводного массива Атлантик (Kelley et al., 2001, 2005; Früh-Green et al., 2003; Ludwig et al., 2006). Согласно прямым наблюдениям, “end member” флюида поля Лост Сити (ФЛС) является высокощелочным (pH \approx 11) с максимальной температурой выхода флюида 95°C (Früh-Green et al., 2003; Ludwig et al., 2006). В результате его смешения с придонной океанской водой (pH \approx 8) происходит отложение *Cal* + *Arag* \pm *Brc* минеральной ассоциации в виде карбонатных построек. Для карбонатов этих построек характерны значительные вариации вели-

чин $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Kelley et al., 2001, 2005; Früh-Green et al., 2003; Ludwig et al., 2006; Дубинина и др., 2007). Основным фактором, приводящим к этим вариациям, – изменение характеристик гидротермального раствора, из которого происходит осаждение карбонатов в процессе прогрессивного смешения ФЛС и океанской воды (ОВ). Зная или предполагая параметры крайних членов смешения, можно рассчитать состав гидротермального раствора, используя изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в качестве маркера пропорции смешения. После реконструкции изотопных характеристик гидротермального раствора, можно рассчитать изотопные характеристики компонентов (кальцита, арагонита, DIC), равновесных с раствором, и сравнить с расчетными данными наблюдаемые характеристики карбонатов.

Процессы, протекающие в гидротермальной системе Лост Сити, тесно связаны с дискуссионной проблемой изотопного равновесия кислорода в системе карбонат–вода. Согласно многочисленным экспериментам, при высоких рН, пересыщении и ионной силе растворов изотопное равновесие в системе карбонат–вода, как правило, отсутствует, что связано с влиянием скорости осаждения (Coplen, 2007; Dietzel et al., 2009; Kim, O'Neil, 1997; Kim et al., 2007; Gabitov et al., 2012; Day, Henderson, 2011 и др.). Недавние эксперименты по изучению фракционирования изотопов стронция при осаждении кальцита и арагонита из водных растворов показали, что от скорости осаждения зависит и стронциевый изотопный сдвиг ($\Delta^{88}\text{Sr}$) (Alkhatib, Eisenhauer 2017a, 2017b). Осаждение карбонатов поля Лост Сити, вероятно, также протекает вне изотопного равновесия минерала с гидротермальным раствором, поскольку высокое рН, низкая (<100°C) температура и спонтанное осаждение карбонатов являются атрибутами этой гидротермальной системы. Очевидно, отсутствие изотопного равновесия прослеживается для изотопной системы кислорода карбонатов. Оценки температуры по изотопно-кислородным термометрам *Arag*(*Cc*)–вода для карбонатов построек поля Лост Сити обычно занижены по сравнению с наблюдаемыми температурами выхода флюида (Früh-Green et al., 2003). При этом величина $\delta^{18}\text{O}$ брусита из тех же образцов *Cc-Arag-Brc* ассоциации, напротив, соответствуют изотопному равновесию кислорода с гидротермальным раствором при температуре выхода флюида (Дубинина и др., 2007). По-видимому, при формировании изотопных характеристик карбонатов особое значение имеет специфика их осаждения из гидротермального раствора, которое происходит с участием DIC^1 – растворенных карбонатных частиц, соотношение которых изменяется в зависимости от температуры, рН и ионной силы раствора (Zeebe, 1999, 2007; Millero et al., 2006 и др.). Для изотопной системы кислорода это имеет особое значение, так как между карбонатными частицами (прежде всего, между $[\text{HCO}_3]^-$ и $[\text{CO}_3]^{2-}$) имеет место значительное изотопное фракционирование кислорода (Beck et al., 2005). Поскольку при смешении ФЛС и ОВ температура и рН раствора постоянно изменяются, величина $\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$ в гидротермальном растворе должна варьировать. Возможно, что эти вариации могут быть унаследованы карбонатами поля Лост Сити.

¹ $\text{DIC} = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]^0 + [\text{HCO}_3]^- + [\text{CO}_3]^{2-}$.

Поведение изотопной системы углерода в карбонатах поля Лост Сити также должно подчиняться процессам смешения ФЛС и ОВ. Однако в силу меньших изотопных эффектов, связанных с изменением соотношения частиц DIC в растворе, величина $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов может быть менее чувствительна к эффектам, связанным со скоростью осаждения. В настоящей работе изучалась классическая триада изотопных отношений, используемых при изучении карбонатов: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ применялось в качестве маркера пропорций смешения ФЛС и ОВ в гидротермальном растворе, а изотопные системы кислорода и углерода карбонатов – для сравнения с рассчитанными вариантами равновесий между минералами или DIC и раствором. Полученные нами данные о поведении стабильных изотопов стронция ($\delta^{88}\text{Sr}$) в карбонатах поля Лост Сити также были рассмотрены относительно ожидаемых равновесных соотношений минерал–раствор. В современных океанских гидротермальных карбонатах эта изотопная система изучалась впервые.

В настоящей работе нами использовалось численное моделирование в изотопных координатах ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{88}\text{Sr}$), где отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – это независимая переменная, а величины $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{88}\text{Sr}$ являлись зависимыми параметрами. В этих координатах был проведен расчет изотопного состава гидротермального раствора и карбонатных фаз (*DIC*, *Cc*, *Arag*). Изотопные характеристики карбонатов поля Лост Сити, которые были получены для разных проявлений – материала активных и неактивных построек, цементов брекчий, вкрапленных и прожилковых карбонатов в серпентинитах и гарцбургитах массива Атлантик, мы сравнивали с полученными расчетными данными.

ОПИСАНИЕ ПОЛЯ ЛОСТ СИТИ

Гидротермальная активность на южном склоне подводного массива Атлантик (30° с.ш., Срединно-Атлантический хребт), связанная с серпентинизацией его ультраосновных пород, проявлена в виде гидротермального поля, получившего название Лост Сити (рис. 1). Радиоуглеродные датировки карбонатного материала построек этого поля варьируют от 25 тыс. лет до современных, а карбонатов в основании поля (пелагических известняков, цементов брекчий, прожилков в серпентинитах) – в интервале 25–34 тыс. лет (Früh-Green et al., 2003). Результаты геологического, геохимического и изотопного изучения гидротермального по-

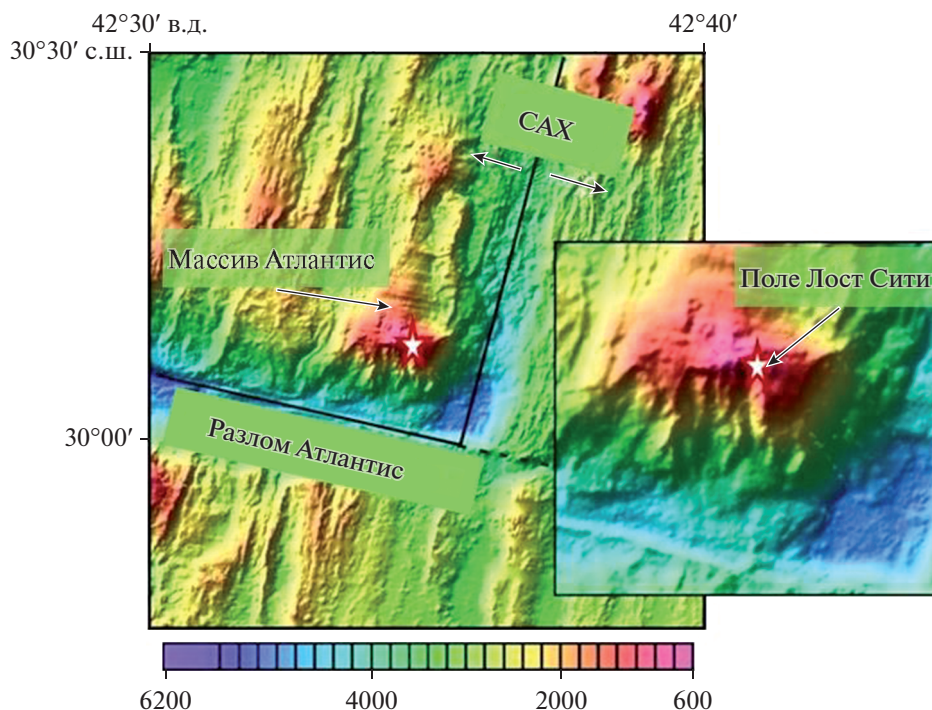


Рис. 1. Положение подводного массива Атлантис и поля Лост Сити (NOAA Repository, 2005).

ля Лост Сити опубликованы в большом количестве работ (Kelley et al., 2001, 2005; Früh-Green et al., 2003, 2007; Леин и др., 2004; Дубинина и др., 2007; Foustoukos et al., 2008; Proskurowski et al., 2006, 2008; Boschi et al., 2008; Karson et al., 2006 и др.). Мы приводим только краткое его описание.

Поле Лост Сити сложено карбонатными гидротермальными постройками и занимает ограниченную разломами террасу в верхней части южного склона массива Атлантис, расположенного на расстоянии 15 км к западу от оси САХ, в зоне с низкими скоростями спрединга (Bonatti, 1996; Cannat et al., 1997; Силантьев и др., 2011). Южная стена массива пересекается серией крутопадающих разломов, которые контролируют большую часть фокусированных восходящих потоков флюида. В зонах субгоризонтальных деформаций, интенсивно серпентинизированных ультраосновных пород, слагающих массив Атлантис, локализованы области, проницаемые для горизонтальных потоков флюида, формирующего постройку покровного типа (Kelley et al., 2005; Karson et al., 2006; Ludwig et al., 2006).

Гидротермальные постройки находятся на глубине 750–850 м от поверхности океана и представлены многочисленными столбчатыми структурами разной формы и высоты, сложенными карбонатами кальция (*Cc*, *Arag*) и бруситом. Основные активные потоки флюида сосредоточены

на южном склоне массива Атлантис в пределах линейной структуры около 300 м длиной, контролируемой разломом, протягивающимся с севера на юг. Системы трещин и мелких субвертикальных разломов, расположенных под основанием гидротермального поля, обеспечивают необходимую проницаемость пород, над которыми формируются крупные постройки, например Посейдон. В зоне активности покровных потоков присутствуют так называемые постройки карнизного типа (Kelley et al., 2005). Кроме действующих построек, наблюдаются неактивные постройки и карбонаты, заполняющие трещины на обнажающихся уступах серпентинитов массива Атлантис (Ludwig et al., 2006).

Теплые (40–90°C) растворы, выходящие из пор и отверстий активных построек, являются высокощелочными (pH = 9–11), имеют низкие концентрации магния и других металлов, а также кремнезема (Kelley et al., 2001, 2005; Ludwig et al., 2006; Леин и др., 2004 и др.). По содержанию Na и Cl флюид поля Лост Сити близок к морской воде, но обогащен примерно в три раза по сравнению с ней кальцием (Kelley et al., 2005). Во флюиде присутствуют газообразные H₂ и CH₄ и почти отсутствует CO₂ (Kelley et al., 2005; Proskurowski et al., 2006), что рассматривается как свидетельство текущих процессов серпентинизации и охлаждения вещества литосферы на глубине (Allen, Seyfried,

Таблица 1. Состав карбонатов (мас. %) гидротермального поля Лост Сити

Номер образца	Описание	CaO	MgO	SrO	BaO	10 ³ (Sr/Ca)
Крупная постройка (Посейдон), основание постройки						
4800-3	Гомогенизированный вал	18.26	39.94	0.04	0.00	1.19
4800-3-1	Зона обильных сростков толстостолбчатых прозрачных кристаллов брусита	1.54	66.13	0.01	0.00	3.51
Фрагменты других построек						
4803-3	Фрагмент небольшой карбонатной трубообразной постройки	40.02	12.20	0.53	0.01	7.17
4803-5	Фрагмент небольшой карбонатной трубообразной постройки	51.99	5.94	0.27	0.01	2.81
Крупный фрагмент неизвестной постройки карнизного типа						
4806-9-1	Белоснежный пористый волокнистый карбонат	31.65	21.01	0.09	0.00	1.54
4806-9-2	Частички крупного коралла из внешней зоны образца	61.11	0.39	0.82	0.01	7.26
4806-9-3	Белоснежный пористый волокнистый карбонат	47.07	4.45	0.15	0.01	1.72
4806-9-4	Белый рыхлый карбонат	34.81	17.71	0.11	0.01	1.71
Фрагмент карбонатного мата, покрывающего перидотиты вокруг поля Лост Сити						
4805-8-2	Кристаллические белые карбонаты из основания мата	54.02	0.30	0.80	0.00	8.01
4805-8-3	Бежевые карбонаты, развивающиеся по белому карбонату основания мата	50.09	0.57	0.81	0.01	8.75
Цементы брекчий и карбонаты из трещин в серпентинитах						
4805-3-1	Карбонатно-глинистый цемент серпентинитовой брекчий	38.97	8.44	0.03	0.00	0.42
4805-9-1	Карбонатная корочка на дресвянистом серпентините	48.86	3.87	0.05	0.01	0.55

2004). По результатам термодинамического моделирования, перед началом смешения ФЛС с придонной водой предполагается стадия кондуктивного остывания от $\approx 300^\circ\text{C}$ до $< 150^\circ\text{C}$ (Palandri, Reed, 2004). Эта стадия может иметь место при фильтрации ФЛС из глубинных зон массива Атлантис через остывшие, серпентинизированные породы к месту разгрузки, в то время как сам процесс серпентинизации может протекать в настоящее время на значительных глубинах и при повышенных температурах (Дубинина и др., 2007, 2015).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами изучены коллекции образцов, отобранных в 49-м и 50-м рейсах НИС “Академик Мстислав Келдыш”, а также привлекались данные, опубликованные ранее (Дубинина и др., 2007; Früh-Green et al., 2003). Состав карбонатов определен методом атомной адсорбции в ИГЕМ РАН (г. Москва) (табл. 1). Анализ изотопного состава

кислорода и углерода проведен в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН методом CF-IRMS в режиме постоянного потока гелия, на масс-спектрометре DeltaV+ (Thermo, Finnigan) с использованием опции Gas-BenchII. Кроме чистого карбонатного материала построек (*Cc*, *Arag*), в серпентинизированных гарцбургитах массива Атлантис изучался вкрапленный и прожилковый карбонатный материал. Серия измерений включала 28–30 навесок образцов и 10–12 навесок международных (NBS 19, NBS 18) и внутренних стандартов, для разложения карбонатов применялась ортофосфорная кислота. Навески карбонатов составляли 0.250 ± 0.020 мг, при анализе вкрапленных карбонатов использовалась навеска силикатной породы (1–10 мг). Воспроизводимость анализа для величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, которая была определена при многократных измерениях стандартов и параллельных проб, составила $\pm 0.1\%$ (1 σ) для обоих элементов. Результаты изучения изотопных систем $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах поля Лост Сити суммирова-

Таблица 2. Изотопный состав стронция, углерода и кислорода карбонатов поля Лост Сити

Номер образца	Описание	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB), ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW), ‰
Основание постройки Посейдон				
4800-3	Гомогенизированный вал карбонатов	0.70828	-0.1	27.1
4800-3-1	Кальцит из зоны, богатой бруситом	0.70748	-0.3	24
4800-3-2	Белые непрозрачные агрегаты кальцита	0.70886	-1.4	31.2
Фрагменты активных и неактивных построек				
4803-3	Фрагмент небольшой трубообразной постройки	0.70891	1.9	35
4803-5	Фрагмент небольшой трубообразной постройки	0.70764	1	31.4
4806-9-1	Фрагмент постройки карнизного типа	0.70764	-1.6	34.9
4806-9-2	Фрагмент коралла в цементе постройки карнизного типа	0.70918	-0.1	33.5
4806-9-3	Фрагмент постройки карнизного типа	0.7079	0.9	34.8
4806-9-4	Фрагмент постройки карнизного типа	0.70767	-1.7	36
4806-9-5	Фрагмент постройки карнизного типа	0.70766	0.1	35.3
Фрагменты образца карбонатного мата, покрывающего перидотиты в районе поля Лост Сити				
4805-8-1	Серая карбонатная масса с микрофауной		1.5	33.8
4805-8-2	Кристаллические белые карбонаты из основания мата	0.70918	0.6	34.1
4805-8-3	Бежевые карбонаты из основания мата	0.70902	2.4	35
4805-8-4a	Хорошо окристаллизованная птеропода		1.8	33.6
4805-8-4b	Фораминиферы <i>Globorotalia truncatulinoides</i> + <i>Globigerinella siphonifera</i>		1	31
Карбонатный материал в породах массива Атлантис (микропрожилки, вкрапленные карбонаты, цементы брекчий)				
4805-3-1	Карбонатно-глинистый цемент серпентинитовой брекчий	0.70914	2.8	35.8
4805-9-1	Карбонатная корочка на дресвянистом серпентините	0.70917	3.1	35.8
4805-1	Микропрожилки в гидротермально измененном габбро	0.70431		
4805-2	Вкрапленный карбонат тектонизированных гарцбургитов из главного типа скальных обнажений		-4.3	23
4805-4	Вкрапленный карбонат в малоизмененных гарцбургитов		-4.1	23.3
4805-6	Вкрапленный карбонат из апогарцбургитовых серпентинитов		-1.4	23.2
4805-9	Вкрапленный карбонат из дресвянистых серпентинитов, перекрытых карбонатными матами		-3	19.5
4805-11	Вкрапленный карбонат из сильно измененных серпентинитов		1.6	29.4
4805-3	Вкрапленный карбонат из серпентинитовых брекчий		-1.2	27.6
ABP16-41-1	Вкрапленный карбонат из апогарцбургитовых серпентинитов на южном склоне массива Атлантис		0.1	36.6

Таблица 3. Величины $\delta^{88}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах поля Лост Сити, определенные методами MC-ICP-MS и TIMS

Номер образца	Тип образца	MC-ICP-MS			TIMS	$\Delta^{88}\text{Sr}, \text{‰}$
		$\delta^{88}\text{Sr}, \text{‰}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	n	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
Карбонаты поля Лост Сити						
4800-3	ПП	0.13 ± 0.02	0.70828 ± 1	4		-0.24
4803-3	П	0.24 ± 0.03	0.70890 ± 2	4	0.70890 ± 1	-0.13
4803-5	П	0.19 ± 0.03	0.70768 ± 2	2	0.70768 ± 1	-0.18
4805-3-1	ЦБ	0.26 ± 0.01	0.70896 ± 1	3		-0.11
4805-8-2	КМ	0.32 ± 0.03	0.70918 ± 1	2	0.70916 ± 1	-0.05
4806-9-1	ПКТ	0.29 ± 0.05	0.70763 ± 2	1	0.70760 ± 1	-0.08
4806-9-4	ПКТ	0.24 ± 0.05	0.70769 ± 1	4	0.70768 ± 1	-0.13
Стандарты						
IAPSO		0.39 ± 0.05		10		
GSP-2		0.24 ± 0.03	0.76493 ± 1			

Примечание. Для MC-ICP-MS погрешности указаны как $\pm 2\text{SE}$, n – число параллельных измерений, $\Delta^{88}\text{Sr}$ – изотопный сдвиг между карбонатом и гидротермальным флюидом. ПП – постройка Посейдон, П – неизвестные активные постройки, ЦБ – карбонатный цемент брекчии серпентинитов, КМ – фрагмент карбонатного бактериального мата, ПКТ – постройка карнизного типа.

ны в табл. 2, где величина $\delta^{13}\text{C}$ выражена в международной шкале V-PDB, а величина $\delta^{18}\text{O}$ – в шкале V-SMOW.

Измерение изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ проведено методами MC-ICP-MS и TIMS в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН. Изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (табл. 2) измерялось обоими методами. Химическое разложение карбонатов проведено в 0.1N HNO_3 с последующим выделением фракции Sr методом хроматографии на сорбенте Eichrom Sr-resin.

При изотопном анализе стронция методом MC-ICP-MS на масс-спектрометре Neptune (Thermo, Германия) учет масс-дискриминации проведен по отношению $^{90}\text{Zr}/^{91}\text{Zr}$. Измерения

проводились в статическом режиме с одновременной регистрацией ионных токов $^{83}\text{Kr}^+$, $^{85}\text{Rb}^+$, $^{86}(\text{Sr} + \text{Kr})^+$, $^{87}(\text{Sr} + \text{Rb})^+$, $^{88}\text{Sr}^+$, $^{90}\text{Zr}^+$ и $^{91}\text{Zr}^+$. Серия для измерения каждого образца состояла из трех блоков по 20 спектров, время интегрирования спектра – 16 с. Нормализация отношения $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ проводилась по экспоненциальному закону фракционирования масс (Ohno, Hirata, 2007; Крамчанинов и др., 2012; Liu et al., 2012), в измеренные отношения $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ вносилась поправка на окаймляющий стандарт (Fietzke, Eisenhauer, 2006; Крамчанинов и др., 2012). Величина $\delta^{88}\text{Sr}$, характеризующая изотопный состав нерадиоогенного стронция в образце, выражена относительно стандартного образца SRM 987 в промилле:

$$\delta^{88}\text{Sr} = \left[\left(\frac{^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}}{\text{образец}} \right) / \left(\frac{^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}}{\text{SRM987}} \right) - 1 \right] \times 10^3 (\text{‰}).$$

Воспроизводимость величины $\delta^{88}\text{Sr}$ была определена по результатам 10 измерений гидрофизического стандарта атлантической океанской воды IAPSO ($0.39 \pm 0.05\text{‰}$, 2SD). Кроме водного стандарта был изучен стандарт гранодиорита GSP-2 ($\delta^{88}\text{Sr} = 0.24 \pm 0.03\text{‰}$, 2SD, и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.76493 \pm 1$, 2SD) (табл. 3). Полученное значение величины $\delta^{88}\text{Sr}$ оказалось близким к значению $\delta^{88}\text{Sr} = 0.29 \pm \pm 0.08\text{‰}$ (2SE) для стандарта GSP-1 (Charlier et al., 2012). Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для GSP-2 соответствует интервалу (0.76494–0.76507), характер-

ному для этого неоднородного стандарта (Raczek et al., 2003).

Для образцов, в которых определялась величина $\delta^{88}\text{Sr}$, были проведены контрольные измерения значений отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ методом TIMS на масс-спектрометре Sector 54 (Micromass). Контрольные измерения данного отношения в одних тех же порциях растворов методами MC-ICP-MS и TIMS показали, что оба метода дают хорошо согласующиеся результаты (табл. 3).

Таблица 4. Параметры конечных членов смешения, использованные в расчетах

Параметры	Морская вода в районе поля Лост Сити		Флюид поля Лост Сити	
	величина	источник	величина	источник
$T, ^\circ\text{C}$	2	K05, L06	95	K05, L06
pH	8	P79	10.7	K05, L06
C(Sr), $\mu\text{моль/кг}$	0.0885	P79	0.1008	L06, F08
	0.0903	L06		
C(Ca), $\mu\text{моль/кг}$	10.28	P79	30	K01
$10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$	8.6		3.4	
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.7092	ES96	0.7064	L06
$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$	0.26 (± 0.1)	D17	0.5	FG03, K05, F08
			4	D07
C(DIC), $\mu\text{моль/кг}$	2.150	P79	0.7–0.1	K05, P08
$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC}), \text{‰}$	+0.8 (± 0.5)	K85	–4.5	Данная работа
$\delta^{88}\text{Sr}, \text{‰}$	+0.39	K09	+0.33	Данная работа

Примечание. D07 – (Дубинина и др., 2007), D17 – (Дубинина и др., 2017), ES96 – (Elderfield, Schultz, 1996), F08 – (Foustoukos et al., 2008), FG03 – (Fruh-Green et al., 2003), K01 – (Kelley et al., 2001), K05 – (Kelley et al., 2005), K09 – (Krabbenhöft et al., 2010), K85 – (Kroopnick, 1985), L06 – (Ludwig et al., 2006), P08 – (Proskurowski et al., 2008), P79 – (Попов и др., 1979).

Значения величины изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах построек поля Лост Сити варьируют от состава современной океанской воды (0.7092, Elderfield, Schultz, 1996) до значений, близких к оценкам “end member” ФЛС (0.7064, Ludwig et al., 2006), что подтверждает контролируемую роль смешения ФЛС с ОВ в формировании изотопно-стронциевой системы гидротермальных карбонатов. Необходимо отметить, что все изученные образцы построек являются смесью двух минералов – кальцита и арагонита. Поскольку разделить эти минералы перед изотопным анализом невозможно, все дальнейшие расчеты проведены для обоих минералов.

Значения величины $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах поля Лост Сити изменяются в пределах (–4.4)–(+3)‰. Верхний предел интервала выходит за рамки значений, характерных для кальцита и арагонита, свойственных равновесию с водой атлантического океана (0.6–2.0‰). При этом наиболее высокие значения величины $\delta^{13}\text{C}$ характерны для образцов, близких к ОВ по изотопному составу стронция. Завышенные значения величины $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах поля Лост Сити наблюдались и ранее, что объяснялось 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). Так же ведет себя и изотопно-кислородная система

карбонатов поля Лост Сити. Большая часть изученных образцов характеризуется величиной $\delta^{18}\text{O}$, слишком высокой по отношению к равновесию карбонатных минералов с ОВ или ФЛС (Дубинина и др., 2007). Это приводит к занижению оценок температуры по сравнению с наблюдаемыми в зонах разгрузки флюида (Ludwig et al., 2006).

Все измеренные значения величины $\delta^{88}\text{Sr}$ изменяются от +0.13 до +0.32‰ и занижены по отношению к таковым $\delta^{88}\text{Sr}$ океанской воды (табл. 3). Наиболее заметное обеднение изотопом ^{88}Sr относительно IAPSO установлено в карбонатах, являющихся фрагментами активных построек, причем максимальное обеднение наблюдается в образце из основания крупной активной постройки Посейдон. Значения величины $\delta^{88}\text{Sr}$ карбонатных матов, покрывающих серпентиниты массива Атлантис и карбонатного цемента серпентинитовой брекчии в пределах аналитической погрешности, близки к $\delta^{88}\text{Sr}$ (IAPSO) и к $\delta^{88}\text{Sr}$ в образце карбонатной корки, покрывающей базальты в районе 37° с.ш. САХ на глубине 3188 м (+0.33 \pm 0.02‰ (2SD), Böhm et al., 2012).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор параметров для расчета смешения ОВ и ФЛС

При расчете моделей смешения мы использовали два конечных члена – “end member” флюида

поля Лост Сити (ФЛС) и океанскую воду (ОВ). В качестве допущения было принято условие, что характеристики конечных членов смешения не изменялись во времени, т.е. гидротермальная система поля находится в стационарном состоянии. Параметры, необходимые для расчетов приведены в табл. 4. Для ОВ приняты известные характеристики атлантической океанской воды (Попов и др., 1979, Elderfield, Schultz, 1996, Kroopnick, 1985, Shanks, 2001). Однако характеристики ФЛС известны менее точно. Значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7064) и концентрация Sr в “end member” ФЛС (0.1008 $\mu\text{моль/кг}$) были приняты в соответствии с опубликованными оценками (Ludwig et al., 2006), полученными экстраполяцией на нулевое содержание магния в гидротермальном растворе. Необходимо отметить, что этот подход, обычно применяемый при изучении океанских гидротерм, несовершенен для поля Лост Сити, поскольку происхождение его флюидной системы связано не с деятельностью конвективной ячейки, а с серпентинизацией пород массива Атлантис. Например, экстраполяция на $\text{Mg} = 0$ приводит к ненулевому содержанию растворенного сульфата в “end member” ФЛС (1–4 $\mu\text{моль/кг}$, Kelley et al., 2005), хотя нулевое содержание магния предполагает почти полное выведение сульфата при осаждении ангидрита на нисходящей ветви гидротермальной ячейки (Teagle et al., 1998). Достаточно условной является и оценка содержания растворенного неорганического углерода (DIC) в “end member” ФЛС. Из-за высоких содержаний кальция и pH атрибутом флюида поля Лост Сити является низкое содержание диссоциатов угольной кислоты (Kelley et al., 2005). Максимальная из предложенных оценок составляет 1/3 от содержания DIC в морской воде, т.е. около 0.7 $\mu\text{моль/кг}$ (Kelley et al., 2005), остальные оценки варьируют от 0.01 до 0.2–0.4 $\mu\text{моль/кг}$ (Proskurowski et al., 2008). Поскольку в этих оценках наблюдаются расхождения, нами проведены расчеты для двух вариантов содержания DIC в ФЛС – 0.1 и 0.7 $\mu\text{моль/кг}$.

Не являются согласованными также и оценки величины $\delta^{18}\text{O}$ в “end member” ФЛС. По результатам одних исследований, эта величина мало отличается от $\delta^{18}\text{O}$ в ОВ (Früh-Green et al., 2003; Foustoukos et al., 2008; Kelley et al., 2005). Значения величины $\delta^{18}\text{O}$, опубликованные для трех образцов гидротермального флюида поля Лост Сити, находятся в узком диапазоне (0–0.1‰) при изотопном отношении $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, варьирующем от 0.70697 до 0.70745 (Früh-Green et al., 2003). В пересчете на $\delta^{18}\text{O}$ для “end member” ФЛС оценки по этим данным составили от 0.2 до 0.7‰ (Kelley et al., 2005).

В этот диапазон попадает оценка для ОВ, которая в районе массива Атлантис представлена североатлантической водной массой (0.26 \pm 0.1‰, Дубинина и др., 2017). При расчетах в качестве средней минимальной оценки использовалось значение величины $\delta^{18}\text{O}$ (ФЛС) = 0.5‰. По другим данным, опубликованным для двух образцов гидротермального флюида поля Лост Сити, содержание магния было близким (48.1 и 49.8 $\mu\text{моль/л}$), а значения величины $\delta^{18}\text{O}$ при пересчете на нулевое содержание магния составили от 2 до 4‰ (Дубинина и др., 2007). К похожей, и даже более высокой оценке привело моделирование процессов серпентинизации по результатам изучения изотопной системы $\delta^{18}\text{O}$ в гарцбургитах и серпентинитах массива Атлантис (Дубинина и др., 2015). Принимая во внимание, что во флюиде поля Лост Сити содержание магния не является нулевым, в качестве средней максимальной оценки использовалась величина $\delta^{18}\text{O}$ (ФЛС) = 4.0‰.

Сохранность изотопной системы стронция при диагенезе карбонатов в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - 10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$

Большинство изученных карбонатов имеет изотопное отношение стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, близкое к составу современной океанской воды. Это может быть как результатом высоких степеней разбавления флюида, так и результатом диагенеза *Cc-Arag-Brc* материала построек за счет взаимодействия с ОВ после их осаждения (Kelley et al., 2001, 2005; Früh-Green et al., 2003; Ludwig et al., 2006). При этом изотопно-стронциевая система изученного образца может быть значительно трансформирована, в результате чего отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ становится непригодным для расчетов смешения ФЛС и ОВ. Для того чтобы оценить пригодность этого отношения для расчетов, можно использовать отношение Sr/Ca (для океанских карбонатов и вод $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$), которое чувствительно к двум параметрам – минеральному составу карбонатов и температуре (Turekian, Wedepohl, 1961; Kinsman, Holland, 1969; Gaetani, Cohen, 2006; Gabitov, Watson, 2006 и др.).

Величина $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$ (ОВ) составляет \approx 8.6 (Попов и др., 1979), а для “end member” ФЛС – $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$ (ФЛС) \approx 3.4 (Ludwig et al., 2006). Нарастающее смешение ФЛС с ОВ приведет к росту величины $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$, при этом изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ тоже будет возрастать, так как для ОВ оно выше, чем для ФЛС. Следовательно, неизменные гидротермальные карбонаты должны иметь прямую корреляционную связь между $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. При взаимодействии *Cc* +

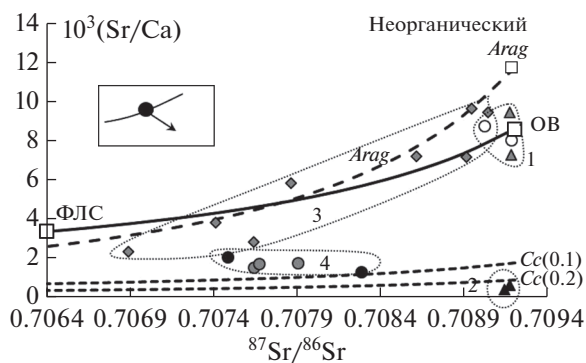


Рис. 2. Диаграмма Sr/Ca– $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатов поля Лост Сити.

Сплошная линия – смешение ФЛС и ОВ, пунктиры – линии изменения составов арагонита (*Arag*) и кальцита (*Cc*) в равновесии с гидротермальным раствором. Для кальцита приведены две линии, рассчитанные для $K_D(\text{Sr}/\text{Ca})$ 0.1 и 0.2 (*Cc*(0.1) и *Cc*(0.2) соответственно). Поля: 1 – органические арагониты (кораллы) и микробальные карбонатные маты; 2 – карбонатные (без арагонита) цементы серпентинитовых брекчий массива Атлантис; 3 – арагонит-кальцитовые постройки поля Лост Сити, сформированные при свободном смешении ФЛС и ОВ; 4 – материал построек, отлагающийся в зонах замедленной фильтрации флюида. Распределение стронция в зависимости от температуры и состава раствора рассчитано по экспериментальным данным для арагонита (Gaetani, Cohen, 2006; Kinsman, Holland, 1969) и кальцита (Gabitov, Watson, 2006). Прямоугольник – ожидаемые изменения состава образца при растворении арагонита и кристаллизации кальцита.

+ *Arag* ± *Brc* ассоциации с морской водой происходит растворение брусита и перекристаллизация арагонита в кальцит (Ludwig et al., 2006). Изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в новообразованном кальците должно отвечать таковому в ОВ, а кон-

центрация стронция – снижаться в силу меньшей способности кальцита концентрировать стронций по сравнению с арагонитом. Следовательно, при диагенезе материала построек должна возникать обратная корреляция величин $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Таким образом, вид связи величин $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ может служить критерием проявления диагенеза гидротермальных карбонатов за счет их взаимодействия с ОВ.

На рис. 2 приведена диаграмма $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$, на которую нанесены расчетные линии, отвечающие составу смешанного гидротермального раствора, а также *Cc* и *Arag*, находящиеся с ним в равновесии. Нужно уточнить, что существует погрешность в оценке равновесных коэффициентов распределения стронция для неорганического арагонита в области повышенных температур. Температурная зависимость Sr/Ca отношения в абиогенном арагоните взята из (Kinsman, Holland, 1969; Gaetani, Cohen, 2006). Для кальцита также были использованы экспериментальные данные (Gabitov, Watson, 2006), согласно которым в температурном интервале 5–97°C $K_D(\text{Sr}/\text{Ca})$ изменяется в узких пределах (0.08–0.24). Расчеты проведены для двух опорных значений $K_D(\text{Sr}/\text{Ca})$ в кальците – 0.1 и 0.2.

Основная часть образцов карбонатных построек (поле 3 на диаграмме рис. 2) соответствует линии равновесия арагонита с раствором, являющимся смесью ФЛС и ОВ. Отклонения точек вниз от этой линии связано с присутствием в образцах кальцита. Наиболее богаты стронцием образцы почти чистого арагонита – фрагменты кораллов и микробального мата (поле 1 на рис. 2). Чистый неорганический арагонит расположен

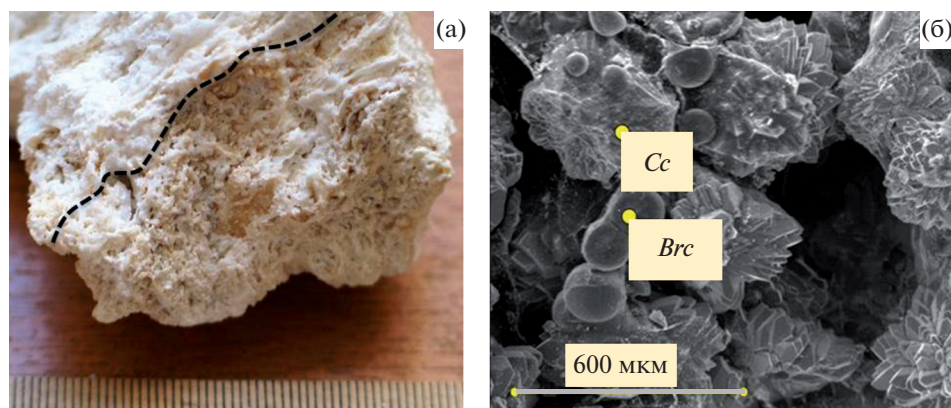


Рис. 3. Образец из основания постройки Посейдон (обр. 4800-3): (а) – макрофотография зоны замедленной фильтрации флюида с меандровой структурой, с флюидными каналами и полостями, выполненными кристаллами кальцита, которая отделена пунктиром от зоны, сложенной плотным чешуйчатым агрегатом кальцита и арагонита; (б) – изображение в отраженных электронах одной из пустот, заполненных кристаллами кальцита с каплевидными выделениями брусита.

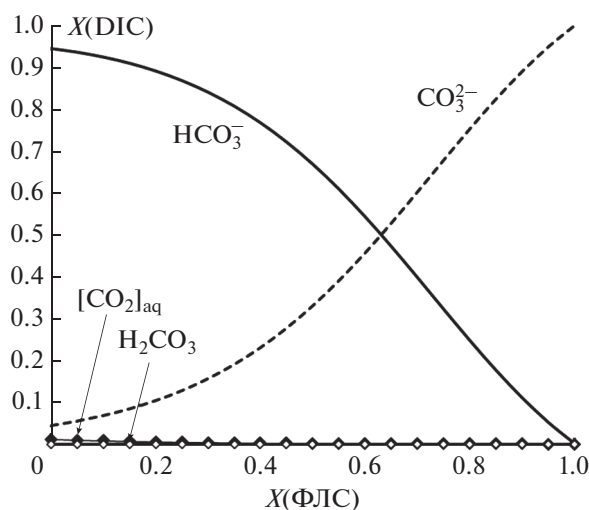


Рис. 4. Расчет долей карбонатных частиц $X(\text{DIC})$ в гидротермальном растворе поля Лост Сити для диапазона температуры и pH, задаваемых смешением ФЛС и ОВ, по модели (Zeebe, 2007).

непосредственно на линии равновесия арагонита с придонной ОВ. Карбонатные цементы серпентинитовых брекчий, не являющиеся продуктом гидротермальной деятельности поля Лост Сити и сложенные преимущественно кальцитом с примесью глинистого материала, характеризуются значениями $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$, точно соответствующими таковым по экспериментальным данным (Gabitov, Watson, 2006) для кальцита (поле 2). Таким образом, положение карбонатов поля Лост Сити на данной диаграмме показывает, что изученные образцы не испытали серьезных диагенетических изменений, и отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ может быть использовано для расчета пропорции смешения ФЛС и ОВ.

На диаграмме 2 следует отметить местоположение поля 4, в которое попадают карбонаты, отобранные в основании активной постройки Посейдон. Образцы этих карбонатов имеют особую “меандровую” структуру со следами флюидных каналов (фото на рис. 3). Подобные карбонатные отложения были описаны как представители зон замедленной фильтрации флюида (Früh-Green et al., 2003; Ludwig et al., 2006). В этих образцах велика доля кальцита и почти не изменяется величина $10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$ (≈ 1.2) по мере изменения изотопного состава стронция. Внешняя их зона сложена плотными чешуйчатыми карбонатами, часто с ориентированным расположением кристаллитов, соответствующим направлению фильтрации флюида. В образцах присутствует брусит, но он сосредоточен в более глубокой рыхлой части образца, содер-

жащей пустоты и фрагменты флюидных каналов, напоминающих хаотично изогнутые трубочки (рис. 3а). Выстилающий полости брусит хорошо окристаллизован, но в преимущественно кальцитовых зонах он образует “капельные” выделения (рис. 3б). Как показал последующий анализ данных, изотопные характеристики образцов из зон замедленной фильтрации флюида отличаются от таковых для карбонатов, формирующихся при свободном смешении ФЛС и ОВ.

Источники DIC и скорость осаждения карбонатов в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{18}\text{O}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{13}\text{C}$

Изотопно-кислородные характеристики карбонатов построек поля Лост Сити не соответствуют равновесию *Cc* и *Arag* с водой гидротермального раствора, но это несоответствие не укладывается в рамки только кинетического эффекта. Значения величины $\delta^{18}\text{O}$ большинства карбонатов построек гидротермального поля являются более высокими, чем следует из равновесия карбонатов с водой гидротермального раствора. Причину такого отклонения, на наш взгляд, стоит искать в механизме осаждения карбонатов из водного раствора, который является предметом дискуссий, и для описания которого предлагаются модели разной степени детальности (например, Watson, 2004, Devriendt et al., 2017, Dietzel et al., 2009, Watkins et al., 2014 и др.).

В упрощенном виде осаждение карбонатов можно рассматривать как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит формирование карбоната (*Cc*, *Arag*) с участием DIC (например, Devriendt et al., 2017) и на этой стадии величина $\delta^{18}\text{O}$ карбоната определяется величиной $\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$ водного раствора. На второй стадии в течение определенного промежутка времени между свежесоздавшимся минералом и водой окружающего раствора происходит изотопный обмен кислорода, который прекращается либо при наступлении локального равновесия, либо при экранировании поверхности минерала последующими слоями роста. При наступлении локального равновесия величина $\delta^{18}\text{O}$ карбоната определяется равновесным фракционированием в системе карбонат–вода. Реализация локального изотопного равновесия между карбонатом и водой при $T < 100^\circ\text{C}$ возможна при медленном осаждении минерала (Coplen, 2007). Если при более быстром осаждении локальное равновесие не наступает, изотопные характеристики минерала будут определяться временем, когда свежесозданная порция минерала может участвовать в изотопном обмене с гидротермальным раствором. В этом случае значение величин

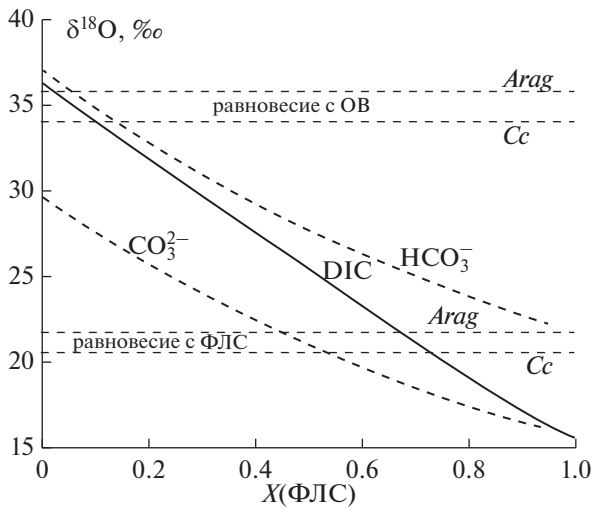


Рис. 5. Изменение значений величины $\delta^{18}\text{O}$ растворенных карбонатных частиц (карбонат- и бикарбонат-иона) и их взвешенной суммы (DIC) в зависимости от доли ФЛС в гидротермальном растворе (согласно уравнениям в (Beck et al., 2005)). При расчете использованы температура и pH крайних членов из табл. 4, $\delta^{18}\text{O}(\text{ФЛС}) = 0.5\text{‰}$. Горизонтальные пунктирные линии – равновесие карбонатных минералов (Cc, Arag) с ФЛС и с ОВ (согласно уравнениям в (Chacko, Deines, 2008)).

ны $\delta^{18}\text{O}$ карбоната будет промежуточным между $\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$ и значением, определяемым равновесием в системе карбонат–вода. С данной точки зрения легко объяснить завышенные значения величины $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах, поскольку при условии изотопного равновесия с кислородом воды одного и того же раствора значения величины $\delta^{18}\text{O}(\text{HCO}_3^-)$ превышает таковые карбонатных минералов. Например, при 25°C $\delta^{18}\text{O}(\text{Cc})$ на 3.3‰ ниже, чем $\delta^{18}\text{O}(\text{HCO}_3^-)$, а для арагонита эта разница составляет 1.8‰ (согласно комбинации уравнений Beck et al., 2005; Chacko, Deines, 2008). Наконец, возможен случай, когда изменение температуры, pH и $\delta^{18}\text{O}$ воды гидротермального раствора происходит столь быстро, что частицы DIC не успевают прийти в изотопное равновесие с кислородом воды гидротермального раствора. Таким образом, в условиях смешения ФЛС и ОВ скорость осаждения становится параметром, который контролирует проявление изотопных характеристик DIC в изотопном составе кислорода гидротермальных карбонатов.

Величины $\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$ в гидротермальном растворе поля Лост Сити зависят от пропорций смешения ФЛС и ОВ, имеющих не только разные значения величины $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, но и разные pH и

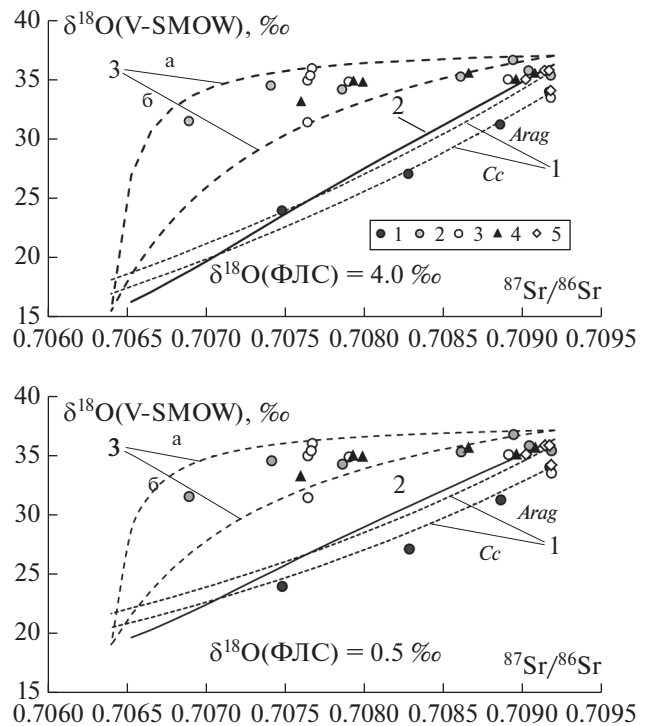


Рис. 6. Сравнение расчетных и наблюдаемых изотопных характеристик карбонатов поля Лост Сити в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{18}\text{O}$.

Верхний и нижний рисунки – варианты расчета для $\delta^{18}\text{O}(\text{ФЛС})$: 4 и 0.5‰ соответственно. Погрешность оценки $\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$ в ОВ (табл. 4) в масштабе рисунка незначима.

Наблюдаемые изменения величин: $\delta^{18}\text{O}$ (Cc, Arag) – линия 1 и $\delta^{18}\text{O}$ (DIC) – линия 2, равновесных с гидротермальным раствором поля Лост Сити. Линия 3 – $\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$ для случая, когда DIC представлен смесью частиц, неравновесных с гидротермальным раствором: а и б – расчет для концентраций DIC в ФЛС – 0.1 и 0.7 моль/кг соответственно.

1 – основание постройки Посейдон (настоящая работа), 2 – вершина постройки Посейдон (Дубинина и др., 2007), 3 – фрагменты различных построек (настоящая работа), 4 – фрагменты различных построек (Früh-Green et al., 2003), 5 – другие карбонатные проявления – карбонатные маты, цемент брекчии и карбонатная корка в серпентинитах.

T , которые задают соотношения активностей частиц DIC в растворе (Zeebe, 1999, 2007; Millero et al., 2006 и др.). Поскольку между частицами DIC (прежде всего, между $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$) имеет место значительное изотопное фракционирование кислорода (Beck et al., 2005), в гидротермальном растворе неизбежно возникнут вариации величины $\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$. На рис. 4 показан расчет долей карбонатных частиц $X(\text{DIC})$ в гидротермальном растворе для диапазона температуры и pH, задаваемых смешением ФЛС и ОВ (по модели Zeebe, 2007; Millero et al., 2006). При расчете использована стандартная соленость морской воды

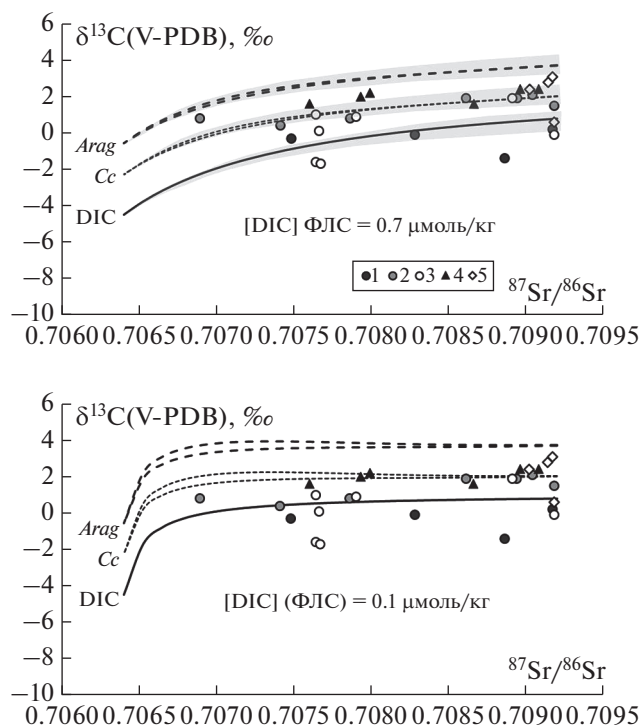


Рис. 7. Изменение величин $\delta^{13}\text{C}$ (Cc, Arag) и $\delta^{13}\text{C}$ (DIC), равновесных с гидротермальным раствором поля Лост Сити.

Сдвоенные линии для Cc и Arag – разные варианты смешения (см. текст). Верхний и нижний рисунки – варианты расчета для разных концентраций DIC в ФЛС – 0.7 и 0.1 $\mu\text{моль/кг}$ соответственно. Серые поля на верхнем рисунке – погрешность оценки $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в ОВ (табл. 4). Условные обозначения см. на рис. 6.

(35 е.п.с), и, поскольку концентрации Na, K и Cl в ФЛС близки к ОВ (Kelley et al., 2001), это приближение не является критичным. Расчет показывает, что во всем интервале смешения ФЛС и ОВ в гидротермальном растворе преобладают два вида карбонатных частиц – $[\text{HCO}_3]^-$ и $[\text{CO}_3]^{2-}$ (рис. 4). В равновесии с гидротермальным раствором поля Лост Сити значения величины $\delta^{18}\text{O}$ растворенных частиц $[\text{HCO}_3]^-$ и $[\text{CO}_3]^{2-}$ и их взвешенной суммы ($\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$) могут существенно варьировать (рис. 5), и при отсутствии локального равновесия карбонатов с водой раствора эти вариации будут унаследованы карбонатами построек поля Лост Сити. В области $X(\text{ФЛС}) \rightarrow 0$ значения величины $\delta^{18}\text{O}(\text{DIC})$ могут заметно превышать равновесные значения в системе карбонат–ОВ, а в области $X(\text{ФЛС}) \rightarrow 1$, напротив, оказаться заниженными относительно равновесия карбонатов с ФЛС.

Таким образом, скорость осаждения будет влиять на положение точек карбонатов построек поля Лост Сити в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{18}\text{O}$. При

минимальных скоростях осаждения наблюдаемые значения величины $\delta^{18}\text{O}$ будут находиться в областях линий равновесия Cc– H_2O и Arag– H_2O . С повышением скорости осаждения, наблюдаемые составы будут смещаться к линиям равновесия DIC– H_2O , а при максимально высоких скоростях – к линиям смешения DIC(ФЛС) и DIC(ОВ).

Сравнение расчетных и наблюдаемых изотопных характеристик карбонатов поля Лост Сити в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{18}\text{O}$ приведено на рис. 6. Видно, что большинство точек составов образцов построек поля, формирующихся при свободном смешении ФЛС и ОВ, соответствует случаю, когда осаждение происходит настолько быстро, что не успевает реализоваться не только локальное изотопное равновесие кислорода между карбонатами и водой, но и равновесие между DIC и водой гидротермального раствора. Исключением являются карбонаты из зоны замедленной фильтрации флюида (составы образцов, попадающих в поле 4 на рис. 2), для которых реализуется изотопное равновесие карбонатов с водой, что указывает на медленную кристаллизацию карбонатов в этих зонах.

Поскольку изотопно-кислородная система карбонатов построек поля Лост Сити, осаждающихся в зоне свободного смешения ФЛС и ОВ, несет информацию о характеристиках DIC, можно оценить пределы вариаций содержания DIC в ФЛС. Расчет показывает, что содержание DIC в ФЛС может варьировать в пределах 0.1–0.7 $\mu\text{моль/кг}$ (линии 3 (а) и б) на рис. 6), что согласуется с оценками из (Kelley et al., 2005; Proskurowski et al., 2008). Оценки $\delta^{18}\text{O}(\text{ФЛС})$ составляют от 0.5 до 4‰, согласно модельному расчету (рис. 6а, 6б).

Вариации величины $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах поля Лост Сити значительно меньше, чем таковые для величины $\delta^{18}\text{O}$ ($\approx 5\text{‰}$ и $\approx 12\text{‰}$ соответственно). Это закономерно, поскольку при отсутствии дополнительных кинетических эффектов значения величины $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах могут варьировать в пределах первых промилле – от $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ раствора до $\delta^{13}\text{C}(\text{Cc, Arag})$, равновесных с ним. Расчетные линии изменения значений $\delta^{13}\text{C}$ (Cc, Arag) и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, равновесных с гидротермальным раствором поля Лост Сити, приведены на рис. 7. Значения $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ гидротермального раствора задавались пропорцией смешения ФЛС и ОВ, а значения величины $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов рассчитывались для двух вариантов соотношения $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$, заданных пропорцией ФЛС/ОВ и распределением частиц в

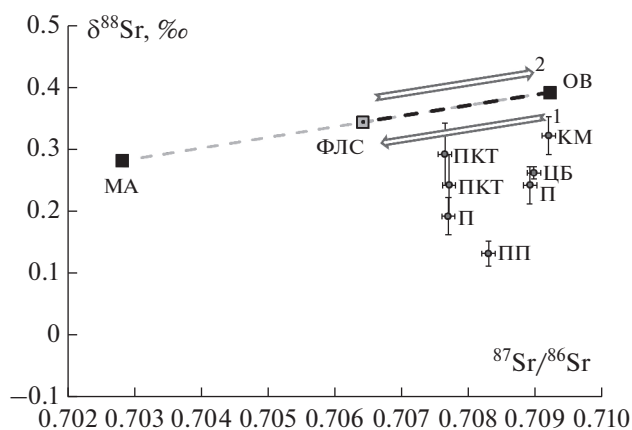


Рис. 8. Диаграмма $\delta^{88}\text{Sr}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатных отложений в районе поля Лост Сити.

Пунктир – линия смешения составов, соответствующих мантийным ультраосновным породам массива Атлантис (МА) и океанской воды (ОВ), участок пунктира, выделенный черным цветом, – смешение ФЛС и ОВ.

КМ – карбонатные маты, ЦБ – карбонатный цемент серпентинитовой брекчии, ПКТ – постройки карнизного типа, П – фрагменты неизвестных построек, ПП – постройка Посейдон. Стрелки – пути изменения изотопного состава стронция: 1 – в “end member” флюиде поля Лост Сити при серпентинизации пород массива Атлантис и 2 – в гидротермальном растворе при смешении ФЛС и ОВ.

зависимости от рН раствора. Расчеты по этим вариантам практически не отличаются (см. сдвоенные линии на рис. 7 для *Cc* и *Arag*). При расчете использовались уравнения фракционирования изотопов углерода в системе кальцит– $[\text{HCO}_3^-]$ и кальцит– $[\text{CO}_3^{2-}]$ (Ohmoto, Rye, 1979) и в системе арагонит–кальцит (Romanek et al., 1992). Величина $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в ОВ была взята согласно оценкам для 30° с.ш. Атлантического океана и глубины менее 1 км ($+0.8 \pm 0.5\%$, Kroopnick, 1985; табл. 4). Величина $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в ФЛС была принята равной таковой для прожилковых и вкрапленных карбонатов в гарцбургитах массива Атлантис (табл. 2 и данные работ Дубинина и др., 2007; Früh-Green et al., 2003; настоящая работа).

Основная часть данных для построек поля Лост Сити находится между расчетными линиями $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ и $\delta^{13}\text{C}$ равновесных с ним карбонатных минералов. Это согласуется с поведением изотопно-кислородной системы карбонатов, которая в значительной мере отражает изотопные характеристики DIC гидротермального раствора. Результаты расчета лучше описывают данные при более высоких концентрациях DIC в ФЛС (рис. 7б), особенно в области составов гидротермального раствора, близких к ФЛС. Погрешность оценок

$\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для ОВ (табл. 4) по-разному влияет на результаты расчета в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $\delta^{18}\text{O}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $\delta^{13}\text{C}$, поскольку масштаб вариаций этих величин на рис. 6 и 7 различен. Погрешность оценки $\delta^{18}\text{O}(\text{ОВ})$ ($\pm 0.1\%$, табл. 4) не проявляется в масштабе рис. 6, а погрешность оценки $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в ОВ ($\pm 0.5\%$, табл. 4) приводит к появлению полей, которые почти перекрываются в области, близкой к ОВ (рис. 7а). За пределы всех расчетных вариаций рис. 7 выходят несколько точек составов карбонатов активных построек, занимающих положение ниже линии $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, что может рассматриваться как проявление кинетического эффекта, вызванного высокими скоростями осаждения.

Изотопные сдвиги в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $\delta^{88}\text{Sr}$ при формировании карбонатов поля Лост Сити

При двухкомпонентном смешении (в нашем случае, ФЛС и ОВ) в координатах $\delta^{88}\text{Sr}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ состав любой гомогенной смеси должен описываться прямой линией (Krabbenhöft et al., 2010). Карбонаты, равновесные с гидротермальным раствором поля Лост Сити, должны лежать вдоль некой единой линии смешения в заданных координатах. Однако изученные образцы карбонатов поля Лост Сити не группируются в какой-либо линейный тренд (рис. 8). Их положение указывает на неравновесный отрицательный сдвиг значений величины $\delta^{88}\text{Sr}$ относительно гидротермального раствора². Полученные в последнее время экспериментальные данные (Alkhatib, Eisenhauser, 2017a, 2017b; Bohm et al., 2012) показывают, что основным фактором, приводящим к подобному кинетическому сдвигу ($\Delta^{88}\text{Sr}$) в системе (*Cc*, *Arag*)–раствор, является скорость осаждения. Для кальцита зависимость от скорости осаждения линейная, для арагонита в температурном интервале 12.5–37.5°C и интервале скоростей осаждения 2.3–4.5 $\mu\text{моль}/\text{м}^2 \text{ч}$ кинетический сдвиг $\Delta^{88}\text{Sr}$ является примерно постоянным. Проведенный анализ данных для изотопных характеристик

² Необходимо отметить, что этот сдвиг не оказывает существенного влияния на результаты расчетов смешения, где в качестве индикатора массовых долей ФЛС и ОВ использовалось отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Вклад неопределенности изотопного отношения $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в погрешность измерения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ является незначительным, так как в относительных единицах масштаб вариаций $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в изученных образцах более чем на порядок превышает масштаб вариаций отношения $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Например, при максимальном измеренном в настоящей работе сдвиге ($\Delta^{88}\text{Sr}(\text{carb-w}) = -0.34\%$) возможный сдвиг для изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, обусловленный масс-зависимым фракционированием, составит всего около -0.0001 (согласно уравнениям (19–21) из Young et al., 2002).

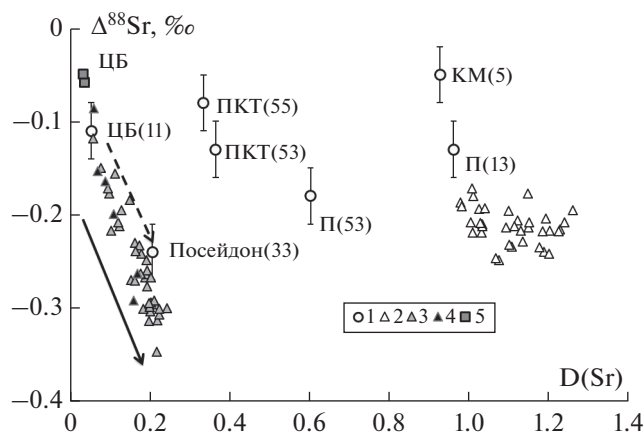


Рис. 9. Сравнение наблюдаемого (1) изотопного сдвига $\Delta^{88}\text{Sr}$ в карбонатах поля Лост Сити и расчетного: 2, 3 – эксперименты по синтезу арагонита и кальцита при скоростях осаждения (2.3–4.5 $\mu\text{моль}/\text{м}^2 \text{ч}$) и $T = 12.5\text{--}37.5^\circ\text{C}$ соответственно (AlKhatib, Eisenhauer, 2017a, 2017b); 4 – эксперименты по синтезу кальцита при 25°C и скоростях осаждения 2.25–4.21 $\mu\text{моль}/\text{м}^2 \text{ч}$ (Bohm et al., 2012); 5 – карбонатные цементы в базальтах океанской коры (DSDP Leg 37, Bohm et al., 2012).

Стрелка – возрастание скорости осаждения в эксперименте по синтезу кальцита. Сокращения на рисунке в соответствии с типом образца: П и Посейдон – активные постройки, ПКТ – постройки карнизного типа, ЦБ – карбонатный цемент серпентинитовой брекчии, КМ – образец карбонатного мата. В скобках – температура гидротермального флюида в момент формирования образца, которая вычислена из пропорций смешения ФЛС и ОВ по изотопным отношениям $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

кислорода и углерода приводит к выводу о высокой скорости осаждения карбонатов в поле Лост Сити, и можно ожидать, что величина кинетического сдвига $\Delta^{88}\text{Sr}$ в изученных образцах может быть сопоставима с экспериментальными данными (AlKhatib, Eisenhauer, 2017a, 2017b).

Чтобы найти величину сдвига $\Delta^{88}\text{Sr}$ для карбонатов поля Лост Сити, необходимо знать $\delta^{88}\text{Sr}$ в гидротермальном растворе, т.е. иметь линию смешения ФЛС и ОВ в координатах $\delta^{88}\text{Sr}\text{--}^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Единственный способ оценки $\delta^{88}\text{Sr}(\text{ФЛС})$ состоит в анализе геологической ситуации. Поскольку “end member” в ФЛС – это морская вода, участвующая в серпентинизации ультраосновных пород массива Атлантик, очевидно, что, кроме ОВ, источником стронция в ФЛС могут быть неизменные породы массива Атлантик (МА). Изотопные характеристики стронция массива Атлантик с большой долей вероятности отвечают мантийным значениям (0.7028; +0.28), поскольку данный массив ассоциирован с внутренним океаническим комплексом (Силантьев и др., 2011, 2016), а харак-

теристики ОВ известны (0.7092; +0.39, табл. 4). В отсутствие дополнительных источников стронция точка ФЛС должна находиться на прямой линии, соединяющей ОВ и МА (рис. 8). Ее положение на линии будет определяться интегральным отношением флюид/порода в процессе серпентинизации: чем меньше отношение флюид/порода, тем ближе к МА должна находиться точка ФЛС. Одна из координат этой точки известна ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7064$, Ludwig et al., 2006), вторая координата вычисляется по линии смешения ОВ и МА ($\delta^{88}\text{Sr} = +0.33\text{‰}$). В процессе смешения ФЛС и ОВ состав гидротермального раствора будет изменяться вдоль той же линии и на том же отрезке, но в обратном направлении – от ФЛС к ОВ (рис. 8). Таким образом, состав гидротермального раствора на любой стадии смешения должен находиться в пределах отрезка ФЛС–ОВ на рис. 8. Поскольку для каждого образца отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ известно, по данной линии смешения можно найти величины $\delta^{88}\text{Sr}$ гидротермального раствора и вычислить изотопный стронциевый сдвиг:

$$\Delta^{88}\text{Sr} = \delta^{88}\text{Sr}(\text{карбонат}) - \delta^{88}\text{Sr}(\text{гидротермальный раствор}).$$

Для всех изученных образцов найденные величины $\Delta^{88}\text{Sr}$ являются отрицательными (табл. 3), т.е. указывают на обеднение изотопом ^{88}Sr карбона-

тов относительно гидротермального раствора. Согласно экспериментам (AlKhatib, Eisenhauer, 2017a, 2017b; Bohm et al., 2012), наиболее вероят-

ной причиной подобного обеднения изотопом ^{88}Sr по отношению к раствору является быстрое осаждение карбонатов.

На рис. 9 полученные нами значения $\Delta^{88}\text{Sr}$ в карбонатах поля Лост Сити приведены в сравнении с данными экспериментов по синтезу кальцита и арагонита (AlKhatib, Eisenhauer, 2017a, 2017b; Bohm et al., 2012). Для того чтобы сравнить наши и опубликованные экспериментальные данные, в измеренных образцах был рассчитан коэффициент распределения стронция:

$$D(\text{Sr}) = \frac{\left[\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}} \right]_{\text{carb}}}{\left[\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}} \right]_{\text{w}}},$$

где carb и w – карбонат и водный раствор соответственно. При расчете $D(\text{Sr})$ для карбонатов использованы данные из табл. 1, а для гидротермального раствора – отношение Sr/Ca, рассчитанное согласно пропорции смешения ФЛС и ОВ. Полученные значения для $D(\text{Sr})$ и $\Delta^{88}\text{Sr}$ в образцах карбонатов поля Лост Сити неплохо соответствуют опубликованным экспериментальным данным (AlKhatib, Eisenhauer, 2017a, 2017b; Bohm et al., 2012). Точки образцов цемента брекчии близки к точкам аналогичных цементов в базальтах (Bohm et al., 2012), и находятся в области тренда низких скоростей осаждения, полученного для кальцита. В области тренда высоких скоростей осаждения расположен образец гомогенизованного вала карбонатов постройки Посейдон. По величине $D(\text{Sr})$ все образцы находятся между экспериментальными данными для кальцита и арагонита, что закономерно, так как все они представлены смесью данных минералов. Наблюдаемый разброс в координатах $D(\text{Sr})-\Delta^{88}\text{Sr}$ может быть связан не только с разным соотношением кальцит/арагонит в образцах, но и с вариациями температуры формирования, в том числе превышающими экспериментально изученный диапазон. В целом наблюдаемый сдвиг $\Delta^{88}\text{Sr}$ указывает на высокую скорость осаждения карбонатов в пределах гидротермального поля Лост Сити, сравнимую со скоростями экспериментального синтеза карбонатов (2.3–4.5 $\mu\text{моль}/\text{м}^2 \text{ ч}$, AlKhatib, Eisenhauer, 2017b).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение изотопных характеристик карбонатных отложений “природной лаборатории” – гидротермального поля Лост Сити и их сравнение с рассчитанными равновесными характеристиками, показывает, что величины $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{88}\text{Sr}$ не

отвечают изотопному равновесию карбонатов с водой гидротермальных растворов. Причиной тому являются высокие скорости осаждения карбонатов на фоне градиентов температуры, pH и состава растворов, обусловленных смешением ФЛС и ОВ. Полученные данные подтверждают представления о механизме осаждения карбонатов из водных растворов и ключевой роли изотопных характеристик DIC в формировании величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатных минералов. Этим объясняются завышенные значения величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, часто наблюдаемые в карбонатах построек поля Лост Сити. Величины и направления кинетического изотопного сдвига $\Delta^{88}\text{Sr}$ в карбонатах поля согласуются с опубликованными экспериментальными данными о величинах и направлении этого сдвига в зависимости от скорости осаждения карбонатов. Наиболее вероятно, что к возникновению наблюдаемых сдвигов $\Delta^{88}\text{Sr}$ в природной и экспериментальной обстановке приводят одни и те же причины.

Таким образом, при изучении изотопных характеристик природных низкотемпературных карбонатов необходимо принимать во внимание дополнительные параметры, такие как скорость осаждения минералов и изотопные характеристики DIC.

Важным результатом является оценка пригодности изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в качестве трассера пропорций смешения ФЛС и ОВ, которое также успешно сохраняется даже в материале неактивных карбонатных построек поля Лост Сити. Проведенные расчеты позволили уточнить некоторые параметры “end member” ФЛС. Согласно нашим оценкам, величина $\delta^{18}\text{O}$ водного компонента ФЛС может варьировать от 0.5 до 4‰, концентрация DIC – достигать 0.7 ммоль/кг, а величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ – соответствовать таковой $\delta^{13}\text{C}$ для прожилковых и вкрапленных карбонатов в наименее измененных гарцбургитах массива Атлантис. Таким образом, “end member” флюида поля Лост Сити является равноправным источником DIC в гидротермальном растворе, возможно, за счет мобилизации карбонатного вещества из пород массива Атлантис.

Благодарности. Авторы глубоко признательны рецензентам за критические замечания, способствующие улучшению работы.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР № 0136-2019-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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. № 5. С. 1–18.
- Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю., Кократская Н.М. Изотопная (δD , $\delta^{18}O$) систематика вод морей Арктического сектора России // Геохимия. 2017. № 11. С. 1041–1052.
- Крамчанинов А.Ю., Чернышев И.В., Шатагин К.Н. Изотопный анализ стронция методом многоколлекторной масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме: высокоточное совместное измерение изотопных отношений $^{88}Sr/^{86}Sr$ и $^{87}Sr/^{86}Sr$ // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 2. С. 129–138.
- Леин А.Ю., Богданов Ю.А., Сагалевич А.М. и др. Новый тип гидротермального поля на Срединно-Атлантическом хребте (поле Лост-Сити, 30° с.ш.) // Докл. АН. 2004. Т. 394. № 3. С. 380–383.
- Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. Справочное руководство. М.: Наука, 1979. 327 с.
- Силантьев С.А., Новоселов А.А., Мироненко М.В. Гидротермальные системы в перидотитовом субстрате медленно-спрединговых хребтов. Моделирование фазовых превращений и баланса вещества: роль габброидов // Петрология. 2011. Т. 19. № 3. С. 227–248.
- 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.
- AlKhatib M., Eisenhauer A. Calcium and strontium isotope fractionation in aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; I. Calcite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017a. V. 209. P. 296–319.
- AlKhatib M., Eisenhauer A. Calcium and strontium isotope fractionation during precipitation from aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; II. Aragonite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017b. V. 209. P. 320–342.
- Allen D.E., Seyfried W.E.Jr. Serpentinization and heat generation: Constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 6. P. 1347–1354.
- Beck W.C., Grossman E.L., Morse J.W. Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15°, 25°, and 40°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. № 14. P. 3493–3503.
- Böhm F., Eisenhauer A., Tang J. et al. Strontium isotope fractionation of planktic foraminifera and inorganic calcite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 93. P. 300–314.
- Bonatti E. Anomalous opening of the Equatorial Atlantic due to an equatorial mantle thermal minimum // Earth. Planet. Sci. Lett. 1996. V. 143. P. 147–160.
- Boschi C., Dini A., Früh-Green G.L., Kelley D.S. Isotopic and element exchange during serpentinization and metasomatism at the Atlantis Massif (MAR, 30° N): Insights from B and Sr isotope data // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 1801–1823.
- Cannat M., Lagabriele Y., Bougault H. et al. Ultramafic and gabbroic exposures at the Mid-Atlantic Ridge: Geological mapping in the 15° N region // Tectonophysics. 1997. V. 279. P. 193–213.
- Chacko T., Deines P. Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 3642–3660.
- Charlier B.L.A., Nowell G.M., Parkinson I.J. et al. High temperature strontium stable isotope behaviour in the early solar system and planetary bodies // Earth Planet. Sci. Lett. 2012. V. 329–330. P. 31–40.
- Coplen T.B. Calibration of the calcite–water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 3948–3957.
- Day C.C., Henderson G.M. Oxygen isotopes in calcite grown under cave-analogue conditions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 3956–3972.
- Delacour A., Früh-Green G.L., Frank M. et al. Sr- and Nd-isotope geochemistry of the Atlantis Massif (30° N, MAR): Implications for fluid fluxes and lithospheric heterogeneity // Chem. Geol. 2008. V. 254. № 1–2. P. 19–35.
- Devriendt L.S., Watkins J.M., McGregor H.V. Oxygen isotope fractionation in the $CaCO_3$ –DIC– H_2O system // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 214. P. 115–142.
- 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.
- Elderfield H., Schultz A. Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean // Ann. Rev. Eart. Planet. Sci. 1996. V. 24. P. 191–224.
- Fietzke J., Eisenhauer A. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}Sr/^{86}Sr$) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS // Geochem. Geophys. Geosyst. 2006. V. 7. № 8. Q08009, <https://doi.org/10.1029/2006GC001243>
- Foustoukos D.I., Savov I.P., Janecky D.R. Chemical and isotopic constraints on water/rock interactions at the Lost City hydrothermal field, 30° N Mid-Atlantic Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 5457–5474.
- Früh-Green G.L., Delacour A., Boschi C. et al. Building Lost City: serpentinization, mass transfer and life in a peridotite-hosted hydrothermal system // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. A298.
- 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. P. 495–498.

- Gabitov R.I., Watson E.B., Sadekov A.* Oxygen isotope fractionation between calcite and fluid as a function of growth rate and temperature: An *in situ* study // *Chem. Geol.* 2012. V. 306–307. P. 92–102.
- Gabitov R.I., Watson E.B.* Partitioning of strontium between calcite and fluid // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2006. V. 7. № 11. P. Q11004.
- Gaetani G.A., Cohen A.L.* Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: A framework for understanding paleoproxies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. № 18. P. 4617–4634.
- Karson J.A., Früh-Green G.L., Kelley D.S. et al.* Detachment shear zone of the Atlantis Massif core complex, Mid-Atlantic Ridge, 30° N // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2006. V. 7. P. Q06016.
- Kelley D.S., Karson J.A., Blackman D.K. et al.* An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N // *Nature.* 2001. V. 412. № 12. P. 145–149.
- 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. P. 1428–1434.
- Kim S.T., O'Neil J.R.* Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. № 16. P. 3461–3475.
- Kim S.T., O'Neil J.R., Hillaire-Marcel C., Mucci A.* Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg²⁺ concentration // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 4704–4715.
- Kinsman D.J.J., Holland H.D.* The coprecipitation of cations with CaCO₃ – IV. The coprecipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16° and 96° // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1969. V. 33. P. 1–17.
- Krabbenhöft A., Eisenhauer A., Böhm F. et al.* Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr*, ⁸⁸/⁸⁶Sr) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. № 14. P. 4097–4109.
- Kroopnick P.M.* The distribution of ¹³C of ΣCO₂ in the world oceans // *Deep-Sea Research.* 1985. V. 32. № 1. P. 57–84.
- 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.
- Liu H.C., You C.F., Huang K.F., Chung C.H.* Precise determination of triple Sr isotopes (⁸⁷Sr and ⁸⁸Sr) using MC-ICP-MS // *Talanta.* 2012. V. 88. P. 338–344.
- 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. № 14. P. 3625–3645.
- Millero F.J., Graham T.B., Huang F. et al.* Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature // *Marine Chemistry.* 2006. V. 100. № 1–2. P. 80–94.
- NOAA Repository. 2005; <https://www.nodc.noaa.gov/>
- Ohmoto H., Rye R.O.* Isotope of sulfur and carbon // Ed. H.L. Barnes. *Geochemistry of Hydrothermal Deposits.* N.Y.: John Wiley & Sons, 1979. P. 509–567.
- Ohno T., Hirata T.* Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry // *Anal. Sci.* 2007. V. 23. P. 1275–1280.
- 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.
- Proskurowski G., Lilley M.D., Kelley D.S. et al.* Low temperature volatile production at the Lost City hydrothermal field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer // *Chem. Geol.* 2006. V. 229. P. 331–343.
- 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.
- Raczek I., Jochum K.P., Hofmann A.W.* Neodymium and strontium isotope data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and eight MPI-DING reference glasses // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis.* 2003. V. 27. № 2. P. 173–179.
- Romanek C., Grossman E., Morse J.* Carbon isotopic fractionation in synthetic calcite, effects of temperature and precipitation rate // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 419–430.
- Shanks W.S. III.* Stable isotopes in seafloor hydrothermal systems: Vent fluids, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration, and microbial processes // Ed. J.W. Valley, D.R. Cole. *Stable Isotope Geochemistry. Rev. Mineral.* 2001. V. 43. P. 469–525.
- Teagle D.A.H., Alt J.C., Halliday A.N.* Tracing the chemical evolution of fluids during hydrothermal recharge: Constraints from anhydrite recovered in ODP Hole 504B // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1998. V. 155. P. 167–182.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H.* Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1961. V. 72. P. 175–182.
- Watkins J.M., Hunt J.D., Ryerson F.J., De Paolo D.J.* The influence of temperature, pH, and growth rate on the ^δ¹⁸O composition of inorganically precipitated calcite // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 404. P. 332–343.
- Watson E.B.* A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. № 7. P. 1473–1488.
- Zeebe R.E.* An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 2001–2007.
- Zeebe R.E.* An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2007. V. 8. № 9. Q09002, <https://doi.org/10.1029/2007GC001663>

The Influence of Precipitation Rate on the Isotope ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{88}\text{Sr}$) Composition of Carbonate Edifices of Lost City Hydrothermal Field (30° N, Mid-Atlantic Ridge)

E. O. Dubinina¹, A. Yu. Kramchaninov², S. A. Silantjev³, and N. S. Bortnikov¹

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russia*

³*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

The behavior of four isotope systems ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{88}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) accompanying the processes of under-water deposition of inorganic carbonates is considered using the Lost City hydrothermal field as an example of “natural laboratory”. The isotopic characteristics, T , and pH of the hydrothermal solution from which carbonate precipitates, changes due to the end member of Lost City fluid is mixed with ocean water. In the isotopic coordinates $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-10^3(\text{Sr}/\text{Ca})$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{13}\text{C}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\delta^{88}\text{Sr}$, the equilibrium lines of DIC and carbonates (*Cc*, *Arag*) with solution were calculated. The observed isotopic characteristics of the Lost City field carbonates are compared with the calculated lines. Due to fast precipitation of carbonates under the gradient of T and pH of hydrothermal solutions, the $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{88}\text{Sr}$ values are not corresponds to the equilibrium between *Cc(Arag)* and water. The $\delta^{18}\text{O}$ values of most carbonate edifices vary around the DIC–water equilibrium line with a slight shift to the *Cc(Arag)*–water equilibrium line. The values of $\delta^{13}\text{C}$ vary between the calculated lines of $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) and the equilibrated of *Cc* and *Arag* with DIC. The kinetic isotope shift $\Delta^{88}\text{Sr}$ in the carbonates of the Lost City field is close to experimental data published on the synthesis of calcite and aragonite from aqueous solutions.

Keywords: Lost City, Atlantis, calcite, aragonite, inorganic carbonate, precipitation rate, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{88}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, DIC