



# ГЛУБИННЫЙ МАГМАТИЗМ, ЕГО ИСТОЧНИКИ И ПЛЮМЫ

Deep seated magmatism, its sources and plumes



ИИАСС  
2009

*Российская Академия Наук  
Сибирское Отделение  
Институт геохимии им. А.П.Виноградова  
Институт минералогии УрО РАН  
Российский Фонд Фундаментальных Исследований*



# **Глубинный магматизм, его источники и плюмы**

**(Deep-seated magmatism,  
its sources and plumes)**

*Труды  
IX Международного семинара  
" Глубинный магматизм, его  
источники и плюмы"*

*Редактор Н.В. Владыкин*

**Миасс  
Иркутск  
2009**

**Глубинный магматизм, его источники и плюмы.**

Труды IX международного семинара, г. Миасс. Изд-во Института географии СО РАН, 2009. 292 р., ISBN 978-5-94797-130-9. Вып. 1

Очередной семинар в 2009 году прошел в Институте Минералогии УрО РАН (г. Миасс), материалы которого и напечатаны в предлагаемом сборнике.

В нем рассматриваются многие проблемы глубинного магматизма и его связей с плюмовыми процессами. Приводятся средние составы магм и мантии внутриплитных океанических и континентальных обстановок, закономерности пространственного распределения «горячих точек» мантии современной Земли, магматическая и геодинамическая эволюция современного суперконтинента. Приводятся данные по растворимости углерода в главных минералах мантии Земли, геохимии калиевого магматизма Атлантического океана и океанических островов. Рассмотрены вопросы применения мономинеральной термобарометрии для реконструкции структуры мантийной литосферы, режима летучих компонентов в зонах алмазообразования и предпосылки мантийного генезиса тяжелых углеводородов в щелочных массивах континентальных плит, приводятся основные физико-химические параметры природных минералообразующих флюидов. На основе изучения глубинных ксенокристов кимберлитовых трубок и распределения в них редких элементов определяется состав и температурные условия мантии под трубками Анголы и делается вывод о роли плюмовых процессов при образовании кимберлитов на Севере Русской платформы

Книга представляет интерес для петрологов, геохимиков и специалистов по глубинному щелочному и кимберлитовому магматизму, студентов и преподавателей вузов.

*Печатается по решению Ученого Совета  
Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН*

**Ответственный редактор: доктор геол.-мин. наук Н.В. Владыкин**

*Рецензент: доктор геол.-мин. наук О.М. Глазунов*  
Оригинал-макет: М.Д. Седунова, О.Е. Логванова

*Институт географии СО РАН  
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская 1*

Отпечатано в Глазковской типографии г. Иркутск, ул. Гоголя 53.

Заказ №.2908 Тираж 150 экз.



## СОДЕРЖАНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| <b>Предисловие редактора</b>  | 4   |
| <b>Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Богатиков О.А.</b> Закономерности пространственного распределения «горячих точек» мантии современной Земли   | 5   |
| <b>Анфилогов В.Н.</b> Свободная конвекция и плюмы в кристаллической мантии Земли  | 14  |
| <b>Когарко Л.Н., Асавин А.М.</b> Геохимия калиевого магматизма Атлантического океана  | 24  |
| <b>Коваленко В. И., Наумов В. Б., Гирнис А. В., Дорофеева В. А., Ярмолюк В. В.</b> Средние составы магм и мантии Срединно-океанических хребтов и внутриплитных океанических и континентальных обстановок  | 40  |
| <b>Рябчиков И.Д.</b> Режим летучих компонентов в зонах алмазообразования  | 89  |
| <b>Щека С.С., Кеплер Г., Виденбек М.</b> Растворимость углерода в главных минералах мантии Земли.   | 98  |
| <b>Ащепков И.В., Владыкин Н.В., Похиленко Н.П., Логвинова А.М., Похиленко Л.Н., Кулигин С.С., Малыгина Е.В.</b> Применение мономинеральной термобарометрии для реконструкции структуры мантийной литосферы.   | 115 |
| <b>С.М. Саблуков, Л.И. Саблукова, В.Л. Гриффин.</b> Распределение редких элементов в глубинных минералах кимберлитов как признак плюмовых процессов на Севере Русской платформы   | 135 |
| <b>Зубков В.С.</b> Предпосылки мантийного генезиса тяжелых углеводородов в щелочных массивах континентальных плит   | 171 |
| <b>Наумов В. Б., Дорофеева В. А., Миронова О. Ф.</b> Основные физико химические пара-метры природных минералообразующих флюидов   | 197 |
| <b>Коваленко В. И., Ярмолюк В. В., Богатиков О. А.</b> Современный суперконтинент Северного полушария Земли (Северная Пангея): магматическая и геодинамическая эволюция   | 232 |
| <b>Похиленко Л.Н.</b> К минералогии глубинных ксенолитов- образец uv-92/03: трансформация породы  | 239 |
| <b>Ащепков И.В., Ротман А.Я.<sup>2</sup>, Носсико С., Сомов С.В., Шимупи Ж., Владыкин Н.В., Палесский С.В., Сапрыкин А.И.<sup>1</sup>, Хмельникова О.С.<sup>1</sup></b> Состав и температурные условия мантии западной части Конго-Касаи кратона по глубинным ксенокристам кимберлитовых трубок Анголы. | 256 |
| <b>Асавин А.М.</b> Редкие элементы в плутонических щелочных породах океанических островов   | 279 |
| <b>Шарыгин В.В., Житова Л.М., Нигматулина Е.Н., Житов Е.Ю.</b> Магматический фэйрчильдит $K_2Ca(CO_3)_2$ в фоскоритах щелочно-карбонатитового комплекса Палабора, Южная Африка  | 286 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

В последние годы в связи с интенсивным развитием гипотезы плюмовой тектоники в мире и России появился повышенный интерес исследователей к изучению петрологии и геохимии внутриконтинентального магматизма повышенной щелочности. К ним относятся породы щелочных комплексов, кимберлиты, щелочные базальты. Щелочные породы - уникальные образования Земли. С ними связаны крупнейшие месторождения Nb, Ta, Zr, Y, TR, Cu, P и других рудных элементов, а также и уникальные месторождения самоцветов: чароита, Sr- диопсида, дианита. В лампроитах Австралии добываются алмазы. Сложности процессов их образования вызывали многолетние научные споры, которые не утихают и до сих пор. Развитие новых методов исследований постоянно расширяются и углубляют знания об особенностях их вещественного состава, а данные изотопно-геохимических исследований подтверждают мантийную природу источников вещества щелочных комплексов. По особенностям минеральных парагенезисов и происхождения мантийных пород можно расшифровывать глубинную геодинамику Земли.

Проблемам петрологии глубинного магматизма (щелочных пород, кимберлитов, щелочных базальтов и их мантийных ксенолитов) и связи их источников с плюмовыми процессами были посвящены 8 международных семинаров, прошедшие в 2001 году в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск), в 2002г в ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток), в 2003г в ИТИГ ДВО РАН (г. Хабаровск), в 2004г. в ГИН СО РАН (г. Улан-Уде), в 2005г в ИВиС ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский) и в 2006 г. в ЦНИГРИ АК «АЛРОСА» (г. Мирный) и в 2007г Неаполе (Италия) и в 2008 году в ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток).

Очередной 9 семинар в 2009 году прошел в Институте минералогии УрО РАН в г. Миассе, материалы которого и напечатаны в предлагаемом сборнике.

В нем рассматриваются многие проблемы глубинного магматизма и его связей с плюмовыми процессами. Приводятся средние составы магм и мантии внутриплитных океанических и континентальных обстановок, закономерности пространственного распределения «горячих точек» мантии современной Земли, магматическая и геодинамическая эволюция современного суперконтинента. Приводятся данные по растворимости углерода в главных минералах мантии Земли, геохимии калиевого магматизма Атлантического океана и океанических островов. Рассмотрены вопросы применения мономинеральной термобарометрии для реконструкции структуры мантийной литосферы, режима летучих компонентов в зонах алмазообразования и предпосылки мантийного генезиса тяжелых углеводородов в щелочных массивах континентальных плит, приводятся основные физико- химические параметры природных минералообразующих флюидов. На основе изучения глубинных ксенокристов кимберлитовых трубок и распределения в них редких элементов определяется состав и температурные условия мантии под трубками Анголы и делается вывод о роли плюмовых процессов при образовании кимберлитов на Севере Русской платформы.

Книга представляет интерес для петрологов, геохимиков и специалистов по глубинному щелочному и кимберлитовому магматизму, студентов и преподавателей вузов.

Председатель Оргкомитета,  
Главный редактор,  
доктор геолого-минералогических наук

Н.В. Владыкин

УДК 550.42

## **Закономерности пространственного распределения «горячих точек» мантии современной Земли**

Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Богатиков О.А.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Москва, 119017, Старомонетный пер., 35,  
[yarm@igem.ru](mailto:yarm@igem.ru)*

Рассмотрены закономерности размещения горячих точек в структурах Земли. Показана их преимущественная связь с границами литосферных плит, причем не только дивергентного, но и конвергентного типов. Рассмотрены две группы моделей, объясняющих формирование мантийных плюмов на этих границах. Согласно одной из них, возникновение мантийных плюмов в обстановках конвергентных границ связывается с процессами компенсационного выжимания горячей мантии к поверхности Земли. Этот же механизм формирования восходящих потоков горячей мантии в результате компенсации глобальной субдукции литосферы в недра Земли применен к образованию суперплюмов. Вторая группа моделей предполагает первичность мантийных плюмов и их зарождение в результате тепловых процессов на границе ядра и мантии. Для конвергентных границ предполагается, что мантийные плюмы, в частности их цепи, должны нарушать сплошность океанической литосферы и таким образом, провоцировать ее излом и заложение зон субдукции. Показано, что каждая из моделей сталкивается с определенными проблемами. Вероятно, в природе реализуется сочетание обоих механизмов зарождения плюмов.

«Горячие точки» мантии современной Земли были впервые выделены П. Морганом и Дж. Уилсоном как проекции на современную земную поверхность струй глубинного материала, поднимающегося под движущимися литосферными плитами [8,9]. С тех пор изучение связанного с ними внутриплитного океанического и континентального магматизма и геодинамики настолько продвинуло развитие этой гипотезы, что привело с одной стороны к построению моделей их глубинного строения [10], а с другой – к фактическому отрицанию их глубинной природы [11]. Наиболее выдающимся достижением современной геофизики и геологии является построение видимых изображений мантийных плюмов на основе глобальной и локальной сейсмической томографии. Современный обзор таких работ представлен в [12]. Настоящая статья посвящена обсуждению плохо изученной пока задачи – оценке закономерностей пространственного распределения «горячих точек» Земли и связи их с современными и прошлыми геодинамическими процессами. Количество «горячих точек» на

современной поверхности Земли колеблется у разных авторов. Для своего анализа мы воспользуемся тем набором современных «горячих точек», глубинное строение которых достаточно хорошо изучено методами сейсмической томографии [10]. Эти «горячие точки» показаны на рис. 1.

Среди них обычно выделяют локальные внутриплитные проявления размерами от сотен до первых тысяч километров в поперечнике (собственно «горячие точки») и огромные суперплюмы, имеющие поперечник вплоть до десятков тысяч километров. К последним относят [14] Южно-Тихоокеанский и Африканский суперплюмы, обычно объединяющие собой несколько локальных «горячих точек». На рис. 1 под номерами 1 – 15 показаны наиболее известные горячие точки этих суперплюмов.

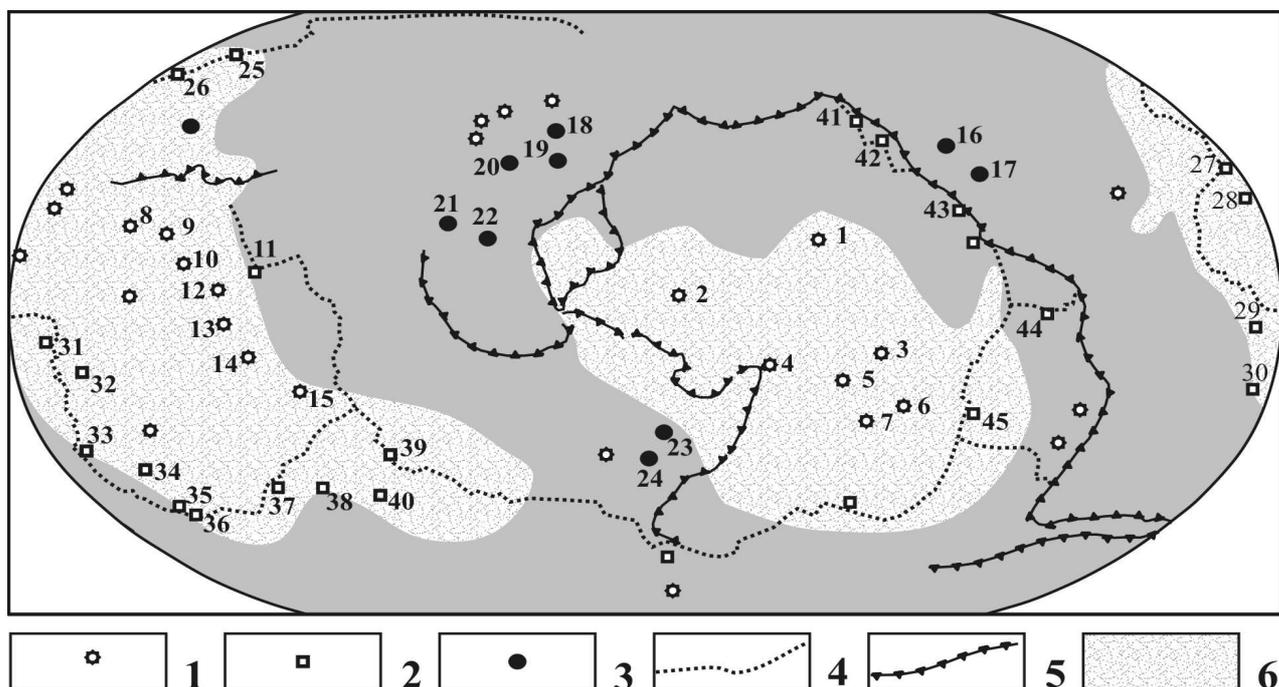


Рис.1. Схема распределения горячих точек в системе литосферных плит Земли.

**Примечания:** 1-3 – горячие точки: 1 – внутренних участков литосферных плит, связанные с суперплюмами, 2 – контролирующие позицию срединно-океанических хребтов (СОХ), 3 – тяготеющие к конвергентным границам плит, 4 – 5 – границы литосферных плит: 4 – дивергентные (СОХ), 5 – конвергентные, 6 – проекции горячих полей магнитии (суперплюмов). Цифрами обозначены: 1-7 - горячие точки Южно-Тихоокеанского суперплюма: 1- Гавайская, 2 – Каролинская, 3 - Маркизская, 4 – Самоа, 5 – Таити, 6 – Питкаирн, 7 - Макдональд. 8 – 15 - горячие точки Африканского суперплюма: 8 - Хоггар, 9 - Тибести, 10 - Дарфур, 11 - Афар, 12 - Восточно-Африканская, 13 - Виктория, 14 - Коморы, 15 – Реюньон, 16 – 24 – горячие точки конвергентных границ плит: 16 - Еллоустоун, 17 - Ратон, 18- Вудалянчи, 19 - Чангбайши, 20 Датонг, 21 - Тенгчонг, 22 - Хайнань, 23 - Лорд Хоуэ, 24 - Восточно-Австралийская, 25 – 45 – горячие точки СОХ: 25 - Ян Майен, 26 - Исландия, 27 - Азоры, 28 - Новая Англия, 29 - Фернандо, 30 - Тринидад, 31 - Вознесения, 32 - Святая Елена, 33 - Тристан, 34 - Гоф, 35 - Метеор, 36 – Буве, 37 - Марион, 38 - Крозе, 39 – Амстердам, 40 – Кергелен. 41 - Бови, 42 – Кобб, 43 - Баджа, 44 – Галапагосы, 45 - Пасхи.

Наряду с этой возможна и иная группировкой горячих точек, связанная с их размещением относительно границ литосферных плит. Выделяются

следующие группы (рис. 1): 1) приуроченные к конвергентным границам плит (зоны субдукции и коллизии), 2) возникшие в связи с формированием дивергентных границ и определивших заложение и развитие срединно-океанических хребтов, 3) расположенные вне зон формирования литосферных границ. К первой группе могут быть отнесены «горячие точки», сопряженные с западной границей Северной и Южной Америки, с восточной окраиной Азии и Австралии (рис.1, номера 16-24). К этой группе близка «горячая точка» Эйфель в Западной Европе, поскольку она близка к субдукционной зоне Средиземноморья (Тэтиса), а также горячие точки восточной границы Тихого океана (рис.1. номера 41-45), часть которых занимает двойственную позицию, позволяющую рассматривать их как в связи с конвергентными границами, так и в связи со спрединговыми центрами.

Ко второй группе относятся «горячие точки» Атлантического океана и определившие границу раскола между континентами Восточного и Западного полушарий (рис.1, номера 25 - 36). Современное положение горячих точек этой группы не всегда совпадает с осевой зоной срединного хребта, но во время позднепалеозойской Пангеи эти «горячие точки» находились в областях раскола между Америкой, Африкой, Антарктидой и Австралией, участвуя в их разделении при образовании Атлантического и Индийского океанов (рис. 2).

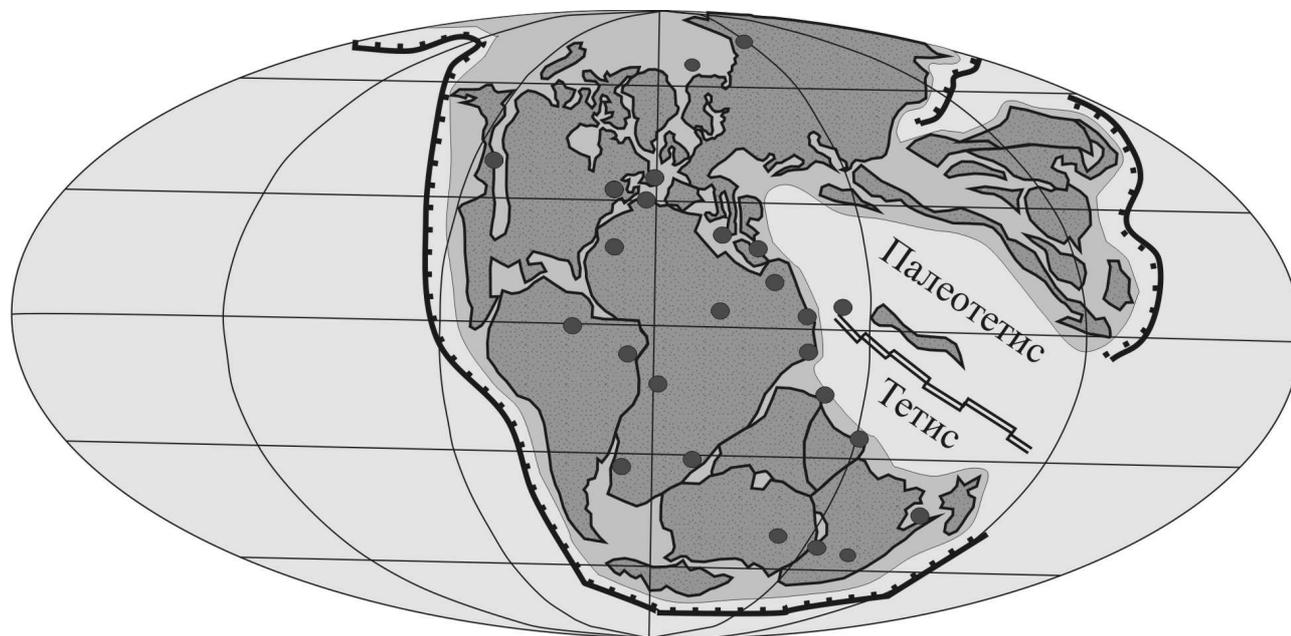


Рис.2.Схема размещения горячих точек мантии в структуре Пангеи.

**Примечания:** Реконструкция Пангеи на 190 млн. лет назад по [15]. Позиция горячих точек соответствует их современному размещению на земной поверхности. Горячие точки Атлантического СОХ занимают позицию вдоль шва между Африкой и обеими Америками.

Третью группу составляют горячие точки внутренних участков литосферных плит, тяготеющие к центральным участкам проекции суперплюмов на земную поверхность. Таким образом, практически все подтвержденные сейсмической томографией «горячие точки» находят свое место в данной простейшей классификации.

Однако для нас важно понять геодинамический и физический смысл принадлежности тех или иных «горячих точек» к главным тектоническим структурам Земли, поскольку горячие точки и упомянутые структуры - разноглубинные образования. Для этого придется упомянуть некоторые, возможно, гипотетические объяснения геодинамических процессов, протекающих в перечисленных выше тектонических структурах. Причины образования мантийных плюмов мы рассмотрим в рамках двух крайних групп моделей, различающихся механизмами инициации восходящих мантийных струй. Одна из них предполагает ведущую роль субдукционных процессов, а точнее механизма опускания слэбов в глубинную мантию и выдавливания ими горячей менее плотной мантии в виде плюмов, и, таким образом, может быть связана с тектоникой литосферных плит. Другая предполагает доминирование процессов, происходящих на границе ядра и мантии и обеспечивающих существование восходящих потоков горячей мантии как будто бы вне зависимости от субдукции.

### **МОДЕЛЬ СУБДУКЦИОННОЙ ИНИЦИАЦИИ ГОРЯЧИХ ТОЧЕК**

Прежде всего, обратим внимание на горячие точки, сопряженные с конвергентными границами плит. Главным процессом на таких границах, как известно, является субдукция холодной литосферы в переходную мантию, а затем даже на дно мантии на границу ее с ядром [14]. Несмотря на дискуссионность причин такого опускания, сам факт его подтверждается сейсмической томографией. При значительном объеме субдуцированных холодных литосферных плит с образованием по образному выражению S. Маруямы «кладбища» слэбов происходит охлаждение переходной, а затем и всей мантии. Погружение литосферы вглубь мантии порождает общемантийные конвективные процессы, которые не только восполняют расход вещества в области поднимающихся суперплюмов и плюмов под срединно-океаническими хребтами, но и приводят к образованию локальных конвективных ячеек вблизи конвергентных границ. Подобные локальные ячейки возникают вследствие нестационарности субдукционных ветвей глобальной конвективной петли и, в частности, наличия в их строении стагнированных и дискретно погружающихся фрагментов слэбов [7] (рис.3). Этот простейший физический механизм удовлетворительно объясняет причину приуроченности «горячих точек» субдукционной группы к зонам конвергентных границ литосферных плит [1].

Приуроченность второй группы «горячих точек» к области СОХ также может быть связана с результатами глобальных субдукционных процессов.

Здесь следует помнить, что современные СОХ возникали при распаде суперконтинента Пангеи. Например, Атлантика возникла при разделении Америки, Евразии, Африки, как считается, под воздействием более глубинных причин, а именно мантийных плюмов, поднявшихся с границы ядра и мантии, а не в связи со спредингом, являвшимся вторичным и более поверхностным процессом. Перечисленные выше атлантические «горячие точки» отвечают за открытие Атлантического океана. Благодаря возникновению Атлантических плюмов в северной части суперконтинента открылась Атлантика и на ее продолжении к северу - Евразийский бассейн. Соответственно, разделение Восточной Гондваны с отделением Африки, Антарктиды и Австралии связано с активностью горячих точек в Индийском океане и на западной границе его с южной Атлантикой (рис. 2)

Если исходной позицией «горячих точек» второй группы был суперконтинент Пангея, то следует предполагать, что мантия под таким суперконтинентом должна быть охлажденной длительной субдукцией литосферных плит. Иначе невозможно представить сам механизм образования суперконтинентов. С момента распада Гондваны северная Пангея оставалась практически суперконтинентом, но с интервенцией Атлантических плюмов в ее арктическую часть [1,5]. Благодаря продвижению плюмов в Арктику, видимо, образовался Евразийский бассейн Северного Ледовитого океана. Однако, до настоящего момента активность арктических плюмов была кратковременной и «задавливалась» процессами субдукции, протекавшими практически вокруг всей Северной Пангеи. Следовательно, и для второй группы «горячих точек» может действовать тот же механизм выдавливания горячей мантии опускающимися более холодными слэбами и в соответствии с балансом масс возникновения горячих и поднимающихся в охлажденной мантии мантийных плюмов.

В этой трактовке образование суперплюмов навряд ли отличается от предложенного механизма образования обычных плюмов. Их специфика – в огромных размерах и большей длительности существования. Например, судя по имеющимся данным, Южно-Тихоокеанский суперплюм «работает» с рифея, когда, возможно, образовался Тихий океан [14, 2]. В это время начинает распадаться суперконтинент Родиния, возникший по данным многих авторов в результате гренвильской орогении. Процесс возникновения суперконтинента Родиния явился итогом длительной субдукции литосферных плит со стороны океана Панталассы. По мнению S.Маруямы [14] «кладбище» опустившихся на дно мантии гренвильских литосферных плит в настоящее время находится в районе Южно-Тихоокеанского суперплюма, окаймляя его с периферии. Если это так, то распад Родинии в результате появления и начала активности Южно-Тихоокеанского суперплюма, скорее всего, связан с выдавливанием горячей мантии на границе с ядром опускающимися холодными слэбами и подъема горячей мантии в виде глубинных мантийных плюмов. Другими словами и

образование суперплюмов объясняется вполне удовлетворительно субдукцией литосферных плит, их опусканием на дно мантии и выдавливанием за счет этого горячего мантийного материала. Размеры и длительность активности суперплюмов может быть обусловлена длительностью субдукции, накоплением большего объема плит на дне мантии и дополнительной пертурбацией земного ядра с выделением его тепла за счет конвекции при охлаждении внешнего ядра под воздействием «кладбища» холодных слэбов, но последнее обстоятельство, видимо, уже относится ко второй модели образования мантийных плюмов.

### **МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ МАНТИЙНЫХ ПЛЮМОВ ВСЛЕДСТВИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДРА И МАНТИИ.**

В отличие от рассмотренной выше эта модель отличается механизмом зарождения горячих струй мантии, так как исходит из первичной (а не наведенной субдукцией) природы плюмов. Так, предполагается [3], что суперплюмы формируются над восходящими ветвями конвективных ячеек в жидком ядре Земли, в результате фокусированного притока тепла к разделу ядра и мантии. Перегретая мантия этих участков приобретает плавучесть относительно окружающей мантии и, поднимаясь кверху, проявляется в верхних оболочках Земли в виде мантийных плюмов. Механизмы взаимодействия их с литосферой может быть разными. С одной стороны, суперплюмы, например, Африканский способствуют расколу континентов и центробежному разбеганию литосферных плит,. С другой, они могут перекрываться литосферными плитами, как это видно на примере Тихоокеанского плюма, особенно в его восточной и юго-восточной частях (рис. 1).

В соответствии с этой моделью можно предположить, что раскол позднепалеозойской Пангеи произошел вследствие надвигания южной (Гондванской) части суперконтинента на область проявления Африканского суперплюма. Об этом свидетельствуют данные о последовательной в интервале времени 320 – 120 млн. лет экспансии внутриплитного магматизма в пределы Евразийской, а затем и Гондванской частей суперконтинента [4]. Этому же представлению соответствует явная асимметрия в глубинной структуре суперконтинента и его сохранившихся фрагментов (рис.2). Гондванская часть суперконтинента изначально располагалась в области развития горячей мантии, которая зафиксирована горячими точками, отвечающими Африканскому суперплюму. Северная часть Пангеи, напротив, практически лишена длительно действующих горячих точек и по настоящее время выделяется наиболее мощным сосредоточением холодной мантии в своем основании, а также развитием конвергентных границ по своему обрамлению. За прошедшие 300 млн. лет в ее пределах несколько раз зарождалась плюмовая активность, связанная, прежде всего, с деятельностью Исландского плюма и, возможно, мантийного плюма Высокой Арктики. Но

эта активность угнеталась субдукционными процессами [1,5] и не привела к расколу этого крупнейшего фрагмента суперконтинента, как это следовало бы ожидать в соответствии с первой моделью. Более того, Исландский плюм отвечает Африканскому горячему полю мантии и его деятельность, по-видимому, контролировалась активностью этого поля. Все это позволяет предполагать, что Пангея действительно была раздроблена в результате ее надвигания на Африканский суперплюм. В этом случае горячие точки, связанные с СОХ, отмечают траверсы зон литосферного раскола [13]. Слабым моментом этой модели является то, что областям горячей мантии отвечают подъемы поверхности геоида; механизмы надвигания на них литосферных плит и особенно суперконтинентов не вполне ясны.

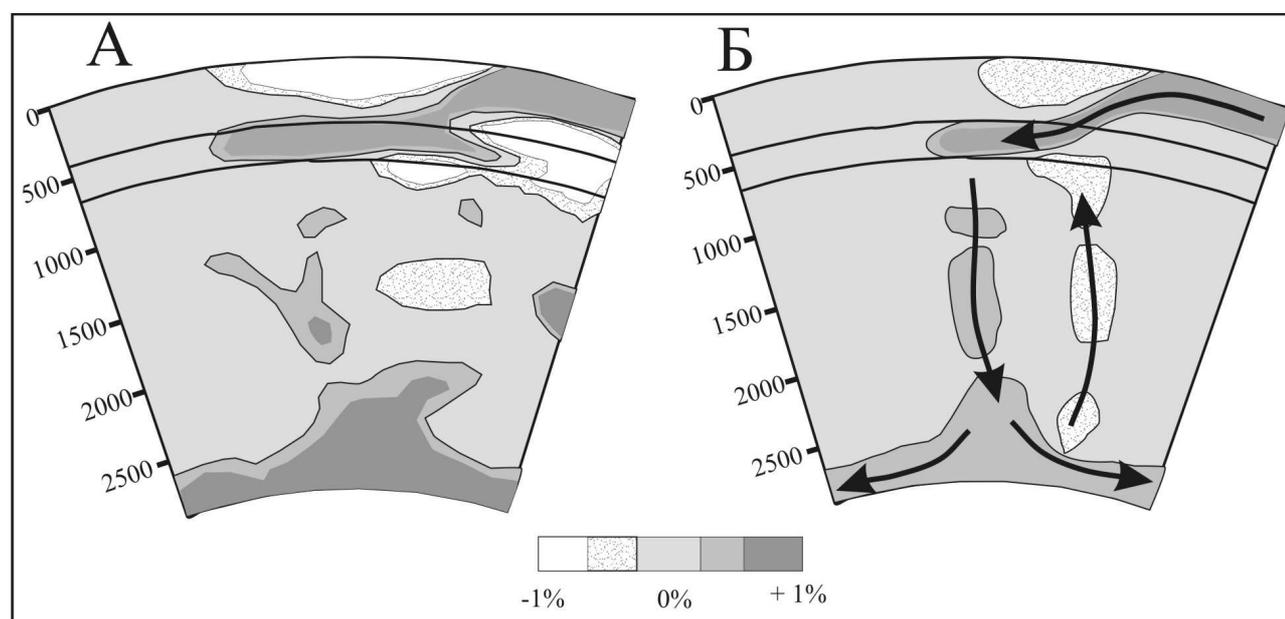


Рис.3. Глубинное строение мантии (А) в зонах конвергентных границ западной части Тихого океана по данным [7] и (Б) модель формирования конвективных потоков на этих границах.

Эта (вторая) модель образования мантийных плюмов позволяет рассмотреть также ряд особенностей формирования конвергентных границ и те специфические условия, которые определяют появление плюмов на таких границах, прежде всего, на границах Западно-Тихоокеанского типа. Для этого типа границ, отвечающих зоне конвергенции между Азиатским континентом и Тихоокеанской плитой, характерна значительная ширина (до  $\approx 1000$  км) и закономерная смена геологических структур вкост их простираения. Фронтальные их участки представлены островными дугами (Курильская – Японская – Идзу-Бонинская – Марианская – Филиппинская), которые в сторону континента сменяются задуговыми морями и связанными с ними рифтовыми структурами, и затем системами нормальных разломов, наложенными уже на континентальную окраину Восточной Азии.

Сейсмотомаграфические исследования мантии этих границ выявили в ее разрезе сочетание низкоскоростной «горячей» и высокоскоростной «холодной» мантии, отвечающей субдуцированной океанической литосфере [7]. Горячая мантия прослеживается вплоть до нижней мантии, в виде крупных линз, в том числе разделенных субдуцированными слэбами (рис.3). Скопление горячей мантии в этой пограничной части Тихого океана позволяет связать ее с мантийными плюмами, сателитами Тихоокеанского суперплюма (см. рис.1).

Возможно, что сочетание зон субдукции с мантийными плюмами на конвергентных границах Западно-Тихоокеанского типа обусловлено специфическими геодинамическими условиями этой части Земли. Можно предположить, что появление здесь под холодной океанической литосферой разуплотненной (горячей) мантии влекло за собой прогибание литосферы и, как следствие, ее излом и опускание зависшего края холодной океанической плиты вглубь мантии. Это событие отвечало моменту заложения зоны субдукции. Последующее погружение литосферы в мантию могло сопровождаться, как отмечалось и в первой модели, явлениями компенсации и подъема горячего вещества из глубинных горизонтов мантии к поверхности.

Рассмотренные модели формирования мантийных плюмов резко различаются по механизму их зарождения. В первом варианте плюмы имеют вторичную природу и возникают вследствие компенсационных процессов, связанных с охлаждением мантии литосферными плитами и погружением их в глубинную мантию. Во втором варианте плюмы первичны, образуются в результате процессов теплообмена на границе ядро – мантия и способствуют последующему перераспределению тепла в верхние оболочки Земли. Скорее всего, в природе реализуются сочетания обоих этих механизмов. По крайней мере, для объяснения пространственного и временного распределения новейшего вулканизма в пределах конвергентных границ Северной Евразии нами в основном использована первая модель образования мантийных плюмов [5]. Изложенные нами в этой статье представления о механизмах образования мантийных плюмов не должны ограничиваться только главными физическими разделами мантии. Они не противоречат и возможности образования плюмов на разных глубинах переходной и нижней мантии, на что обращал внимание Ю.М.Пущаровский [6].

Помимо рассмотренных, возможны иные механизмы зарождения мантийных плюмов. По своей природе они могут быть не только термальными, но и водными. Такую природу мантийных плюмов предлагают для внутриплитного магматизма юго-восточной Азии [14], включая плюмы под крайними бассейнами на конвергентных границах Западно-Тихоокеанского типа. Предлагается также механизм образования мантийных плюмов при стагнации литосферных плит в переходной зоне мантии [7]. Понятно, что развитие всех этих представлений нуждается в очень серьезном

и разностороннем обосновании как с позиций получения новой информации в результате совершенствования методов сейсмической томографии, так и с позиций физического и петрологического моделирования.

*Работа поддержана проектами РФФИ (08-05-00347, 08-05-00472) и программы Президиума РАН №16.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Богатиков О.А.** // Доклады РАН, 2009, в печати.
2. **Пушаровский Ю.М., Моссаковский А.А., Руженцев С.В.** // Доклады РАН. 1999. т. 364. №1, с.88-91.
3. **Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А.** Глубинная геодинамика. Новосибирск. Наука, филиал «ГЕО». 2001. 407 с.
4. **Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Коваленко Д.В., Козловский А.М.** // Общие и региональные проблемы тектоники и геодинамики. Т.2. 2008.М. ГЕОС,с.516-520.
5. **Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Богатиков О.А.** // Геотектоника. 2009, в печати.
6. **Пушаровский Ю.М., Пушаровский Д.Ю.** // Геотектоника. 1999. С. 3–14.
7. **Zhao D.**// Gondwana Research. 2009. v.15, p. 297–323.
8. **Morgan W.J.** //Nature. 1971.v. 230, p. 42-43.
9. **Wilson J.T.** // Can.J. Phys. 1963. v. 41, p.863-870.
10. **Zhao D.** //Gondwana Research. 2007. v.12, p. 335–355.
11. **Anderson D.L.** // In:Foulger G.R. et al. (Ed.), Plates, Plumes, and Paradigms. Special Pap. vol.388, pp.31-54.
12. **Romanovicz B.** // C.R.Geoscience. 2003. v. 385, p.23-25.
13. **Burke K., Dewey J.F.** // J. Geol. 1973. Vol. 81, p. 406-433.
14. **Maruyama S., Santosh M., Zhao D.** // Gondwana Research. 2007. v. 11, p. 7–37.
15. **Scotese, C. R.** Paleogeographic Atlas. University of Texas at Arlington, 1994. Arlington, Texas, 45 pp.

УДК 523.3

## **Свободная конвекция и плюмы в кристаллической мантии земли**

(Анализ проблемы с позиций теории подобия и физики твердого и жидкого состояний)

Анфилов В.Н.

*Институт минералогии УрО РАН, 456317 Миасс, Челябинская обл.  
e-mail: [iminchf@ilmeny.ac.ru](mailto:iminchf@ilmeny.ac.ru)*

Рассмотрена возможность реализации процесса свободной конвекции и вертикальных потоков твердого вещества в форме плюмов в кристаллической мантии с позиций теории подобия и физики твердого и жидкого состояний. Показано, что применение к твердой, неоднородной по плотности мантии уравнений, описывающей свободную конвекцию в однородной жидкости, осуществляется с нарушением основных критериев подобия: геометрического подобия, подобия распределения плотности и др. Пластическое течение в твердом теле, в отличие от жидкости, происходит только по действием внешних сил и не может сопровождаться образованием круговых конвективных потоков. Кроме того в мантии отсутствуют горизонтальные границы на которых может формироваться нижний переходный слой конвективных ячеек, а также условия для реализации двухуровневой конвекции. В то же время, наличие в мантии переходных зон, в которых наблюдается скачкообразное изменение плотности, создает условия благоприятные для вертикальных потоков вещества в форме диапиров и плюмов

В основе тектоники плит лежат представления о том, что в кристаллической, неравномерно нагретой мантии Земли возникают круговые конвективные потоки, которые способны перемещать литосферные плиты, имеющие мощность 100 – 150 км и горизонтальные размеры в несколько тысяч км [8,17]. В классической монографии идея свободной конвекции в мантии основана на следующем силлогизме:

1. В определенных условиях твердое тело ведет себя как жидкость.
2. В неравномерно нагретой жидкости возможна свободная конвекция.
3. Следовательно, в твердом теле также возможна свободная конвекция.

Считая, что третья посылка этого силлогизма верна, авторы конвективных моделей используют для мантии Земли критерии подобия,

которые применяются при описании конвективного теплопереноса в жидкости, полагая, что они применимы и для твердого тела. [9]. Нам представляется, что корректность третьей посылки далеко не очевидна и подобие процессов теплопереноса в кристаллическом веществе мантии и в жидкости требует специального обсуждения. В классической монографии "Механика сплошных сред" [12] Л.Ландау и Е.Лифшиц пишут, что: "Неравномерная нагретость твердой фазы не приводит к возникновению в ней конвекции, как это обычно имеет место в жидкости".

Рассмотрим возможность реализации процесса свободной конвекции и вертикальных потоков твердого вещества в форме плюмов в кристаллической мантии с позиций теории подобия и физики твердого и жидкого состояний. Большая вязкость твердых тел не позволяет экспериментально воспроизвести конвективный теплоперенос в этих средах и, поэтому, единственным условием, позволяющим определить корректность применения к твердой мантии безразмерных параметров, характеризующих конвекцию в жидкости, является безусловное выполнение для нее критериев подобия. Иначе, как отмечает С. Кутателадзе, : «Можно получить формально верный, но физически ошибочный результат» [11]. Например, если мы рассчитываем градиент плотности в мантийной конвективной ячейке с вертикальным размером в 700 км, мы должны быть уверены, что во всем этом интервале среда однородна и при отсутствии гравитационной неустойчивости в твердой мантии, так же как в модельной жидкой системе, реализуется непрерывное адиабатическое распределение плотности. Поэтому при расчете числа Релея мы не имеем права использовать в качестве переменной среднюю плотность вещества мантии, если в ней существуют неоднородности (например, минералы с разной плотностью), в которых отклонения плотности выше ее температурного градиента, обусловленного неравномерным нагревом. О полиминеральном составе мантии свидетельствует наличие в ней переходных зон на глубинах 300 - 400 и 650 - 680 км, которые связаны с фазовыми превращениями в оливине и пироксене и с распадом оливина на пироксен со структурой перовскита и периклаз (рис.1) [14]. В интервале глубин от 400 до 700 км мантия состоит из оливина, пироксена и Са - Fe – граната. Плотность кристаллических фаз, присутствующих в мантии, варьирует от 4.1 г/см<sup>3</sup> у пироксена со структурой перовскита до 3.6 г/см<sup>3</sup> у оливина со структурой шпинели [5], что намного больше изменения плотности, обусловленного ее неравномерным прогревом. Поэтому уравнения, описывающие процесс теплопереноса в однородной среде, в принципе, не применимы для такого материала, каким является вещество мантии.

Второе серьезное нарушение подобия связано с распределением плотности верхней мантии по глубине. Согласно геофизическим данным и петрологическим моделям, основанным на результатах экспериментальных исследований, в верхней мантии до глубины 1000 км наблюдается несколько

скачков плотности, связанных с фазовыми переходами [5,14] (рис.1). В соответствии с принципами подобия, мы не имеем права строить конвективные модели, в которых вертикальный размер конвективных ячеек больше интервалов между переходными зонами. Ошибки, которые неизбежно возникают при нарушении этих условий, связаны с тем, что при этом не соблюдается "геометрическое подобие" - первая обязательная предпосылка подобия физических явлений [15]. В данном случае причиной ошибок является отсутствие подобия полей плотности вещества в жидкости, которая рассматривается как модельная система, и в кристаллической мантии Земли.

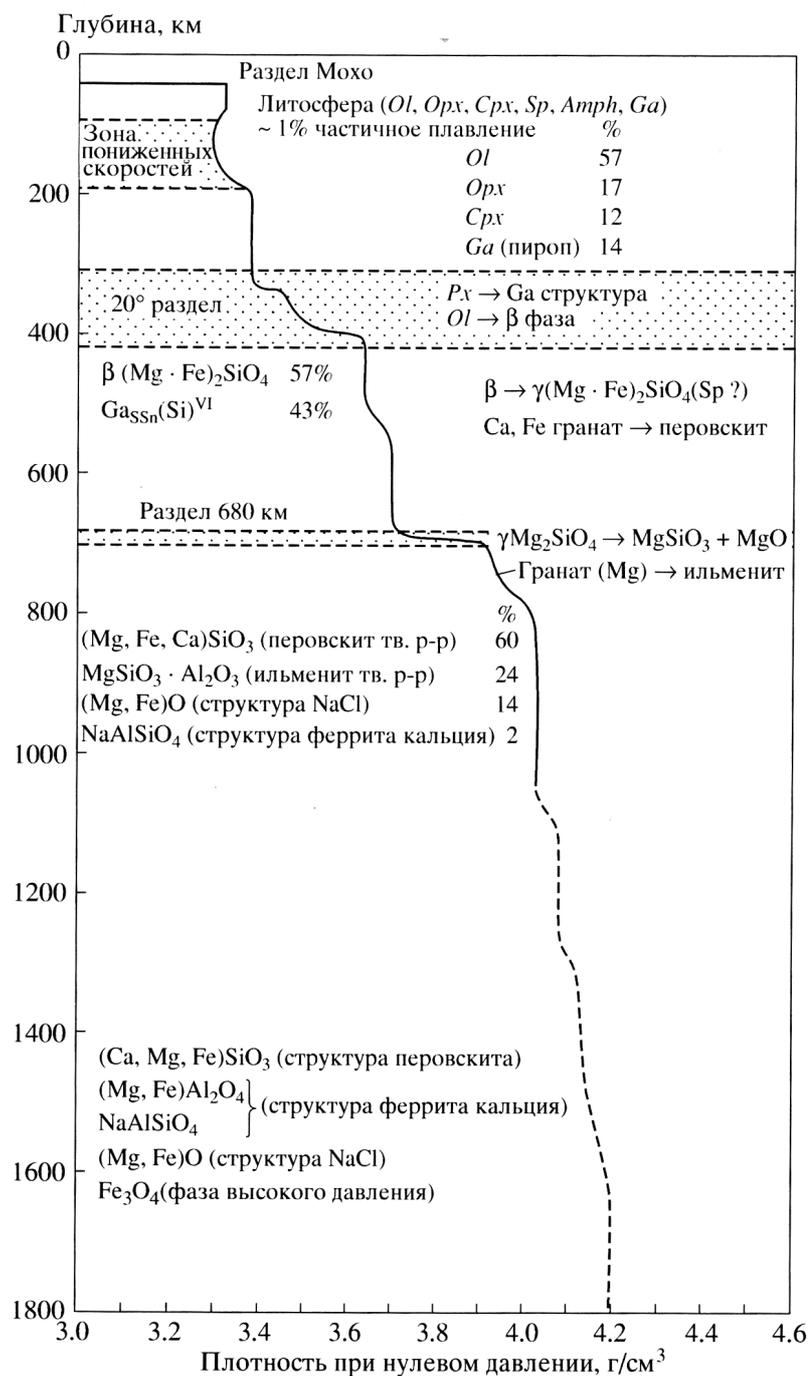


Рис. 1. Строение верхней мантии Земли [4].

Термогравитационную конвекцию в жидкости можно представить как процесс необратимой деформации, обусловленный отклонением распределения плотности жидкости от адиабатического. Рассмотрим особенности механизма перемещения структурных единиц в процессе деформации в кристаллическом веществе и в жидкости. Необратимые деформации в кристаллическом веществе осуществляются двумя способами: путем пластического течения и путем ползучести. Пластическая деформация твердых тел происходит в результате направленного движения системы дислокаций, при котором атомы или ионы трансляционно перемещаются по узлам кристаллической решетки. Деформация реализуется в форме ступенчатого сдвига, величина которого является кратной расстояниям между узлами решетки (рис.2). Вязкость изотропного твердого тела в процессе пластической деформации описывается уравнением [13]:

$$\sigma_{ik} = 2\eta(u_{ik} - 1/3\delta_{ik}u_{ll}) + \xi u_{ll}\delta_{ik} \quad (1),$$

где  $\sigma_{ik}$  - диссипативный тензор,  $\eta$  и  $\xi$  - коэффициенты вязкости,  $u_{ik}$  и  $u_{ll}$  - производные тензора деформации по времени,  $\delta_{ik}$  - единичный тензор. Важно подчеркнуть, что полная аналогия между твердым телом и жидкостью в данном случае отсутствует и уравнение (1) совпадает с выражением для вязкого тензора деформации в жидкости только формально [13].

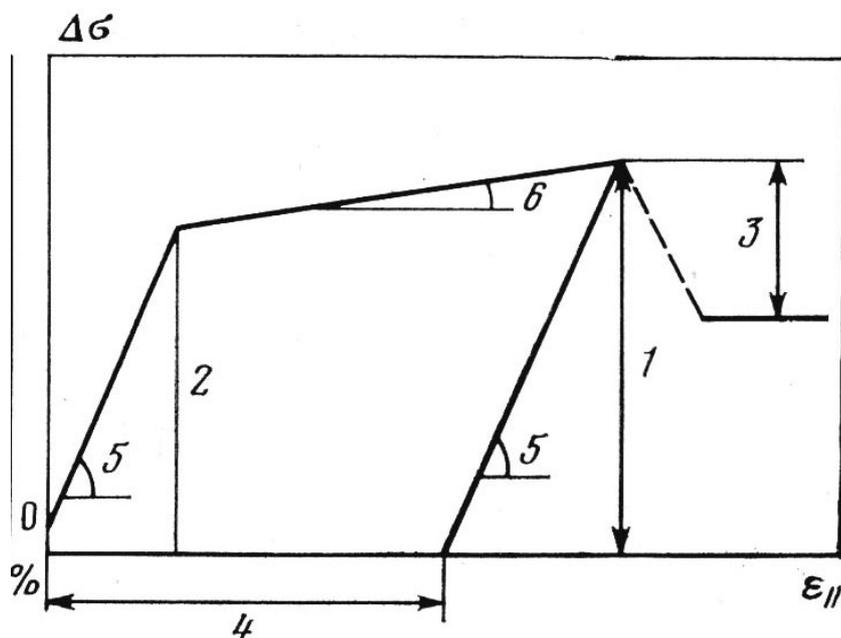


Рис. 2. Общий вид кривой деформации горной породы [6].

**Условные обозначения:** 1 – предел прочности; 2 – предел текучести; 3 – падение напряжения при разрушении породы; 4 – пластичность; 5 – модуль упругости; 6 – коэффициент деформационного упрочнения.

Ползучесть представляет собой вид пластической деформации, которая наблюдается в кристаллических телах при высоких температурах и низких скоростях деформации [7]. Осуществляется она путем поперечного скольжения дислокаций, при котором дислокации переползают от одной плоскости к другой. Это приводит к объемному насыщению кристаллов дислокациями, в результате чего деформация происходит при достаточно низких напряжениях. Большую роль в этом процессе играют точечные дефекты, которые накапливаются на границах зерен. Их миграция способствует перемещению дислокаций. Вязкость твердого материала при деформации путем ползучести описывается уравнением [7]:

$$\eta = \frac{2kTRL}{3BD\Omega} \quad (2),$$

где L - расстояние между зернами; K - постоянная Больцмана; T - температура; R - радиус зерна; B - константа; D - коэффициент диффузии;  $\Omega$  - атомный объем. Заметим, что уравнение (2) используется для оценки вязкости вещества мантии [3] и если оно корректно, то единицы течения в мантии должны быть соизмеримы с размерами кристаллических зерен, из которых состоит это вещество.

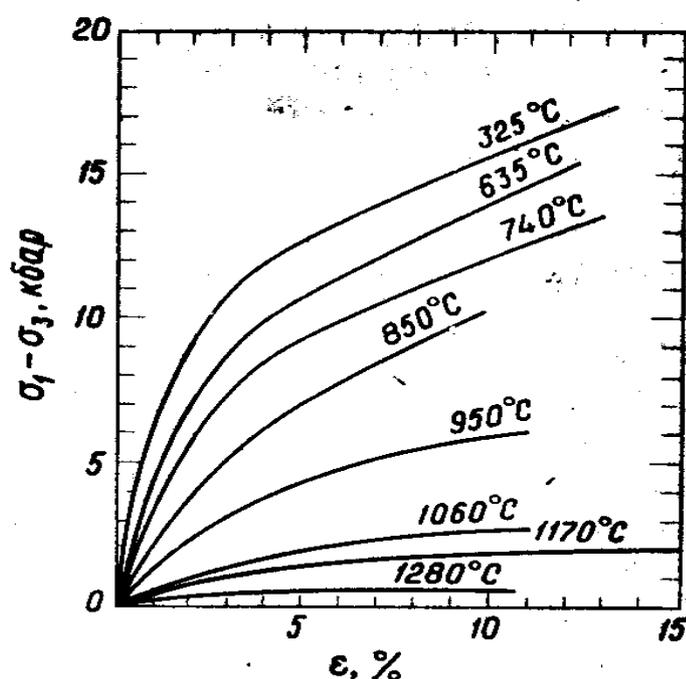


Рис. 3. Деформация лерцолита ( $\epsilon$ ) в условиях гидростатического сжатия при 10 – 20 кбар в зависимости от разности напряжений и температуры [10].

В отличие от жидкости, пластическая деформация в твердом теле не может быть вызвана внутренними силами. Она появляется только после того, как нагрузка на деформируемое тело достигнет предела пластичности (рис.2) [6]. При меньших напряжениях происходит упругая деформация, которая

полностью исчезает после снятия нагрузки. Зависимость предела пластичности лерцолита, который можно рассматривать, как вещество, близкое по составу и физическим свойствам к веществу верхней мантии, приведена на рис. 3. При температуре  $1400^{\circ}\text{C}$  этот предел равен 250 бар [10]. Именно такие, или близкие к ним локальные напряжения должны возникать в мантии, чтобы вещество мантии перешло в пластичное состояние.

В процессе пластической деформации или ползучести происходит объемное перемещение кристаллического материала, которое в обоих случаях осуществляется путем перескока атомов или ионов по узлам кристаллической решетки или по вакансиям, причем, как мы отметили выше, эти перемещения возможны только после приложения к твердому телу значительных усилий. Важно отметить, что в обоих случаях это однонаправленные перемещения, которые происходят либо в направлении приложенных усилий, либо перпендикулярно к ним и ни при каких условиях они не способны образовывать замкнутые круговые потоки вещества в объеме твердого тела. Перемещение вещества путем ползучести может сопровождаться переносом тепловой энергии, если оно осуществляется в направлении градиента температуры. По аналогии с жидкостью этот процесс можно определить как вынужденную конвекцию. От свободной конвекции она отличается тем, что осуществляется за счет внешних сил и прекращается, как только эти силы перестают действовать.

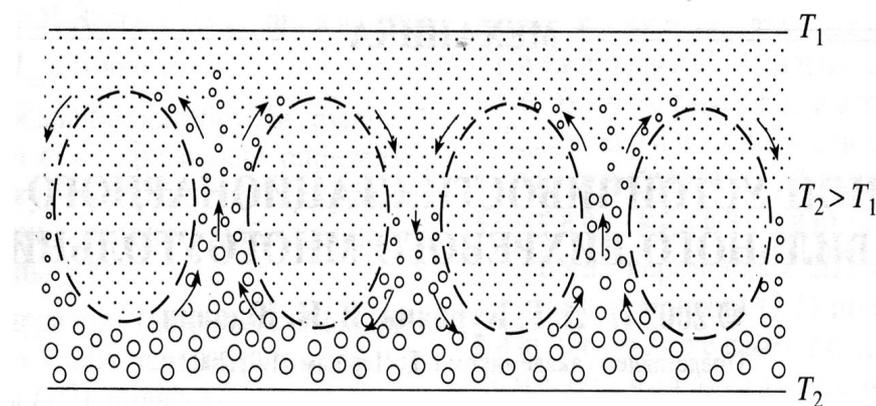


Рис. 4. Термогравитационная конвекция в жидкости между двумя бесконечными параллельными пластинами.

**Условные обозначения:** Величина свободного объема схематически показана размерами светлых кружков. Штриховой линией выделены области стабильной структуры жидкости.  $T_1$  и  $T_2$  – температуры на верхней и нижней пластинах.

Для того, чтобы понять принципиальные отличия перемещения вещества в процессе свободной конвекции в жидкости от деформации твердого тела, необходимо рассмотреть основные особенности строения

жидкости. Существует много моделей жидкого состояния, предложенных для описания структуры молекулярных и неассоциированных жидкостей, таких как жидкий аргон, ассоциированных жидкостей, таких как вода и силикатные расплавы, ионных жидкостей, какими являются солевые расплавы и др. Согласно этим моделям, жидкости представляются либо как разупорядоченные кристаллические решетки (модель полиэдрических дырок), либо как фрагменты с упорядоченным строением, разделенные вакансиями (квазикристаллическая модель), либо как островки с упорядоченной структурой, разделенные полостями, заполненными частицами в газоподобном состоянии (модель различных структур)[1,5]. Во всех этих моделях главной особенностью жидкого состояния, принципиально отличающей его от кристаллического, является наличие в жидкости свободного объема, величина которого достаточна для того, чтобы деформация жидкости и изменение ее формы происходило без заметных усилий, под действием собственного веса.

Рассмотрим механизм течения жидкости в условиях свободной конвекции. Наиболее простой и наглядный вариант этого течения наблюдается, когда слой жидкости находится между двумя бесконечными параллельными пластинами, на поверхности которых поддерживаются постоянные температуры (рис. 4). При нагреве жидкости в контакте с нижней пластиной образуется пограничный слой, в котором величина свободного объема больше, а плотность, соответственно, меньше, чем у вышележащих слоев. Флуктуации плотности, постоянно возникающие в жидкости, приводят к появлению на границе нагретого и холодного слоев неоднородностей Релея – Тейлора, которые перерождаются в восходящие струи нагретой жидкости. Принципиальное отличие этих восходящих потоков от любых направленных перемещений вещества в твердом теле заключается в том, что жидкость перемещается не путем трансляционного перескока частиц из одного положения равновесия в другое, а в виде конечных по величине объемов, образующих восходящие и нисходящие струи жидкости, движущиеся между параллельными пластинами. При этом никаких особых "конвектирующих" частиц [9] в жидкости не возникает.

Тепловое движение атомов или ионов в твердом теле складывается из следующих компонент: 1) колебаний атомов около положения равновесия; 2) диссоциации связанных атомов; 3) блужданий диссоциированных атомов путем элементарных перемещений по междоузлиям; 4) ассоциации диссоциированных атомов; 5) перемещений свободных узлов (дырок) [16]. В неравномерно нагретом твердом теле, в области более высоких температур, увеличивается амплитуда колебаний атомов около положения равновесия и возрастает число диссоциированных атомов,  $n$  [16]:

$$n = N \cdot \exp\left(\frac{-U}{2kT}\right)$$

где  $N$  - общее число атомов,  $U$  - энергия диссоциации,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура. В результате этого в твердом теле возникают два встречных диффузионных потока. Дырки мигрируют в направлении градиента температуры, а атомы в обратном направлении, в область более высоких температур. Таким образом, в отличие от жидкости, тепловое движение атомов в неравномерно нагретом твердом теле приводит к возникновению потока атомов в направлении, обратном градиенту температуры и, следовательно, в данном случае отсутствует физическое подобие теплового движения в твердом теле и в жидкости. Кроме того, в твердом теле физически не могут возникнуть неоднородности Релея-Тейлора, которые, согласно уравнению (2), должны быть соизмеримы с размерами кристаллических зерен. Перечисленных выше нарушений принципов подобия вполне достаточно, чтобы считать идею свободной конвекции в мантии несостоятельной. Тем не менее, мы рассмотрим еще ряд физических проблем, с которыми сталкивается эта идея.

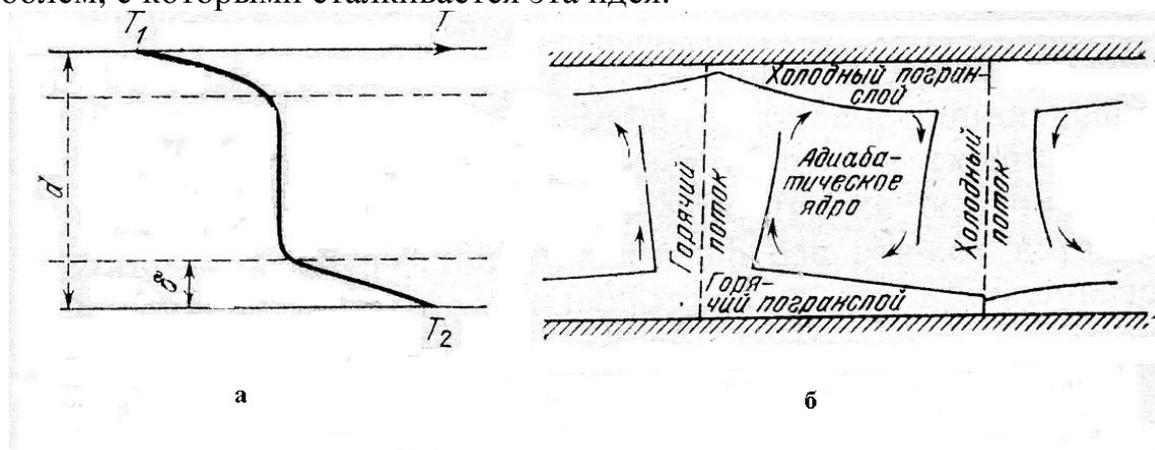


Рис. 5. Распределение температуры в конвективной ячейке (а) и схема двумерной тепловой конвекции с пограничными слоями (б) [9].

Предположим, что, не смотря на возражения, высказанные выше, конвекция в мантии возможна. Тепловая конвекция начинается с образования тепловых пограничных слоев – горячего на нижней границе и холодного на верхней (рис.5). По расчету В.Н. Жаркова [9], при вертикальном размере конвективной ячейки равном 700 км толщина нижнего слоя должна быть равной 63 км, причем, для того чтобы возникла гравитационная неустойчивость, градиент температуры в этом слое должен быть около  $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{км}$ . Если принять, что горизонтальный размер конвективных ячеек равен  $10d$  [9], а только при таких размерах возможно перемещение плит, то такой градиент температуры должен поддерживаться на площади не менее  $100d^2 \text{ км}^2$ , где  $d$  – вертикальный размер ячейки. В связи с этим возникают два вопроса: откуда в мантии появляется такой гигантский источник тепла и, каким образом в течение длительного времени на огромной площади и на постоянном расстоянии от поверхности Земли поддерживается положение нижней границы конвективной ячейки и такой высокий градиент

температуры. Можно предположить, что в мантии существует двухуровневая конвекция и, что тепло к нижней границе верхнего уровня поставляется конвективным переносом из нижнего уровня. Но для этого в мантии должна существовать горизонтальная граница, проницаемая для тепла и непроницаемая для вещества, разделяющая нижний и верхний уровни конвекции.

Единственными установленными границами в верхней мантии являются переходные зоны, в которых наблюдаются скачки плотности, обусловленные фазовыми переходами (рис.1). Поведение этих границ в температурном поле зависит от знака производной  $dP/dT$  фазового перехода. Принципиально возможны три ситуации:  $dP/dT > 0$ ,  $dP/dT < 0$  и  $dP/dT = 0$ . В первом случае повышение температуры в переходном слое приведет к опусканию границы, разделяющей области мантии с разной плотностью. Благодаря этому горизонтальный поток нижней конвективной ячейки, который должен создавать необходимый градиент температуры в нижнем пограничном слое верхней ячейки, трансформируется в вертикальный, и условия, необходимые для образования нижнего пограничного слоя, будут нарушены. Во втором случае, при повышении температуры, на уровне, где должен формироваться пограничный слой верхней ячейки появится вещество с большей плотностью, в котором пограничный слой физически возникнуть не может. В третьем случае граница между веществами с разной плотностью является проницаемой и для тепла и для вещества нижнего уровня. Вертикальный поток вещества нижних конвективных ячеек, достигнув границы переходного слоя, получит ускорение за счет скачка плотности на границе и выйдет за его пределы. Следовательно, и в этом случае условия для формирования нижнего пограничного слоя верхней конвективной ячейки также не могут быть реализованы. Других границ, на которых могли бы существовать условия для возникновения градиента температуры, необходимого для осуществления конвекции в верхней мантии нет.

И, наконец, последнее. Рассмотрим совместимость идеи мантийной конвекции с наличием в мантии переходных зон и, связанных с ними, скачков плотности. Распределение этих зон представлено на рис.1. [14]. Допустим, что гравитационная неустойчивость возникает на уровне 1000 км. После того, как восходящий поток достигнет глубины 800 км, плотность вещества мантии скачкообразно уменьшится на  $0.1 \text{ г/см}^3$  и, не смотря на то, что температура в потоке по мере его подъема падает, "сила плавучести" и скорость потока при достижении им этой границы резко возрастут. Следующие скачкообразные увеличения этих параметров произойдут на глубинах 700, 530, 400 и т.д. км (рис.1). В конечном итоге, вместо кругового конвективного движения вещества мантии, мы получим сквозной вертикальный поток от глубины 1000 км до зоны пониженных скоростей, где наблюдается обратная зависимость плотности от глубины. Фазовые переходы, которые имеют место на этих границах, не являются препятствием

для восходящих потоков, так как при переходе через границу вещество нижнего слоя трансформируется в вещество верхнего слоя. Поэтому можно сказать, что верхняя мантия сконструирована таким образом, чтобы восходящие потоки вещества ней проявлялись не в круговых конвективных движениях, а в форме крупных долгоживущих мантийных плюмов [2].

## ВЫВОДЫ

1. Уравнения, для расчета безразмерных параметров, характеризующих тепловую конвекцию в однородных средах, не применимо к веществу верхней мантии, состоящему из минералов, плотность которых различается намного больше термического градиента плотности, возникающего в неравномерно нагретой мантии.

2. В неравномерно нагретом твердом теле атомы двигаются в направлении, обратном градиенту температуры, что свидетельствует об отсутствии физического подобия в тепловых процессах в твердом теле и в жидкости.

3. Наличие переходных зон, в которых наблюдаются скачки плотности, способствует образованию в мантии сквозных вертикальных потоков, которые проявляются в форме долгоживущих плюмов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Анфилогов В.Н., Бобылев И.Б., Анфилогова Г.И., Зюзева Н.А.** Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов. М.: Наука, 1990, 109 с
2. **Анфилогов В.Н., Хачай Ю.В.** Гидроэкструзия-возможный механизм движения диапиров, куполов и мантийных плюмов //Геохимия, 2006, №8, с.873-878.
3. **Артюшков Е.В.** Геодинамика. М.: Наука, 1979, 327 с.
4. **Барсуков В.Л., Урусов В.С.** Фазовые превращения в переходной зоне мантии и возможные изменения радиуса Земли// Геохимия, 1982, № 12, с. 1729-1743.
5. **Блюм Г., Бокрис Дж. О' М.** Строение ионных жидкостей. Строение расплавленных солей. М., Мир, 1966, с. 7-75.
6. **Воларович М.П., Баяк Е.И., Левыкин А.И., Томишевская И.С.** Физико-механические свойства пород и минералов при высоких давлениях. М, Наука, 1974, с 223 .
7. **Динс Г. Дж.** Механические свойства и несовершенства в кристаллах. Реология. М.: И.Л.,1962, с. 157-180.
8. **Добрецов Н.Л., Кирдяшкин Н.Л., Кирдяшкин А.А.** Глубинная геодинамика. Новосибирск, Изд-ва СО АН, 2001, 408 с.
9. **Жарков В.Н.** Внутреннее строение Земли и планет. М., Наука, 1983, 416 с.
10. **Иодер Х.** Образование базальтовой магмы. М.: Мир, 1979, 238 с.
11. **Кутателадзе С.С.** Анализ подобия и физические модели. Новосибирск, Наука, Сибирское Отделение,1986, 295 с.
12. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Механика сплошных сред. М., ГИТТЛ, 1953, 788 с.
13. **Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М.** Теория упругости. М., Наука, 1965, 204 с.
14. **Рингвуд А.Е.** Происхождение Земли и Луны. М., Недра, 1982, 293 с.
15. **Тареев В.М., Матвеев Г.А., Григорьев С.Н.** Теплотехника. М., Государственное транспортное железнодорожное издательство, 1951, 716 с.
16. **Френкель Я.И.** Собрание избранных трудов, том II. М, Изд-во АН СССР,1958, 600 с.

17. Хаин В.Е., Ломизе М.Г. Геотектоника с основами геодинамики. М., Издательство МГУ, 1995, 476 с.

УДК 552.33+550.42

## Геохимия калиевого магматизма Атлантического Океана

Л.Н. Когарко, А.М. Асавин

*\*Институт Геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН  
119991 Москва ул. Косыгина 19. [kogarko@geokhi.ru](mailto:kogarko@geokhi.ru)*

На основе созданного банка данных проведено статистическое исследование около 6000 анализов вулканитов океанических островов и подводных гор Атлантического океана. Выделены породы близкие первичным расплавам (около 2000), показано что среди них можно выделить уникальную группу высококалиевых расплавов (отношение  $K_2O/Na_2O$  больше 1). Это значение в несколько раз выше мантийных отношений и поэтому требует объяснения механизма возрастания содержания калия в ходе плавления мантии и поиска дополнительного источника калия в мантии, а также процесса разделения калия и натрия. Разработана новая модель генезиса высококалиевых расплав-флюидов, подъем которых вызывает крупномасштабные процессы мантийного метасоматоза. Генезис высококалиевых флюидов связан с глубинными твердофазовыми реакциями в мантии.

### ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие первичных магм мирового океана, прежде всего, связано с гетерогенностью мантийных источников. В классической работе Гаста [20] впервые показано, что любые вариации степени частичного плавления мантии не могут обеспечить наблюдаемую контрастность в химическом составе толеитов океанического ложа и щелочных базальтов океанических островов.

Накопленный за последние годы фактический материал по петрологии, геохимии редких элементов и изотопов базальтов океанических островов и подводных гор позволил провести геохимическую типизацию первичных магм Атлантического океана, выделить разнообразные петрохимические провинции внутриплитного магматизма [2]. На основании анализа созданного нами банка данных мы впервые показали значительный сдвиг натрий-калиевого отношения в продуктах внутриплитного магматизма Атлантического океана относительно мантийного значения [34], была выделена уникальная группа пород, в которых калий преобладает над натрием. Целью настоящей работы является детальное исследование

геохимической специфики калиевых пород океанических островов и подводных гор на примере Атлантического океана.

## **ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ**

Данная работа основана на разработанной нами базе данных по геохимии внутриплитного океанического магматизма – GIM [4]. На сегодня она включает данные по составам около 30 тыс. вулканических и плутонических пород океанических островов и подводных гор, собранных примерно из 400 литературных источников о пятистах проявлениях внутриплитного магматизма Атлантического и Индийского океанов. Помимо этого, мы использовали и другие информационные источники, доступные по сети Интернет («Petros», IGBA, GeoRock, DSDP и др).

Следует подчеркнуть, что авторами ведется постоянный мониторинг текущих публикаций и актуализация содержащейся в базе информации, в том числе и за счет ретроспективной обработки литературы. Таким образом, ежегодное приращение информационного обеспечения составляет от 5 до 10% объема имеющихся данных. Это незначительное приращение свидетельствует о представительности данной выборки и широком охвате геохимической информации по внутриплитному магматизму Атлантического океана. Выборки из базы формируются по гибкому набору поисковых признаков - содержанию макрокомпонентов (возможны количественные ограничения на интервал содержаний), географической и иной геолого-структурной принадлежности. После вывода выборки в виде файлов формата DBASE, ASCII точки наносятся на карту с помощью программного пакета Arc/Info v. 8.0. Последующее представление данных было реализовано средствами Arc/View. Этот программный пакет достаточно широко используется в геоинформационных исследованиях [5], поэтому мы не будем детально останавливаться на его возможностях визуализации данных.

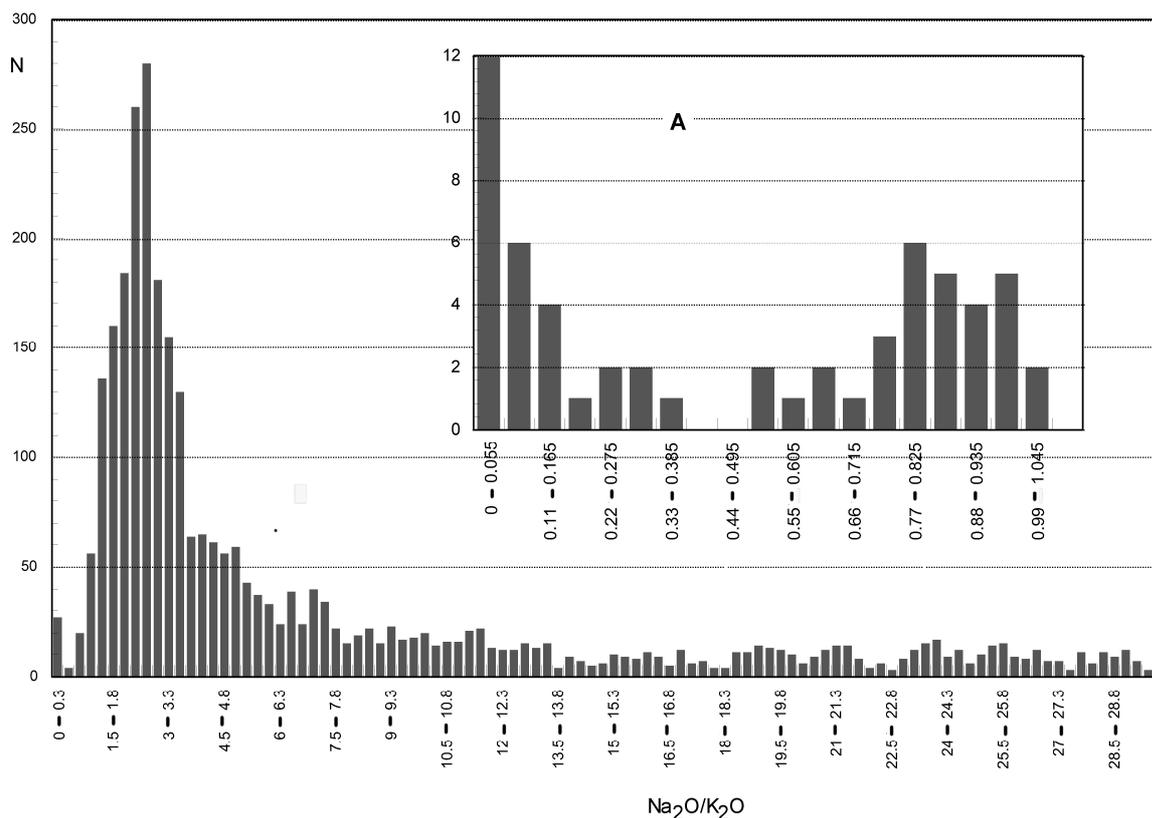
Для изучения закономерностей изменений структурно-вещественных составов вулканических комплексов внутриплитного магматизма океана был создан геоинформационный проект, представляющий собой набор электронных карт-покрытий геохимических карт внутриплитного магматизма Атлантики [2].

## **СОСТАВ, КЛАССИФИКАЦИЯ И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ КАЛИЕВЫХ МАГМ**

В ряде работ к группе калиевых разновидностей относят породы с отношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  меньше единицы [6-8]. Как известно, в процессе дифференциации многих магматических серий отношение  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  непрерывно растет. Это обусловлено участием во фракционировании на ранних этапах натрийсодержащего моноклинного пироксена, а на средних этапах, увеличением альбитовой составляющей плагиоклаза в кумулусе. Как

было показано нами ранее [2] среди магматических пород Атлантики преобладают дифференцированные серии, возникшие в процессе кристаллизационной дифференциации. По нашим оценкам количество первичных магм Атлантики составляет около 21% в то время как дифференциаты преобладают-79%.

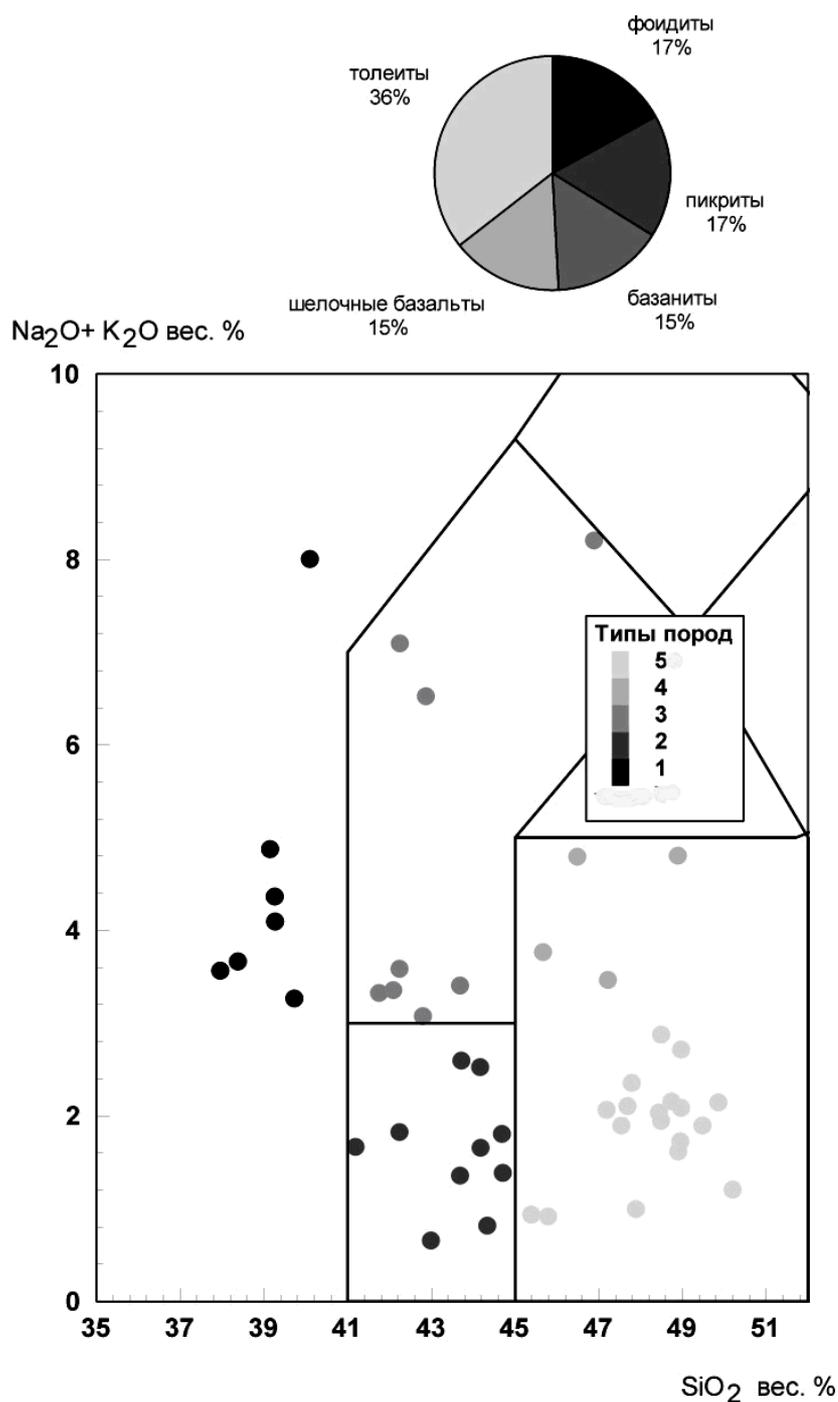
Мы постарались свести к минимуму влияния кристаллизации и рассматривали только слабо дифференцированные вулканиты. Первичные расплавы характеризуются высокими магнезиальными числами  $Mg/(Mg+Fe) = 0.7-0.8$ , значительным содержанием никеля и являются жидкостями, равновесными с оливином мантии в области высоких температур и давлений [9]. Для наших исследований были отобраны только высокомагнезиальные составы пород океанических островов и подводных гор, с интервалом содержаний  $MgO$  от 6.5 до 25 процентов и представляющих котектические жидкости, насыщенные, в основном, только в отношении оливина. Выбранный интервал по содержанию  $MgO$  был обоснован нашими статистическими исследованиями [2]. Первичный объем выборки для расплавов, приближающихся к первичным магмам, из общей базы данных по Атлантическому океану, составил около 3000 анализов. Эта выборка использовалась для первичной оценки натрий-калиевого отношения в породах океанических островов и подводных гор (рис.1). В выборке высококалиевых первичных расплавов ( $Na_2O/K_2O$  меньше 1) оказалось 59 составов (рис.1 врезка А). Эти породы представлены на 14 проявлениях внутриплитного магматизма Атлантического океана.



**Рис.1. Гистограмма величины отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  в высокомагнезиальных породах близких к первичным расплавам ( $\text{MgO} > 7$ ) океанических островов и подводных гор Атлантического океана (общая выборка 3343 анализов).**

**Примечание:** На врезке А представлена выборка для пород с  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \leq 1$  (59 анализов)

Как известно породы кимберлитовой и лампроитовой серий не были обнаружены среди горных пород Мирового океана. Однако в нашей базе данных имеется два состава, содержащие более 6%  $\text{K}_2\text{O}$  и около 40 %  $\text{SiO}_2$ , по соотношению кремнезема и калия аналогичны лампроитам Австралии, Западное Кимберли [7,8]. Эти чрезвычайно высококалиевые магмы описаны на островах Зеленого мыса (о-в Майо) и на острове Сан-Томе, Канарском архипелаге [10,11].



**Рис.2 Классификация высококальциевых расплавов на диаграмме [12,13].**

**Примечания:** Цвет точки обозначает 1- фойдиты, 2- пикриты 3- базаниты, 4 – щелочные оливиновые базальты, 5 – толеиты.

Ранее мы провели петрохимическую типизацию всех первичных расплавов Атлантики [2] и в результате этой работы среди первичных магм внутриплитного океанического магматизма были выделены 5 петрохимических типов пород – фойдиты, пикриты-анкармиты, базаниты-нефелениты, щелочные оливиновые базальты и высокомагнезиальные толеиты. На рис. 2 представлена типизация высококальциевых пород на

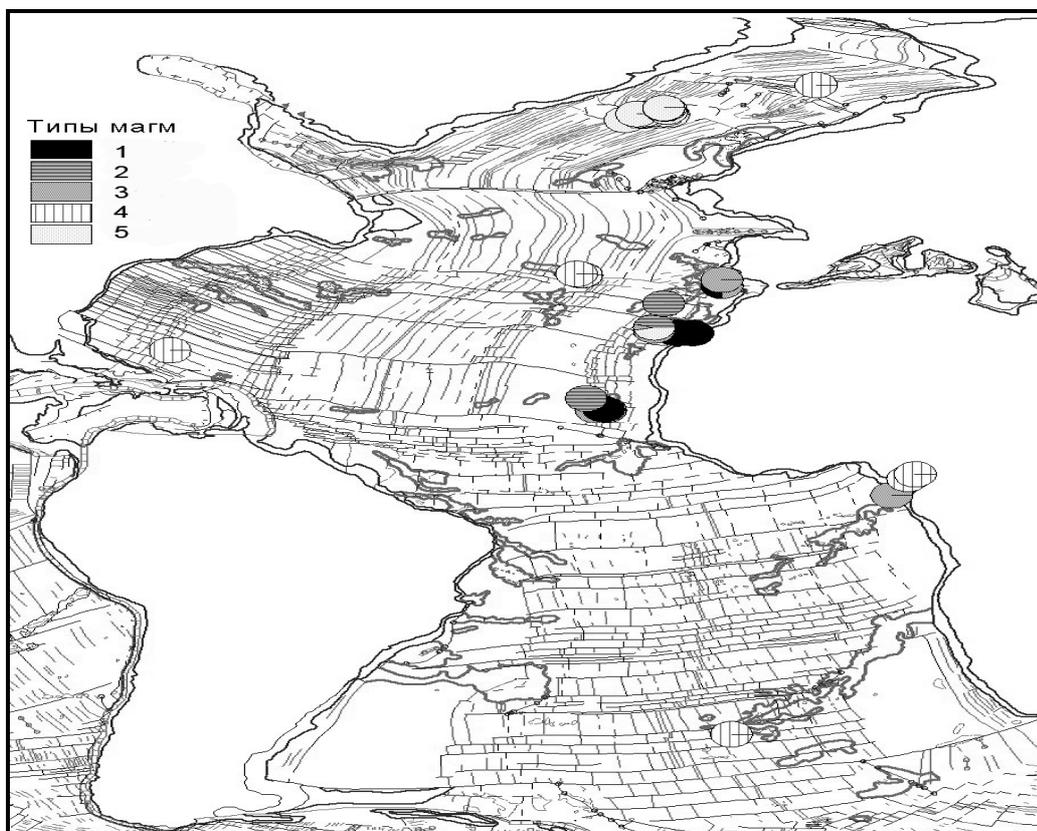
классификационной диаграмме  $\text{SiO}_2\text{-(Na}_2\text{O+K}_2\text{O)}$  [12-13]. На круговой диаграмме на рисунке показано соотношение разных типов пород в выборке. В выборке калиевых пород все разности представлены в равной степени, за исключением толеитов, которых в два раза больше. Карта распространения высококалиевых пород представлена на рис 3. Видно, что проявления высококалиевых пород в основном приурочены к краевым участкам Атлантического океана с древней океанической корой и наиболее мощной океанической литосферой. Рассчитанные по выборке средние составы выделенных разновидностей представлены в таблице.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГЕНЕРАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ МАГМ КАЛИЕВОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ

Отсутствие континентальной коры в Мировом океане однозначно говорит о том, что генезис океанского магматизма связан с процессами дифференциации мантии. Содержание калия в мантии очень низкое - в примитивной мантии 250 ppm, в обогащенной мантии (E-MORB) 2100 ppm [34]. Такой мантийный субстрат вряд ли может быть источником высококалиевых первичных магм. При очень низких степенях плавления мантии появление расплавов с высокой концентрацией калия возможно. Однако, учитывая, что концентрация натрия на порядок выше по сравнению с калием (отношение  $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$  в мантии равно 12 [34]) содержания натрия в выплавляемых магмах будет нереально высоким (десятки процента). Вследствие этого допущение о генерации калиевых магм в процессах плавления мантии кажется нам мало вероятным. Однако полученные данные по распределению щелочных элементов в первичных внутриплитных магмах однозначно указывают на заметное фракционирование калия относительно натрия. Отсюда можно сделать вывод, что калий по сравнению с натрием более активно переходит в выплавляющийся из мантии расплав. Это говорит о довольно высоком коэффициенте распределения натрия расплав/рестит в процессах частичного плавления мантии Атлантики, в то время как калий из-за низких коэффициентов распределения ( $<1$ ) активно переходит в расплав. В области высоких давлений натрий значительно растворяется в мантийных клинопироксенах в виде жадеитового минала ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) и его концентрация в глубинных клинопироксенах может достигать нескольких процентов. Экспериментальные данные показывают, что коэффициенты распределения натрия для клинопироксенов значительно возрастают с 0.1 при атмосферном давлении до 0.8 при давлении 5 ГПа причем эта тенденция сохраняется, по крайней мере, до 8 ГПа (до  $K_{\text{Na}} \sim 1.3$ ).

Титан - натровое отношение может служить эффективным барометром процессов магмаобразования в мантии [14-16]. Значительное увеличение коэффициента распределения натрия между клинопироксеном и расплавом с ростом давления и одновременное уменьшение коэффициента распределения титана вследствие того, что  $K_{\text{Ti}}$  уменьшается при увеличении температуры

[17] и роста мольной доли энстатитового минала в пироксене [18], должно приводить к увеличению титан-натрового отношения в расплавах с ростом давления (и глубины частичного плавления мантийного субстрата).



**Рис.3** Карта проявления высококальциевых расплавов на островах Атлантического океана.

**Примечания:** В точке отражено на диаграмме соотношение количества встреченных пород – Штриховка соответствует 1- фойдиты, 2- пикриты 3- базаниты, 4 – щелочные оливиновые базальты, 5 – толеиты.

При 3 ГПа комбинированные коэффициенты распределения натрия и титана при плавлении мантийного субстрата практически идентичны и равны примерно 0.1. При таких условиях отношение  $TiO_2/Na_2O$  примерно равно значению в источнике (0.4-0.6 для MORB-пиролита) при любых степенях плавления [17]. При 5 ГПа поведение элементов значительно более контрастно -  $K_{Ti}$  снижается примерно до 0.07, а  $K_{Na}$  возрастает до 0.22. В этом случае, отношение  $TiO_2/Na_2O$  может возрасти до 1.3 при очень низких степенях плавления и до 0.7 при степени плавления 15%. Образование магм с более высокими отношениями возможно при больших давлениях, поскольку увеличение  $K_{Na}$  продолжается по крайней мере до 7.5 ГПа.

Сопоставление экспериментальных данных с величинами  $TiO_2/Na_2O$  в первичных магмах Атлантики калиевой специализации (рис.4) показывает, что эти магмы, несомненно генерировались на больших глубинах (отношения  $TiO_2/Na_2O$  варьирует в пределах (1.75-14). Необходимо отметить,

что содержания титана в ряде калиевых пород значительно превышают верхний предел для солидуса пиролита. По экспериментальным данным это около 3 процентов [19], что не позволяет рассматривать подобные расплавы в качестве прямых выплавов из перидотитового вещества.

Мы также предприняли попытку оценить глубины магмаобразования для различных пород калиевых серий посредством сравнения составов магм с экспериментальными расплавами, полученными при частичном плавлении мантийного перидотита (пиролита) при различных давлениях. Для этой цели использовались экспериментальные данные Уолтера [19] по плавлению природного лерцолита. Сравнение природных и экспериментальных составов проводилось посредством проекций на треугольную диаграмму катионных долей Si, Mg, Fe, Ca, Al (рис. 5). При этом суммы магния и железа, а также кальция и алюминия объединялись в виде условных компонентов. Для нанесения составов на эти проекции мы использовали методику нормирования первичных расплавов. Суть метода заключается в пересчете исходных расплавов на составы, равновесные с мантийным оливином (принимается, что оливин в мантии отвечает Fo90). Предполагается, что после отделения расплава от субстрата мантии и подъема к поверхности происходила активная кристаллизация и отсадка оливина, вследствие чего состав изменялся. Компенсация этого процесса состояла в теоретическом добавлении определенной части оливина к исходным составам.

Как видно из рисунка 5, с ростом давления содержания нормативного оливина в близсолидусных частичных выплавках из пиролита увеличиваются. Из данных видно, что для каждой группы первичных магм калиевой специализации отмечен определенный разброс составов вдоль оливин-пироксеновой стороны треугольника. Такие широкие интервалы свидетельствуют о больших вариациях давления в магмагенерирующих источниках. Представляет интерес определенная направленность в положении точек составов калиевых пород на диаграмме рис 5, в особенности четко проявленная для фойдитов, толеитов и пикритов калиевой специализации. По всей вероятности это является отражением оливинового контроля при частичном плавлении в поднимающемся протолите. Сопоставление данных (рис.5) показывает, что наиболее глубинными калиевыми породами Атлантики являются

**Таблица 1.**

Средние составы и интервалы содержаний главных компонентов в выделенных типах первичных высококалиевых магм (мас. %).

|                           | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO*         | MgO          | CaO          | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|---------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|------------------|
| Фоидиты (n=10)            |                  |                  |                                |              |              |              |                   |                  |
| Среднее                   | <b>35.57</b>     | <b>4.26</b>      | <b>11.34</b>                   | <b>13.56</b> | <b>8.63</b>  | <b>12.33</b> | <b>1.44</b>       | <b>2.28</b>      |
| Min                       | <b>24</b>        | <b>1.53</b>      | <b>7.9</b>                     | <b>10.08</b> | <b>7</b>     | <b>5.21</b>  | <b>0.63</b>       | <b>0.75</b>      |
| Max                       | <b>40.11</b>     | <b>8.5</b>       | <b>13.91</b>                   | <b>21.52</b> | <b>11.59</b> | <b>17.41</b> | <b>2.24</b>       | <b>6.49</b>      |
| Δ±                        | <b>6.35</b>      | <b>2.40</b>      | <b>1.71</b>                    | <b>3.96</b>  | <b>1.60</b>  | <b>3.64</b>  | <b>0.55</b>       | <b>1.61</b>      |
| Пикриты (n=10)            |                  |                  |                                |              |              |              |                   |                  |
| Среднее                   | <b>43.60</b>     | <b>2.57</b>      | <b>9.66</b>                    | <b>10.75</b> | <b>14.67</b> | <b>13.84</b> | <b>0.60</b>       | <b>1.03</b>      |
| Min                       | <b>41.2</b>      | <b>1.1</b>       | <b>6.24</b>                    | <b>8.02</b>  | <b>11.44</b> | <b>9.45</b>  | <b>0.01</b>       | <b>0.38</b>      |
| Max                       | <b>44.72</b>     | <b>3.82</b>      | <b>14.3</b>                    | <b>12.28</b> | <b>19.71</b> | <b>22.12</b> | <b>1.19</b>       | <b>1.5</b>       |
| Δ±                        | <b>1.14</b>      | <b>0.79</b>      | <b>2.27</b>                    | <b>1.44</b>  | <b>2.70</b>  | <b>3.99</b>  | <b>0.40</b>       | <b>0.33</b>      |
| Базаниты-нефелиниты (n=9) |                  |                  |                                |              |              |              |                   |                  |
| Среднее                   | <b>43.15</b>     | <b>2.53</b>      | <b>13.56</b>                   | <b>9.24</b>  | <b>10.19</b> | <b>9.15</b>  | <b>1.46</b>       | <b>3.20</b>      |
| Min                       | <b>41.76</b>     | <b>1.08</b>      | <b>10.56</b>                   | <b>3.65</b>  | <b>7.61</b>  | <b>1.93</b>  | <b>0.84</b>       | <b>1.56</b>      |
| Max                       | <b>46.9</b>      | <b>3.38</b>      | <b>18.9</b>                    | <b>11.46</b> | <b>12.89</b> | <b>12.96</b> | <b>2.29</b>       | <b>7.2</b>       |
| Δ±                        | <b>1.56</b>      | <b>0.83</b>      | <b>3.27</b>                    | <b>3.01</b>  | <b>2.01</b>  | <b>4.34</b>  | <b>0.42</b>       | <b>2.16</b>      |
| Щелочные базальты (n=9)   |                  |                  |                                |              |              |              |                   |                  |
| Среднее                   | <b>46.97</b>     | <b>2.33</b>      | <b>13.20</b>                   | <b>11.62</b> | <b>9.75</b>  | <b>8.44</b>  | <b>2.14</b>       | <b>2.48</b>      |
| Min                       | <b>45.68</b>     | <b>0.83</b>      | <b>8.9</b>                     | <b>9.9</b>   | <b>7</b>     | <b>1.07</b>  | <b>1.46</b>       | <b>2</b>         |
| Max                       | <b>48.9</b>      | <b>4</b>         | <b>18.82</b>                   | <b>12.88</b> | <b>13.92</b> | <b>12.63</b> | <b>3</b>          | <b>3.19</b>      |
| Δ±                        | <b>1.08</b>      | <b>1.02</b>      | <b>3.13</b>                    | <b>1.23</b>  | <b>2.60</b>  | <b>3.92</b>  | <b>0.54</b>       | <b>0.43</b>      |
| Толеиты (n=21)            |                  |                  |                                |              |              |              |                   |                  |
| Среднее                   | <b>48.46</b>     | <b>1.18</b>      | <b>14.78</b>                   | <b>9.13</b>  | <b>10.22</b> | <b>13.72</b> | <b>0.13</b>       | <b>1.70</b>      |
| Min                       | <b>45.4</b>      | <b>0.23</b>      | <b>6.07</b>                    | <b>3.98</b>  | <b>7.5</b>   | <b>11.06</b> | <b>0.01</b>       | <b>0.68</b>      |
| Max                       | <b>50.21</b>     | <b>3.18</b>      | <b>21.14</b>                   | <b>11.74</b> | <b>20.03</b> | <b>20.71</b> | <b>0.42</b>       | <b>2.61</b>      |
| Δ±                        | <b>1.26</b>      | <b>0.75</b>      | <b>3.27</b>                    | <b>2.01</b>  | <b>3.24</b>  | <b>2.52</b>  | <b>0.10</b>       | <b>0.50</b>      |

Примечания:\* железо как суммарное общее железо двухвалентное

фоидиты и щелочные базальты (средние составы которых попадают в область расплавов, выплавлявшихся при давлении – 7-5 ГПа ( на глубинах порядка –210-150 км) . Калиевые базаниты и пикриты формировались при более низких давлениях, 4-3ГПА ( на глубинах порядка-120-90км). Наименее

глубинными являются калиевые толеиты, среднее содержание которых попадает в область давлений ниже 3 ГПа (глубины порядка 75-60км), что совпадает например с полем генерации Гавайских толеитов. Сопоставление глубин формирования калиевых и натриевых первичных магм показало, что кроме толеитов все расплавы калиевой специализации выплавлялись на больших глубинах. Неожиданным результатом является менее глубинный характер калиевых толеитов, которые исключительно развиты в Исландии и на Ян-Майне. Не исключено, что генезис этих пород связан с региональными особенностям питающего очага, либо процессами ассимиляции. Необходимо отметить, что толеиты калиевой специализации не описаны ни среди базальтов срединноокеанических хребтов, ни среди базальтов океанических островов и подводных гор Атлантического океана.

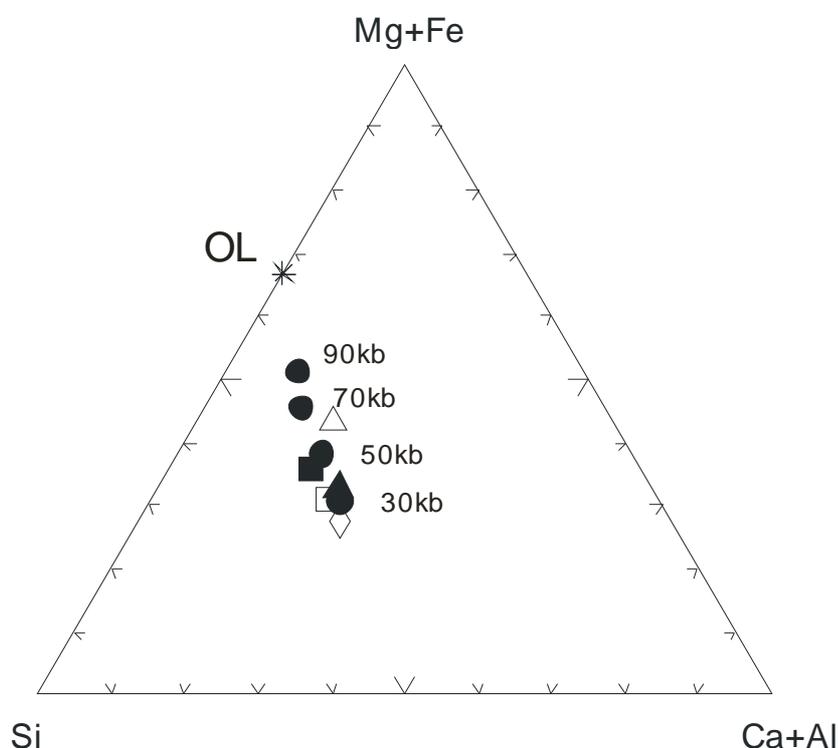


Рис.5 Треугольник мольных содержаний Si-(Mg+Fe)-(Ca+Al) в высококалийных породах.

**Примечания:** Типы пород соответствуют - 1- фойдиты, 2- пикриты 3- базаниты, 4 – щелочные оливиновые базальты, 5 – толеиты. Кружки с указанием величины давления в Kbar соответствуют данным по котектикам выплавления Уолтера [19].

## РОЛЬ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА В ГЕНЕРАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ МАГМ КАЛИЕВОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ

Мантейный метасоматоз является одним из важнейших процессов химической дифференциации мантии [1]. Глобальные перемещения вещества определяются частичным плавлением мантейного субстрата, в ходе которого возникают очень подвижные расплав-флюиды (при очень малых степенях плавления), активно реагирующие с мантейной матрицей. В результате

возникают минералы, содержащие летучие компоненты-амфиболы, слюды, апатит, минералы линдслеит-матиазитовой группы и др.

Характерной особенностью геохимии этих расплав-флюидов является значительное накопление в них щелочей в основном калия и несовместимых элементов (так как они, обладая чрезвычайно низкими коэффициентами распределения, накапливаются в выплавках).

Экспериментальные исследования фазовых диаграмм состояния с участием минеральных фаз – концентраторов калия (главным образом лейцита) показали, что в области высоких температур и давлений и в присутствии воды и углекислоты в этих составах появляется флогопит и амфибол [21]. Например, при плавлении лейцитового базанита [22] при давлении 0,5 ГПа и

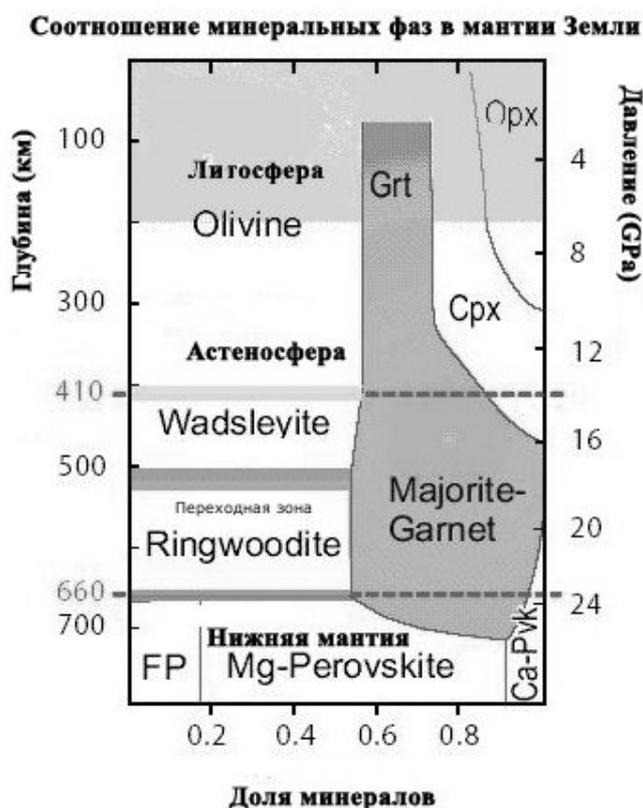


Рис. 6. Диаграмма относительных содержаний минеральных фаз в мантии Земли [36].

**Примечания:** Olivine- оливин, Wadsleyite – вадслеит, Ringwoodite- рингвудит, FP- ферропериклаз, Grt- гранат, Majorite-Garnet - маджоритовый гранат, Crх - клинопироксен, Opх - ортопироксен, Mg-Perovskite -магниевый перовскит Ca-Pvsk - кальциевый перовскит.

температуре 850°C кристаллизуются клинопироксен, амфибол, флогопит и магнетит. Нефелинит содержащий лейцит при плавлении в области высоких давлений (до 3 ГПа) в качестве ликвидусных фаз имеет клинопироксен, К-амфибол (рихтерит), флогопит [21]. В значительно обогащенных калием лампроитах [8] при плавлении в области высоких давлений (2.5-3.5 ГПа) при

температуре 800°C кристаллизуются оливин, флогопит, ортопироксен, апатит и карбонат.

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что высококалиевые расплавы при выплавлении из мантии были в равновесии с такими метасоматическими минералами как флогопит, рихтерит, апатит, то есть в их генезисе необходимо допускать решающую роль метасоматических процессов.

Как уже отмечалось, многие калиевые магмы значительно обогащены титаном и этот элемент не мог накапливаться в таких количествах в процессах частичного плавления пиролита, содержащего 2000 ppm TiO<sub>2</sub> [34]. Привнос титана в зоны глубинного магмаобразования, скорее всего, как и калия связан с мантийным метасоматозом. Многочисленные работы показывают, что титан активно переносится глубинными метасоматическими расплавами главным образом щелочно-силикатного состава. Такие минералы-концентраторы титана, встречающиеся в мантии, как рутил, армаколит, ильменит, минералы линдслеитовой группы многими авторами рассматриваются в качестве главных метасоматических мантийных фаз [23].

Высоко калиевые породы континентального типа (лампроиты, лейцитовые щелочные базальтоиды и др.) рассматриваются большинством авторов как продукты плавления значительно метасоматизированной мантии, содержащей флогопит [24]. Исследования микровключений в алмазах [25] и минеральных парагенезисов метасоматизированных мантийных нодулей доказывают существование в области высоких глубин карбонатных и силикатных расплав – флюидов, значительно обогащенных щелочами и особенно калием. Так в микровключениях алмазов из Ботсваны, содержащих флюидную фазу, по данным Навона [26] содержится от 18.1 до 21.4 % K<sub>2</sub>O и только 2.2-3% Na<sub>2</sub>O. Обнаружение мантийных клинопироксенов, содержащих до 4.67% K<sub>2</sub>O также однозначно свидетельствует о возможности существования подобных расплав - флюидов.

На основании анализа составов микровключений в оливинах, клинопироксенах алмазах и других минералах в многих работах, посвященных мантийному метасоматозу, выделяют три главных метасоматических агента:

- 1) расплавы, обогащенные водой, кремнием, алюминием и калием;
- 2) карбонатитовые расплав-флюиды, обогащенные магнием, кальцием, натрием, железом и калием;
- 3) водно-солевые расплавы, содержащие высокие концентрации хлоридов натрия и калия.

По данным Шиано [27] микровключения во многих минералах шпинелевых лерцолитов различных регионов содержат калийсодержащие фазы и обогащенные калием стекла. Составы захваченных включений в различных минералах близки между собой. Это говорит о том, что нет генетической связи между включениями и минералом-хозяином. Таким

образом, на сравнительно небольших глубинах (25-60 км) в мантии присутствуют сложные щелочные калийсодержащие расплав-флюиды, обогащенные легкими редкими землями и летучими компонентами [27]

Уникальная возможность оценить метасоматизирующие флюиды на больших глубинах – это исследование составов микровключений в алмазах. Алмазы обычно содержат огромное количество включений, размер которых варьирует от нескольких микрон до миллиметра. Эти включения содержат силикаты, сульфиды, карбонаты и фосфаты а также воду и углекислоту. На основании этих данных были высказаны предположения, что алмазы формируются в равновесии с флюидами, а не с силикатными расплавами [28]. Исследования флюидных включений в алмазах [26] показали, что все включения обогащены калием и несовместимыми элементами. Из этих данных видно, что включения, содержащие солевые расплав-растворы значительно концентрируют калий и даже в большей степени чем натрий (отношение K/Na больше единицы), а в карбонатитовых включениях натрий преобладает над калием.

Таким образом, источником щелочных пород калиевого ряда по всей вероятности является мантийный субстрат, который был подвержен метасоматическому воздействию калиевых солевых расплав-растворов, но не карбонатитовых флюидов. Необходимо отметить, что по всей вероятности в природе отмечаются взаимные переходы между главными тремя типами метасоматических флюидов - силикатным-карбонатным и солевым (в основном хлоридным). В исследованных микровключениях в алмазах отмечается прямая зависимость содержаний калия и хлора. Корреляция между калием и хлором хорошо известна для некоторых Якутских, Африканских и Канадских алмазов, проанализированных методом протонного микрозондирования, нейтронно-активационного анализа и методом ступенчатого нагрева [29-30]. По данным [31] средний состав включений в алмазах трубок Коффифонтейн и Диавик представляет собой высококалиевый рассол. Инфильтрация щелочных высококалиевых флюидов, содержащих хлор и фтор, является мощным процессом развития метасоматических блоков в верхней мантии, частичное плавление которых приводит к генерации щелочных калиевых первичных магм Мирового океана и рифтовых зон континентов, а также кимберлитов и лампроитов.

Возникает вопрос о генезисе щелочных высококалиевых флюидов. Некоторые авторы полагают, что щелочные ультракалиевые жидкости являются продуктом длительной дифференциации кимберлитовых магм. Однако многочисленные петролого-геохимические, изотопные и экспериментальные исследования согласуются с гипотезой самостоятельного мантийного потока ультракалиевых хлоридно-карбонатных расплав-флюидов, реликты которых фиксируются в микровключениях оливинов, клинопироксенов, алмазов и других минералов мантии. Генезис кимберлитов и лампроитов рассматривается как результат метасоматического

взаимодействия калиевых флюидов с мантийным субстратом. Это хорошо подтверждается изотопными определениями возраста солевой составляющей кимберлитов, показавшими, что глубинный приток карбонатно-солевых расплав-флюидов предшествовал генерации кимберлитов. В настоящее время широко принята концепция решающего участия процессов рециклинга в генезисе мантийных магм.

Вторая гипотеза генезиса щелочных калиевых флюидов в основном основана на изотопных данных. Многочисленные исследования изотопных систем кимберлитов (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Th-Pb, Lu-Hf) показали, что кимберлиты 1 группы имеют мантийные характеристики. Результаты исследования изотопии благородных газов (He, Ar, Xe) и соотношений галогенов (Cl, F, Br, I) в микровключениях солевых расплав-флюидов, из оболочечных и волокнистых алмазов, показали что соотношения Ar<sup>40</sup>/Cl, Br/Cl, I/Cl, Ar 40/36, Ar<sup>38</sup>/36, Xe<sup>136</sup>/130, Ar<sup>38</sup>/Ar<sup>36</sup> в вытяжках аналогичны соотношениям в MORB [29-30]. Эта гипотеза согласуется с материалами по изотопии углерода в алмазах, содержащих многочисленные микровключения калиевых рассолов. По данным Галимова [32]  $\delta C^{13}$  в алмазах колеблется в основном в интервале -4÷-8, т. е. исследованные алмазы имеют мантийные характеристики. Отклонения от этих величин объясняется как результат фракционирования углерода в равновесиях алмаз-флюид, либо участием процессов рециклинга в генезисе кимберлитов. По всей вероятности оба механизма принимают участие в генерации высококалиевых пород. Первая гипотеза, несомненно справедлива для калиевых магм островодужных режимов, в то время как калиевые магмы мирового океана, в составе которых отсутствуют минимумы для ниобия, тантала, титана по-видимому формировались в процессах дифференциации мантийного субстрата.

Большинство геохимиков в настоящее время принимают хондритовую модель состава Земли, верхней и нижней мантии. Согласно этой модели содержание калия в примитивной мантии Земли очень низкое и составляет 250 ppm [34]. В самых верхних блоках мантии весь калий находится в плагиоклазах. С ростом глубины (и давления) плагиоклаз исчезает и бюджет калия определяется клинопироксеном и в меньшей степени гранатом, для которых коэффициенты распределения калия составляют около 0.04-0.12 для клинопироксена и 0.038 для граната [33], причем отмечается рост коэффициента распределения калия в равновесии пироксен-расплав с увеличением глубины и давления [3]. Главным минералом-концентратором натрия на этих глубинах является клинопироксен для которого коэффициент распределения Na равен 0.8. При дальнейшем росте давления пироксен и гранат реагируют с образованием мейджорита, коэффициент распределения калия для которого 0.015, а натрия 0.39 [33]. В ассоциации с мейджоритом на этих глубинах (410-660 км) присутствуют вадслеит (410-500 км) и рингвудит (500-660км), в которые калий и натрий практически не входят. В более глубинных зонах мантии (ниже 660 км) мейджорит-рингвудит ассоциация

сменяется парагенезисом феррипериклаз-Mg-перовскит-Sa-перовскит (рис.6). Содержание для Са перовскита в этой зоне мантии составляет около 8 %. Коэффициент распределения  $K$  для Са-перовскита довольно высокий 0.39, а натрия еще выше 2 [35], таким образом практически весь калий и натрий в верхней зоне нижней мантии находятся в Са перовските. При подъеме мантийного диапира на глубинах порядка 660 км Са перовскит становится неустойчивой фазой и в ходе реакции с магнезиальным перовскитом и феррипериклазом возникают мейджорит, рингвудит и при дальнейшем падении давления вадслеит. В ходе этого процесса только часть калия переходит в мейджорит, так как коэффициент распределения калия для Са перовскита в 26 раз превышает эту величину для мейджорита [35]. Остальная часть калия, по-видимому остается вне кристаллических решеток минералов, слагающих эту зону мантии. Исходя из соотношения величин коэффициентов распределения калия для Са перовскита и мейджорита, можно определенно утверждать, что термодинамическая активность  $K_2O$  в системе возрастает более чем на порядок при переходе ассоциации магниевый и кальциевый перовскит-феррипериклаз в парагенезис мейджорит-рингвудит. Таким образом создаются условия для перехода калия в расплав, либо флюид на границе нижней и верхней мантии (около 660 км). Отделившиеся флюиды будут мигрировать в верхние структурные этажи мантии и производить метасоматическую проработку вмещающих пород. Это в свою очередь будет приводить к уменьшению температуры солидуса мантийного перидотита и выплавлению кимберлитовых расплавов. Присутствие мейджоритовых гранатов в кимберлитах и микровключений в алмазах, содержащих высококалиевые щелочные жидкости подтверждает выдвинутую нами модель генезиса калиевых мантийных потоков и кимберлитов.

## **ВЫВОДЫ**

Таким образом, по всей вероятности три главных фактора определяют генезис высококалиевых первичных магм мирового океана (на примере Атлантики):

- 1) активные процессы мантийного метасоматического привноса в зоны магмаобразования, ведущие к возникновению геохимических неоднородностей с высокими содержаниями калия и титана;
- 2) глубинное плавление мантийного протолита (на глубинах 90-270км) в условиях утолщенной повышенной мощности литосферы. Проявления калиевого магматизма тяготеют к фланговым зонам древней коры Атлантического океана;
- 3) генерация мощных плюмов Атлантического океана ( плюмы о-вов Зеленого мыса, Канарского архипелага, Исландия, О-в Тристан да Кунья).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Когарко Л.Н.** Роль глубинных флюидов в генезисе мантийных гетерогенностей и щелочного магматизма. //Геология и Геофизика. 2005. т.46 №12 С. 1234-1245.
2. **Когарко Л.Н., Асавин А.М.** Региональные особенности щелочных первичных магм Атлантического океана.// Геохимия. 2007. №9. С. 915-932.
3. **Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Литвин Ю. А.** Эффект карбонатизации на кристаллизацию и состав содержащего калий клинопироксена при высоком давлении. // Доклады АН. 2006. Т.408. №. С.228-233.
4. <http://earth.jssc.ru/gim>
5. **Asch K.** The geological map: the visual language of geologists (with too many dialects for even the most sophisticated computers)// Ext . Abstr. Conference GIS-in Geology Moscow. 2002. P.15.
6. **Gill J. B.** Orogenic Andesites and Plate Tectonics. //1981 Berlin: Springer-Verlag, 390 pp.
7. **Foley S. F., Venturell, G., Green D. H. & Toscani L.** The ultrapotassic rocks: characteristics, classification and constraints for petrogenetic models. //Earth-Science Reviews V.24, P. 81–134. 1987.
8. **Gupta A.K., Fyfe W.S.** The young potassic rocks Ane Books New Delhi India. 2003. 348 P.
9. **Green D.H., Ringwood A.E.** The genesis of basaltic magmas // Contrib. Mineral. 1967. Petrol. V. 15. P. 103-190.
10. **Mitchell-Thome R. C.** Geology of the South Atlantic islands. 1970, Berlin. P.350.
11. **De Paepe P., Klerkx J., Hertogen J., Plinke P.** Oceanic tholeiites on the Cape Verde islands: Petrochemical and geochemical evidence. // Earth Planet. Sci. Lett. 1974. V.22 P.347-354.
12. **Le Maitre R.W. (ed)** Igneous rocks. A classification and glossary sciences subcommission on the systematic of igneous rocks Cambridge University Press. 2002. P.340.
13. **Le Bas M.J & Streckeisen A.L.** The IUGS systematics of igneous rocks. //J. Geol. Soc. London . 1991. V.148, P.825-833.
14. **Putirka K.** Clinopyroxene + liquid equilibria to 100 kbar and 2450 K // Contrib. Mineral. Petrol. 1999. V. 135. P. 151-163.
15. **Putirka K.** Garnet + liquid equilibrium. // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 11. P. 27-288.
16. **Ryabchikov I.D., Ntaflos T., Büchl A., Solovova I.P.** Subalkaline picrobasalts and plateau basalts from putorana plateau (siberian cfb province). I. Mineral compositions and geochemistry of major and trace elements //Geokhimiya. 2001. V.39 N.5, P. 467-483.
17. **Adam J., Green T.H.** The effects of pressure and temperature on the partitioning of Ti, Sr and REE between amphibole, clinopyroxene and basanitic melts // Chem. Geol. 1994. V. 117. P. 219-233.
18. **Gallahan W.E., Nielsen R.L.** The partitioning of Sc, Y, and the rare earth elements between high-Ca pyroxene and natural mafic to intermediate lavas at 1 atmosphere // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 2387-2404.
19. **Walter M.J.** Melting of garnet peridotite and the origin of komateiite and depleted lithosphere//Jornal of Petrology. 1998. V. 39 (1). P.29-60.
20. **Gast P.W.** Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types // Geochim. Cosmochim. 1968. V. 32. P. 1057-1086.
21. **Gupta A.K., Yagi K., Hariya Y and Onuma K.** Experimental investigation some synthetic leucite-rocks under water vapor pressure.// Japan Acad Sci. 1976. V.52. P.469-472.
22. **Arima M., Edgar A.** High pressure experimental studies on a katangite and their bearing on the genesis of some potassium-rich magmas of the west fracture of the African rift// J Petrology. 1983. V. 24. P.166-187.
23. **Menzies M.A. and Hawkesworth C.J.** Mantle Metasomatism. 1987. Acad. Press, London, 472 P.

24. **Foley S.F.** Vein pluswall rock melting mechanism in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas // *Lithos*. 1992. V.28 P.425-453.
25. **Sobolev N.V., Shatsky V.S.** Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation.// *Nature*. 1990.V. 4. P.742–746.
26. **Navon O., Izraeli E.S.** Cl- and K-rich micro-inclusions in cloudy diamonds. //EOS, Trans. Am. Geophys. Union 1999. V.80, F1128.
27. **Schiano P., Bordon B.** On the preservation of mantle information in ultramafic nodules:Glass inclusions within minerals versus interstitial glasses// *Earth Sci. :Lett.*, 1999. V.169. P.173-188
28. **Taylor L.A., Milledge H.J., Bulanova G.P., Snyder G.A., Keller R.A.** Metasomatic eclogitic diamond growth: Evidence from multiple diamond inclusions // *International Geology Review*. 1998. V.40 N.8. P. 663-676.
29. Turner G, Burgess R, Laurenzi M, Kelley S, Harris J. **Ar<sup>40</sup>-Ar<sup>39</sup> laser probe dating of individual inclusion in diamonds** // *Chemical Geology*. 1988.V.70. I. 1-2. P.1-142.
30. **Burgess R., Layzelle E., Turner G., Harris J. W.** Constraints on the age and halogen composition of mantle fluids in Siberian coated diamonds // *Earth and Planetary Science Letters*. 2002. V. 197. I. 3-4. P. 193-203.
31. **Izraeli E. S., Harris J. W. and Navon O.** Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V.187. P. 323–332.
32. **Galimov E. M.** Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V. 55, I. 6. P. 1697-1708.
33. **Corgne A. and Wood B. J.** Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa// *Physics of The Earth and Planetary Interiors*. 2004, V. 143-144, P. 407-419b.
34. **McDonough W.F., S. Sun.** The composition of the Earth// *Chemical Geology*. 1995. V.120. P. 223-253.
35. **Corgne A., Liebske C, Wood B. J., Rubie D.C., Frost D.J.** Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. N. 2. P. 485–496.
36. **Ringwood A.E., Kesson S.E., Hibberson W. and Ware N.** Origin of kimberlites and related magmas. // *Earth and Planetary Sci. Lett.* 1992. V.113. P.521-538.

УДК 550.422

**Средние составы магм и мантии  
срединно-океанических хребтов и внутриплитных  
океанических и континентальных обстановок  
по данным изучения расплавных включений  
и закалочных стекол базальтов**

В. И. Коваленко\*, В. Б. Наумов\*\*, А. В. Гирнис\*, В. А. Дорофеева\*\*,  
В. В. Ярмолук\*

*\*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии  
РАН 119017 Москва, Старомонетный пер., 35, Россия; e-mail: vik@igem.ru;*

*\*\*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 19, Россия; e-mail: naumov@geokhi.ru*

На основании обобщения составов расплавных включений и закалочных стекол базальтоидов определены средние составы магм срединно-океанических хребтов (СОХ), континентальных внутриплитных обстановок (КР), океанических островов и плато (ОО). Эти составы используются для оценки средних содержаний редких и летучих элементов в мантийных источниках. Разработан метод оценки средних содержаний несовместимых элементов, включая летучие компоненты ( $H_2O$ , Cl, F, S), в мантии. Сравнение полученных средних содержаний элементов для деплетированной мантии (ДМ) и опубликованных данных показали, что для наиболее несовместимых элементов-примесей ( $H_2O$ , Cl, F, Be, B, Rb, Sr, Zr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Hf, Ta, Th и U) средние содержания надежно оцениваются с помощью отношения содержаний К и соответствующего элемента-примеси в магмах СОХ и среднего содержания К в ДМ. Для Nb, Ti, P, S, Li, Y и тяжелых РЗЭ использованы отношения их содержаний с содержанием близкого к ним по несовместимости элемента в магмах СОХ (для Nb - уран, для остальных элементов - Dy). Этот подход был использован для оценки средних содержаний несовместимых элементов в мантии океанических плюмов (МОП) и мантии внутриплитных континентальных обстановок или континентальных плюмов (МКП). Установлено, что средний состав океанических и континентальных мантийных плюмов умеренно обогащен по сравнению с ДМ наиболее некогерентными элементами (К, U, Ba, La), включая летучие ( $H_2O$ , Cl, F). Степень обогащения летучими компонентами плюмовой мантии не достаточна для существенного понижения температуры солидуса мантийного материала (500-1500 ppm  $H_2O$ ). Поэтому мантийные плюмы должны быть горячее окружающей обедненной мантии. Средние содержания несовместимых элементов-примесей в МОП близки к составу примитивной мантии, что может быть связано либо с сохранностью примитивной мантии в областях возникновения плюмов либо с фертилизацией ДМ за счет глубинного мантийного рециклинга материала коры. В случае глубинного рециклинга минимум воды в спектре МОП объясняется участием в ее образовании дегидратированной коры. Рассмотрены вариации составов магм и их источников из различных геодинамических обстановок и показано, что источники являются неоднородными в отношении редких и летучих компонентов. Эта неоднородность составов источников магм и наличие постепенных переходов между

ними свидетельствует о взаимодействии мантийных резервуаров. Химические вариации магм континентальных и океанических плюмов могут быть объяснены наличием нескольких взаимодействующих источников, включая обедненный материал и, по крайней мере, два обогащенных резервуара с разными содержаниями летучих компонентов. Эти вариации согласуются с зональной структурой мантийных плюмов, состоящих из горячей и сравнительно сухой центральной части, более холодной внешней оболочки с высокими содержаниями летучих компонентов и зоны взаимодействия плюма с обедненной мантией.

В современной мантии Земли выделяют деплетированную мантию (ДМ), являющуюся источником базальтов срединно-океанических хребтов (СОХ), мантию океанических плюмов - МОП), являющуюся источником магм океанических островов и плато, мантию континентальных плюмов (континентальных рифтов, горячих точек и т.п., МКП), и мантию островных дуг и активных континентальных окраин. Задача настоящей статьи - оценка средних составов и взаимосвязи первых трех типов мантии и выплавляемых из них магм. Более строго следовало бы назвать МОП и МКП мантией внутриплитных геодинамических обстановок, поскольку в последние годы появилось много публикаций, сильно модернизирующих классическую концепцию мантийных плюмов, а иногда и отказывающихся от нее. В данной статье мы рассматриваем "плюмовые" и "внутриплитные" геодинамические обстановки как синонимы. Средний состав деплетированной мантии оценивался в ряде работ [30,41,45,48]. Для мантии океанических плюмов имеются определения содержаний ряда элементов в конкретных регионах [17] а оценки средних составов только появляются [4,5,9]. Средний состав источников магм континентальных плюмов практически не исследован, и имеются только оценки состава литосферной мантии под континентами [29].

Состав мантии Земли, являющейся основным источником базитовых магм, можно оценить по отношениям содержаний несовместимых элементов в этих магмах [25]. Такие оценки требуют решения, по крайней мере, двух задач: 1) как оценить состав магм на основании возникших из них пород, 2) как исключить влияние различной степени несовместимости химических элементов на их соотношения в магмах при разной степени дифференциации и плавления (или как перейти от отношений элементов в магмах к отношениям в источниках).

Один из перспективных подходов, используемых для решения первой проблемы, - изучение первичных расплавных включений в минералах магматических пород и стекол, возникших при закалке расплавов при повышенном давлении, например, на дне океана. В настоящее время это, вероятно, самый надежный путь для оценки состава и физико-химических параметров магм. Он стал особенно эффективен после появления локальных методов количественного химического анализа (электронный и ионный зонд, лазерная абляция, локальная инфракрасная спектроскопия и др.). С помощью таких методов удается определить состав расплавных включений в отношении как пороодообразующих элементов, так и летучих

компонентов и элементов-примесей. В собранном нами банке данных имеются анализы более 23000 разнообразных по составу расплавных включений и закалочных стекол из различных геодинамических обстановок [7], многие из которых использованы в данной работе.

Вторая проблема в настоящее время не имеет общего решения. Часть исследователей (например, [25]) считает, что для оценки состава мантии можно использовать только отношения в магмах элементов с близкой несовместимостью, которые практически не меняются во всем интервале степеней дифференциации и степеней плавления (например, Ta/Nb, Nb/U и т.п.). К сожалению, таких устойчивых отношений немного, и они могут использоваться для определения ограниченного числа "реперных" отношений и концентраций в моделях состава мантии.

Другой очевидный путь заключается в моделировании процесса образования и дифференциации магм. При этом в качестве первого шага необходимо определить состав магмы, отделявшейся от мантии. Такие оценки могут быть сделаны на основании изучения составов расплавных включений в оливине мантийного состава, содержащем не менее 90% форстеритового минала. Используя определенную модель образования такого расплава, можно добавить его к предполагаемому мантийному реститу для определения исходного состава мантийного источника. Такой подход правомерен, но в этом случае мы теряем огромное количество фактического материала по включениям дифференцированных расплавов.

В наших предыдущих работах [4,5] мы использовали несколько иной подход, не разделяя процессы выплавления первичной магмы из мантии и ее последующей кристаллизационной дифференциации. Если рассматривать только базитовые составы, то минеральные составы мантийного рестита и ассоциации кристаллизующихся минералов оказываются сходными. Тогда кристаллизующиеся в коровых камерах минералы можно добавить к мантийному реститу и рассматривать соотношения в различной степени дифференцированных расплавов и такого объединенного кристаллического остатка. Задача в этом случае сводится к отысканию зависимости отношений несовместимых элементов в расплаве от соответствующего отношения в источнике. В нашей предыдущей работе [5] мы рассмотрели поведение отношения двух несовместимых элементов 1 и 2, характеризующихся комбинированными коэффициентами распределения  $D_1$  и  $D_2$ , в зависимости от соотношения масс расплава и рестита и разницы величин  $D_1$  и  $D_2$  (предполагалось, что элемент 2 характеризуется максимальной несовместимостью:  $D_2=10^{-5}$ ). Отношение концентраций несовместимых элементов в магме ( $C_1/C_2$ ) может сильно отличаться от отношения в источнике (мантии) при низких степенях плавления (<5%) и (или) высоких коэффициентах распределения более совместимого элемента 1. Отношение  $C_1/C_2$  в магме равно соответствующему отношению в источнике при  $D_2-D_1=0$  или степени

плавления, равной 1 [25]. В нашей работе [5] показано, что до величины  $(D_1-D_2) \sim 0.03$  (в этот интервал попадают К, Се,  $H_2O$ , Cl, F, P, Ti и многие другие интересующие нас элементы-примеси) величина  $(C_1/C_2)$  в магме отличается от значения в источнике не больше чем на 10-20%, что сопоставимо с аналитической погрешностью определения многих элементов. Для щелочных пород, образующихся при низких степенях плавления, эффект фракционирования несовместимых элементов может быть существенным, и для них желательно использовать только элементы с близкими значениями  $D$ . Рассматриваемые в данной статье элементы характеризуются низкими величинами  $D$ , но некоторые отличия между ними имеются. Самыми низкими величинами  $D$  между мантийными минеральными ассоциациями и базальтовыми магмами характеризуются калий и хлор ( $D < 0.01$ ). Вода, по-видимому, немного более совместима:  $D \sim 0.01-0.02$  [16,23,31], и близка к церию. Еще более совместимы фтор ( $D = 0.036$ , [31,42]) и фосфор ( $D = 0.075$ , [14]). Таким образом, есть основания полагать, что отношения  $K/C1$ ,  $H_2O/Se$  и  $P/F$  в базальтовых магмах близки к этим отношениям в мантии. Учитывая неопределенности в оценках коэффициентов распределения и сравнительно высокие степени плавления при образовании базальтовых магм, можно утверждать, что и отношения содержаний элементов с величинами  $D$ , отличающимися на 0.02 друг от друга, также не сильно отличаются от отношений в мантийных источниках (например,  $K_2O/H_2O$ ,  $F/C1$  и т.п.).

Конечно, составы стекол базальтов и расплавных включений характеризуют расплавы разной степени дифференциации. Однако удаление до 50% магнезиального оливина ( $Fo_{88-90}$ ) практически не скажется на отношениях несовместимых элементов, даже если разница значений  $D$  будет составлять 0.03-0.05.

Из сказанного выше следуют два вывода: (1) различия в степени несовместимости элементов оказывают второстепенное влияние на большинство отношений, рассматриваемых в данной работе ( $K_2O/H_2O$ ,  $K_2O/F$  и т.п.), по сравнению с их природной дисперсией; (2) отношение несовместимых элементов в магмах можно пересчитать на отношения в источнике при любой разнице в значениях  $D$  компонентов, используя уравнения фракционного плавления и кристаллизации [8], (Shaw, 1970).

#### **СРЕДНИЕ СОСТАВЫ БАЗИТОВЫХ МАГМ СРЕДИННО-ОКЕАНИЧЕСКИХ ХРЕБТОВ, ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСТРОВОВ И ВНУТРИПЛИТНЫХ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОБСТАНОВОК**

Для того чтобы оценить состав мантии, необходимо определить состав соответствующих базальтовых магм. В табл. 1 приведены средние составы базальтовых магм срединно-океанических хребтов (СОХ), океанических островов (ОО) и внутриплитных континентальных обстановок (континентальных рифтов, горячих точек и т.п., КР), рассчитанные на

основании составов первичных расплавных включений в минералах и закалочных стекол базальтов. Средние составы базитовых магм СОХ и ОО были опубликованы ранее [4,5,7], поэтому мы опустим их подробную характеристику, используя эти составы для сравнения с составами базитовых магм КР.

Как и для магм СОХ и ОО, для магм КР мы используем средние геометрические концентрации несовместимых элементов-примесей, поскольку их распределение в большей степени отвечает логнормальному закону (рис. 1 для летучих компонентов и оксид калия). При оценке среднего состава магм КР мы столкнулись с проблемой представительности используемого фактического материала. В целом, средний состав магм континентальных внутриплитных обстановок должен быть близок к составу магм трапповых провинций, поскольку по объему такие породы явно преобладают. Но среди опубликованных анализов расплавных включений траппы занимают очень скромное место, а наибольшее количество данных имеется для щелочных пород, реальная доля которых очень невелика. Среди имеющихся в нашем банке данных составов базитовых магм КР (табл. 1) многие анализы получены для высококалиевых базальтоидов вулкана Везувий [15,19,27,28,38,47] и другие, всего 24 публикации). В связи с этим оценка среднего состава базитовых магм КР в табл. 1 смещена в сторону относительно редких щелочных (особенно калиевых) базитовых магм. Кроме того, тектоническое положение Везувия является предметом дискуссии. Некоторые исследователи предполагают участие в источнике магм помимо внутриплитной мантии еще и субдукционной компоненты, связанной с Ионической зоной субдукции [11,36] Поэтому мы отдельно рассчитали средний состав магм Везувия и сравнивали этот состав с данными по другим комплексам.

Таким образом, рассчитанный состав является выборочным средним и не может рассматриваться в качестве несмещенной оценки среднего состава магм, производимых мантийными плюмами под континентами. Но поскольку нашей задачей является оценка состава источника магм на основании отношений элементов, то это ограничение не существенно. Только надо иметь в виду, что в случае выявления признаков гетерогенности источника применяемый нами подход не даст информации об относительной величине различных резервуаров.

Средний состав магм континентальных рифтов отличается от среднего состава магм СОХ и ОО более низкими содержаниями Fe, Mg и Ca и повышенными содержаниями K и P (табл. 1) при близких  $MgO/(MgO+FeO)$  (0.39/0.46). Средний состав магм КР заметно богаче всеми летучими компонентами, а также другими элементами-примесями, включая не только несовместимые (Be, B, легкие РЗЭ, Zr, Nb, Pb, U, Th), но и совместимые элементы (Ni, Cr, V, Sc), по сравнению с магмами ОО и СОХ. Исключение составляют только тяжелые РЗЭ, Gf и Ta, содержания

которых в магмах КР близки к таковым в магмах базальтов СОХ. В табл.2 приведен также средний состав базитовых магм вулкана Везувий, который обогащен по сравнению со средним составом магм континентальных Са,

Таблица 1.

Средние содержания петрогенных, летучих и редких элементов в магматических расплавах основного состава ( $\text{SiO}_2 = 40\text{-}54$  мас. %) срединно-океанических хребтов, океанических островов и континентальных внутриплитных обстановок

| Компоненты              | Средний состав расплавов |       |           |                       |       |           |                               |       |           |
|-------------------------|--------------------------|-------|-----------|-----------------------|-------|-----------|-------------------------------|-------|-----------|
|                         | срединно-океанических    |       |           | океанических островов |       |           | континентальных внутриплитных |       |           |
|                         | n                        | арифм | геом      | n                     | арифм | геом      | n                             | ариф  | геом      |
| $\text{SiO}_2$          | 3869                     | 50.22 | 50.22     | 4227                  | 50.26 | 50.25     | 1549                          | 48.51 | 48.55     |
|                         |                          | 0.93  | 0.96-     |                       | 2.14  | 2.22-2.12 |                               | 3.52  | 3.76-3.49 |
| $\text{TiO}_2$          | 2695                     | 1.35  | 1.24      | 4040                  | 2.44  | 2.09      | 1536                          | 1.46  | 1.33      |
|                         |                          | 0.61  | 0.53-     |                       | 0.85  | 0.91-0.64 |                               | 1.22  | 1.33-0.66 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2624                     | 15.57 | 15.56     | 3967                  | 13.83 | 13.83     | 1539                          | 15.26 | 15.20     |
|                         |                          | 1.20  | 1.24-     |                       | 1.44  | 1.57-1.41 |                               | 4.14  | 6.22-4.41 |
| $\text{FeO}$            | 2693                     | 9.25  | 9.24      | 4003                  | 10.63 | 10.58     | 1549                          | 8.16  | 8.15      |
|                         |                          | 1.64  | 1.68-     |                       | 2.03  | 2.38-1.94 |                               | 4.01  | 4.64-2.96 |
| $\text{MnO}$            | 1557                     | 0.16  | 0.16      | 2861                  | 0.16  | 0.16      | 1002                          | 0.15  | 0.15      |
|                         |                          | 0.04  | 0.06-     |                       | 0.06  | 0.06-0.05 |                               | 0.11  | 0.17-0.08 |
| $\text{MgO}$            | 2925                     | 7.82  | 7.81      | 4086                  | 7.47  | 7.47      | 1539                          | 5.72  | 5.27      |
|                         |                          | 1.41  | 1.55-     |                       | 2.24  | 2.80-2.04 |                               | 3.31  | 4.62-2.46 |
| $\text{CaO}$            | 2624                     | 11.54 | 11.54     | 3967                  | 11.11 | 11.13     | 1541                          | 9.68  | 9.53      |
|                         |                          | 1.09  | 1.21-     |                       | 1.48  | 1.79-1.54 |                               | 3.55  | 5.19-3.36 |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 2675                     | 2.67  | 2.67      | 3952                  | 2.34  | 2.30      | 1549                          | 3.08  | 2.80      |
|                         |                          | 0.57  | 0.63-     |                       | 0.65  | 0.61-0.48 |                               | 2.06  | 2.94-1.43 |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 3561                     | 0.19  | 0.14      | 4090                  | 0.52  | 0.57      | 1549                          | 2.94  | 2.01      |
|                         |                          | 0.27  | 0.30-     |                       | 0.53  | 0.53-0.27 |                               | 3.22  | 3.64-1.29 |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 2341                     | 0.15  | 0.14      | 3630                  | 0.28  | 0.29      | 1126                          | 0.66  | 0.63      |
|                         |                          | 0.11  | 0.15-     |                       | 0.22  | 0.26-0.13 |                               | 0.61  | 1.07-0.40 |
| $\text{H}_2\text{O}$    | 1086                     | 0.29  | 0.30      | 969                   | 0.43  | 0.52      | 269                           | 1.96  | 1.66      |
|                         |                          | 0.41  | 0.65-     |                       | 1.47  | 1.88-0.88 |                               | 1.47  | 1.88-0.88 |
| $\text{Cl}$             | 1151                     | 180   | 130       | 1673                  | 470   | 300       | 788                           | 2650  | 2480      |
|                         |                          | 260   | 450-100   |                       | 680   | 680-210   |                               | 2950  | 7470-     |
| $\text{F}$              | 341                      | 180   | 160       | 938                   | 700   | 680       | 250                           | 2170  | 2060      |
|                         |                          | 170   | 210-907   |                       | 601   | 240-440   |                               | 2390  | 4930-     |
| $\text{S}$              | 557                      | 1010  | 990       | 2583                  | 750   | 590       | 647                           | 1060  | 1060      |
|                         |                          | 420   | 480-320   |                       | 800   | 1280-410  |                               | 950   | 2000-690  |
| $\text{CO}_2$           | 455                      | 190   | 150       | 706                   | 150   | 100       | 129                           | 1780  | 1780      |
|                         |                          | 210   | 120-70    |                       | 270   | 250-701   |                               | 1602  | 110-970   |
| <b>Сумма</b>            |                          | 99.37 | 99.17     |                       | 99.69 | 99.36     |                               | 98.36 | 96.03     |
| <b>T, °C</b>            | 504                      | 1227  | 1227      | 870                   | 1194  | 1194      | 770                           | 1199  | 1200      |
|                         |                          | 42    | 43-42     |                       | 65    | 66-62     |                               | 71    | 77-72     |
| $\text{Li}$             | 329                      | 6.37  | 6.21      | 126                   | 6.26  | 6.44      | 118                           | 19.7  | 11.3      |
|                         |                          | 2.17  | 1.81-1.40 |                       | 2.26  | 3.12-2.10 |                               | 35.0  | 25.8-7.9  |
| $\text{Be}$             | 330                      | 0.64  | 0.63      | 61                    | 0.78  | 0.74      | 103                           | 5.94  | 3.50      |
|                         |                          | 0.43  | 0.38-0.24 |                       | 0.26  | 0.48-0.29 |                               | 7.19  | 9.10-2.53 |
| $\text{B}$              | 193                      | 1.86  | 1.61      | 207                   | 2.48  | 1.84      | 105                           | 30.4  | 15.5      |
|                         |                          | 1.18  | 1.00-0.62 |                       | 1.89  | 1.85-0.92 |                               | 43.6  | 91.9-13.2 |
| $\text{Sc}$             | 610                      | 38.5  | 38.5      | 112                   | 31.9  | 32.6      | 99                            | 34.2  | 33.9      |
|                         |                          | 5.2   | 5.7-5.0   |                       | 8.6   | 11.9-8.7  |                               | 12.6  | 19.2-12.3 |
| $\text{V}$              | 582                      | 271   | 270       | 341                   | 277   | 275       | 72                            | 288   | 287       |
|                         |                          | 65    | 78-60     |                       | 99    | 132-89    |                               | 65    | 80-63     |
| $\text{Cr}$             | 894                      | 300   | 295       | 966                   | 503   | 417       | 367                           | 749   | 516       |
|                         |                          | 196   | 233-130   |                       | 559   | 616-249   |                               | 1108  | 1467-382  |
| $\text{Co}$             | 252                      | 44.2  | 44.2      | 76                    | 51.5  | 51.3      | 40                            | 99.0  | 74.1      |
|                         |                          | 5.1   | 5.2-4.7   |                       | 9.9   | 12.1-9.8  |                               | 129   | 162-50.8  |

|           |     |      |           |     |      |          |     |      |          |
|-----------|-----|------|-----------|-----|------|----------|-----|------|----------|
| <b>Ni</b> | 462 | 99.4 | 99.1      | 350 | 229  | 179      | 144 | 1073 | 517      |
| <b>Rb</b> | 536 | 47.1 | 54.5-35.2 | 419 | 221  | 274-108  | 151 | 2230 | 1930-408 |
|           |     | 3.83 | 1.43      |     | 15.7 | 12.0     |     | 92.7 | 73.6     |
|           |     | 6.68 | 3.31-1.00 |     | 17.8 | 21.0-7.6 |     | 121  | 296-59.0 |

Таблица 1. Окончание

| Компо-<br>ненты | Средний состав расплавов |       |           |                        |      |           |                                  |       |           |
|-----------------|--------------------------|-------|-----------|------------------------|------|-----------|----------------------------------|-------|-----------|
|                 | спелинно-<br>хребто      |       |           | океанических<br>остров |      |           | континентальных<br>внутриплитных |       |           |
|                 | <i>n</i>                 | арифм | геом      | <i>n</i>               | ариф | геом      | <i>n</i>                         | арифм | геом      |
| <b>Sr</b>       | 839                      | 134   | 129       | 805                    | 321  | 298       | 326                              | 1220  | 944       |
|                 |                          | 63    | 60-41     |                        | 297  | 438-177   |                                  | 1460  | 1610-595  |
| <b>Y</b>        | 810                      | 28.2  | 28.2      | 680                    | 23.1 | 22.7      | 177                              | 20.9  | 21.4      |
|                 |                          | 13.1  | 12.7-8.7  |                        | 11.2 | 14.6-8.9  |                                  | 7.7   | 9.9-6.8   |
| <b>Zr</b>       | 943                      | 94.1  | 90.9      | 795                    | 115  | 124       | 248                              | 309   | 175       |
|                 |                          | 52.9  | 74.1-     |                        | 111  | 209-78    |                                  | 526   | 393-121   |
| <b>Nb</b>       | 799                      | 4.74  | 2.39      | 643                    | 22.5 | 15.5      | 174                              | 30.2  | 20.6      |
|                 |                          | 6.62  | 4.25-     |                        | 32.5 | 32.5-10.5 |                                  | 51.8  | 34.8-12.9 |
| <b>Ba</b>       | 690                      | 29.6  | 16.1      | 676                    | 119  | 98        | 358                              | 3040  | 1880      |
|                 |                          | 51.2  | 53.0-     |                        | 163  | 254-71    |                                  | 5770  | 10200-    |
| <b>La</b>       | 1079                     | 5.51  | 4.40      | 841                    | 12.7 | 5.7       | 164                              | 46.3  | 26.8      |
|                 |                          | 5.95  | 5.69-     |                        | 20.5 | 16.8-4.2  |                                  | 90    | 92.7-20.8 |
| <b>Ce</b>       | 1189                     | 12.5  | 11.3      | 725                    | 30.1 | 19.9      | 215                              | 98.4  | 69.9      |
|                 |                          | 10.8  | 13.3-6.1  |                        | 45.9 | 86.8-16.2 |                                  | 171   | 131-45.6  |
| <b>Pr</b>       | 195                      | 2.15  | 1.76      | 270                    | 3.19 | 2.75      | 24                               | 7.79  | 5.61      |
|                 |                          | 1.66  | 1.36-0.77 |                        | 2.13 | 2.31-1.25 |                                  | 10.2  | 8.68-3.41 |
| <b>Nd</b>       | 888                      | 10.6  | 10.4      | 725                    | 16.5 | 14.3      | 152                              | 27.8  | 27.3      |
|                 |                          | 5.9   | 7.0-4.2   |                        | 20.2 | 41.3-10.6 |                                  | 27.5  | 38.2-15.9 |
| <b>Sm</b>       | 966                      | 3.57  | 3.46      | 741                    | 4.11 | 3.76      | 199                              | 7.41  | 6.41      |
|                 |                          | 1.84  | 1.85-1.21 |                        | 3.89 | 6.59-2.40 |                                  | 6.85  | 8.32-3.62 |
| <b>Eu</b>       | 807                      | 1.28  | 1.21      | 703                    | 1.66 | 1.20      | 131                              | 2.08  | 1.63      |
|                 |                          | 0.61  | 0.51-     |                        | 1.51 | 1.34-0.63 |                                  | 2.09  | 1.46-0.77 |
| <b>Gd</b>       | 561                      | 4.44  | 4.38      | 457                    | 5.97 | 6.22      | 100                              | 5.93  | 5.28      |
|                 |                          | 1.46  | 1.56-     |                        | 3.23 | 3.76-2.34 |                                  | 4.49  | 4.92-2.55 |
| <b>Tb</b>       | 260                      | 0.75  | 0.79      | 182                    | 0.78 | 0.84      | 31                               | 1.16  | 0.79      |
|                 |                          | 0.27  | 0.26-     |                        | 0.24 | 0.24-0.18 |                                  | 1.54  | 0.71-0.37 |
| <b>Dv</b>       | 793                      | 4.84  | 4.76      | 723                    | 4.22 | 4.30      | 134                              | 4.35  | 4.33      |
|                 |                          | 2.05  | 2.02-     |                        | 2.41 | 3.17-1.83 |                                  | 2.03  | 2.09-1.41 |
| <b>Ho</b>       | 184                      | 1.03  | 1.00      | 268                    | 0.88 | 0.94      | 8                                | 1.15  | 1.20      |
|                 |                          | 0.35  | 0.37-     |                        | 0.30 | 0.27-0.21 |                                  | 0.70  | 0.49-0.35 |
| <b>Er</b>       | 651                      | 3.06  | 3.02      | 626                    | 2.13 | 2.07      | 94                               | 2.13  | 2.05      |
|                 |                          | 1.23  | 1.13-     |                        | 1.04 | 1.10-0.72 |                                  | 0.84  | 0.76-0.56 |
| <b>Tm</b>       | 187                      | 0.42  | 0.41      | 182                    | 0.34 | 0.34      | -                                | -     | -         |
|                 |                          | 0.14  | 0.15-     |                        | 0.13 | 0.15-0.10 |                                  | -     | -         |
| <b>Yb</b>       | 831                      | 2.99  | 2.91      | 835                    | 1.94 | 1.90      | 172                              | 2.27  | 2.16      |
|                 |                          | 1.36  | 1.25-     |                        | 0.84 | 0.85-0.59 |                                  | 1.27  | 1.30-0.81 |
| <b>Lu</b>       | 469                      | 0.45  | 0.43      | 224                    | 0.29 | 0.30      | 78                               | 0.31  | 0.31      |
|                 |                          | 0.20  | 0.15-     |                        | 0.09 | 0.11-0.08 |                                  | 0.12  | 0.14-0.10 |
| <b>Hf</b>       | 434                      | 2.45  | 2.38      | 349                    | 3.96 | 3.90      | 82                               | 3.90  | 2.95      |
|                 |                          | 1.05  | 1.18-     |                        | 2.13 | 2.45-1.50 |                                  | 3.97  | 3.87-1.67 |
| <b>Ta</b>       | 406                      | 0.30  | 0.28      | 223                    | 0.82 | 0.83      | 61                               | 1.45  | 0.61      |
|                 |                          | 0.39  | 0.50-     |                        | 0.35 | 0.53-0.32 |                                  | 2.99  | 2.07-0.47 |
| <b>Pb</b>       | 362                      | 0.70  | 0.71      | 245                    | 0.86 | 0.82      | 65                               | 4.04  | 1.32      |
|                 |                          | 0.50  | 0.38-     |                        | 0.65 | 0.56-0.33 |                                  | 8.28  | 5.52-1.06 |
| <b>Th</b>       | 561                      | 0.44  | 0.36      | 334                    | 1.53 | 1.07      | 172                              | 6.32  | 2.15      |
|                 |                          | 0.70  | 0.73-     |                        | 2.63 | 2.52-0.75 |                                  | 8.79  | 6.88-1.64 |
| <b>U</b>        | 433                      | 0.16  | 0.09      | 315                    | 0.44 | 0.41      | 153                              | 2.08  | 1.37      |
|                 |                          | 0.25  | 0.18-     |                        | 0.62 | 0.59-0.24 |                                  | 3.19  | 4.42-1.05 |

**Примечание:** Здесь и в табл. 2 содержания петрогенных компонентов и воды даны в мас. %, остальных элементов - в ppm; *n* - число определений, арифм - среднее арифметическое, под которым дано отклонение от среднего значения, геом - среднее геометрическое, под которым

дано отклонение от среднего значения (первая цифра - плюс к среднему, вторая цифра -минус от среднего). Содержания элементов вычислены как среднее арифметическое и среднее геометрическое при условии, что с вероятностью 95% наибольшее отклонение отдельного измерения не отличается от среднего значения более чем на  $2\sigma$ . Г, °С - температура расплавов.

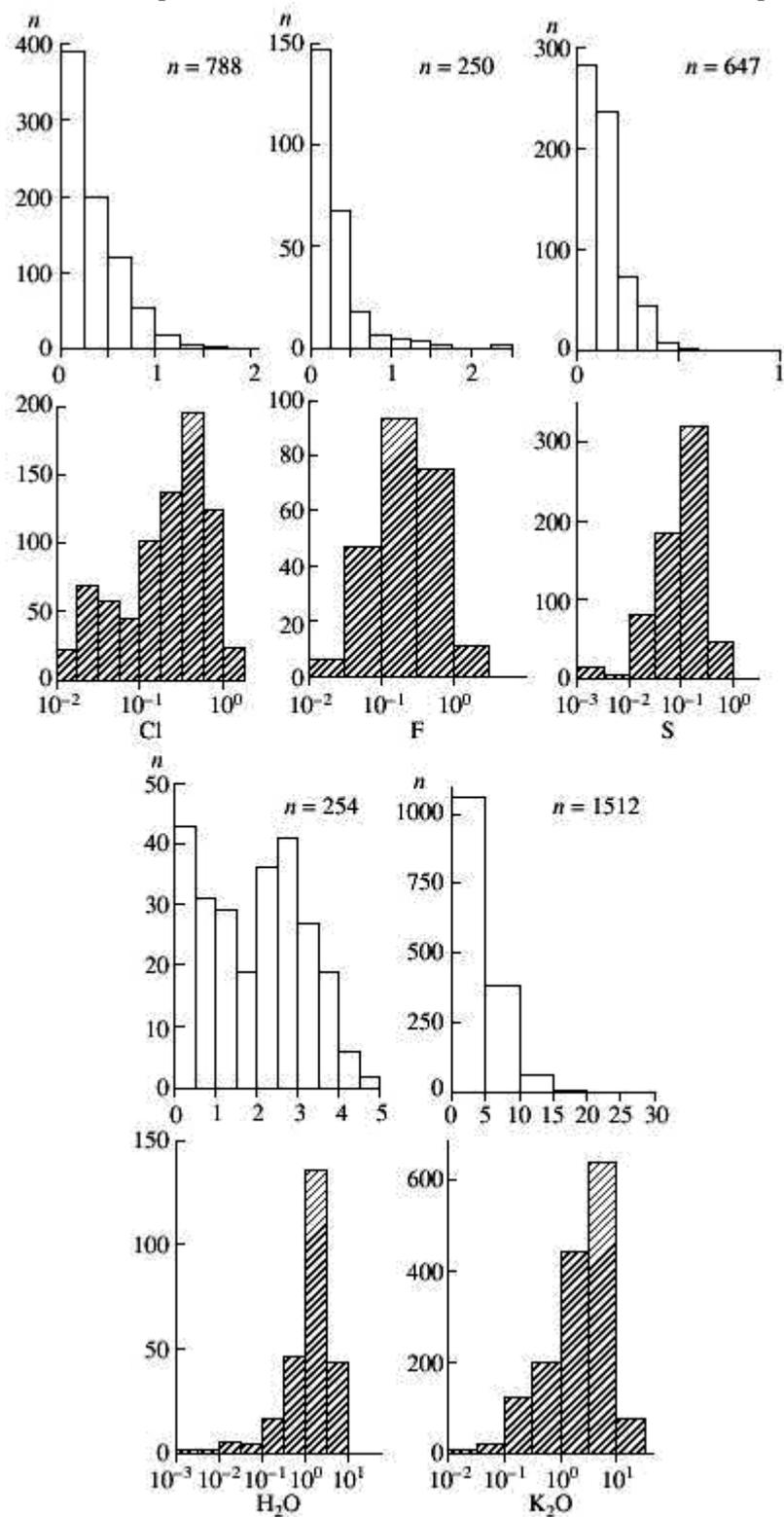


Рис. 1. Гистограммы распределения содержаний хлора, фтора, серы, воды и оксида калия в базитовых магмах внутриплитных континентальных геодинамических обстановок (КР).

Примечания: Незалитые фигуры - нормальное распределение, заштрихованные-логнормальное распределение, n - число анализированных расплавных включений и образцов стекол.

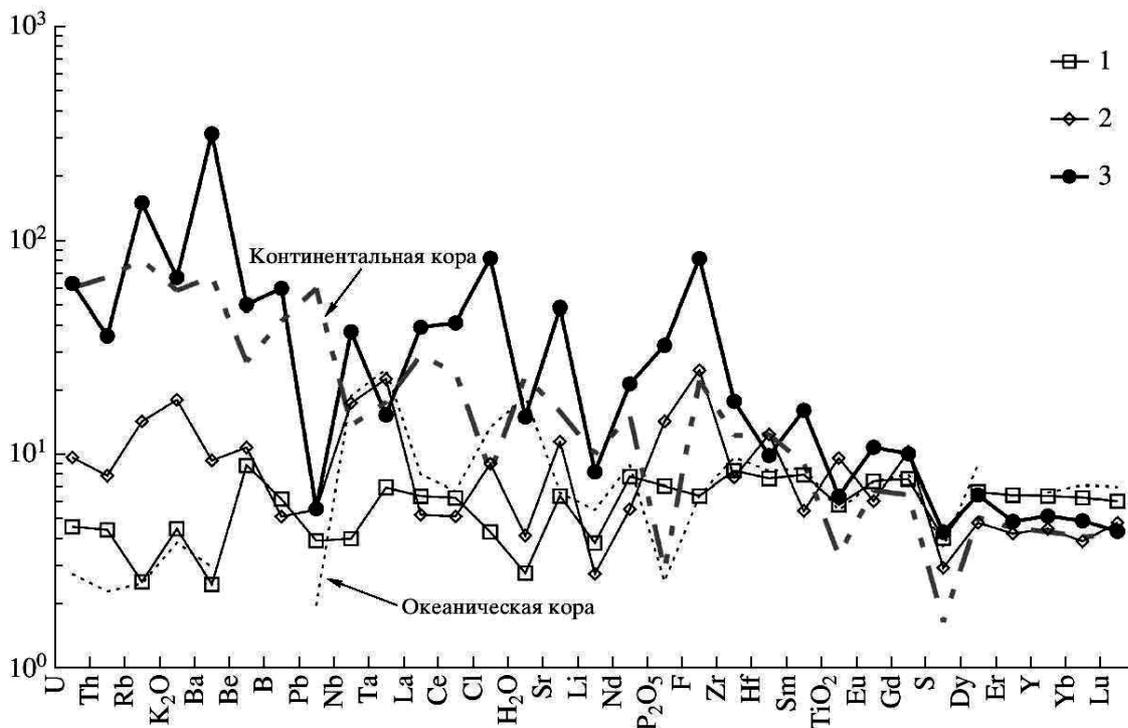


Рис. 2. Спайдер-диаграммы средних составов базитовых магм срединно-океанических хребтов (1), океанических островов (2) и континентальных внутриплитных обстановок (3).

Примечания: Для сравнения приведены средние составы океанической (Wedepohl, Hartmann, 1994) и континентальной [39] коры.

K, Cl, F, S, Li, Be, B, Rb и Nb. Отметим, что для среднего состава магм Везувия не наблюдается заметного обеднения Nb относительно Ba или La, что свидетельствует о подчиненном влиянии субдукционной компоненты в источнике магм.

На рис.2 приведены спайдер-диаграммы средних составов базитовых магм. Общими чертами магм океанических и континентальных плюмов являются минимумы  $H_2O$  по отношению к  $K_2O$ , La, Se и Sr и максимумы F, Sr, Nb, Ta. Отличительной чертой среднего состава базитовых магм КР являются минимум Pb и максимум Cl. Характерно также значительное обогащение высоко-несовместимыми элементами по сравнению с магмами ОО. Содержания умеренно-несовместимых элементов (Ti, Dy, S, Y, тяжелые РЗЭ) в магмах всех рассмотренных обстановок близки. Сравнение составов магм с составами континентальной и океанической

коры (рис.2) свидетельствует о том, что контаминация коровым материалом в целом не оказала заметного влияния на средние составы магм, хотя в конкретном комплексе ее влияние может быть значительно. В частности, средние составы магм КР не обнаруживают относительного обогащения Pb, которое

Таблица 2.  
Средние содержания петрогенных элементов и воды (мас.%), летучих и редких элементов (ppm) в магматических расплавах вулкана Везувий (Италия)

| Компоненты                     | Средний состав расплавов вулкана Везувий |       |           | Компоненты | Средний состав расплавов вулкана Везувий |       |           |
|--------------------------------|--|-------|-----------|------------|--|-------|-----------|
|                                | n  | арифм | геом      |            | n  | арифм | геом      |
| SiO <sub>2</sub>               | 356                                      | 48.35 | 48.34     | V          | 28                                       | 276   | 276       |
|                                |  | 2.50  | 2.59-2.46 |            |  | 59    | 71-57     |
| TiO <sub>2</sub>               | 354                                      | 1.02  | 1.01      | Cr         | 43                                       | 195   | 194       |
|                                |  | 0.27  | 0.43-0.30 |            |  | 139   | 163-88    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 356                                      | 15.61 | 15.76     | Rb         | 73                                       | 162   | 156       |
|                                |  | 2.96  | 2.90-2.45 |            |  | 77    | 118-67    |
| FeO                            | 356                                      | 7.10  | 7.10      | Sr         | 77                                       | 862   | 856       |
|                                |  | 1.62  | 2.07-1.60 |            |  | 277   | 332-239   |
| MnO                            | 281                                      | 0.15  | 0.16      | Y          | 73                                       | 22.6  | 23.0      |
|                                |  | 0.06  | 0.12-0.07 |            |  | 9.1   | 12.1-7.9  |
| MgO                            | 354                                      | 5.25  | 4.40      | Zr         | 73                                       | 180   | 183       |
|                                |  | 2.65  | 3.64-1.99 |            |  | 67    | 82-57     |
| CaO                            | 356                                      | 10.01 | 9.85      | Nb         | 73                                       | 29.4  | 28.1      |
|                                |  | 2.89  | 3.89-2.79 |            |  | 14.0  | 14.3-9.5  |
| Na <sub>2</sub> O              | 356                                      | 2.72  | 2.47      | Ba         | 42                                       | 1630  | 1670      |
|                                |  | 1.71  | 1.87-1.07 |            |  | 518   | 798-540   |
| K <sub>2</sub> O               | 356                                      | 5.55  | 5.53      | La         | 28                                       | 55.9  | 55.2      |
|                                |  | 1.41  | 1.64-1.26 |            |  | 21.2  | 24.2-16.8 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 288                                      | 0.83  | 0.80      | Ce         | 73                                       | 101.0 | 99.6      |
|                                |  | 0.27  | 0.48-0.30 |            |  | 43.2  | 60.0-37.4 |
| H <sub>2</sub> O               | 163                                      | 2.20  | 1.79      | Nd         | 33                                       | 53.9  | 55.6      |
|                                |  | 1.15  | 1.36-0.77 |            |  | 25.8  | 28.1-18.7 |
| Cl                             | 278                                      | 5690  | 5840      | Sm         | 71                                       | 10.90 | 10.97     |
|                                |  | 2350  | 3220-2070 |            |  | 6.87  | 8.43-4.77 |
| F                              | 73                                       | 2640  | 2420      | Eu         | 24                                       | 2.75  | 2.79      |
|                                |  | 1560  | 4850-1610 |            |  | 1.03  | 1.09-0.78 |
| S                              | 206                                      | 1330  | 1210      | Gd         | 25                                       | 8.30  | 8.67      |
|                                |  | 830   | 1630-690  |            |  | 2.69  | 2.81-2.12 |
| CO <sub>2</sub>                | 85                                       | 2030  | 1950      | Dy         | 44                                       | 4.89  | 4.90      |
|                                |  | 670   | 3360-1130 |            |  | 1.50  | 2.05-1.44 |
| Сумма                          | 152                                      | 99.95 | 98.35     | Yb         | 60                                       | 2.56  | 2.58      |
| T, °C                          |  | 1152  | 1148      |            |  | 1.55  | 1.64-1.00 |
|                                |  | 77    | 87-81     |            |  | 29.4  | 29.7      |

|    |    |              |                   |    |    |             |                 |
|----|----|--------------|-------------------|----|----|-------------|-----------------|
| Li | 62 | 21.1<br>18.6 | 19.4<br>24.0-10.7 | Th | 60 | 6.3<br>13.8 | 8.5-6.6<br>13.6 |
| Be | 58 | 8.8<br>4.7   | 8.6<br>7.3-4.0    | U  | 58 | 5.2<br>3.9  | 7.2-4.7<br>3.8  |
| B  | 62 | 40.8<br>24.4 | 39.8<br>39.7-19.9 |    |    | 2.4         | 3.2-1.7         |

Таблица 3.

Отношения средних содержаний  $K_2O$  с другими компонентами, а также  $H_2O/Ce$ ,  $P_2O_5/F$ ,  $S/Dy$ ,  $HREE/Dy$ ,  $TiO_2/Dy$ ,  $P_2O_5/Dy$ ,  $Li/Dy$  в магматических расплавах срединно-океанических хребтов, океанических островов и континентальных внутриплитных обстановок

| Компо-<br>ненты | Отношения средних содержаний |                                 |          |                         |          |                               |
|-----------------|------------------------------|---------------------------------|----------|-------------------------|----------|-------------------------------|
|                 | <i>n</i>                     | срединно-океанические<br>хребты | <i>n</i> | океанические<br>острова | <i>n</i> | континентальные<br>обстановки |
| $K_2O/H_2O$     | 1086                         | 0.5 (1.0-0.3)                   | 969      | 1.1 (1.4-0.5)           | 269      | 1.2(2.2-0.8)                  |
| $K_2O/Cl$       | 1143                         | 11(40-8)                        | 1658     | 19 (41-9)               | 788      | 8.1 (24.4-5.2)                |
| $K_2O/F$        | 341                          | 9.0 (19-6)                      | 938      | 8.4 (15-4.0)            | 250      | 9.7 (23.3-6.3)                |
| $K_2O/S$        | 557                          | 1.4(3.0-1.0)                    | 2568     | 9.6 (20-4.6)            | 647      | 19 (36-12)                    |
| $K_2O/CO_2$     | 447                          | 9.1 (19-6.2)                    | 706      | 58 (150-28)             | 129      | 11 (20-7)                     |
| $K_2O/TiO_2$    | 2695                         | 0.11 (0.24-0.08)                | 4040     | 0.27 (0.25-0.13)        | 1536     | 1.5(2.7-1.0)                  |
| $K_2O/P_2O_5$   | 2341                         | 0.98 (2.1-0.66)                 | 3630     | 2.0(1.8-1.0)            | 1126     | 3.2(5.8-2.1)                  |
| $K_2O/Li$       | 329                          | 230 (480-150)                   | 126      | 880 (820-430)           | 118      | 1800(4000-1100)               |
| $K_2O/Be$       | 330                          | 2200 (4700-1500)                | 61       | 7700 (7200-3700)        | 103      | 5700 (15000-3700)             |
| $K_2O/B$        | 193                          | 870 (1800-590)                  | 207      | 3100(3100-1500)         | 105      | 1300 (7700-840)               |
| $K_2O/Rb$       | 536                          | 980(2300-670)                   | 419      | 470 (830-230)           | 151      | 270(1100-180)                 |
| $K_2O/Sr$       | 839                          | 11(23-7)                        | 805      | 19 (28-9)               | 326      | 21 (38-14)                    |
| $K_2O/Y$        | 810                          | 50 (100-33)                     | 680      | 250 (230-120)           | 177      | 940 (1700-600)                |
| $K_2O/Zr$       | 943                          | 15 (33-10)                      | 795      | 46 (77-22)              | 248      | 110(260-74)                   |
| $K_2O/Nb$       | 799                          | 580 (1200-400)                  | 643      | 370(770-180)            | 174      | 970(1800-630)                 |
| $K_2O/Ba$       | 690                          | 87 (290-59)                     | 676      | 58 (150-28)             | 358      | 11 (58-7)                     |
| $K_2O/La$       | 1079                         | 320 (670-220)                   | 841      | 1000 (3000-480)         | 164      | 750 (2600-480)                |
| $K_2O/Ce$       | 1189                         | 120(260-84)                     | 725      | 290 (1200-140)          | 215      | 290(540-180)                  |
| $K_2O/Nd$       | 888                          | 130(280-90)                     | 725      | 400 (1200-190)          | 152      | 730 (1300-470)                |
| $K_2O/Sm$       | 966                          | 400 (850-270)                   | 741      | 1500 (2600-730)         | 199      | 3100(5700-2000)               |
| $K_2O/Eu$       | 807                          | 1100(2400-780)                  | 703      | 4700 (5300-2300)        | 131      | 12000 (22000-8000)            |
| $K_2O/Gd$       | 561                          | 320 (670-220)                   | 457      | 910 (850-440)           | 100      | 3800 (6900-2400)              |
| $K_2O/Dy$       | 793                          | 290 (620-200)                   | 723      | 1300 (1200-640)         | 134      | 4600 (8400-3000)              |
| $K_2O/Er$       | 651                          | 460(980-310)                    | 626      | 2700 (2600-1300)        | 94       | 9800(18000-6300)              |
| $K_2O/Yb$       | 831                          | 480 (1000-330)                  | 835      | 3000 (2800-1400)        | 172      | 9300(17000-6000)              |
| $K_2O/Lu$       | 469                          | 3300 (6900-2200)                | 224      | 19000(18000-9300)       | 78       | 66000(120000-42000)           |
| $K_2O/Hf$       | 434                          | 590 (1200-400)                  | 349      | 1500 (1400-700)         | 82       | 6800 (12000-4400)             |
| $K_2O/Ta$       | 406                          | 5100(11000-3400)                | 223      | 6900 (6400-3300)        | 61       | 33000(110000-21000)           |
| $K_2O/Pb$       | 362                          | 2000 (4100-1300)                | 245      | 6900 (6500-3300)        | 65       | 15000 (64000-9800)            |
| $K_2O/Th$       | 561                          | 3900 (8300-2700)                | 334      | 5300 (12000-2600)       | 172      | 6900 (23000-4500)             |
| $K_2O/U$        | 433                          | 15000 (3200-10000)              | 315      | 14000(20000-6700)       | 153      | 14000 (46000-9400)            |
| $H_2O/Ce$       | 540                          | 190 (80-60)                     | 196      | 120 (120-60)            | 70       | 180(720-140)                  |
| $P_2O_5/F$      | 266                          | 7.9 (5.6-3.3)                   | 931      | 5.3 (3.5-2.1)           | 229      | 3.3 (7.5-2.3)                 |
| $S/Dy$          | 169                          | 230 (66-51)                     | 392      | 130 (230-84)            | 65       | 255 (350-150)                 |
| $TiO_2/Dy$      | 793                          | 2800 (890-680)                  | 717      | 4100 (2200-1400)        | 134      | 2600 (1500-940)               |
| $P_2O_5/Dy$     | 746                          | 270 (250-130)                   | 580      | 550 (490-260)           | 120      | 1100(1900-700)                |
| $Gd/Dy$         | 532                          | 0.88 (0.08-0.08)                | 457      | 1.1 (0.2-0.2)           | 78       | 1.1 (0.3-0.2)                 |

|       |     |                    |     |                    |     |                     |
|-------|-----|--------------------|-----|--------------------|-----|---------------------|
| Er/Dy | 650 | 0.61 (0.05-0.04)   | 626 | 0.55(0.13-0.10)    | 94  | 0.52(0.13-0.10)     |
| Yb/Dy | 697 | 0.60 (0.06-0.06)   | 722 | 0.48(0.18-0.13)    | 134 | 0.48 (0.22-0.15)    |
| Lu/Dy | 381 | 0.087(0.011-0.010) | 224 | 0.058(0.011-0.009) | 42  | 0.071 (0.050-0.029) |
| Nb/U  | 374 | 41.9(10.1-8.2)     | 311 | 49.9(13.8-10.8)    | 130 | 17.5 (48.9-12.9)    |
| Li/Dy | 307 | 1.21 (0.19-0.16)   | 113 | 0.97(0.18-0.16)    | 83  | 2.62(5.91-1.81)     |

**Примечания:** Приведены средние геометрические значения к среднему, в скобках - стандартное отклонение (первая цифра – плюс к среднему, вторая цифра -минус от среднего).

Таблица 4.

**Средние содержания элементов (ppm) в источниках магм срединно-океанических хребтов, океанических островов и континентальных внутриплитных обстановок, вычисленные по термической модели (I) и модели обогащенного источника (II)**

| Компоненты                      | Срединно-океанические хребты |             | Океанические острова |               |             | Континентальные внутриплитные обстановки |             |             |
|---------------------------------|------------------------------|-------------|----------------------|---------------|-------------|--|-------------|-------------|
|                                 | n                            | I           | n                    | I             | II          | n  | I           | II          |
| K <sub>2</sub> O                |                              | 72          |                      | 72            | 510         |  | 72          | 510         |
| H <sub>2</sub> O                | 1086                         | 150         | 969                  | 65            | 460         | 269                                      | 60          | 420         |
|                                 |                              | 330-100     |                      | 82-32         | 580-220     |  | 100-38      | 770-270     |
| Cl                              | 1151                         | 6.5         | 1673                 | 3.8           | 27          | 788                                      | 9.0         | 63          |
|                                 |                              | 23-4.4      |                      | 8.2-1.8       | 58-13       |  | 27-5.7      | 190-41      |
| F                               | 341                          | 8.0         | 938                  | 8.6           | 61          | 250                                      | 7.4         | 52          |
|                                 |                              | 17-5.5      |                      | 15.7-4.2      | 110-29      |  | 18-4.8      | 120-34      |
| S                               | 557                          | 51          | 2583                 | 7.5           | 53          | 647                                      | 3.8         | 27          |
|                                 |                              | 110-35      |                      | 16.0-3.6      | 110-26      |  | 7.2-2.4     | 51-17       |
| S*                              | 157                          | 123         | 392                  | 71            | 71          | 65                                       | 135         | 135         |
|                                 |                              | 35-28       |                      | 120-45        | 120-45      |  | 184-78      | 184-78      |
| CO <sub>2</sub>                 | 447                          | 7.9         | 706                  | 1.2           | 8.5         | 129                                      | 6.4         | 45          |
|                                 |                              | 17-5.4      |                      | 3.2-0.6       | 22.7-4.2    |  | 12-4.1      | 82-29       |
| TiO <sub>2</sub>                | 2695                         | 640         | 4040                 | 270           | 1900        | 1536                                     | 48          | 340         |
|                                 |                              | 1350-430    |                      | 250-130       | 1750-900    |  | 86-31       | 610-220     |
| TiO <sub>2</sub> *              | 793                          | 1500        | 717                  |               | 2180        | 134                                      |             | 1370        |
|                                 |                              | 470-360     |                      |               | 1170-760    |  |             | 790-500     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 2341                         | 74          | 3630                 | 36            | 260         | 1126                                     | 23          | 160         |
|                                 |                              | 160-50      |                      | 34-18         | 240-120     |  | 41-15       | 290-100     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> * | 746                          | 146         | 577                  |               | 294         | 120                                      |             | 590         |
|                                 |                              | 132-69      |                      |               | 263-138     |  |             | 1010-370    |
| Li                              | 329                          | 0.32        | 126                  | 0.082         | 0.58        | 118                                      | 0.041       | 0.29        |
|                                 |                              | 0.67-0.22   |                      | 0.076-0.039   | 0.54-0.28   |  | 0.093-0.026 | 0.66-0.18   |
| Li*                             | 307                          | 0.64        | 113                  |               | 0.52        | 83                                       |             | 1.39        |
|                                 |                              | 0.10-0.08   |                      |               | 0.10-0.08   |  |             | 3.14-0.96   |
| Be                              | 330                          | 0.032       | 61                   | 0.0093        | 0.066       | 103                                      | 0.013       | 0.089       |
|                                 |                              | 0.068-0.022 |                      | 0.0087-0.0045 | 0.061-0.032 |  | 0.033-0.008 | 0.230-0.057 |
| B                               | 193                          | 0.083       | 207                  | 0.023         | 0.17        | 105                                      | 0.055       | 0.39        |
|                                 |                              | 0.175-0.056 |                      | 0.023-0.011   | 0.17-0.08   |  | 0.33-0.036  | 2.30-0.25   |
| Rb                              | 536                          | 0.073       | 419                  | 0.15          | 1.1         | 151                                      | 0.26        | 1.9         |
|                                 |                              | 0.170-0.050 |                      | 0.26-0.07     | 1.9-0.5     |  | 1.06-0.17   | 7.5-1.2     |
| Sr                              | 839                          | 6.6         | 805                  | 3.8           | 27          | 326                                      | 3.4         | 24          |
|                                 |                              | 14.0-4.5    |                      | 5.5-1.8       | 39-13       |  | 6.1-2.2     | 44-15       |

|    |     |                   |     |                   |                |     |                     |                   |
|----|-----|-------------------|-----|-------------------|----------------|-----|---------------------|-------------------|
| Y  | 810 | 1.5<br>3.1-1.0    | 680 | 0.29<br>0.27-0.14 | 2.0<br>1.9-1.0 | 177 | 0.077<br>0.14-0.050 | 0.55<br>0.99-0.35 |
| Y* | 678 | 3.1<br>0.4-0.3    | 652 |                   | 2.8<br>0.6-0.5 | 132 |                     | 2.66<br>0.61-0.50 |
| Zr | 943 | 4.7<br>9.9-3.2    | 795 | 1.6<br>2.6-0.8    | 11<br>19-5     | 248 | 0.63<br>1.41-0.40   | 4.5<br>10.0-2.9   |
| Nb | 799 | 0.12<br>0.26-0.08 | 643 | 0.20<br>0.41-0.09 | 1.4<br>2.9-0.7 | 174 | 0.074<br>0.13-0.048 | 0.52<br>0.95-0.34 |

Таблица 4. Окончание

| Компоненты | Срединно-океанические хребты |                      | Океанические острова |                         |                      | Континентальные внутриплитные обстановки |                         |                        |
|------------|------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|--|-------------------------|------------------------|
|            | n                            | I                    | n                    | I                       | II                   | n  | I                       | II                     |
| Ba         | 690                          | 0.83<br>2.7-0.6      | 676                  | 1.2<br>3.2-0.6          | 8.8<br>22.8-4.2      | 358                                      | 6.7<br>37-4.3           | 48<br>260-31           |
| La         | 1079                         | 0.23<br>0.48-0.15    | 841                  | 0.072<br>0.213-0.035    | 0.51<br>1.51-0.24    | 164                                      | 0.10<br>0.33-0.06       | 0.68<br>2.4-0.44       |
| Ce         | 1189                         | 0.58<br>1.23-0.39    | 725                  | 0.25<br>1.10-0.12       | 1.8<br>7.8-0.9       | 215                                      | 0.25<br>0.47-0.16       | 1.8<br>3.3-1.1         |
| Nd         | 888                          | 0.54<br>1.13-0.36    | 725                  | 0.18<br>0.52-0.09       | 1.3<br>3.7-0.6       | 152                                      | 0.10<br>0.18-0.06       | 0.69<br>1.3-0.45       |
| Sm         | 966                          | 0.18<br>0.38-0.12    | 741                  | 0.048<br>0.083-0.023    | 0.34<br>0.59-0.16    | 199                                      | 0.023<br>0.42-0.015     | 0.16<br>0.30-0.11      |
| Eu         | 807                          | 0.062<br>0.132-0.042 | 703                  | 0.015<br>0.017-0.007    | 0.11<br>0.12-0.05    | 131                                      | 0.0059<br>0.011-0.0038  | 0.042<br>0.075-0.027   |
| Gd         | 561                          | 0.23<br>0.48-0.15    | 457                  | 0.079<br>0.073-0.038    | 0.56<br>0.52-0.27    | 100                                      | 0.019<br>0.034-0.012    | 0.13<br>0.24-0.09      |
| Gd*        | 532                          | 0.47<br>0.05-0.04    | 457                  |                         | 0.57<br>0.11-0.09    | 78                                       |                         | 0.59<br>0.16-0.13      |
| Dy         | 793                          | 0.24<br>0.52-0.17    | 723                  | 0.054<br>0.051-0.026    | 0.39<br>0.36-0.18    | 134                                      | 0.016<br>0.028-0.010    | 0.11<br>0.20-0.07      |
| Er         | 651                          | 0.16<br>0.33-0.11    | 626                  | 0.026<br>0.024-0.013    | 0.19<br>0.17-0.09    | 94                                       | 0.0074<br>0.013-0.0048  | 0.052<br>0.095-0.034   |
| Er*        | 650                          | 0.34<br>0.03-0.02    | 626                  |                         | 0.29<br>0.07-0.06    | 94                                       |                         | 0.28<br>0.07-0.05      |
| Yb         | 831                          | 0.15<br>0.32-0.10    | 835                  | 0.024<br>0.022-0.012    | 0.17<br>0.16-0.08    | 172                                      | 0.0077<br>0.014-0.0050  | 0.055<br>0.099-0.035   |
| Yb*        | 697                          | 0.32<br>0.03-0.03    | 722                  |                         | 0.25<br>0.09-0.07    | 134                                      |                         | 0.25<br>0.11-0.08      |
| Lu         | 469                          | 0.022<br>0.047-0.015 | 224                  | 0.0037<br>0.0035-0.0018 | 0.026<br>0.025-0.013 | 78                                       | 0.0011<br>0.0020-0.0007 | 0.0078<br>0.014-0.0050 |
| Lu*        | 381                          | 0.046<br>0.006-0.005 | 224                  |                         | 0.031<br>0.006-0.005 | 42                                       |                         | 0.037<br>0.026-0.015   |
| Hf         | 434                          | 0.12<br>0.26-0.08    | 349                  | 0.049<br>0.046-0.024    | 0.35<br>0.32-0.17    | 82                                       | 0.011<br>0.019-0.007    | 0.075<br>0.140-0.048   |
| Ta         | 406                          | 0.014<br>0.030-0.010 | 223                  | 0.010<br>0.010-0.005    | 0.074<br>0.069-0.036 | 61                                       | 0.0022<br>0.0074-0.0014 | 0.015<br>0.053-0.010   |
| Pb         | 362                          | 0.037<br>0.077-0.025 | 245                  | 0.010<br>0.010-0.005    | 0.073<br>0.068-0.035 | 65                                       | 0.0047<br>0.020-0.0030  | 0.033<br>0.140-0.022   |

|    |     |                       |     |                         |                      |     |                        |                      |
|----|-----|-----------------------|-----|-------------------------|----------------------|-----|------------------------|----------------------|
| Th | 561 | 0.018<br>0.039-0.012  | 334 | 0.014<br>0.032-0.006    | 0.096<br>0.226-0.046 | 172 | 0.0077<br>0.034-0.0067 | 0.055<br>0.240-0.047 |
| U  | 433 | 0.0047<br>0.010-0.003 | 315 | 0.0051<br>0.0074-0.0025 | 0.036<br>0.053-0.018 | 153 | 0.0049<br>0.016-0.0032 | 0.035<br>0.110-0.022 |

**Примечания:** *n* - количество определений. Содержания элементов вычислены как среднее геометрическое при условии, что с вероятностью 95% наибольшее отклонение отдельного измерения не отличается от среднего значения более чем на  $2\sigma$ . Под значением среднего геометрического дано отклонение (первая цифра-плюс к среднему, вторая цифра -минус от среднего). \* - содержания элементов вычислены по отношениям с Dy, для которого в мантии принято значение 0.531 ppm.

является признаком контаминации магм материалом континентальной коры. Отношение Pb/Nb составляет около 0.05 как для океанических, так и для континентальных плюмовых магм. Значения Pb/Nd в средних составах континентальной [39] и океанической коры (Wedepohl, Hartmann, 1994) различаются очень сильно (0,55 и 0,03 соответственно), и даже небольшие степени контаминации влияют на это отношение в магмах [10].

## ОЦЕНКИ СРЕДНИХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В МАНТИЙНЫХ ИСТОЧНИКАХ

Средние содержания летучих компонентов и  $K_2O$  в источниках базитовых магм. В табл. 3 представлены средние отношения  $K_2O$ , летучих компонентов и некоторых элементов-примесей для базитовых магм разных обстановок, а также отношения элементов-примесей с близкой несовместимостью -  $H_2O/Ce$ ,  $P_2O_5/F$ ,  $S/Dy$ ,  $HREE/Dy$ ,  $TiO_2/Dy$ ,  $P_2O_5/Dy$ ,  $Li/Dy$ ,  $Nb/U$  [48]. Эти данные - основа для оценки средних содержаний элементов в мантии этих обстановок. Ранее нами сделаны такие оценки для летучих элементов в мантии СОХ [4] и ОО [5]. Как и в случае мантии ОО, состав мантии КР оценивается по двум моделям: изохимической (I в табл. 4) и умеренно обогащенной мантии (II в табл. 4). Нашу оценку начнем с отношения летучих компонентов и  $K_2O$ , а затем перейдем к отношениям содержаний других несовместимых компонентов.

### Изохимическая модель

Изохимическая модель (I в табл. 4). В этой модели допускается, что вся мантия в области базитового магмообразования имеет примерно одинаковый состав, приближающийся к составу деплетированной мантии, а специфические черты магм внутриплитных обстановок имеют термическую природу. За основу, как и в предыдущих работах, примем содержание  $K_2O$  в мантии, равное его содержанию в ДМ - 72 ppm [41], а также данные табл. 3. Исходя из этого, среднее содержание  $H_2O$  в мантии КР составит 60 ppm,  $Cl$  - 9.0 ppm,  $F$  - 7.4 ppm. Принимая среднее содержание Dy в мантии 0.531 ppm [41] и среднее отношение  $S/Dy = 255$  для мантии КР (табл. 3), получаем среднее содержание  $S$  в мантии КР, равное 135 ppm. Близость средних отношений  $K_2O/Cl$ ,  $K_2O/F$  и  $S/Dy$  в базитовых магмах СОХ и КР (табл. 3) приводит к близким средним содержаниям  $Cl$ ,  $F$  и  $S$  в мантии СОХ и КР (табл. 4:  $Cl$  - 6.5 и 9.0,  $F$  - 8.0 и 7.4,  $S$  - 123 и 135 ppm). В отличие от этих

элементов, содержание  $H_2O$  в мантии термических плюмов (60 ppm) в 2.5 раза ниже, чем в мантии СОХ (150 ppm).

Оценим суммарную степень плавления и дифференциации магм (назовем ее степенью суммарного фракционирования) для модели термического плюма. Для процессов фракционного плавления и фракционной кристаллизации базитовых магм степень суммарного фракционирования высоконесовместимых элементов ( $D \sim 0$ )  $(1 - M) = C_0/C$ , где  $C_0$  - содержание элемента в источнике (мантии), а  $C$  - содержание того же элемента в магме. Для термической модели содержания  $K_2O$  в мантии и магме (табл. 1, 4) дают  $(1 - M) = 0.0034$ , т.е. в суммарной массе расплава, кристаллического рестита и минералов, удаленных в ходе кристаллизации, доля расплава составляет около 0.3%. Даже учитывая, что до 50% кристаллических фаз могло удалиться в близповерхностных камерах, т.е. степень плавления источника была в два раза выше, сегрегация такого количества расплава из мантии проблематична. Поэтому мы заключаем, что чисто термическая модель мантийных плюмов маловероятна [4. 5].

### **Модель умеренно обогащенной мантии**

Модель умеренно обогащенной мантии (II в табл. 4). Содержание  $K_2O$  в мантии внутриплитных обстановок или плюмов (океанических и континентальных) оценивается для этой модели в 510 ppm [5]. В соответствии с данными табл. 4 содержание  $H_2O$  в МКП составляет 420 ppm,  $Cl$  - 63 ppm,  $F$  - 52 ppm. Предполагая, что по содержанию  $Du$  ЭТОТ материал близок к ДМ (0.531 ppm), содержание  $S$  будет также близко к ее содержанию в ДМ и, соответственно, к термической модели - 135 ppm. Это допущение подтверждается близкими содержаниями  $Du$  и  $S$  в базитовых магмах всех рассмотренных геодинамических обстановок (рис. 2). Если содержание  $Du$  в умеренно обогащенной мантии плюмов равно 0.92 ppm [5], содержание  $S$  оказывается равным 212 ppm. По отношению  $C_0/C$  для  $K_2O$  средняя степень суммарного фракционирования магм КР составляет около 2.5%. Эта величина представляется реальной для мантийных магм повышенной щелочности. Но при таких низких степенях суммарного фракционирования мантийных магм отношение содержаний несовместимых элементов в магме может существенно отличаться от такого отношения в источнике (мантии), поэтому желательно использовать отношения несовместимых элементов с близкими значениями коэффициентов распределения между твердой и жидкой фазой. Такими отношениями являются  $K_2O/Cl$ ,  $H_2O/Se$ ,  $P_2O_5/F$ , названные в работе [48] каноническими. Если содержание  $Se$  в мантии плюмов равно 3.9 ppm [5], содержание  $H_2O$  в мантии составляет около 850 ppm, исходя из отношения элементов в магмах (табл. 3). Это сопоставимо с содержанием  $H_2O$  в мантии океанических плюмов (460 ppm). Содержания  $Cl$  и  $S$  в мантии КР

остаются теми же. Среднее содержание F в мантии КР, рассчитанное по отношению  $P_2O_5/F$ , составляет около 100 ppm. Эта величина в два раза превышает среднюю оценку, приведенную выше (по соотношению  $K_2O/F$ ) и среднее содержание фтора в мантии океанических плюмов [5]. Вариации степени плавления в интервале 0.01-0.03 слабо и влияют на рассматриваемые отношения. Расчет по уравнению  $(C^1/C^2)/(C_0^1/C_0^2) = (1 - M)^{D_1 - D_2}$  показывает, что при  $D_1 - D_2 = 0.03$  и  $(1 - M) = 0.01-0.03$  отношение несовместимых элементов снизится по сравнению с мантийным не более чем на 10%, что ниже природной дисперсии подобных отношений. Ниже для других несовместимых элементов влияние разных степеней несовместимости рассмотрено более подробно.

### **Средние содержания других несовместимых элементов-примесей в мантии**

Средние содержания других несовместимых элементов-примесей в мантии. Оценим средние содержания элементов-примесей в мантии срединно-океанических хребтов (ДМ), в мантии океанических плюмов (МОП) и в мантии континентальных плюмов (МКП), используя имеющиеся составы базитовых магм. При этом состав мантии ДМ будем рассматривать как контрольный, поскольку имеются опубликованные составы ДМ, с которыми мы можем сравнить наши оценки. Вначале оценим средние содержания элементов-примесей в мантии по средним отношениям содержаний элементов к содержанию  $K_2O$ . Рассчитанные значения для ДМ [4], МОП [5] и МКП представлены в табл. 4 для моделей изохимической (I) и умеренно обогащенной (II) МОП и МКП. В дальнейшем обсуждении мы используем модель умеренно обогащенной мантии плюмов, поскольку чисто термическая модель приводит к противоречиям [5]. Отметим, что средний состав МОП в табл. 4 немного отличается от опубликованного нами ранее [5], поскольку за время, прошедшее между подготовкой этих статей, наш банк данных пополнился и модернизировалась методика расчета.

Сравнение наших оценок для ДМ с данными других авторов приведено в табл. 5. Для многих элементов расхождение не превышает величины  $2\sigma$  для наших средних содержаний. Расхождение по С1 мы специально обсуждали в работе [4] и объясняли его завышением роли приповерхностной ассимиляции С1 магмами и участием С1 в глубинном мантийном рециклин-ге. Из рис. 3, 4 и табл. 4 следует, что оценки средних содержаний умеренно несовместимых элементов в МОП и МКП заметно ниже по сравнению со средними содержаниями в ДМ. Причиной этого может быть различие в степени несовместимости умеренно несовместимых элементов и  $K_2O$ .

Для того чтобы учесть разную степень несовместимости элементов-примесей по отношению к оксиду калия, мы используем уравнение

$(C^1/C^2)/(C_0^1/C_0^2) = (1 - M)^{D_1 - D_2}$ , где  $D_1$  и  $D_2$  - комбинированные коэффициенты распределения  $K_2O$  и любого из рассматриваемых элементов между твердыми фазами и магмой [48]. Чем больше абсолютное значение  $D_1 - D_2$ , тем больше отличие  $(C_0^1/C_0^2)$  от  $(C^1/C^2)$ . Например, для содержаний  $K_2O$  и  $H_2O$  в ДМ величины  $(C_0^{K_2O}/C_0^{H_2O}) = 0.475$  и  $(C^{K_2O}/C^{H_2O}) = 0.5$  близки, и нет необходимости вводить поправку на различную несовместимость этих компонентов. Однако такая поправка значительна для отношения  $(C_0^{K_2O}/C_0^Y) = 40$  и  $(C_0^{K_2O}/C_0^Y) = 50$ . С учетом таких поправок, средние содержания тяжелых РЗЭ в МОП оказываются немного выше таковых для ДМ, но средние содержания умеренно несовместимых элементов все равно остаются слишком низкими. Какова может быть причина этого?

Оценки содержаний нелетучих элементов-примесей в мантии сильно зависят от принятого содержания  $K_2O$ . Для ДМ и МОП среднее содержание  $K_2O$  достаточно обосновано, и вариации этого компонента в базитовых магмах СОХ и ОО сравнительно невелики. Среднее содержание  $K_2O$  в МКП было принято нами равным этой величине в МОП, на том основании, что мантийные плюмы - глубинные образования и их состав не должен сильно зависеть от наличия или отсутствия континентальной коры над ними. Тем не менее мы не можем исключить предположение, что МКП значительно богаче калием, чем МОП. Для того чтобы оценить содержание  $K_2O$  в МКП, необходимо знать либо содержание какого-то другого несовместимого элемента, либо суммарную степень фракционирования магмы. Можно предположить, что суммарные степени фракционирования магм, выплавленных из МКП и МОП, близки и равны  $\sim 0.08$ . Тогда содержание  $K_2O$  в МКП составит 1600 ppm. Кроме того, можно предположить, что содержания тяжелых РЗЭ во всех мантийных источниках близки. Это предположение основано на близости содержаний этих элементов в магмах СОХ, ОО и КР (табл. 1, рис. 2) и на том факте, что умеренно несовместимые элементы малочувствительны к процессам перемещения в мантии небольших порций расплавов и флюидов. Содержания тяжелых РЗЭ достаточно надежно установлены для ДМ. Поэтому мы принимаем, что содержание Dy в МКП, как и в ДМ, равно 0.531 ppm [41]. Используя уточненное значение  $K_2O^\circ/Dy^\circ = 3443$ , мы получаем для МКП содержание  $K_2O$  1828 ppm. Для обоих допущений содержания  $K_2O$  в МКП близки. Так как справедливость этих допущений пока не может быть строго обоснована, мы можем рассматривать два варианта средних содержаний элементов-примесей для МКП (табл. 5): (1) оцененные по среднему содержанию  $K_2O = 510$  ppm (МКП-1 в табл. 5) и (2) оцененные исходя из значений  $(1 - M) = 0.08$  и  $Dy^\circ = 0.531$  ppm, дающих содержание  $K_2O = 1600$  ppm (МКП-2 в табл. 5).

Попытаемся уточнить содержания тяжелых РЗЭ и близких к ним Li, Y, Ti и P в ДМ, используя Dy в качестве реперного элемента [41]. Используя отношения содержаний элементов к Dy по данным табл.1, получаем следующие средние содержания элементов в ДМ (ppm): S=123, Gd=0.47, Y=3.1, Er=0.34, Yb=0.32, Lu=0.046, TiO<sub>2</sub>=1500, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=150 и Li=0.64. Эти оценки (табл.5) удовлетворительно согласуются с опубликованными значениями [41, 48].

Для МОП и МКП мы проводим ту же процедуру расчета средних содержаний через отношения с K<sub>2</sub>O (показаны в скобках в табл.5) и Dy

Таблица 5.  
Средние содержания элементов (ppm) в деплетированной мантии, в мантии океанических и континентальных плюмов, в мантии вулкана Везувия и в примитивной мантии

| Элементы         | Деплетированная мантия |         | Мантия океанических плюмов |             | Мантия континентальных плюмов (МКП) |            | Мантия вулкана Везувия | Григитивная мантия [35] |
|------------------|------------------------|---------|----------------------------|-------------|-------------------------------------|------------|------------------------|-------------------------|
|                  | Налик данные           | [48]    | [41]                       | (МОП)       | МКП-1                               | МКП-2      |                        |                         |
| K <sub>2</sub> O | 72                     |         | 72                         | 510         | 510                                 | 1600       | 4400                   | 315                     |
| H <sub>2</sub> O | 160                    | 110     | 116                        | 490         | 450                                 | 1400       | 1500                   | 1080                    |
| Cl               | 340-110*               | 50^0*   | ±58**                      | 610-230*    | 820-290*                            | 2600-910*  | 1200-630*              | 30                      |
|                  | 6.5                    | 0.38    | 0.51                       | 27          | 63                                  | 200        | 470                    |                         |
| F                | 23-44                  | ±0.25   | ±0.09                      | 58-13       | 190-41                              | 600-130    | 260-170                | 25                      |
|                  | 11.2                   | -       | 11.0                       | 85          | 73                                  | 230        | 270                    |                         |
| S                | 24-77                  | -       | ±4.5                       | 150-41      | 170-50                              | 530-160    | 550-180                | 200                     |
|                  | 123(61)                | -       | 119                        | 71(64)      | 135(32)                             | 135(100)   | 130(120)               |                         |
|                  | 35-28                  | -       | ±30                        | 120^5       | 180-80                              | 180-80     | 130-60                 |                         |
| TiO <sub>2</sub> | 1500(700)***           | 1196    | 1330                       | 2180(2100)  | 1370(370)                           | 1370(1160) | 1250(890)              | 2140                    |
|                  | 470-360                | 1113    | ±160                       | 1170-760    | 790-500                             | 790-500    | 790^90                 |                         |
| FeO <sub>s</sub> | 150(100)               | 190     | 270                        | 294(360)    | 590(220)                            | 590(690)   | 1050(900)              | 197                     |
|                  | 132-69                 | -       | ±70                        | 263-138     | 1010-370                            | 1010-370   | 560-360                |                         |
| Li               | 0.64(0.32)             | -       | 0.70                       | 0.52(0.58)  | 1.39(0.29)                          | 1.39(0.91) | 2.0(1.55)              | 1.6                     |
|                  | 0.10-0.08              | -       | ±0.06                      | 0.10-0.08   | 3.14-0.96                           | 3.14-0.96  | 5.2-1.4                |                         |
| Be               | 0.032                  | -       | 0.025                      | 0.066       | 0.089                               | 0.28       | 0.69                   | 0.07                    |
|                  | 0.068-0.022            | -       | ±0.025                     | 0.061-0.032 | 0.230-0.057                         | 0.72-0.18  | 0.58-0.32              |                         |
| B                | 0.083                  | -       | 0.06                       | 0.17        | 0.39                                | 1.2        | 3.18                   | 0.26                    |
|                  | 0.175-0.056            | -       | ±0.05                      | 0.17-0.08   | 2.30-0.25                           | 7.2-0.8    | 3.18-1.59              |                         |
| Rb               | 0.073                  | 0.050   | 0.088                      | 1.1         | 1.9                                 | 6.0        | 12.5                   | 0.605                   |
|                  | 0.170-0.050            | 0.023   | ±0.022                     | 1.9-0.5     | 7.5-1.2                             | 23.5-3.8   | 9.4-5.4                |                         |
| Sr               | 7.3                    | 7.664   | 9.8                        | 30          | 26                                  | 82         | 75                     | 20.3                    |
|                  | 150-50                 | 6.462-  | ±1.9                       | 43-14       | 48-16                               | 150-50     | 29-21                  |                         |
| Y                | 3.1(1.8)               | 3.328   | 4.07                       | 2.8(2.4)    | 2.66(0.66)                          | 2.66(2.1)  | 2.4(2.2)               | 4.37                    |
|                  | 0.4-0.3                | 3.179-  | ±0.49                      | 0.6-0.5     | 0.61-0.50                           | 0.61-0.50  | 0.5-0.4                |                         |
| Zr               | 5.2                    | 5.082   | 7.94                       | 12          | 5.0                                 | 16         | 17                     | 10.81                   |
|                  | 10.9-3.5               | 4.465-  | ±1.75                      | 21-6        | 11.0-3.2                            | 34-10      | 8-6                    |                         |
| Nb               | 0.20                   | 0.148   | 0.21                       | 1.8         | 0.61                                | 1.9        | 2.2                    | 0.588                   |
|                  | 0.26-0.08              | 0.1277- | ±0.07                      | 2.9-0.7     | 0.95-0.34                           | 3.0-1.1    | 1.1-0.8                |                         |
| Ba               | 0.83                   | 0.563   | 1.20                       | 8.8         | 48                                  | 150        | 130                    | 6.75                    |
|                  | 2.7-0.6                | 0.256-  | ±0.592                     | 2.8^2       | 260-31                              | 820-100    | 64^3                   |                         |
|                  | 0.23                   | 0.192   | 0.234                      | 0.51        | 0.68                                | 2.1        | 4.4                    | 0.686                   |
| La               | 0.48-0.15              | 0.157-  | ±0.033                     | 1.51-0.24   | 2.4-0.44                            | 7.5-1.4    | 1.9-1.3                |                         |

Таблица 5. Окончание

| Элементы            | Деплетированная мантия    |                      | Мантия океанических шлюзов (МОП) | Мантия континентальных шлюзов (МКП) |                            | Мантия вулкана Везувия   | Примитивная мантия [35] |
|---------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
|                     | [48]                      |                      |                                  | МКП-1                               | МКП-2                      |                          |                         |
|                     | Наши данные               | [41]                 |                                  |                                     |                            |                          |                         |
| Nd                  | 0.57<br>1.19-0.38         | 0.581<br>0.507-      | 1.4<br>3.9-0.6                   | 0.72<br>1.36-0.47                   | 2.2<br>4.1-1.4             | 4.6<br>2.3-1.6           | 1.327                   |
| Sm                  | 0.20<br>0.42-0.13         | 0.239<br>0.217-      | 0.37<br>0.65-0.18                | 0.18<br>0.33-0.12                   | 0.56<br>1.04-0.38          | 0.97<br>0.74-0.42        | 0.431                   |
| Eu                  | 0.068<br>0.145-0.046      | 0.096<br>0.088-      | 0.12<br>0.13-0.06                | 0.046<br>0.082-0.030                | 0.144<br>0.26-0.09         | 0.24<br>0.10-0.07        | 0.162                   |
| Gd                  | 0.47 (0.26)<br>0.05-0.04  | 0.358<br>0.332-      | 0.57 (0.64)<br>0.11-0.09         | 0.59 (0.15)<br>0.16-0.13            | 0.59 (0.47)<br>0.16-0.13   | 0.73 (0.80)<br>0.26-0.19 | 0.571                   |
| Dy                  | 0.531 (0.29)              | 0.505                | 0.531 (0.47)                     | 0.531 (0.13)                        | 0.531 (0.41)               | 0.531 (0.47)             | 0.711                   |
| Er                  | 0.34 (0.21)               | 0.348                | 0.29 (0.25)                      | 0.28 (0.06)                         | 0.28 (0.19)                | 0.25 (0.17)              | 0.465                   |
| Yb                  | 0.03-0.02<br>0.32 (0.20)  | 0.334-<br>0.365      | 0.07-0.06<br>0.25 (0.22)         | 0.07-0.05<br>0.25 (0.07)            | 0.07-0.05<br>0.25 (0.22)   | 0.04-0.04<br>0.26 (0.27) | 0.462                   |
| Lu                  | 0.03-0.03<br>0.046(0.031) | 0.353-<br>0.058      | 0.16-0.08<br>0.031 (0.036)       | 0.11-0.08<br>0.037 (0.011)          | 0.11-0.08<br>0.037 (0.034) | 0.13-0.08<br>-           | 0.0711                  |
| Hf                  | 0.006-0.005<br>0.13       | 0.056-<br>0.157      | 0.006-0.005<br>0.38              | 0.026-0.015<br>0.082                | 0.026-0.015<br>0.26        | -<br>-                   | 0.3                     |
| Ta                  | 0.29-0.09<br>0.014        | 0.142-<br>0.0096     | 0.35-0.19<br>0.074               | 0.154-0.053<br>0.015                | 0.48-0.17<br>0.047         | -<br>-                   | 0.04                    |
| Pb                  | 0.030-0.010               | 0.0082-              | 0.069-0.036                      | 0.053-0.010                         | 0.166-0.031                | -                        | 0.185                   |
| Th                  | 0.026<br>0.079-0.026      | 0.018<br>0.015-0.021 | 0.059<br>0.070-0.036             | 0.17<br>0.14-0.02                   | 0.53<br>0.45-0.07          | 1.7<br>0.7-0.5           | 0.0834                  |
| U                   | 0.018<br>0.039-0.012      | 0.0079<br>0.0068-    | 0.096<br>0.226-0.046             | 0.055<br>0.240-0.047                | 0.17<br>0.75-0.15          | 1.1<br>0.6-0.4           | 0.0218                  |
| W, Ta               | 0.0047                    | 0.0032               | 0.036                            | 0.035                               | 0.11                       | 0.3                      | 0.0218                  |
| Nb, U               | 0.010-0.003               | 0.0027-              | 0.053-0.018                      | 0.110-0.022                         | 0.34-0.07                  | 0.2-0.1                  | 14.7                    |
| Ba/Rb               | 14.3                      | 15.5                 | 24.3                             | 40.7                                | 40.7                       | -                        | 27.0                    |
| Ce/Pb               | 42.6                      | 46.4                 | 50.0                             | 17.4                                | 17.4                       | 7.3                      | 11.2                    |
| H <sub>2</sub> O/Se | 11.4                      | 11.3                 | 8.0                              | 25.3                                | 25.3                       | 10.4                     | 9.7                     |
|                     | 23.5                      | 30.5                 | 32.2                             | 11.2                                | 11.2                       | 4.6                      | 605                     |
|                     | 260                       | 200                  | 260                              | 240                                 | 240                        | 190                      |                         |

Примечания. \* - под средним геохимическим содержанием показанного среднего квадратичное отклонения (первая цифра - плюс к среднему, вторая цифра - минус от среднего); \*\* - под средним арифметическим содержанием показан интервал его вариаций; \*\*\* - без скобок представлены средние геохимические содержания элементов с учетом поправок на несоместимость элементов и рассчитанные по соотношениям каждого элемента с Dy = 0.531 реф., в скобках - средние содержания элементов, рассчитанные по соотношениям содержания K<sub>2</sub>O и соответствующего элемента. Средние содержания Nb вычислены по соотношению Nb/U, средние содержания Rb вычислены по соотношению Rb/Ce.

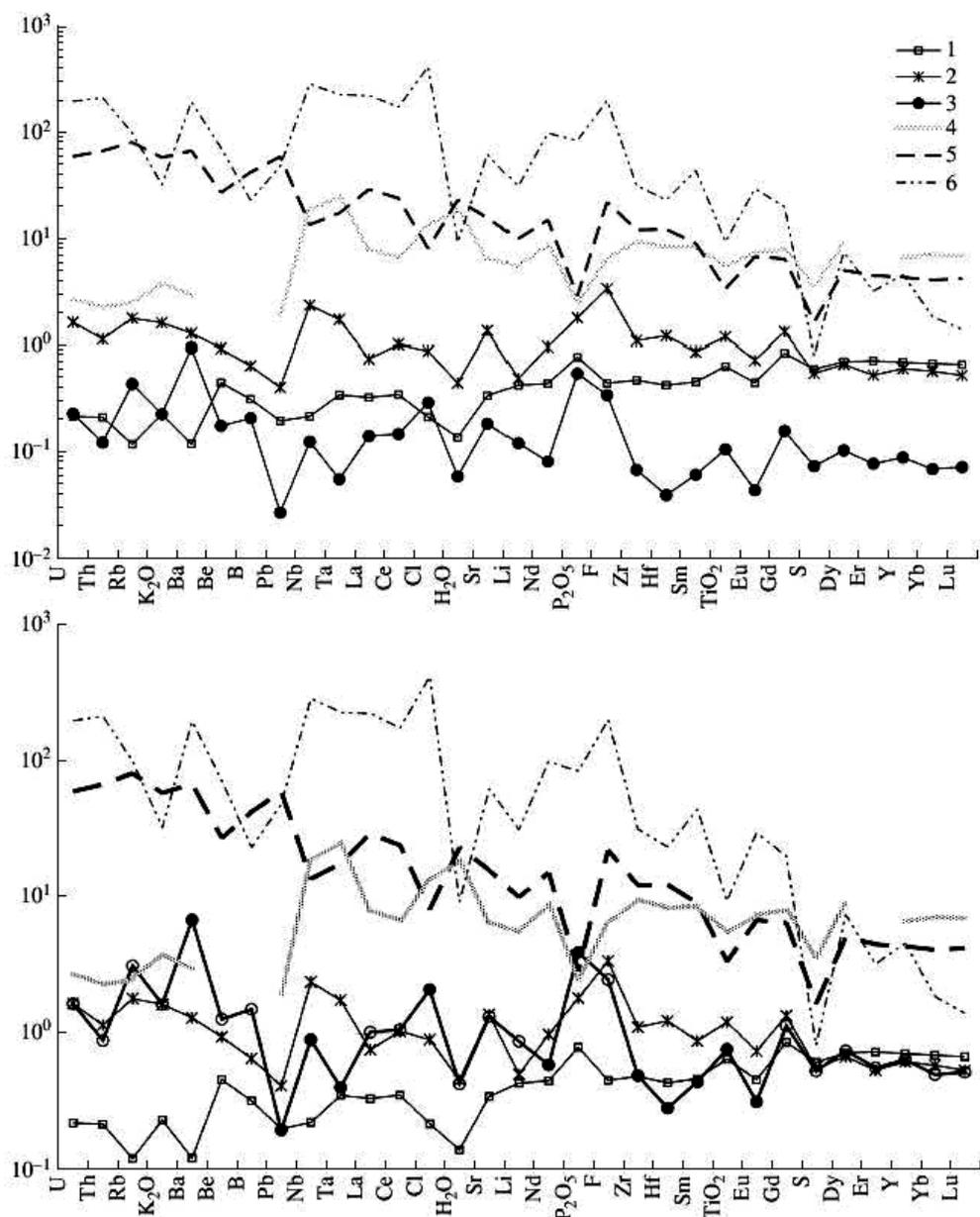


Рис.3. Спайдер-диаграммы средних составов деплетированной мантии (1), мантии океанических плюмов (2) и мантии континентальных плюмов (3), рассчитанных по отношениям средних содержаний  $K_2O$  и несовместимых элементов-примесей в магмах по термической (рис.3а) и умеренно обогащенной (рис.3б) моделям (табл.4).

**Примечания:** Пояснения смотри в тексте. Для сравнения приведены средние составы океанической (4-Wederpohl, Yartman.1994, ) и континентальной [39] коры и кимберлитов (6) группы I [26].

постоянны в большинстве базитовых магм COX и OO:  $H_2O/Ce=200$ ,  $Nb/Ta=15.5$ ,  $Nb/U=46.4$ ,  $Ba/Rb=11.3$ ,  $Ce/Pb=30.5$  и  $F/P=0.27$ . По мнению этих авторов, постоянство отношений обусловлено очень близкими величинами их комбинированных коэффициентов

распределения между твердыми фазами и расплавом. В этом случае эти отношения в магмах должны быть идентичными отношениям в источниках. На рис.5 представлены данные для воды и церия в базитовых магмах. Для магм СОХ отношение  $H_2O / Ce$  равно 200. В то же время для ДМ мы получили  $H_2O / Ce = 260$  (табл.5). Различия обусловлены разным набором анализов: в табл.5 отношение  $H_2O / Ce$  определено на основе оценок средних содержаний воды и церия во всех пробах, а на рис.5 – только в тех, в которых анализировались совместно вода и церий (их значительно меньше). Такая же проблема возникает и для других канонических отношений. В данной статье мы использовали для оценки средних отношений концентраций несовместимых элементов все имеющиеся аналитические данные, а не только те, в которых проанализированы оба элемента (табл.5).

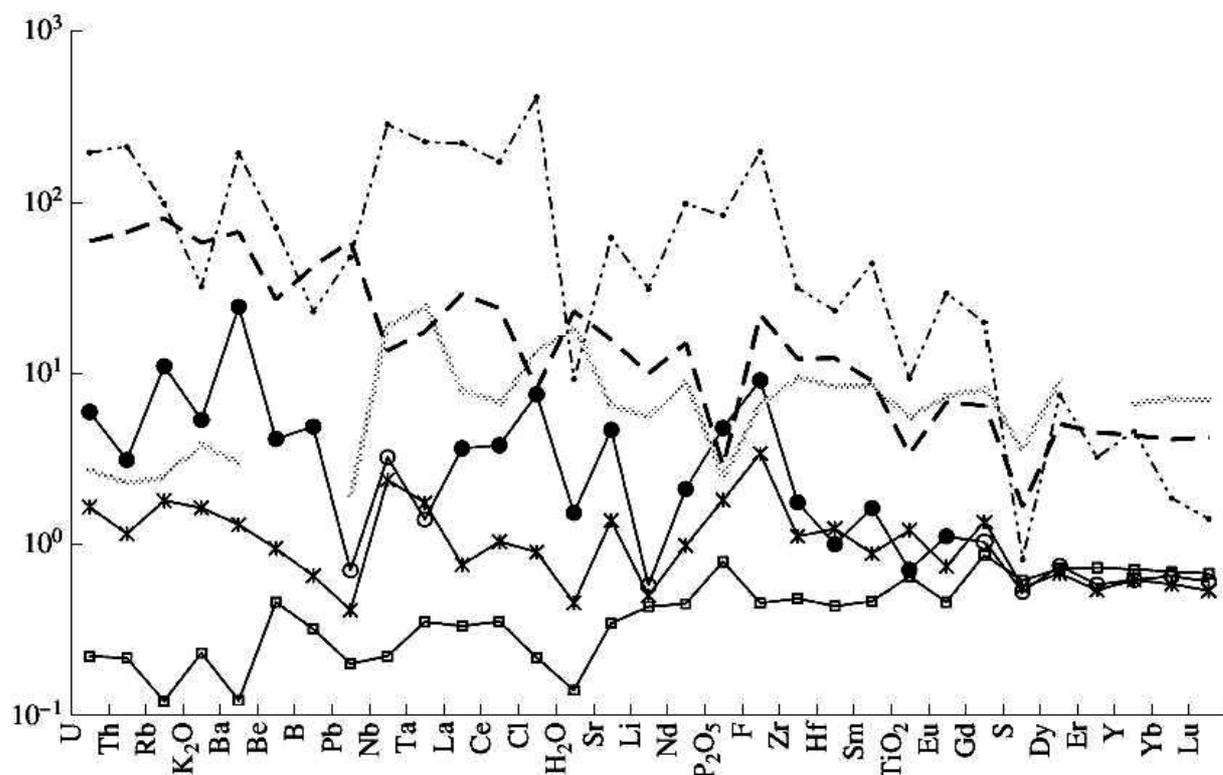
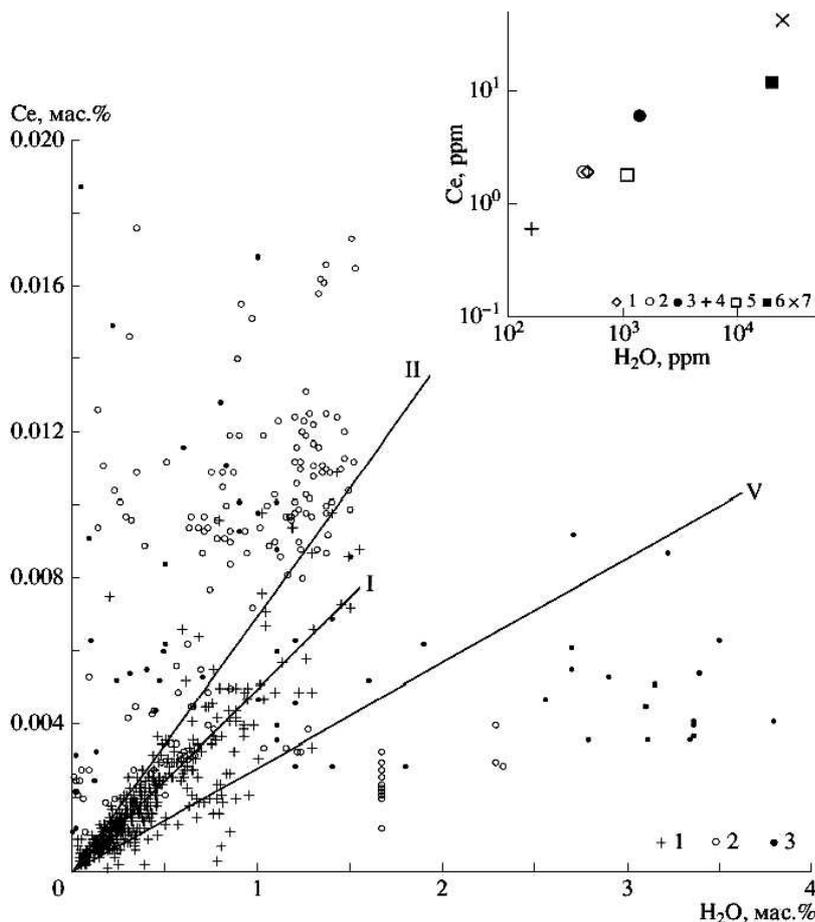


Рис.4 Спайдер-диаграммы средних составов (табл.5) ДМ (1), МОП (2) и МКП-2 (3), рассчитанных по отношениям средних содержаний  $K_2O$  и несовместимых элементов-примесей с поправкой на различие несовместимости  $K_2O$  и элементов-примесей в магмах.

**Примечания:** Для умеренно несовместимых элементов-примесей ( $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , тяжелые РЗЭ, Li, S) средние содержания рассчитывались по отношению к Dy, принимая равными средние содержания Dy в МОП, МКП-2 и ДМ (0,531 ppm). Средние содержания несовместимых элементов рассчитаны в МКП-2 при условии близкой «степени плавления» (0,08) МОП и МКП. Условные обозначения см. на рис.3.

Теперь мы можем рассмотреть полученные средние содержания элементов-примесей в разных типах мантии более подробно (табл.5,

рис. 3,4). Как предполагалось и ранее [5], термическая модель (рис.3а) маловероятна, поскольку для нее МКП оказывается беднее несовместимыми элементами, чем ДМ. Умеренно обогащенная модель МОП и МКП (рис.3б) выглядит более реалистичной в отношении наиболее несовместимых элементов, содержания которых выше в МОП и МКП по сравнению с ДМ. Содержания



**Рис.5 Распределение содержаний церия и воды в базитовых магмах срединно-океанических хребтов (1), океанических островов (2) и континентальных внутриплитных обстановок (3).**

**Примечания:** На врезке: 1-3 – средний состав источников базитовых магм: МОП (1), МКП1 (2); МКП2 (3), 4 - средний состав ДМ, 5 – средний состав примитивной мантии по [35]; 6- средний состав океанической коры по (Wedepohl, Hartmann, 1994); 7-средний состав континентальной коры по [39]. Линии уравнения регрессии, проведенные через начало координат, имеют следующие коэффициенты парной корреляции (R):(I) R=0.88 (число анализов n=450) для магм СОХ и ДМ; (II) R=0.70 (n=192) для магм ОО и МОП; (V)R=0.49 (n=66) для магм КР и МКП.

многих несовместимых элементов-примесей в МОП и МКП достигают уровня примитивной мантии и даже ее превосходят. Но в этой модели при содержании оксида калия в 510 ppm необъяснимым является пониженное содержание умеренно несовместимых

элементов в МКП (табл.5). Предполагая обоснованное выше более высокое содержание  $K_2O$  в МКП, мы получаем наиболее реалистичное распределение элементов-примесей в МОП, МКП, показанное на рис.4.

В целом форма всех спектров содержаний элементов-примесей в мантийных резервуарах близка (рис.3,4). Для ДМ наблюдаются минимумы Rb, Ba, Pb, Nb, Cl и  $H_2O$  и общее повышение нормированных содержаний от высоко- к умеренно несовместимым элементам. Для МОП наблюдаются максимумы Rb,  $K_2O$ , Be, Nb, Ta и F и минимумы B, Pb,  $H_2O$  и S. Все эти колебания для средних нормированных содержаний элементов в МОП проявлены вблизи состава примитивной мантии. Для МКП отмечаются минимумы Th,  $K_2O$ , Pb и Ta, максимумы Ba, Cl, F и слабые минимумы Ti, Li и S. В отличие от состава ДМ, намечается общее понижение нормированных содержаний элементов от высоконесовместимых к умеренно несовместимым. Хотя во многом форма спайдер-диаграммы для МКП-1 близка к таковой для МОП, первая отличается более значительными колебаниями высоконесовместимых элементов и пониженными содержаниями умеренно несовместимых элементов. Эта особенность устраняется в составе МКП-2. В мантийном источнике магм вулкана Везувий (табл. 5) сохраняются практически все вещественные черты МКП-2, но средние нормированные содержания высоко несовместимых элементов - самые высокие.

### **ОТНОШЕНИЯ СРЕДНИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИСТОЧНИКАХ И БАЗИТОВЫХ МАГМАХ ( $C^\circ/C$ )**

Отношение  $C^\circ/C$  для несовместимых компонентов является важной характеристикой процесса плавления мантии. Для наиболее несовместимых элементов, когда степень плавления ( $F$ ) намного больше комбинированного коэффициента распределения элемента между твердыми фазами и расплавом ( $D$ ), отношение  $C^\circ/C$  приближается к  $F$ . Если  $F < D$  (очень низкие степени плавления), отношение  $C^\circ/C$  характеризует значение  $D$  для данного элемента. Причем эти соотношения не зависят от механизма выделения расплава из кристаллической матрицы (фракционное или равновесное плавление).

Базальтовые магмы образуются при сравнительно высоких степенях плавления мантии (5-15%), поэтому отношение  $C^\circ/C$  для мантийных источников (табл. 5) и средних составов магм (табл. 1) характеризует средние степени плавления. Среднее значение этого отношения составляет 0.076 для ДМ, 0.106 для МОП и 0.107 для

МКП. Полученные значения отражают две важные особенности. С одной стороны, повышенные значения для плюмовых обстановок по сравнению с ДМ согласуются с представлением о высоких температурах мантийных плюмов. С другой стороны, практически идентичные значения, полученные для континентальных и океанических плюмов, свидетельствуют о близких составах и структурах океанических и континентальных плюмов.

Как уже упоминалось, при определенных условиях рассматриваемое отношение (табл. 5 и 1) может характеризовать величины комбинированных коэффициентов распределения элементов между источником и выплавленной из него магмой (табл. 6). При этом необходимо допустить, что базитовые магмы (табл. 1) были в равновесии с их источниками (ДМ, МОП и МКП). В действительности для таких оценок нужны составы первичных магм, т.е. базитовых магм, находящихся в равновесии с минеральными ассоциациями ДМ, МОП и МКП и не претерпевшими кристаллизационную или любую другую дифференциацию после выплавления магм из их источников. Для несовместимых элементов-примесей составы первичных магм должны быть беднее этими элементами, чем составы табл. 1, и, соответственно, полученные нами величины "комбинированных коэффициентов распределения элементов-примесей" носят минимальный характер. Так, среднее геометрическое значение содержания  $K_2O$  в магмах МКП с  $MgO > 8$  мас. %, которое ближе к содержанию в первичной магме, чем данные табл. 1, составляет 1.31 мас. %, и "комбинированный коэффициент распределения" этого компонента между мантией МКП-2 и близким к первичному расплаву составляет 0.128. Это

Таблица 6.  
Комбинированные коэффициенты распределения элементов между источником и выплавленной из него магмой.

| Элемент  | Комбинированные коэффициенты |           |             |
|----------|------------------------------|-----------|-------------|
|          | $D_{DM}$                     | $D_{MOП}$ | $D_{МКП-2}$ |
| $K_2O$   | 0.051                        | 0.089     | 0.083       |
| $H_2O$   | 0.050                        | 0.094     | 0.099       |
| Cl       | 0.050                        | 0.090     | 0.090       |
| F        | 0.071                        | 0.125     | 0.111       |
| S        | 0.152                        | 0.232     | 0.122       |
| $TiO_2$  | 0.112                        | 0.123     | 0.114       |
| $P_2O_5$ | 0.111                        | 0.117     | 0.150       |
| Li       | 0.111                        | 0.124     | 0.081       |
| Be       | 0.051                        | 0.089     | 0.083       |
| B        | 0.052                        | 0.092     | 0.082       |
| Rb       | 0.051                        | 0.091     | 0.091       |
| Sr       | 0.054                        | 0.094     | 0.100       |
| Y        | 0.110                        | 0.119     | 0.126       |
| Zr       | 0.057                        | 0.097     | 0.109       |
| Nb       | 0.054                        | 0.090     | 0.092       |
| Ba       | 0.051                        | 0.090     | 0.088       |
| La       | 0.052                        | 0.091     | 0.093       |
| Ce       | 0.056                        | 0.093     | 0.097       |
| Nd       | 0.057                        | 0.091     | 0.103       |
| Sm       | 0.058                        | 0.101     | 0.109       |
| Eu       | 0.061                        | 0.100     | 0.110       |
| Gd       | 0.112                        | 0.124     | 0.112       |
| Dy       | 0.112                        | 0.112     | 0.123       |
| Er       | 0.113                        | 0.121     | 0.132       |
| Yb       | 0.110                        | 0.112     | 0.139       |
| Lu       | 0.112                        | 0.127     | 0.139       |
| Hf       | 0.055                        | 0.095     | 0.102       |
| Ta       | 0.050                        | 0.084     | 0.092       |
| Pb       | 0.052                        | 0.093     | 0.098       |
| Th       | 0.050                        | 0.090     | 0.121       |
| U        | 0.053                        | 0.088     | 0.095       |

значительно выше, чем данные табл. 6. Для других высоконесовместимых компонентов получается аналогичная картина. Поскольку данных по составам высокомагнезиальных магм мало, мы использовали оценки, приведенные в табл. 6, в качестве минимальных значений.

Для ДМ и выплавляемых из этого источника базитовых магм СОХ полученные значения "комбинированных коэффициентов распределения" варьируют от 0.050 до 0.152 (табл. 6). При этом все эти значения могут быть разделены на две группы: 1)  $D = 0.050-0.071$  для высоконесовместимых элементов (К,  $H_2O$ , Cl, F, Be, В, Rb, Sr, Zr, Hf, Nb, Та, Ва, легкие РЗЭ, Рb, Th и U); 2)  $D = 0.110-0.152$  для умеренно несовместимых элементов (Ti, P, S, Li, Y, тяжелые РЗЭ). Эти оценки "комбинированных коэффициентов распределения" несовместимых элементов-примесей в ДМ не согласуются с оценками, приведенными в работе [48]. Например, по нашим данным  $D$  для Rb, Ва, Nb, Та, U, Th, легких РЗЭ близки к 0.05-0.06, а по данным [48] они составляют 0.0001, 0.00012, 0.0034, 0.0034, 0.0011, 0.001, 0.01-0.05 соответственно. Очевидно, даже использование составов примитивных магм не достаточно для получения имеющихся в литературе оценок комбинированных коэффициентов распределения несовместимых элементов. Единственной возможностью приблизиться к ним - это - использовать составы расплавов, полученные при очень низких степенях плавления, т.е. щелочные магмы, характеризующиеся максимальными содержаниями несовместимых элементов. Для приближенной оценки мы брали средние содержания элементов плюс  $2\sigma$  (табл. 1). Отношения  $C^o/C$  для таких составов и МКП-2 (табл. 6) меняются от  $\sim 0.01$  для наиболее несовместимых элементов (К, Cl, Rb, В, Ва, La, Рb, Th, U и т.п.) до 0.07-0.08 для умеренно несовместимых Y и тяжелых РЗЭ. Надо отметить, что для наиболее несовместимых элементов условие  $F < D$  может не выполняться, в связи с чем реальные значения  $D$  могут быть несколько ниже. Низкие значения  $D$  для К и Ва свидетельствуют о том, что слюды и амфиболы не играли значительной роли при выплавлении и дифференциации магм. Сравнительно низкие значения  $D$  для тяжелых РЗЭ свидетельствуют о невысоком среднем содержании граната в рестите. Действительно, если коэффициент распределения Yb между гранатом и расплавом  $D_{Yb} = 5$  (Irving, Frey, 1978), значение валового коэффициента распределения Yb между мантийной ассоциацией и расплавом будет меньше 0.1, только если содержание граната не превышает 2%.

## **ВАРИАЦИИ СОДЕРЖАНИИ НЕСОВМЕСТИМЫХ КОМПОНЕНТОВ И ИХ ОТНОШЕНИЙ В БАЗИТОВЫХ МАГМАХ И МАНТИЙНЫХ ИСТОЧНИКАХ**

Оцененные средние содержания многих элементов в трех источниках статистически различны с вероятностью  $>99\%$ . Однако величины средних квадратичных отклонений от этих средних показывают широкие вариации составов магм и их источников для выделенных геодинамических обстановок. Рассмотрим подробнее эти вариации.

Начнем с элементов-примесей, входящих в канонические отношения (рис. 5-10). На рис. 5 видно, что, несмотря на некоторое различие средних отношений  $H_2O/Se$  в ДМ, МОП и МКП, поля вариаций этих отношений в значительной степени перекрываются. Можно также отметить, что при переходе от магм СОХ через магмы ОО к магмам КР дисперсия составов возрастает. Средние составы океанической и континентальной коры (рис. 5, врезка) располагаются в области повышенных величин  $H_2O/Se$ , но содержания  $H_2O$  и  $Se$  в них намного ниже, чем наибольшие содержания в соответствующих магмах.

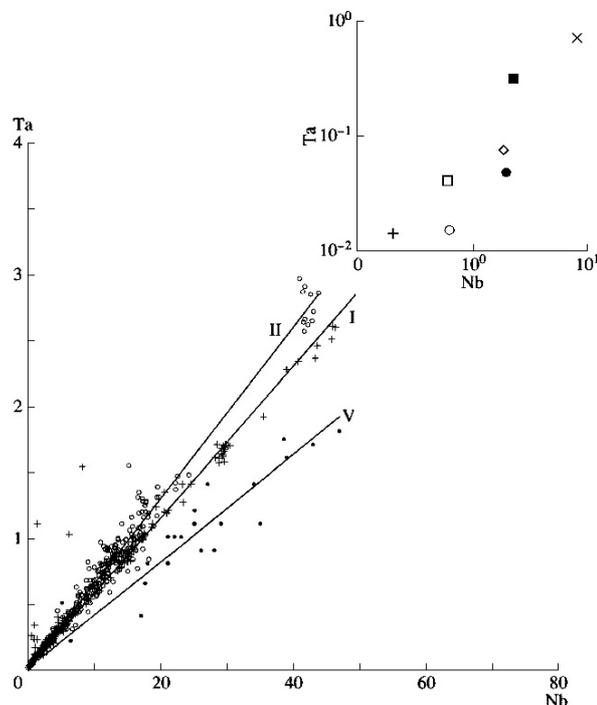
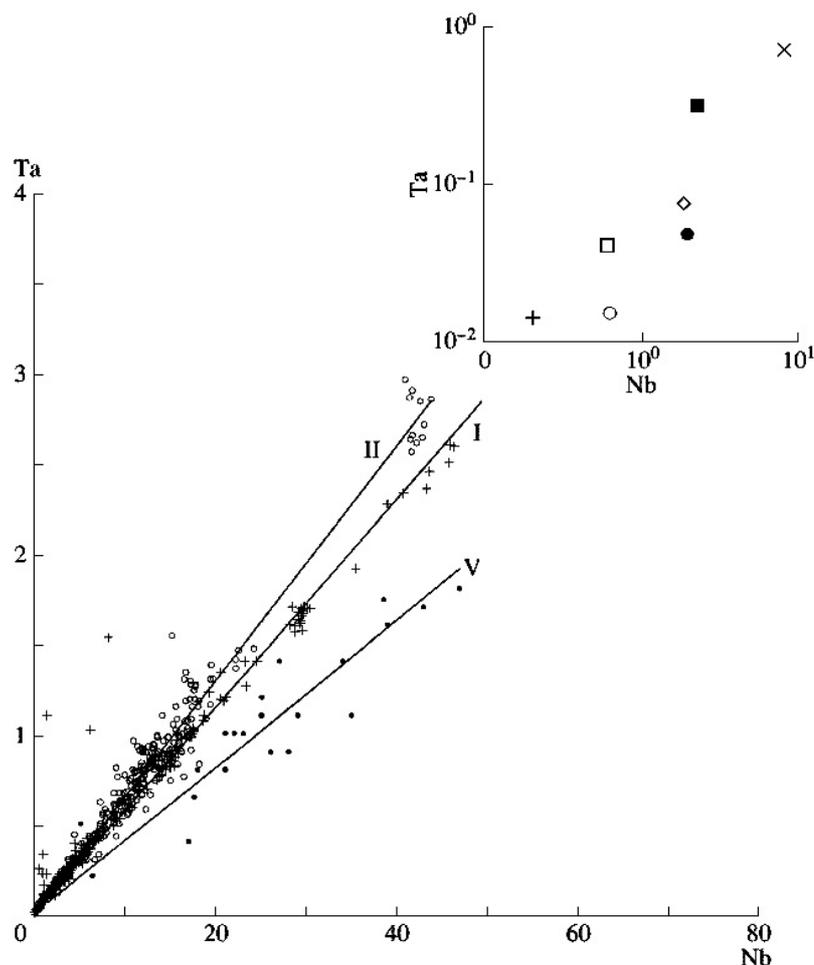


Рис.6. Распределение содержаний Nb и Ta (в ppm) в базитовых магмах СОХ, ОО и КР и средние отношения содержаний этих элементов в упомянутых магмах и их источниках ДМ, МОП и МКП (показаны линиями, отвечающими соответствующим уравнениям регрессии).

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. Линии уравнений регрессии имеют следующие коэффициенты парной корреляции: (I) $R=0.98$  ( $n=380$ ) для магм СОХ и ДМ; (II) $R=0.99$  ( $n=223$ ) для магм ОО и МОП; (V) $R=0.98$  ( $n=45$ ) для магм КР и МКП.

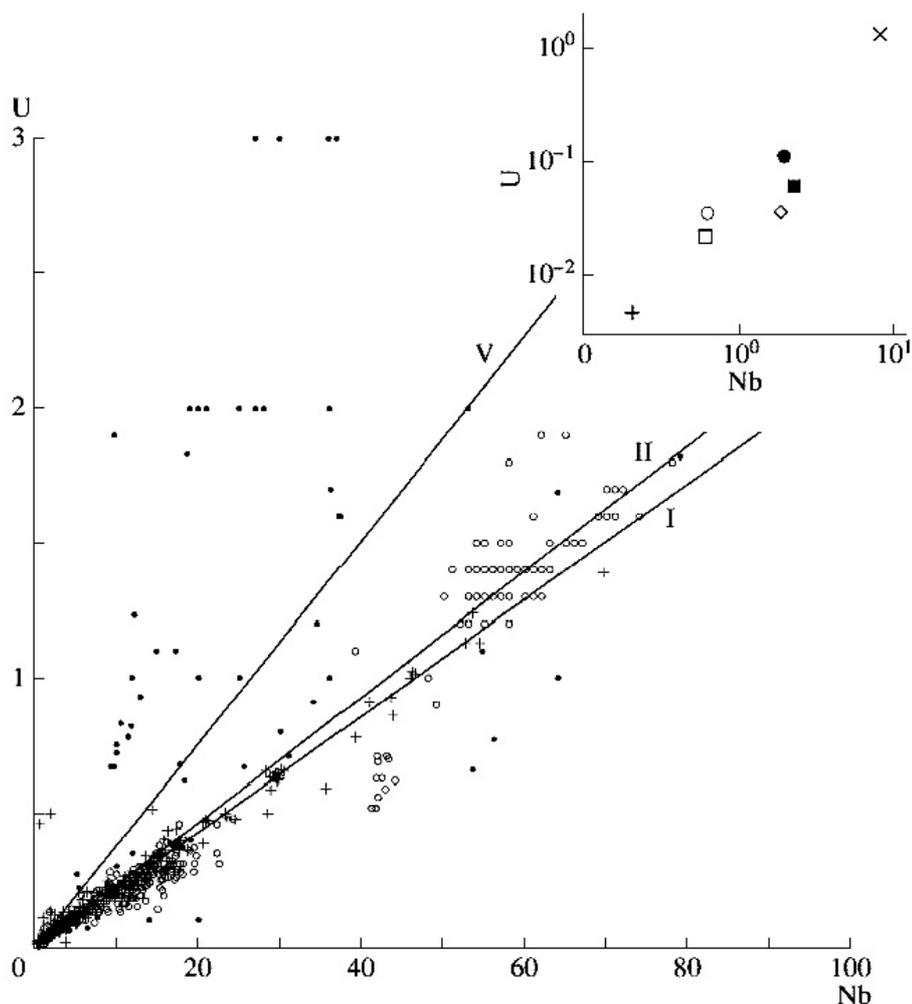
Другие канонические отношения показаны на рис. 6-10. Отношения Nb/Ta (рис. 6) в магмах СОХ и ОО близки, максимальные вариации составов отмечены для магм КР и источника МКП. Средние величины  $P_2O_5/F$  (рис. 7) близки для магм СОХ и ОО, но существенно ниже в магмах КР при макси-



**Рис.7. Распределение содержаний  $P_2O_5$  и F в базитовых магмах СОХ, ОО и КР и средние отношения содержаний этих элементов в упомянутых магмах и их источниках ДМ, МОП и МКП (показаны линиями, отвечающими соответствующим уравнениям регрессии).**

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. Линии уравнений регрессии имеют следующие коэффициенты парной корреляции: (I) $R=0,71$  ( $n=226$ ) для магм СОХ и ДМ; (II) $R=0,83$  ( $n=931$ ) для магм ОО и МОП; (V) $R=0,53$  ( $n=221$ ) для магм КР и МКП.

мальных вариациях этого отношения. Средние значения Nb/U (рис. 8) в магмах СОХ и ОО также близки и ниже в магмах КР. Средние величины Ba/Rb (рис. 9) для всех магм близки при значительных вариациях для магм ОО и, особенно, КР. Наконец, средние значения Ce/Pb (рис. 10) для магм СОХ и ОО идентичны, в то время как в магмах КР это отношение значительно ниже при сравнительно высоких вариациях содержаний этих элементов. Для всех этих отношений отмечается перекрытие полей составов магм разных геодинамических обстановок и постепенные переходы между этими полями.



**Рис.8. Распределение содержаний U и Nb (в ppm) в базитовых магмах СОХ, ОО и КР и средние отношения содержаний этих элементов в упомянутых магмах и их источниках ДМ, МОП и МКП (показаны линиями, отвечающими соответствующим уравнениям регрессии).**

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. Линии уравнений регрессии имеют следующие коэффициенты парной корреляции: (I) $R=0,98$  ( $n=373$ ) для магм СОХ и ДМ; (II) $R=0,98$  ( $n=311$ ) для магм ОО и МОП; (V) $R=0,65$  ( $n=65$ ) для магм КР и МКП.

На рис. 11 представлены содержания летучих компонентов и  $K_2O$  в базитовых магмах. Здесь также заметно перекрытие полей составов трех геодинамических обстановок. Наиболее богатые  $K_2O$  и  $H_2O$  составы базальтовых магм СОХ совпадают с составами богатых  $H_2O$  базитовых магм ОО и наиболее бедных  $K_2O$  и  $H_2O$  магм КР (рис. 11). Аналогичное перекрытие намечается для полей составов базитовых магм в координатах  $K_2O-C1$ ,  $F-Cl$ ,  $K_2O-F$ ,  $F-H_2O$ ,  $C1-H_2O$ . Судя по рис. 5-11, не существует дискретных составов источников магм СОХ, ОО и КР, а наблюдаются все переходы между ними.

Вариации составов перечисленных выше типов мантийных магм различаются для разных геодинамических обстановок. Например, составы

базитовых магм СОХ имеют четко выраженную положительную корреляционную связь содержаний  $K_2O$  и  $H_2O$  [4], в то время как подавляющее

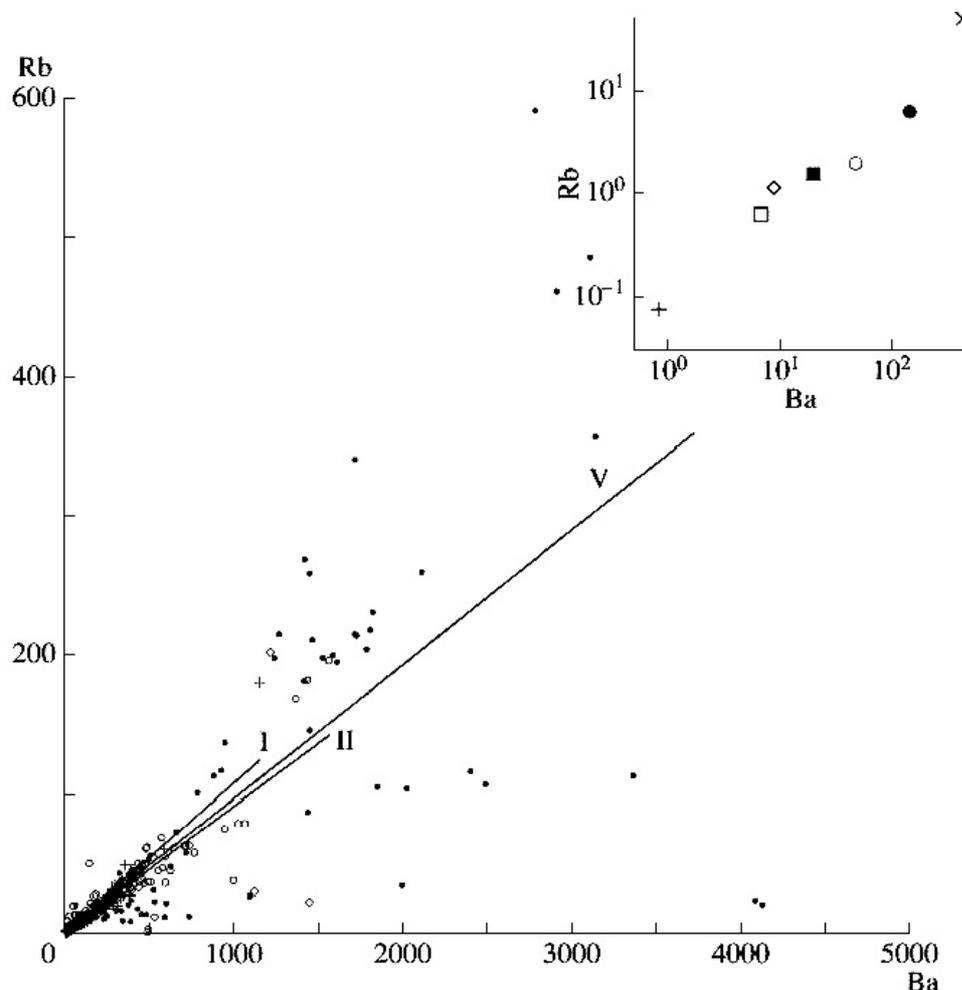
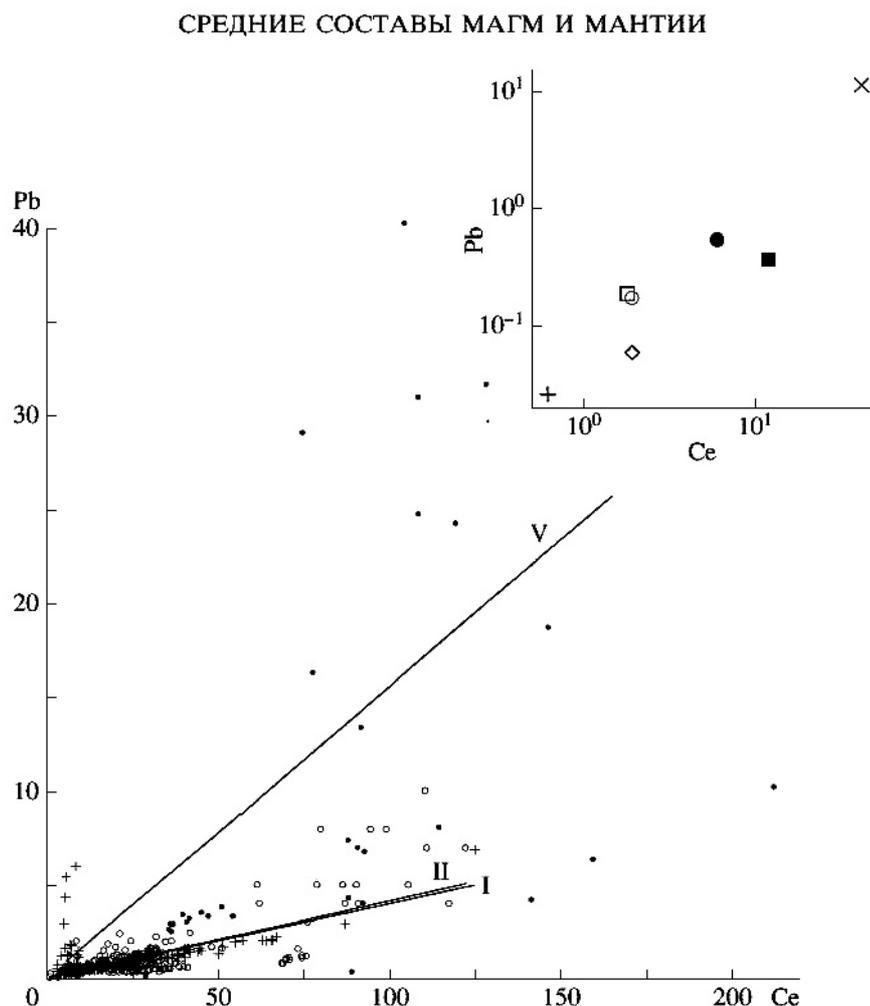


Рис.9. Распределение содержаний Rb и Ba (в ppm) в базитовых магмах СОХ, ОО и КР и средние отношения содержаний этих элементов в упомянутых магмах и их источниках ДМ, МОП и МКП (показаны линиями, отвечающими соответствующим уравнениям регрессии).

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. Линии уравнений регрессии имеют следующие коэффициенты парной корреляции: (I) $R=0,92$  ( $n=478$ ) для магм СОХ и ДМ; (II) $R=0,87$  ( $n=390$ ) для магм ОО и МОП; (V) $R=0,71$  ( $n=98$ ) для магм КР и МКП.

количество составов магм ОО отличается значительными вариациями содержаний  $H_2O$  при почти постоянном содержании  $K_2O$  (рис.11). На основании анализа вариаций содержаний  $H_2O$  и  $K_2O$  в МОП мы выделили три



**Рис.10. Распределение содержаний Рb и Ce (в ppm) в базитовых магмах СОХ, ОО и КР и средние отношения содержаний этих элементов в упомянутых магмах и их источниках ДМ, МОП и МКП (показаны линиями, отвечающими соответствующим уравнениям регресс).**

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. Линии уравнений регрессии имеют следующие коэффициенты парной корреляции: (I) $R=0,71$  ( $n=324$ ) для магм СОХ и ДМ; (II) $R=0,75$  ( $n=2430$ ) для магм ОО и МОП; (V) $R=0,75$  ( $n=64$ ) для магм КР и МКП.

типа плюмовых мантийных источников: М1, М2, М3 [5]. Состав М1 близок к составу мантии СОХ, составы М2 и М3 умеренно обогащены несовместимыми элементами, отличаясь друг от друга содержанием  $H_2O$  (более высоким в М3). Различение в содержании  $H_2O$  между составами М2 и М3 при почти постоянном содержании  $K_2O$  как раз и проявлены на рис. 11. Состав магм КР располагается ближе к полю ОО (особенно для вулкана Везувий), чем к полю СОХ (рис.11). Средние составы магм СОХ, ОО и КР (табл.1) на рис.11 попадают на единую прямую линию. Составы базитовых магм всех геодинамических обстановок образуют единое поле с положительной корреляцией на диаграммах (рис.1)  $K_2O-Cl$ ,  $K_2O-F$ ,  $Cl-H_2O$ .

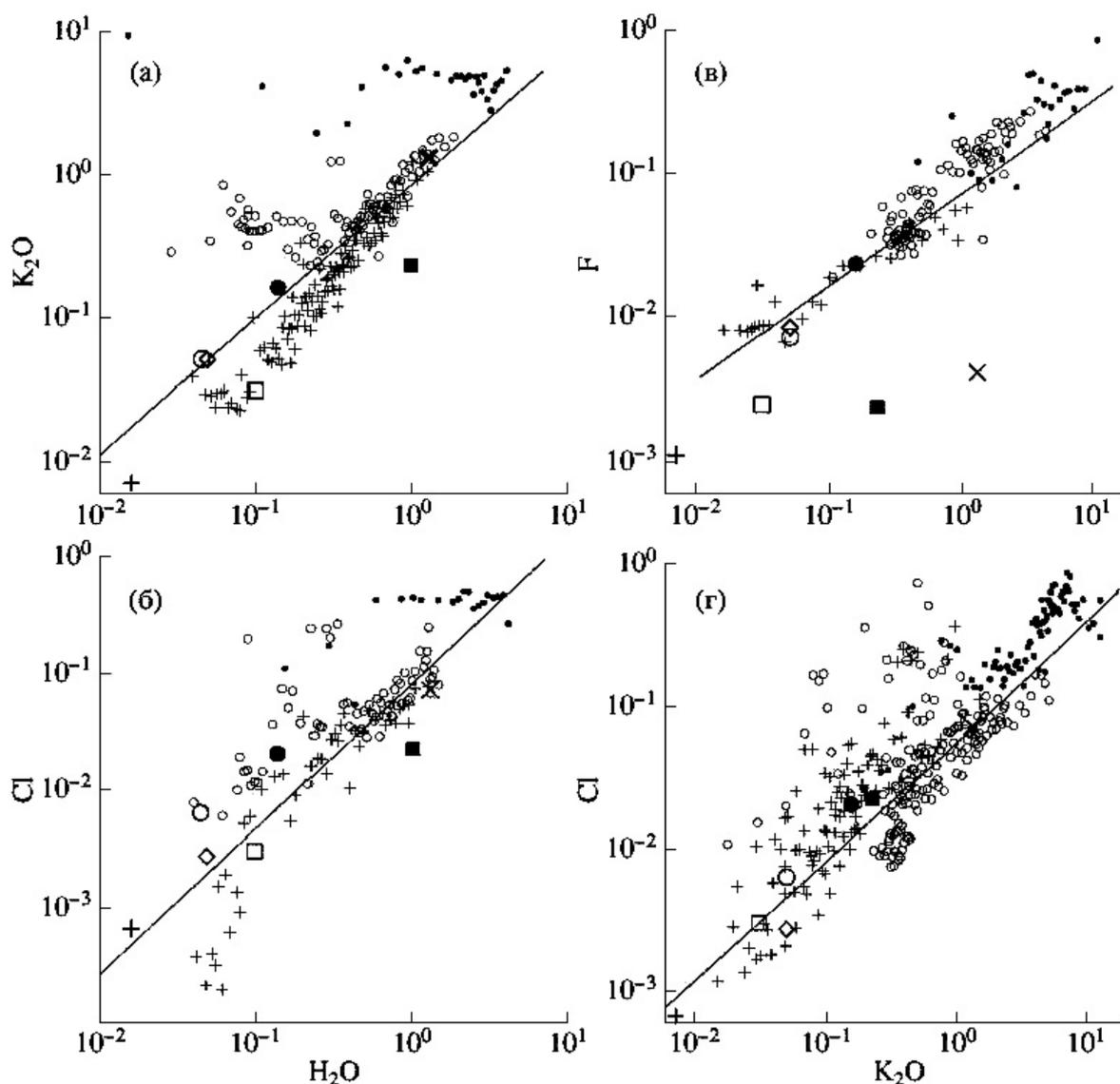


Рис.11. Распределение содержаний  $K_2O$ ,  $H_2O$ ,  $Cl$ ,  $F$  (в мас.%) в базитовых магмах СОХ, ОО и КР.

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. На всех графиках для наглядности для магм каждой геодинамической обстановки количество точек уменьшено в 10 раз следующим образом. Данные ранжировались по одному из параметров, а затем последовательно разбивались на группы. Для каждой из групп рассчитывались средние значения параметров, которые и наносились на график. При вычислении параметров корреляционных зависимостей учитывались все данные. Реальное количество анализов следующее (магмы СОХ, магмы ОО, магмы КР): рис.11а- $n=1057, 786,252$ ; рис.11б- $n=209,436,658$ ; рис.11в- $n=250,932,266$ ; рис.11г- $n=788,1091,1667$ . Коэффициент парной корреляции всех геодинамических обстановок  $R=0,88(a),0,51(б),0,54(г)$ .

Как упоминалось выше, составы источников магм рассматриваемых геодинамических обстановок (ДМ, МОП, МКП) различаются в первую очередь по отношениям несовместимых элементов (рис.12, 13). На рис. 12а наблюдаются положительные корреляции  $K_2O/F-Cl/F$ . На рис 12б линейность полей составов магм различных геодинамических обстановок и их источников проявлена хуже (кроме магм МКП). На рис. 12в

намечается общая обратная корреляция всех составов магм и их источников для отношений  $K_2O/H_2O$  и  $H_2O/F$ . На рис.12г поля составов магм СОХ и ОО образуют компактное поле с высокими отношениями  $H_2O/Cl$  и низкими отношениями  $K_2O/H_2O$ .

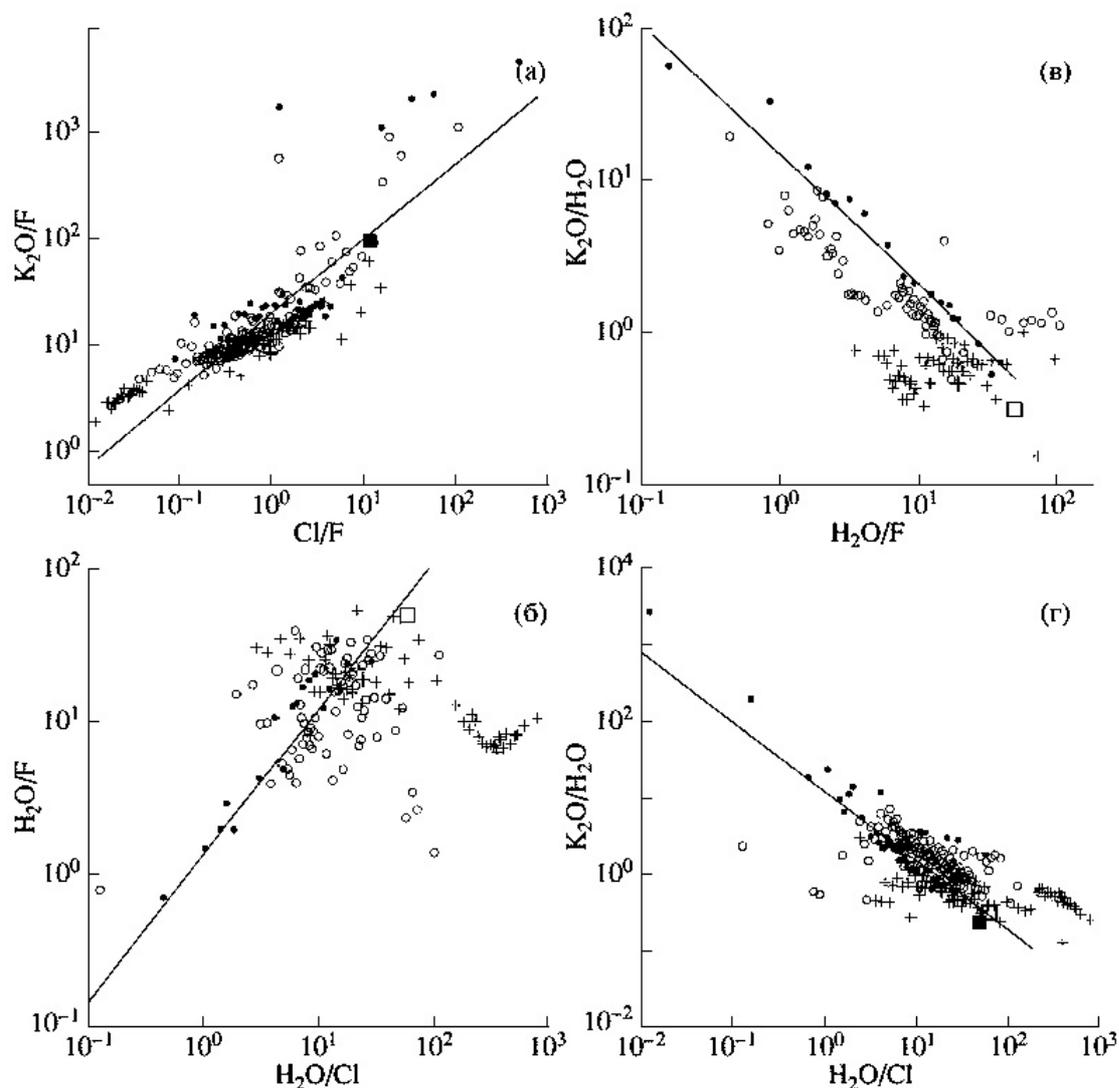


Рис.12. Отношения содержаний летучих компонентов и оксида калия в базитовых магмах СОХ, ОО и КР и их источник ДМ, МОП и МКП.

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. На всех графиках для магм каждой геодинамической обстановки количество точек уменьшено в 5 раз. Реальное количество анализов следующее (магмы СОХ, магмы ОО, магмы КР): рис.12а- $n=266,920,210$ ; рис.12б- $n=276,352,91$ ; рис.12в- $n=252,351,91$ ; рис.12г- $n=412,491,209$ . Коэффициент парной корреляции для магм континентальных внутриплитных обстановок (прямые линии на рисунках)  $R=0,60(a), 0,62(б), 0,92(г)$ .

На рис.13 показаны некоторые канонические отношения несовместимых элементов. Отношение Nb/U (рис.13а) практически постоянно почти для всех составов магм СОХ и ОО и источников ДМ и МОП. В то

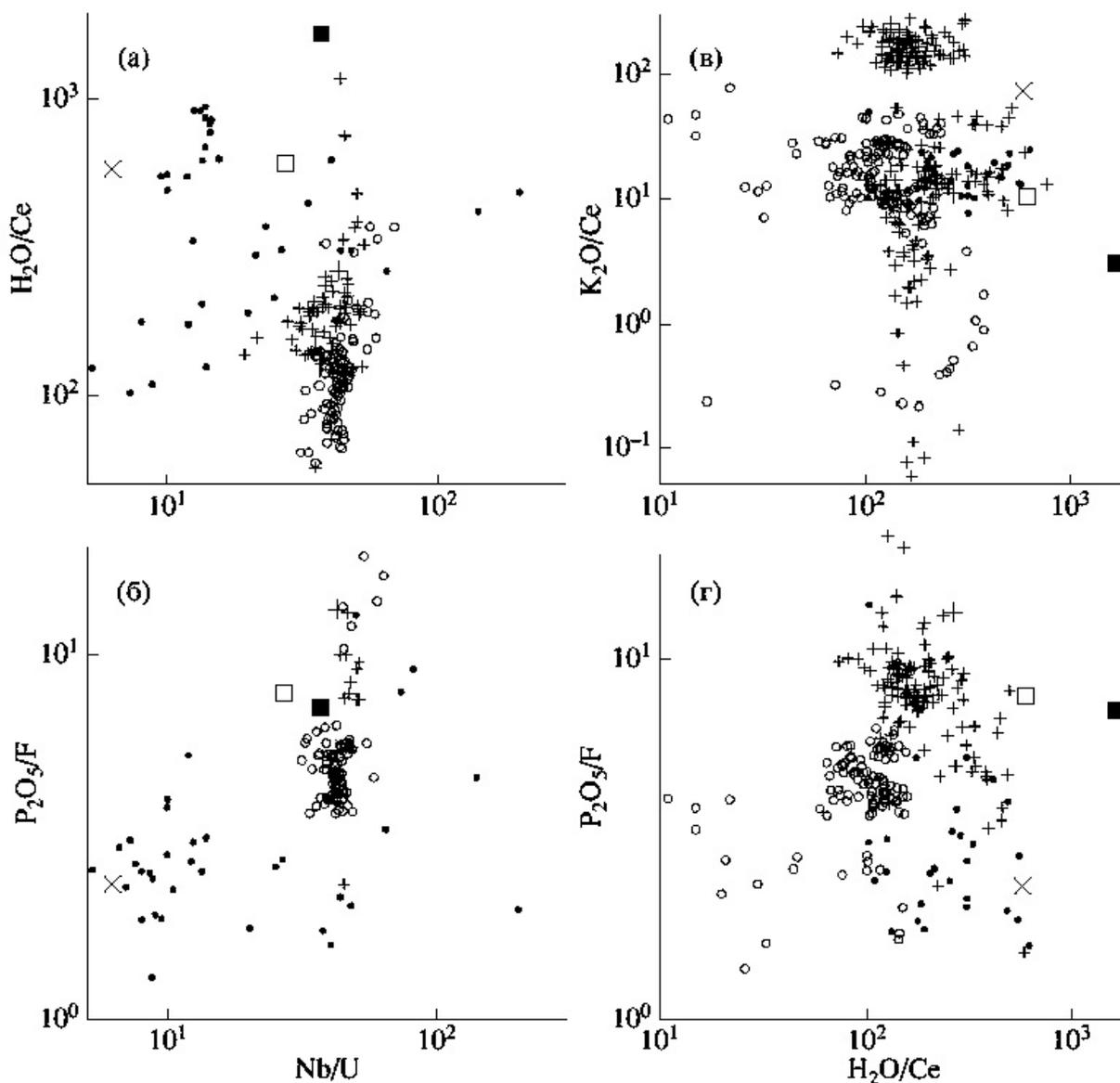


Рис.13. Отношения содержаний летучих компонентов и канонические отношения в базитовых магмах СОХ, ОО и КР и их источниках ДМ, МОП и МКП.

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. Количество анализов (магмы СОХ, ОО, КР соответственно): рис.13а- $n=63$ , 100,47; рис.13б- $n=12,95,35$  рис.13в- $n=206,150,52$ ; рис.13г- $n=127,116,51$ .

же время составы ДМ имеют в среднем более высокое значение отношения  $H_2O/Ce$ , чем МОП, хотя между ними наблюдаются постепенные переходы. Магмы КР характеризуются высокой вариабельностью величины  $Nb/U$  с отклонениями в сторону составов континентальной или океанической коры. По отношению  $H_2O/Ce$  вариации составов магм КР не выходят за рамки вариаций составов магм СОХ. Примерно такая же картина наблюдается для вариаций  $P_2O_5/F$  и

Nb/U (рис.13б). Как и на рис.13а, при постоянстве отношения Nb/U наблюдается полное перекрытие полей составов ДМ и МОП по отношению  $P_2O_5/F$ . Составы МКП сильно варьируют, отклоняясь в сторону составов континентальной коры. На рис.13в и 13г показаны вариации отношений  $K_2O/Cl$  (в) и  $P_2O_5/F$  (г) в зависимости от  $H_2O/Ce$ . Все составы на рис.13в укладываются в области значений  $H_2O/Ce$ , равных 80-400. Для производных ДМ намечается два сгущения

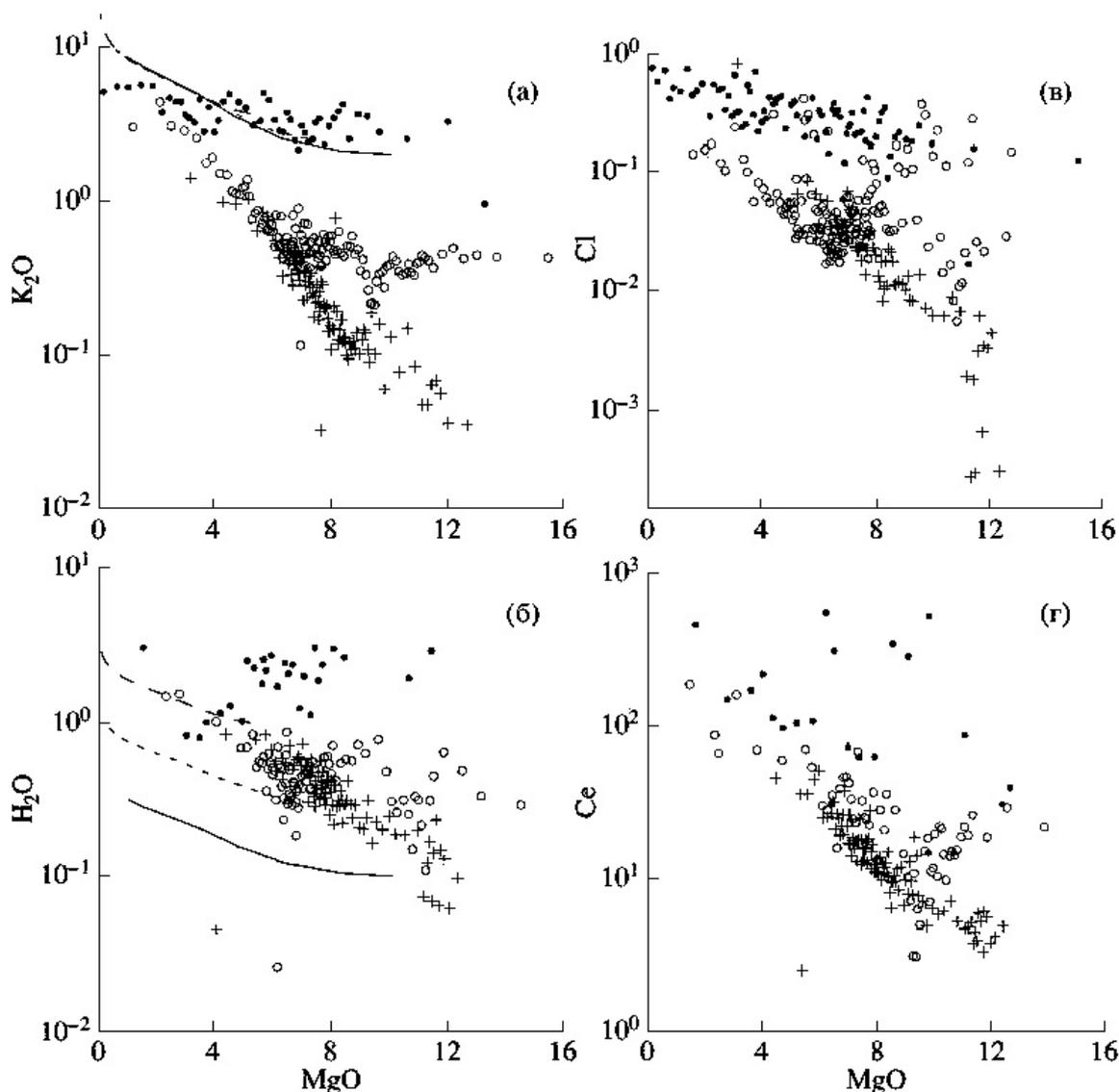


Рис.14. Зависимость содержаний  $H_2O$ ,  $Cl$ ,  $Ce$ ,  $K_2O$  и  $MgO$  в базитовых магмах СОХ, ОО и КР. Тонкими линиями показаны тренды кристаллизационной дифференциации при разных составах примитивных магм.

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. На графике 14а количество точек уменьшено в 30 раз, а на остальных графиках – в 10 раз. Реальное количество анализов (магмы СОХ, ОО, КР соответственно): рис.14а- $n=2866, 4002, 1539$ ; рис.14б- $n=813, 864, 269$  рис.14в- $n=670, 1579, 786$ ; рис.14г- $n=1014, 631, 207$ .

составов: (1) при высоком значении  $K_2O/Cl$  (более 100) для специфических бедных  $Cl$  магм, составы которых опубликованы в работе [40], и (2) при умеренном отношении  $K_2O/Cl$  (около 10), где сконцентрированы и составы для других обстановок. Эти сгущения точек составов также вытянуты в соответствии с широкими вариациями величины  $H_2O/Se$ . Между сгущениями практически нет промежуточных составов. На рис.13г проявлена обратная корреляция для составов ДМ, а составы МОП и большая часть составов МКП имеют низкие значения  $P_2O_5/F$ . Составы МКП имеют более высокое значение  $H_2O/Se$ , чем составы МОП, но при этом между полями ДМ, МОП и МКП имеются все переходные различия.

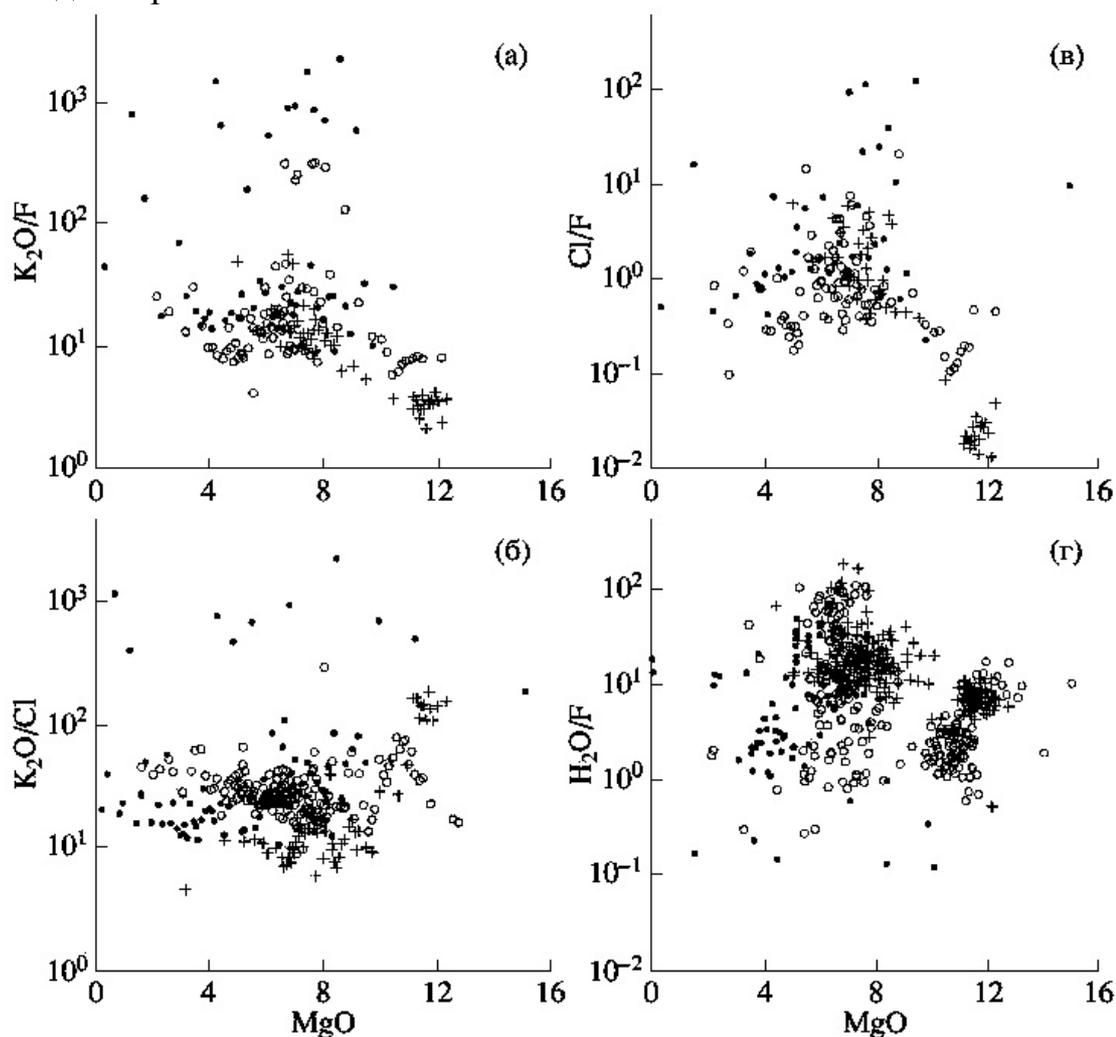


Рис.15. Зависимость отношений  $K_2O/F$ ,  $Cl/F$ ,  $K_2O/Cl$ ,  $H_2O/F$  от содержания  $MgO$  в базитовых магмах СОХ, ОО и КР.

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. На графике 15а и 15в количество точек уменьшено в 5 раз для магм СОХ и КР, в 10 раз для магм ОО, на графике 15б - в 10 раз для магм всех геодинамических обстановок. Реальное количество анализов (магмы СОХ, ОО, КР соответственно): рис.15а- $n=266, 844,250$ ; рис.15б- $n=650,1579, 786$ ; рис.15в- $n=286,832, 210$ ; рис.15г- $n=272,263, 910$ .

Естественно возникает вопрос о природе вариаций составов базитовых магм. Поскольку рассматриваемые элементы являются несовместимыми, рост их содержаний можно связать с кристаллизационной дифференциацией базитовых магм. Этому не противоречит отрицательная корреляция содержаний  $K_2O$ ,  $Cl$ ,  $F$  и  $H_2O$  с  $MgO$  (рис.14). Однако наклон линий кристаллизационной дифференциации для этих компонентов значительно более пологий, чем тренды полей составов на рис.14. В частности, наклон линий кристаллизационной дифференциации для  $K_2O$  (рис.14а) близок к наклону зависимости  $K_2O - MgO$  для магм Везувия, но явно пересекает общий тренд составов всех рассмотренных геодинамических

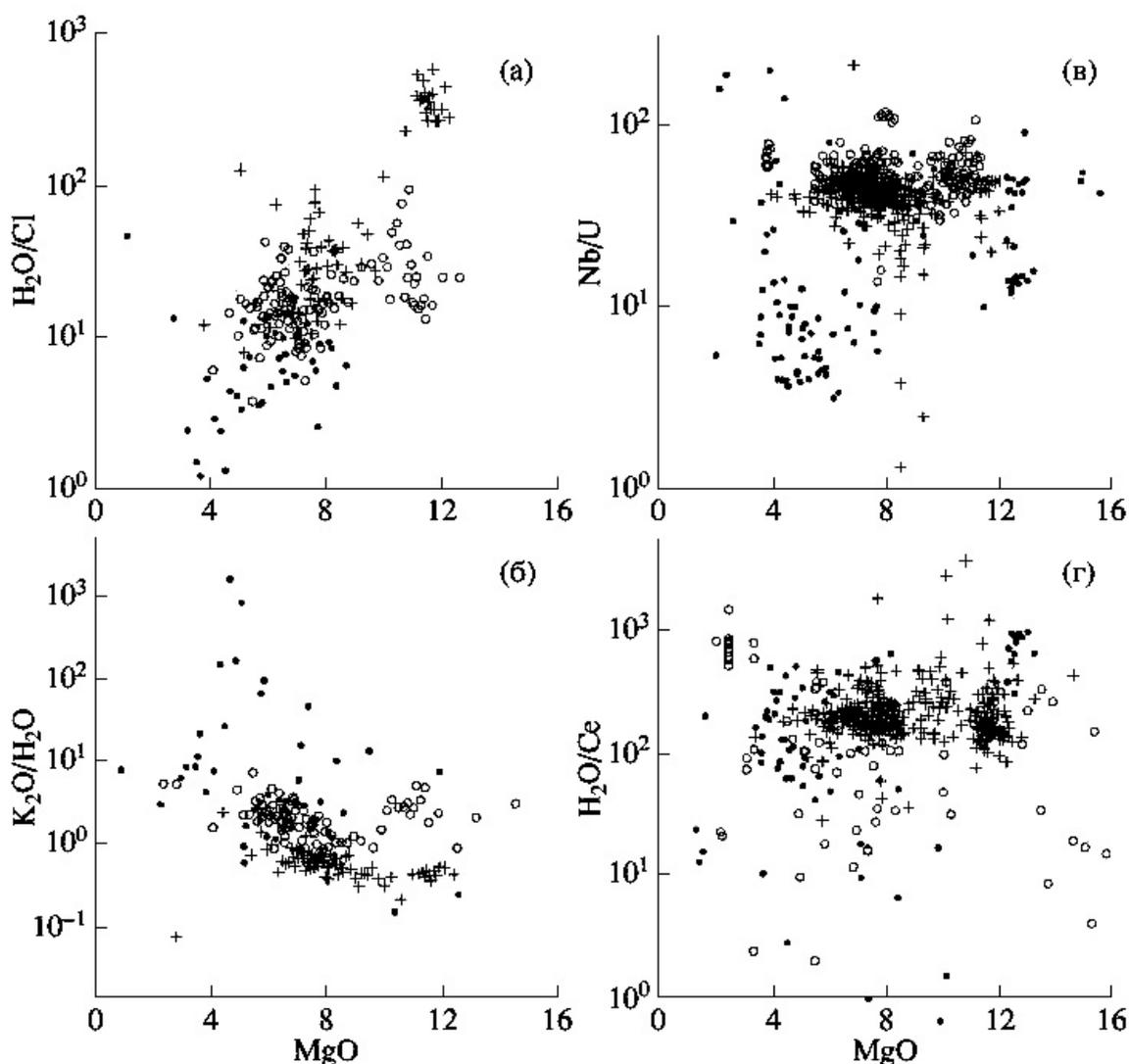


Рис.16. Зависимость отношений  $H_2O/Cl$ ,  $K_2O/H_2O$ ,  $Nb/U$ ,  $H_2O/Ce$  от содержания  $MgO$  в базитовых магмах СОХ, ОО и КР.

**Примечания:** Условные обозначения см. на рис.5. На графике 16а количество точек уменьшено в 5 раз для магм всех геодинамических обстановок, на графике 16б - в 10 раз для магм СОХ и ОО, в 5 раз для магм КР. Реальное количество анализов (магмы СОХ, ОО, КР соответственно): рис.16а- $n=392,564,209$ ; рис.16б- $n=782,864,269$ ; рис.16в- $n=374,221,130$ ; рис.16г- $n=361,109,71$ .

обстановок. По-видимому, вытянутость полей составов базитовых магм на диаграммах зависимости компонентов от MgO отражает суммарное влияние кристаллизационной дифференциации и процессов смешения источников или самих магм с разными содержаниями K<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, F и Cl. Вариации содержаний S в базитовых магмах разных геодинамических обстановок близки.

На рис.15, 16 показаны вариации отношений концентраций несовместимых элементов в зависимости от содержания MgO в магмах. Только отношение Nb/U (рис.16) не зависит от содержаний MgO в базитовых магмах COX и OO, что уже неоднократно было показано А. Хофманом, в частности, в цитированных выше публикациях. Для магм КР отмечены широкие вариации этого отношения для любых содержаний MgO. Сравнивая рис.12 и 15 можно увидеть, что тренд для составов магм COX и OO (рис.16) с некоторым ростом отношений K<sub>2</sub>O/F и Cl/F может быть связан с процессом кристаллизационной дифференциации. Отношение K<sub>2</sub>O/F при этом меняется несильно, и этот эффект мы учитывали через степень суммарного фракционирования магм и разницу в степени несовместимости элементов (см. выше). В то же время общая вытянутость полей составов для магм COX и OO проявлена при небольших вариациях содержаний MgO и не может быть связана только с процессами кристаллизационной дифференциации.

Вариации составов магм COX на рис.12 и 15 могут быть связаны с процессами кристаллизационной дифференциации. Но такая зависимость практически отсутствует для магм OO и КР. Это особенно характерно для вариаций отношений H<sub>2</sub>O/F и H<sub>2</sub>O/Cl в магмах КР. Следовательно, повышение отношения H<sub>2</sub>O/Cl и содержания MgO в магмах при переходе от источника МКП через источник МОП к источнику ДМ (рис.16) не может быть отражением только процессов кристаллизационной дифференциации.

Как и в случае вариаций содержаний элементов, можно сделать вывод, что общие тренды отношений несовместимых элементов-примесей в базитовых магмах в зависимости от содержаний MgO отражают наложение процессов кристаллизационной дифференциации и смешения источников или самих магм.

## **ОБСУЖДЕНИЕ**

При обсуждении представленных материалов мы коснемся характера различий составов ДМ, МОП и МКП, а также причин широких вариаций составов и взаимодействия мантийных источников в рамках моделей глобальной и региональной конвекции.

*Средние содержания несовместимых элементов-примесей в мантийных источниках.* Оцененные нами средние содержания

несовместимых элементов-примесей в источниках магм приведены в табл.5 и на рис.3, 4. Сравнение наших оценок для ДМ с опубликованными данными [41. 48] показали, что средние содержания наиболее несовместимых элементов ( $H_2O$ , Cl, F, Be, V, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Hf, Ta, Th и U) достаточно надежно оцениваются с помощью их отношений к содержанию  $K_2O$  и среднего содержания  $K_2O$  в ДМ. Для  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , S, Li, Y и тяжелых РЗЭ необходимо использовать отношения их содержаний с близким к ним по несовместимости элементом. За такой элемент мы приняли диспрозий. Эта методика, отработанная для оценки средних содержаний несовместимых элементов-примесей в ДМ, была использована для оценки составов МОП, МКП и источника магм вулкана Везувий.

Следует отметить, что все наши оценки сильно зависят от выбранных геодинамических моделей. Первостепенное значение имеет модель мантийных плюмов, поднимающихся из глубинной мантии (хотя и далеко не всегда от границы ядра и мантии) в более деплетированную мантию, расположенную под литосферой. Считается, что мантийные плюмы могут иметь чисто термическую (горячие точки) или вещественную (обогащение летучими компонентами и в первую очередь водой, мокрые точки) природу. Мы предполагали, что при термической модели плюмов содержания нелетучей  $K_2O$  в МОП и ДМ должны быть близкими. Соответствующие расчеты показали противоречивость такой модели, поскольку «деплетированная» мантия оказалась богаче многими несовместимыми элементами, чем мантия плюмов, генерирующая богатые этими элементами базальтовые магмы. Поэтому принятая нами модель является смешанной умеренно обогащенной и термической. Мы исходили из того, что состав МОП должен быть умеренно обогащен несовместимыми элементами, в частности  $K_2O$ , по сравнению с ДМ. Тогда возникла проблема оценки среднего содержания  $K_2O$  или другого несовместимого элемента. Для такой оценки мы использовали модель близких степеней плавления мантии при образовании базальтовых магм в ДМ и МОП. Эта модель не кажется очевидной, поскольку термальный режим ДМ и МОП различный. Однако анализ составов первичных мантийных магм [1] свидетельствует о том, что повышенные температуры мантии влияют в первую очередь на глубину отделения магм. Средняя степень плавления при этом меняется не значительно. Поэтому допущение о близости степени плавления в ДМ и МОП кажется правомерным, по крайней мере, для оценок средних составов. Высокощелочные базитовые магмы с их низкими степенями плавления образуются в сравнительно холодных краевых зонах плюмов, а центральные горячие части генерируют толеитовые базитовые и ультрамафические магмы, требующие высоких степеней плавления. В целом, эта модель удовлетворительно согласуется и с допущением

близости содержаний умеренно несовместимых элементов (в частности, Dy) во всех рассмотренных видах мантии (ДМ, МОП и МКП) и генерируемых из них базитовых магм (табл.1,5).

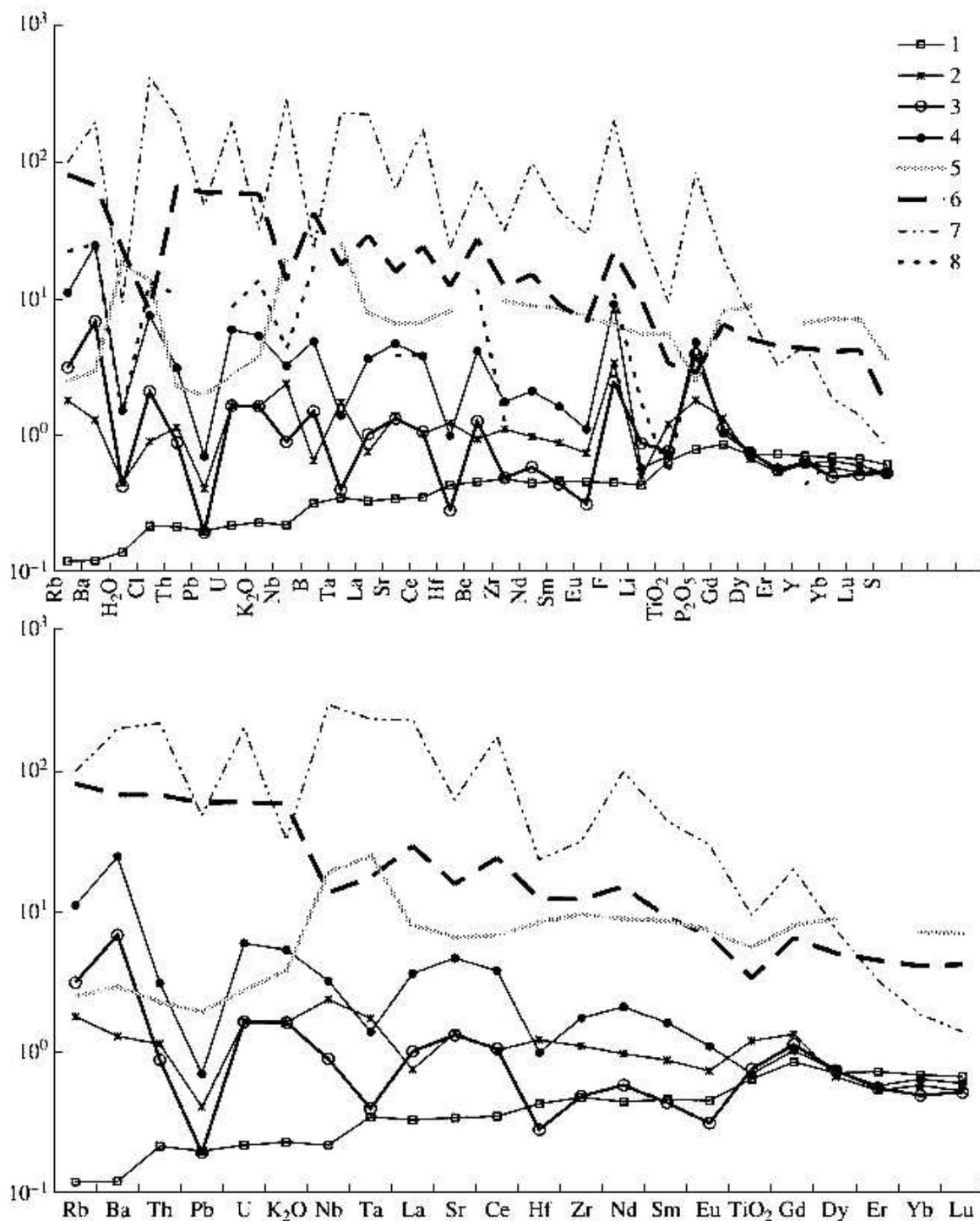


Рис.17. Спайдер-диаграммы средних содержаний несовместимых элементов в ДМ(1), МОП(2), МКП-1(3), МКП-2(4), построенные на наших оценках их «комбинированных коэффициентов распределения» и нормированных средних содержаний высоко- и умеренно-несовместимых элементов (а) и то же без летучих компонентов (б).

**Примечания:** Для сравнения приведены средние составы океанической (5-Wederpool, Hartmann, 1994) и континентальной (6-[39]) коры, кимберлитов (7) группы I [26] и мантии Вулкана Везувий (8).

Каковы же общие закономерности распределения средних содержаний несовместимых элементов-примесей в ДМ, МОП и МКП и их природа? Для ДМ эта проблема уже рассматривалась ранее нами [5], а также многими другими авторами. Наиболее вероятная картина распределения несовместимых элементов-примесей в ДМ, включая и летучие компоненты, представлена на рис.4. Спектр средних содержаний несовместимых элементов в ДМ имеет пилообразную форму с минимумами Rb, Ba, Pb, Cl и H<sub>2</sub>O при общем повышении уровня нормированных содержаний от высоко- к умеренно несовместимым элементам. Элементы на спайдер-диаграммах располагаются в порядке уменьшения несовместимости, и на рис. 4 приводится наиболее часто используемая последовательность. Однако эту последовательность можно изменить на основании рассчитанных нами оценок «комбинированных коэффициентов распределения» элементов (табл.6). Так, для H<sub>2</sub>O, Cl, Th, Ta, K<sub>2</sub>O, Be, Rb, Ba, B, La, Pb и U коэффициенты распределения близки к 0,01, и мы можем расположить эти элементы в порядке увеличения средних нормированных содержаний, предполагая наличие корреляции несовместимости элементов и их нормированных содержаний. Умеренно несовместимые элементы также имеют близкие значения комбинированных коэффициентов распределения в интервале 0,03-0,08, и их также удобно расположить в порядке увеличения нормированных содержаний. Самое правое положение на спайдер-диаграмме занимает сера. Такая спайдер-диаграмма (рис.17а) характеризуется относительно гладким спектром средних содержаний несовместимых элементов в ДМ. На рис.17б приведена спайдер-диаграмма без летучих компонентов и с порядком расположения элементов, принятым в статье [41]. Как мы видим, здесь также гладкая картина распределения средних содержаний несовместимых элементов-примесей в ДМ с постепенным повышением средних содержаний этих элементов от высоко- к умеренно несовместимым. В то же время на рис.17а и 17б просматривается «ступенчатое» распределение несовместимых элементов-примесей. Повышение нормированных содержаний слева направо происходит по таким ступенькам при близости содержаний в пределах «ступенек». Возможно, каждая «ступенька» объединяет элементы с близкой несовместимостью. Намечаются следующие группы элементов (от высокой к низкой несовместимости): 1)Rb, Ba, H<sub>2</sub>O, 2)Cl, Th, Pb, U, K<sub>2</sub>O, Nb; 3)B, Ta, La, Sr, Ce, Hf; 4)Be, Zr, Nd, Sm, Eu, F, Li; 5)TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S, Y и тяжелые РЗЭ.

Многие исследователи отмечали комплементарность составов ДМ и континентальной коры (Hofmann, 1998 и литература в этой статье). Это

послужило основанием для гипотезы образования ДМ как остатка при отделении из примитивной мантии континентальной коры на ранних этапах эволюции Земли (например, [21]). На рис.176 указанная комплементарность проявлена отчетливо, но ее нарушают минимумы Nb, Ta и Ti в среднем составе континентальной коры, не отражающиеся на составе ДМ. Скорее всего, это связано со сложным механизмом образования континентальной коры, который помимо простого плавления примитивной мантии включает островодужные магматические процессы, благоприятные для формирования минимумов Nb, Ta и Ti. Минимумы H<sub>2</sub>O и Cl по сравнению с Se в ДМ (рис.4) мы объясняли отделением гидросферы на ранних этапах эволюции Земли [4], а также рециклингом коры в глубокой мантии, что должно сопровождаться дегидратацией последней.

Как говорилось выше, в спектре средних содержаний МОП имеются максимумы Rb, K<sub>2</sub>O, Nb, Ta, F и минимумы В, Рb и H<sub>2</sub>O (рис.4). Все эти колебания проявлены около состава примитивной мантии (рис.176). Естественно возникает вопрос о сохранении участков примитивной мантии на больших глубинах и их роли в формировании мантийных плюмов. Но современные изотопные и геохимические данные не подтверждают такое предположение [12, 25]. Вторая возможность объяснения специфики среднего состава МОП связана с концепцией образования ДМ при экстракции из примитивной мантии ранней континентальной коры. Если эта гипотеза справедлива, то возможен и обратный процесс фертилизации ДМ при глубинном рециклинге ранней континентальной коры. В этом случае находит объяснение минимум H<sub>2</sub>O в МОП за счет дегидратации участвующей в ее образовании коры. Наконец, обращает на себя внимание определенная схожесть спайдер-диаграмм средних составов МОП и океанической коры (рис.4 и 17). Можно предположить, что мантия океанических плюмов могла быть сформирована при смешении ДМ и некоторого количества эклогитового материала, образовавшегося при глубинном рециклинге океанической коры [12]. Напомним также, что мантия океанических плюмов неоднородна, и ее гетерогенность обусловлена наличием трех главных составов [5], один из которых близок к мантии СОХ, а два других умеренно обогащены К, Ti, Р, F и несовместимыми элементами-примесями, но обеднены Cl и H<sub>2</sub>O. По нашему мнению [5] мантии плюмов происходило в первую очередь при смешении сверхдеплетированной мантии, умеренно обогащенной «сухой» (бедной H<sub>2</sub>O, Cl и S) мантии и умеренно обогащенной обводненной мантии. К этим трем главным компонентам мантии океанических плюмов могут добавляться компоненты, обогащенные Cl и обедненные F. На наш взгляд все они участвуют в мантии плюмов через рециклинг в глубокой мантии компонентов океанической и континентальной коры. Эта модель

согласуется с зональным строением мантийных плюмов, включающим горячую обедненную  $H_2O$ , Cl и S, но обогащенную нелетучими несовместимыми элементами центральную часть, богатую летучими и нелетучими несовместимыми элементами более холодную периферию и вмещающую ДМ.

Выше отмечался минимум Th,  $K_2O$ , Pb, Ta, Ti, Li, S и максимум Ba, Cl, F при общем понижении нормированных содержаний элементов от высоко- к умеренно несовместимым для состава МКП-1 (рис.4). Форма спайдер-диаграммы для МКП-1 напоминает таковую для МОП, но отличается более значительными колебаниями высоконесовместимых элементов. Напомним, что МКП-1 представляет средний состав мантии внутриконтинентальных обстановок при условии близости содержания  $K_2O$  в океанических и континентальных мантийных плюмах (510 ppm). Для проверки статистической близости средних содержаний других нелетучих несовместимых элементов в МОП и МКП-1 и МОП и МКП-2 на рис.3б и на рис.4 соответственно незалитыми кружками показаны элементы, средние содержания которых в МОП и МКП-1 значимо не различаются, а залитыми кружками – элементы, статически значимо различные в этих составах. В качестве показателя значимости различий средних содержаний использовался критерий:

$$Z = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{\sqrt{D(X)/n_x + D(Y)/n_y}},$$

где  $\bar{X}$  и  $\bar{Y}$  – средние значения для двух выборок (в данном случае, средние концентрации элемента в МОП и МКП-1),  $D(X)$  и  $D(Y)$  – соответствующие дисперсии, и  $n_x$  и  $n_y$  – количество определений в выборках. Критическое значение  $Z$  при сравнении двух средних для больших выборок – 2,58 при доверительной вероятности 99% [2]. Статически неразличимыми в МОП и МКП-1 оказываются средние содержания  $H_2O$ , Be, Sr, Y, La, Ce, Er, Lu, Th и U, в то же время как средние содержания Cl, Ti, P, Ba, Hf, Nb и Ta различаются очень значительно ( $Z > 10$ ). Некоторые элементы (F, Cl, Li, Be, B, Nd, Gd, Yb, Pb) характеризуются промежуточными значениями  $Z$  (3-5). Для таких элементов различие составов мантийных источников может быть несущественным, учитывая разный характер эволюции расплавов и систематические ошибки (например, аналитические). Общие спектры распределения средних содержаний несовместимых элементов в МКП-2 и в мантийном источнике магм вулкана Везувий сохраняются по форме такими же, как в МКП-1, но средние нормированные содержания высоконесовместимых элементов – повышены, особенно для источника магм вулкана Везувий.

Происхождение источников богатых калием щелочных магм, наиболее распространенных в нашей выборке КР, до сих пор дискутируется. В частности, широко обсуждалось происхождение магм

Романской провинции калиевых щелочных пород [6]. Обычно такие породы разделяют на орогенные (островодужные) и анорогенные. Как показано во многих публикациях, калиевая специфика щелочных пород, как орогенных, так и анорогенных ассоциаций, может быть обусловлена воздействием на мантию флюидов, отделяющихся от субдуцируемых континентальных осадков (мантийный метасоматоз). При этом образуется флогопитсодержащая мантия, плавление которой в условиях рифтогенеза или горячих точек мантии и дает высококалиевые магмы [34]. Эта модель не противоречит имеющимся геохимическим данным по Алданским калиевым щелочным породам [13, 32].

Однако присутствие флогопита в мантии не является обязательным условием образования высококалиевых магм. Высокие содержания калия и других несовместимых элементов могут быть следствием очень низких степеней плавления мантии с умеренными содержаниями этих элементов. Главным концентратором калия в мантийных перидотитах, не содержащих высококалиевых фаз (флогопит, калиевый полевой шпат, амфибол), является клинопироксен. Оцененное нами валовое содержание  $K_2O$  в МКП-2 составляет около 0.16 мас. %, что соответствует концентрации  $K_2O$  в клинопироксене 0.75-1.5 мас. %, если содержание последнего в мантийном перидотите составляет 10-20%. Клинопироксены с таким содержанием  $K_2O$  были описаны в природных мантийных ассоциациях и получены в экспериментах при давлении  $>70$  кбар [37]. Поэтому умеренно обогащенный состав мантийных плюмов не требует изменения фазового состава мантии на больших глубинах. При снижении давления клинопироксен с 1 мас. %  $K_2O$  становится неустойчивым, что должно приводить к выделению калиевых минералов (флогопит или калиевый полевой шпат). Появление новой фазы в мантийной ассоциации снижает температуру солидуса, поэтому этот процесс благоприятен для образования глубинных высококалиевых магм.

С другой стороны, возникает вопрос, почему мантия глубинных мантийных плюмов под континентами отличается по составу от мантии океанических плюмов? Вероятно, определенный вклад в это различие вносит ассимиляция магмами континентальной и океанической коры. Но, как уже отмечалось выше, этот вклад для средних составов вряд ли был значительным, о чем свидетельствуют близкие значения некоторых индикаторных отношений (например,  $Pb/Nd$ ) в магмах океанических и континентальных плюмов. Можно предложить и другое объяснение, связанное с моделями взаимодействия плюмов с литосферной мантией [18, 44]. Обогащение наиболее несовместимыми элементами возможно при участии в процессах магнооб-разования расплавов, генерирующихся при низких степенях плавления глубинных частей континентальной литосферы. При этом могут образовываться сильно обогащенные расплавы типа кимберлитов и лампроитов, добавление которых к астеносферным магмам

приводит к формированию обогащенных магм. Действительно, сравнение состава рассчитанного высококалиевого источника со средним составом кимберлитов [26] показывает их определенное сходство (рис. 4). В частности, значительное обогащение континентальных магм Ва, С1 и F может быть результатом влияния литосферной мантии. Такое предположение позволяет свести к минимуму различия между источниками океанических и континентальных плюмовых магм. В то же время ясно, что некоторые различия не могут быть объяснены в рамках такой модели. В частности, обращает на себя внимание относительно пониженное содержание Та, Nb и Ti в МКП (рис. 4). Эта особенность свидетельствует о каких-то специфических чертах континентальных плюмов или о большей стабильности окисных фаз (рутил, ильменит) в континентальных обстановках.

Средний состав мантии плюмов типа EM2 был недавно оценен Р.К. Уоркмэнном и др. [49]. Хотя этот тип мантии не отражает средний состав мантии всех плюмов, интересно сравнить с этим составом наши данные для МОП (табл. 5). Хорошая сходимость отмечается для Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ta, U. Содержания остальных элементов расходятся не более чем в два раза, что и укладывается в оцененный нами доверительный интервал средних содержаний.

*Взаимодействие мантийных источников.* Выше нами было показано, что вариации содержаний несовместимых элементов-примесей и их отношений в базитовых магмах разных обстановок весьма широки, так что практически на всех представленных графиках поля их составов в значительной степени перекрываются. Такие соотношения мы отмечали для магм СОХ [4] и ОО [5]. Общей закономерностью вариаций содержаний несовместимых элементов в базальтовых магмах и их источниках является рост дисперсии от ДМ к МОП и МКП. Для оценки вариаций составов источников базитовых магм особенно важны корреляции отношений несовместимых элементов, представленные на рис. 12, 13. На этих диаграммах отношений содержаний несовместимых элементов видно, что в направлении ДМ-МОП-МКП возрастают отношения  $K_2O/F$  и  $K_2O/H_2O$  и снижаются отношения  $H_2O/F$  и  $H_2O/C1$ , что, вероятно, отражает взаимодействие главных мантийных резервуаров. Взаимодействие между резервуарами ДМ и МОП четко проявлено для отношений  $H_2O/Ce$ ,  $P_2O_5/F$  и  $K_2O/C1$  при постоянстве Nb/U (рис. 13).

Предположение о взаимодействии мантийных резервуаров требует обсуждения. Это явление нами было отмечено при анализе вариаций летучих компонентов в ДМ [4] и МОП [5]. В этих работах было показано, что вариации составов ДМ связаны со смешением двух главных компонентов: ультра деплетированной мантии и обогащенной мантии типа МОП. Если такое предположение верно, то необходимо признать, что существует связь между источниками ДМ и МОП, хотя они расположены в

соответствии с моделями глобальной геодинамики [50] и данными сейсмической томографии [33] на разных глубинах и, возможно, связаны с разными конвективными системами. Тем не менее, некоторые процессы могут приводить к взаимодействию ДМ и МОП. Так, предполагается возможность существенного горизонтального перемещения плюмового материала [43]. Нельзя исключить возможность существования в настоящий этап эволюции Земли одноячеечной конвективной системы (например, [3]). Тогда взаимодействие резервуара ДМ с обогащенным и более глубинным резервуаром МОП становится естественным: мантийные плюмы постоянно подпитывают деплетированный источник, сформированный при отделении от примитивной мантии ранней континентальной коры.

Взаимодействие МОП с ДМ в областях генерации базитовых магм ОО выглядит также естественным [5]. Оно доказывается тем, что среди главных компонентов МОП не только присутствуют составы, близкие к ДМ, но и существуют все переходные разности от ДМ к богатому водой компоненту МОП. Именно за счет взаимодействия океанических плюмов с вмещающей ДМ образуется зональная структура плюмов: горячая, сухая и умеренно обогащенная центральная часть плюмов сменяется более холодной умеренно обогащенной периферической частью, а та, в свою очередь, - зоной взаимодействия МОП и ДМ. Эта зона не обязательно должна состоять из промежуточных по составу мантийных пород. Важно, что вместе с материалом плюма происходит подъем и большого количества окружающей мантии [22]. В результате декомпрессии плавится как материал плюма, так и поднимающиеся порции ДМ. Смешение расплавов дает переходные составы от типичных продуктов плавления ДМ до плюмовых магм.

Особенности взаимодействия мантийных резервуаров пока во многом не ясны, в первую очередь из-за недостатка данных по магмам трапповых провинций. Было показано, что по средним содержаниям многих высоко несовместимых элементов МОП и МКП-1 близки, но по средним содержаниям более совместимых элементов они различаются. Канонические отношения выявляют взаимодействие только между ДМ и МОП. Не ясна также роль литосферной мантии и континентальной коры в образовании магм КР. Пока здесь вопросов больше, чем ответов.

## **ВЫВОДЫ**

1. На основе существующей базы данных составов расплавных включений и закалочных стекол рассчитаны средние составы базитовых магм ОХ, ОО и КР.
2. Разработан метод оценки средних содержаний несовместимых элементов в ДМ, МОП и МКП. Сравнение полученных нами данных для ДМ с опубликованными оценками показали, что для

наиболее несовместимых элементов-примесей ( $H_2O$ , Cl, F, Be, B, Rb, Sr, Zr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Hf, Ta, Th и U) средние содержания надежно оцениваются с помощью отношения содержаний элементов с  $K_2O$  и среднего содержания  $K_2O$  в ДМ. Для оценки средних содержаний Nb, Ti, P, S, Li, Y и тяжелых РЗЭ необходимо использовать отношения к близкому по степени совместимости элементу (для Nb - U, для остальных элементов - Dy). Эта процедура затем была использована для оценки средних содержаний несовместимых элементов в МОП, МКП и источнике магм вулкана Везувий.

3. Оценки средних содержаний несовместимых элементов-примесей в мантии зависят от выбранной модели мантийной геодинамики. Наши оценки средних содержаний несовместимых элементов в МОП основаны на модели умеренно обогащенного горячего плюма. Состав МОП должен быть умеренно обогащен несовместимыми элементами, и в частности  $K_2O$ , по сравнению с ДМ, характеризоваться близкими к ДМ средними содержаниями умеренно несовместимых элементов (Dy) и иметь близкую к ДМ степень плавления при образовании базальтовых магм.
4. Для ДМ спектр средних содержаний несовместимых элементов располагается ниже уровня средних содержаний этих же элементов в примитивной мантии, имеет пилообразную форму с минимумами Rb, Ba, Pb, Cl,  $H_2O$ , S и  $TiO_2$  при общем повышении уровня средних нормированных содержаний от высоко- к умеренно несовместимым элементам.
5. В спектре средних содержаний несовместимых элементов-примесей в МОП имеется максимум Rb,  $K_2O$ , Be, Nb и Ta и минимум B, Pb и F. Средние содержания в целом близки к составу примитивной мантии. Это может быть связано либо с сохранением примитивной мантии в областях возникновения плюмов, либо с фертилизации-ей ДМ за счет глубинного рециклинга материала коры. Минимум  $H_2O$  и максимум F в спектре МОП могут объясняться участием дегидратированной коры.
6. В спектре средних содержаний несовместимых элементов-примесей в МКП отмечаются минимумы Th,  $K_2O$ , Pb и Ta, максимумы Ba, Cl и F и слабые минимумы Ti, Li и S. Во многом форма спайдер-диаграммы для МКП напоминает таковую для МОП, но отличается от последней большими колебаниями содержаний высоконесовместимых элементов.
7. Вариации составов магм СОХ, ОО и КР свидетельствуют о наличии постепенных переходов между составами их источников и их возможном взаимодействии. Взаимодействие мантии океанических плюмов и ДМ осуществляется через термальные и вещественные

потоки между горячими и умеренно обогащенными плюмами и вмещающей холодной ДМ. Воздействие МОП на ДМ предполагает либо одноячеечную конвекцию в глубинах Земли, либо связь между МОП и ДМ не только через вертикальные потоки, но и через горизонтальные.

## **БЛАГОДАРНОСТИ.**

Авторы признательны Е.В. Шаркову (ИГЕМ РАН) за ценные замечания и обсуждение материалов исследования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 05-05-64056, 04-05-65123, 05-05-64175, 07-05-00497), Программы поддержки ведущих научных школ (2006-РИ-112.01011008) и Программ ОНЗ.*

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. **Гирнис А.В.** Равновесие оливин-ортопироксен-расплав, как термобарометр для мантийных магм // *Петрология*. 2003. Т. 11. № 2. С. 115-127.
2. **Гмурман В.Е.** Теория вероятностей и математическая статистика. М: Высшая школа, 2001.
3. **Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин АА.** Глубинная геодинамика. Новосибирск: СО РАН, 2001.
4. **Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В. и др.** Оценка средних содержаний H<sub>2</sub>O, Cl, F, S в деплетированной мантии на основе составов расплавных включений и закалочных стекол срединно-океанических хребтов // *Геохимия*. 2006а. № 3. С. 243-266.
5. **Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В. и др.** Состав и вещественная структура океанических мантийных плюмов // *Петрология*. 2006б. № 5. С. 482-507.
6. **Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Владыкин Н.В. и др.** Эпохи формирования, геодинамическое положение и источники редкометального магматизма Центральной Азии // *Петрология*. 2002. Т. 10. № 3. С. 227-253.
7. **Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В. А., Ярмолюк В.В.** Средние содержания петрогенных, летучих и редких элементов в магматических расплавах различных геодинамических обстановок // *Геохимия*. 2004. №10. С. 1113-1124.
8. **Рябчиков ИД.** Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М.: Наука, 1965.
9. **Рябчиков ИД.** Главные компоненты геохимических резервуаров силикатной Земли // *Геохимия*. 2006. № 1. С. 14-22.
10. **Baker J.A., Menzies M.A., Thirlwall M.F., Macpherson C.G.** Petrogenesis of Quaternary intraplate volcanism, Sana'a, Yemen: Implications for plume-lithosphere interaction and polybaric melt hybridization // *J. Petrology* 1997. V. 38. P. 1359-1390.
11. **Beccaluva L., Di Girolamo P., Serri G.** Petrogenesis and tectonic setting of the Roman Volcanic Province, Italy // *Lithos*. 1991. V. 26. P. 191-221.
12. **Blichert-Toft J., Albarede F.** The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 148. P. 243-258.
13. **Bogatikov O.A., Kononova V.A., Pervov V.A., Zhuravlev D.Z.** Petrogenesis of Mesozoic Potassic Magmatism of the Central Aldan: A Sr-Nd isotopic and Geodynamical Model // *Intern. Geol. Rev.* 1994. V. 36. P. 629-644.
14. **Brunet F., Chazot G.** Partitioning of phosphorus between oli-vine, clinopyroxene and silicate glass in a spinel lherzolite xenolith from Yemen // *Chem. Geol.* 2001. V. 176. P.

51-72.

15. **Cioni R., Marianelli P., Santacroce R.** Thermal and compositional evolution of the shallow magma chambers of Vesuvius: Evidence from pyroxene phenocrysts and melt inclusions // *J. Geophysical Research*. 1998. V. 103. № B8. P. 18277-18294.
16. **Dixon J.E., Stolper EM., Delaney J.R.** Infrared spectroscopic measurements of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O glasses in the Juan de Fuca Ridge basaltic glasses // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 90. P. 87-104.
17. **Dixon J.E., Leist L., Langmuir C, Schilling J-G.** Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt // *Nature*. 2002. V. 420. № 6914. P. 485-489.
18. **Ellam R.M., Cox K.G.** An interpretation of Karoo picrite basalts in terms of interaction between asthenospheric magmas and the mantle lithosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1991. V. 105. P. 330-342.
19. **Fulignati P., Marianelli P., Sbrana A.** Glass-bearing felsic nodules from the crystallizing sidewalls of the 1944 Vesuvius magma chamber // *Mineralogical Magazine*. 2000. V. 64. P. 481-496.
20. **Fulignati P., Marianelli P., Santacroce R., Sbrana A.** Probing the Vesuvius magma chamber-host rock interface through xenoliths // *Geol. Mag.* 2004. V. 141. P. 417-428.
21. **Galer S. J. G., Goldstein S. L.** Early mantle differentiation and its thermal consequences // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 227-239.
22. **Hauri E.H., Whitehead J.A., Hart S.R.** Fluid dynamic and geochemical aspects of entrainment in mantle plumes // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 24275-24300.
23. **Hirth G., Kohlstedt D.L.** Water in the oceanic upper mantle: Implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1996. V. 144. P. 93-108.
24. **Hojmann A.W.** Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust and oceanic crust // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 90. P. 297-314.
25. **Hofmann A.W.** Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: Isotopes and trace elements // *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2003. V. 2. P. 61-101. Hofmann A.W. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism // *Nature*. 1997. V. 385. P. 219-229.
26. **Le Roex A.P., Bell D.R., Davis P.** Petrogenesis of group I kimberlites from Kimberley, South Africa: Evidence from bulk-rock geochemistry // *J. Petrology*. 2003. V. 44. P. 2261-2286.
27. **Marianelli P., Metrich N., Santacroce R., Sbrana A.** Mafic magma batches at Vesuvius: a glass inclusion approach to the modalities of feeding stratovolcanoes // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1995. V. 120. P. 159-169.
28. **Marianelli P., Metrich N., Sbrana A.** Shallow and deep reservoirs involved in magma supply of the 1944 eruption of Vesuvius // *Bull. Volcanol.* 1999. V. 61. P. 48-63.
29. **McDonough W.F.** Constraints on the composition of the continental lithospheric mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 101. P. 1-18.
30. **McKenzie D., O'Nions R.K.** Partial melt distributions from inversion of rare earth element concentrations // *J. Petrol.* 1991. V. 32. P. 1021-1091.
31. **Michael P.** Regionally distinctive sources of depleted MORB: Evidence from trace elements and H<sub>2</sub>O // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1995. V. 131. P. 301-320.
32. **Morikiyo T., Miyazaki T., Kagami H. et al.** Sr, Nd, C, and O isotope characteristics of Siberian carbonatites // *Alkaline magmatism and the problems of mantle sources*. Irkutsk, 2001. P. 69-84.
33. **Nataf H. -C.** Seismic imaging of mantle plumes // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2000. V. 28. P. 391-417.

34. **Nelson D.R.** Isotopic characteristics of potassic rocks: Evidence for the involvement of subducted sediments in magma genesis // *Lithos*. 1992. V. 28. P. 403-420.
35. **Palme H., O'Neill H.St.C.** Cosmochemical estimates of mantle composition // *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2003. V. 2. P. 1-38.
36. **Peccerillo A.** Geochemical similarities between the Vesuvius, Phlegraean Fields and Stromboli Volcanoes: Petrogenetic, geodynamic and volcanological implications // *Mineral. Petrol.* 2001. V. 73. P. 93-105.
37. **Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J'M., Jr.** Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultra-high-potassic liquids: an analytical review // *Lithos*. 2002. V. 60 P. 89-111.
38. **Pettke T., Halter W.E., Webster J.D. et al.** Accurate quantification of melt inclusion chemistry by LA-ICPMS: a comparison with EMP and SIMS and advantages and possible limitations of these methods // *Lithos*. 2004. V. 78. P. 333-361.
39. **Rudnick R.L., Gao S.** Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2003. V. 3. P. 1-64.
40. **Saal A.E., Hauri E.H., Langmuir C.H., Perfit M.R.** Vapour undersaturation in primitive mid-oceanic-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle // *Nature*. 2002. V. 419. № 6906. P. 451-455.
41. **Salter V.J.M., Stracke A.** The composition of the depleted mantle // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2004. V. 5. № 5. P. 1-27.
42. **Schilling J.-G., Bergeron M.B., Evans R.** Halogens in the mantle beneath the North Atlantic // *Philos. Trans. R. Soc. London*. 1980. V. A297. P. 147-178.
43. **Sleep N.H.** Lateral flow and ponding of starting plume material. // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. P. 10001-10012.
44. **Spath A., Le Roex A.P., Opiyo-Akech N.** Plume-lithosphere interaction and the origin of continental rift-related alkaline Volcanism—the Chyulu Hills Volcanic Province, Southern Kenya // *J. Petrol.* 2001. V. 42. P. 765-787.
45. **Sun S.S., McDonough W.F.** Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implication for mantle composition and processes // (eds) *Magmatism in the Ocean Basins*.
46. **Eds. Saunders A.D., Norry M.J.** *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 1989. V. 42. P. 313-345.
47. **Webster J.D., Raia F., De Vivo B., Rolandi G.** The behavior of chlorine and sulfur during differentiation of the Mt. Somma-Vesuvius magmatic system // *Mineralogy and Petrology*. 2001. V. 73. P. 177-200.
48. **Workman R. K., Hart S. R.** Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 231. P. 53-72.
49. **Workman R.K., Hart S.R., Jackson M. et al.** Recycled meta-somatized lithosphere as the origin of the enriched mantle II (EM2) end-member: Evidence from the Samoan volcanic chain // *Geochemistry. Geophysics. Geosystems*. 2004. V. 5. № 4. P. 1-44.
50. **Zindler A., Hart S.** Chemical geodynamics // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1986. V. 14. P. 493-571.

## Режим летучих компонентов в зонах алмазообразования

И.Д. Рябчиков

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, 119017, Старомонетный пер., 35*

Ведущими формами углерода в природных магмах и флюидах являются либо окисленные ( $\text{CO}_2$ , CO, карбонаты), либо восстановленные соединения (главным образом метан и другие углеводороды). Образование кристаллических форм элементарного углерода (графита или алмаза) в эндогенных процессах может происходить либо за счет восстановления  $\text{CO}_2$  или карбонатных форм, либо за счет частичного окисления углеводородов. В настоящей работе проведен термодинамический анализ минеральных равновесий в углерод-содержащих системах, позволяющий сделать выбор между этими альтернативами.

Большинство минеральных включений в алмазах имеют состав, практически идентичный минералам пород мантийной литосферы – перидотитам и эклогитам. Оценки температур и давлений для минеральных парагенезисов этих включений очень близки к геотерме, оцененной для ксенолитов в кимберлитах, и согласуются с величиной теплового потока стабильных докембрийских кратонов, в пределах которых расположены большинство кимберлитовых полей [11; 37]. Для контактирующих минеральных включений в алмазах среднее значение температуры оценивается как  $1079^\circ\text{C}$ , давления как 5.4 ГПа. В тоже время, для изолированных минеральных включений средняя температура равна  $1197^\circ\text{C}$ , а давление 6.3 ГПа [11]. Эти параметры существенно ниже солидуса мантийного лерцолита без летучих компонентов, но близки к солидусу карбонатизированного перидотита [9].

Карбонаты, несомненно, могут играть важную роль в алмазообразующих средах. Количественная оценка содержаний воды представляется более проблематичной. Неметасоматизированные деплетированные гарцбургиты, являющиеся преобладающим веществом в субкратонной литосфере, должны характеризоваться пониженными концентрациями всех несовместимых элементов, в том числе воды. С учетом параллелизма поведения воды и церия в магматических процессах [12, 14, 17, 25, 33], при содержаниях церия в гарцбургитах порядка 5 мг/т (рис. 1) ожидаемое содержание воды при  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  около 200 [13, 14, 33] составит всего приблизительно 1 г/т. Столь низкие содержания воды были встречены в некоторых оливинах из мантийных перидотитов [28]. Сравнение их с экспериментальными данными по растворимости воды в оливине при высоких давлениях [96, 23] дает активности  $\text{H}_2\text{O}$  порядка  $10^{-3}$ . Ещё более низкие значения активности воды были получены на основе анализа

равновесий с участием амфибола в мантийных перидотитах [21]. В большинстве случаев, однако, содержания воды в оливинах из кимберлитов и мантийных перидотитов выше этой величины: для оливинов из кимберлитов среднее значение близко к 120 г/т [24], но и в этом случае активность воды будет на уровне 0.1.

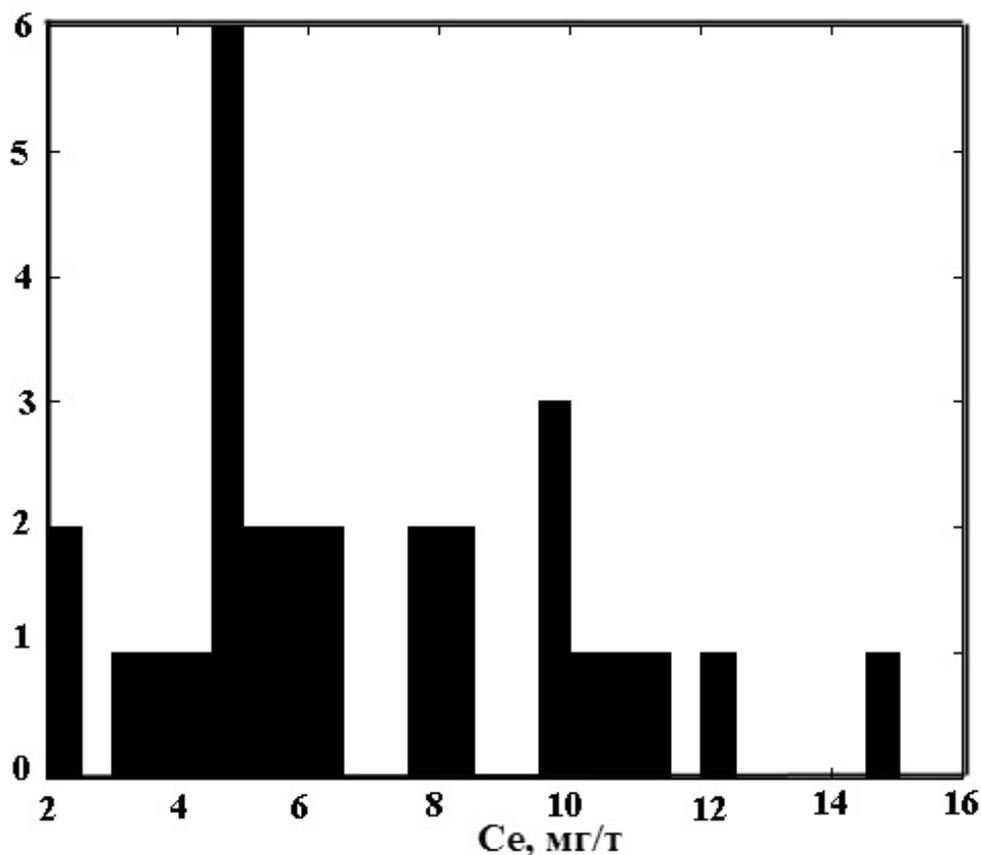
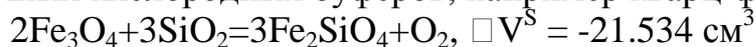


Рис. 1. Гистограмма содержаний церия в неметасоматизированных мантийных гарцбургитах (содержания Ce меньше 15 мг/т). Построено с использованием базы данных GEOROC. Наиболее часто встречающиеся концентрации церия близки к 5 мг/т.

Повышение содержания воды выше уровня нескольких г/т связано, очевидно, с процессами мантийного метасоматизма, вызываемыми подъемом в литосферу силикатных расплавов, карбонатных расплавов или надкритических богатых водой флюидов из нижележащей конвектирующей мантии или восходящего плюма. Вследствие высоких скоростей диффузии воды в решетках породообразующих минералов и тем более межзерновой диффузии [22, 30], вода быстро мигрирует из изначально высоководных флюидов/расплавов в боковые породы, приводя к дегидратации подвижных фаз. В связи с этим в большинстве случаев процессы алмазообразования по-видимому протекают при невысоких значениях активности воды порядка 0.1 и, возможно, при еще более низких значениях этой величины.

Нижние части субкратонной литосферы, являющиеся, по-видимому, областью формирования преобладающей доли алмазов, характеризуются резко восстановительными условиями. Причиной этого является понижение летучести кислорода мантийных пород, вызываемое ростом давления с глубиной [1]. Это связано с тем, что компоненты верхнемантийных минералов (гранаты, клинопироксены), содержащие  $Fe^{3+}$  обладают высокой плотностью, вследствие чего окислительно-восстановительные реакции типа

$2Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + 10FeSiO_3 = 6CaFeSi_2O_6 + 4Fe_2SiO_4 + O_2$ ,  $\Delta V^S \sim 0$ ;  
 $4NaFeSi_2O_6 + 2Fe_3Al_2Si_3O_{12} = 4NaAlSi_2O_6 + 2FeSiO_3 + 4Fe_2SiO_4 + O_2$ ,  $\Delta V^S = +5.024$   $cm^3$ ;  
 $4Fe_3Fe_2Si_3O_{12} = 4Fe_2SiO_4 + 2FeSiO_3 + O_2$ ,  $\Delta V^S = +8.32$   $cm^3$  характеризуются более высокими значениями объемного эффекта, чем это характерно для обычных кислородных буферов, например кварц-фаялит-магнетит



Оценки летучести кислорода для мантийных перидотитов Южной Африки с помощью гранат-оливин-ортопироксенового оксибарометра действительно показали, что с глубиной величины  $f_{O_2}$  падают относительно кварц-

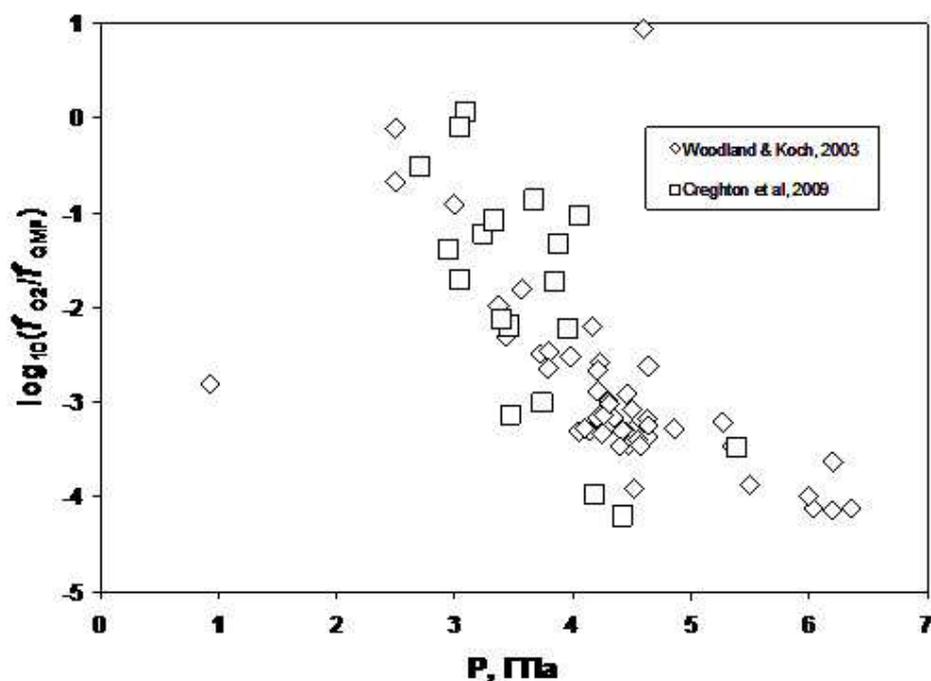
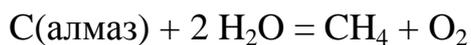


Рис. 2. Зависимость логарифма летучести кислорода мантийных перидотитов, нормализованной по буферу кварц - магнетит - фаялит (QMF), от давления по данным (CREIGHTON et al., 2009; WOODLAND and KOCH, 2003).

фаялит-магнетитового буфера (Рис. 2), и при давлениях порядка 6.5 ГПа величины  $\square QMF$  близки к - 4 [11, 37]. Такие значения редокс-потенциала лежат глубоко в поле устойчивости алмаза, а не карбонатов. Используем приведённые выше оценки летучести кислорода для установления роли углеводородов в образовании алмазов. Рассмотрим эту проблему на примере реакции:



Активность метана в системе связана с константой равновесия этой реакции ( $K$ , рассчитанной с использованием взаимосогласованной базы данных (HOLLAND and POWELL, 1998)) следующим соотношением:

$$a_{\text{CH}_4} = K \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot (f_{\text{H}_2\text{O}}^0)^2}{f_{\text{O}_2} \cdot f_{\text{CH}_4}^0}$$

где  $a$  - активности компонентов,  $f^0$  - летучести чистых компонентов при данных температуре и давлении,  $f_{\text{O}_2}$  - летучесть кислорода. Верхний предел активности  $\text{H}_2\text{O}$  оценивается для кимберлитов как приблизительно 0.1 (см. выше).

Для 5 ГПа и 1500К (типичные условия алмазообразования) и летучести кислорода на 3 порядка ниже буфера кварц-фаялит-магнетит (такие величины были оценены для мантийных гранатовых перидотитов, давление минеральных равновесий в которых близки к 5 ГПа) рассчитанная активность метана оценивается как 0.001 (Рис. 3) или ниже (при  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}$ , наиболее вероятной для неизменных гарцбургитов субконтинентальной литосферы,  $a_{\text{CH}_4} = 10^{-6}$ ), то есть система далека от насыщения в отношении метана. Отсюда

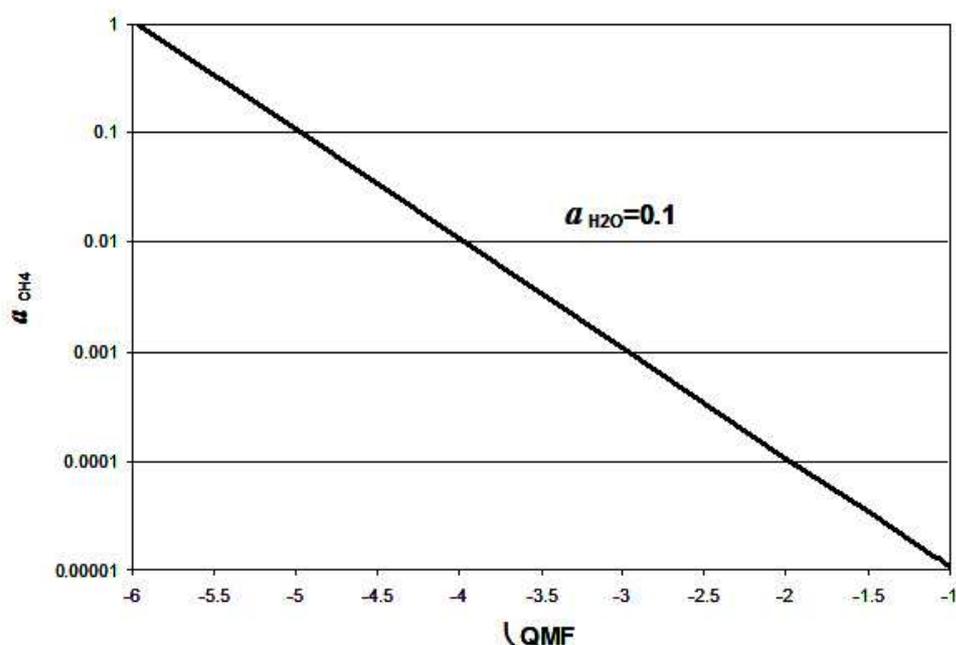


Рис. 3. Зависимость активности метана в алмазосодержащем парагенезисе от логарифма летучести кислорода, нормализованного по буферу кварц - магнетит - фаялит ( $\square QMF$ ), при постоянной активности воды, равной 0.1. Давление 5 ГПа, температура 1500К.

следует, что наиболее вероятным механизмом алмазообразования является не частичное окисление углеводородов, а восстановление карбонатных компонентов. Этот вывод согласуется с исследованиями богатых летучими компонентами микровключений в природных алмазах. В их составе

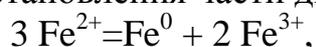
преобладает вода, карбонаты и галогениды, но не углеводороды [19, 27, 34, 35].

Логично предположить, что окисленный углерод в форме карбонатных компонентов, присутствующих в расплаве или надкритическом флюиде, поступал в субкратонную литосферу из нижележащей астеносферы или из восходящего мантийного плюма.

Оценки  $f_{O_2}$  для базальтов срединных океанических хребтов, источником которых является астеносферная мантия, укладываются в интервал от уровня буфера QMF до значений примерно на одну логарифмическую единицу более низких [8]. Эти величины  $f_{O_2}$  выше граничных значений для карбонатно - графитных (или карбонатно - алмазных) буферных реакций типа EMOD (энстатит-магнезит-оливин-алмаз), и, следовательно, углерод в этих условиях должен находиться в окисленной форме. Это подтверждается преобладанием  $CO_2$  в газовой фазе океанических толеитов.

Такие типичные представители плюмовых магм, как базальты внутриплитных океанических островов, характеризуются более высокими значениями  $f_{O_2}$  по сравнению с базальтами срединных океанических хребтов [7, 31]. Еще более окисленными являются выплавки из вещества плюма, с которым связано образование сибирской трапповой провинции - меймечиты [26, 2, 3, 5, 6] и субщелочные базальты плато Путорана [32, 2, 4].

По всей вероятности относительная окисленность плюмовых магм может быть связана с процессами диспропорционирования двухвалентного железа в глубинных зонах с участием фаз высокого давления. В нижней мантии трехвалентное железо сильно стабилизируется в метасиликате перовскитовой структуры при условии, что этот минерал содержит повышенные концентрации глинозема [16]. Это происходит на глубинах несколько больших 700 км после исчезновения граната из минеральной ассоциации мантийных перидотитов и повышения содержания  $Al_2O_3$  до максимального уровня. Интенсивный захват трехвалентного железа силикатным перовскитом требует параллельного протекания реакции восстановления части двухвалентного железа по схеме



которая должна привести к появлению приблизительно 1% металлического железа в породе со средним составом мантийного перидотита [16].

При давлениях, отвечающих условиям нижней мантии, в системе Fe – S эвтектика с металлическим железом характеризуется температурами [10, 15], существенно более низкими по сравнению с температурными оценками для нижней мантии (выше 1600°C). Вследствие этого значительная часть металлического железа, появившегося в результате реакции диспропорционирования растворится в низкосернистом сульфидном расплаве. В ходе подъема нижнемантийного материала в составе мантийных плюмов тяжелый сульфидно-металлический расплав будет уходить в нижние

части восходящей колонны. В результате анатексис верхней части плюма, начинающийся вследствие декомпрессии при подъеме на уровень основания литосферы, будет происходить с участием вещества с повышенными значениями отношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . В этих условиях, возникающие магмы будут носить относительно окисленный характер. Не исключено также, что окислительно-восстановительная дифференциация может происходить вследствие диффузионной миграции гидроксила в участках мантии, различающихся по содержанию воды в номинально безводных минералах [38]. Если эта миграция хотя бы частично происходит в форме элементарного  $H_2$ , то диффузионная дегидратация будет сопровождаться окислением.

В возникающих таким образом относительно окислительных условиях близосolidусные магмы, генерируемые в плюме под литосферной мантией, будут представлены карбонатными или силикатно-карбонатными расплавами. Проникновение их в нижние части литосферы приведет в результате взаимодействия с сильно восстановленными перидотитами к восстановлению карбонатных компонентов расплава с образованием алмаза.

Описанный механизм алмазообразования - восстановление карбонатных компонентов в расплавах/флюидах, поступающих в субкратонную литосферу из нижележащей конвектирующей мантии, согласуется с наблюдаемой связью алмазов с проявлениями процессов мантийного метасоматизма [29, 36].

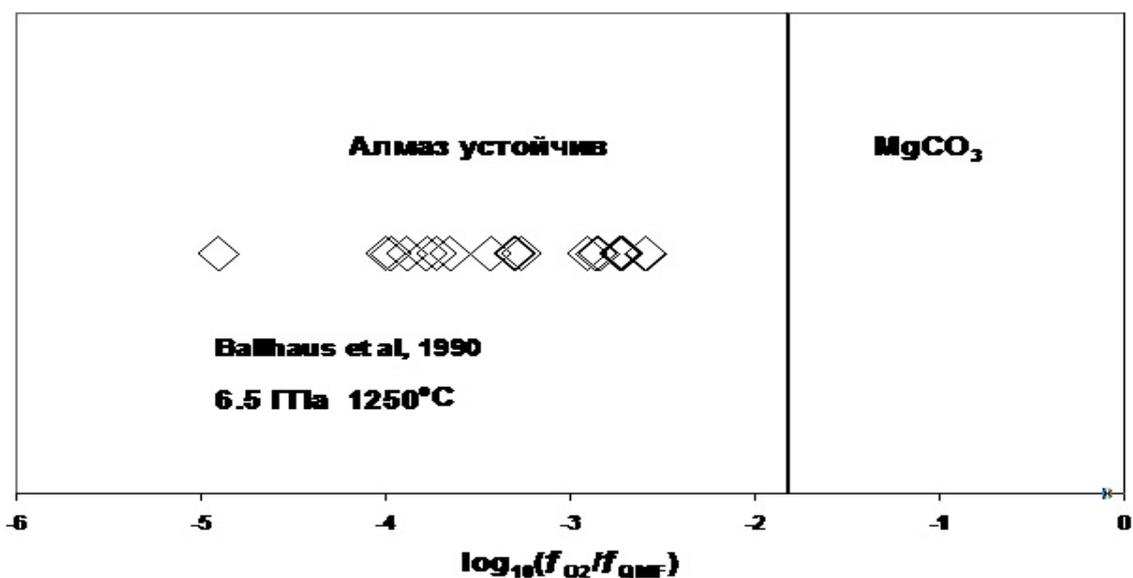


Рис. 4. Вариации летучестей кислорода, оцененных из данных по составам минеральных включений хром-шпинелидов в алмазах. Летучести кислорода нормализованы по буферу кварц - магнетит - фаялит (QMF), давление принято равным 6.5 ГПа, температура 1250°C.

Этот механизм также подтверждается признаками окисления мантийного вещества в метасоматически изменённых образцах, и в частности ростом отношений  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  во внешних частях зональных

кристаллов граната в мантийных перидотитах, испытавших воздействие процессов мантийного метасоматизма [11].

Оценки летучести кислорода, из данных по составам минеральных включений хром-шпинелидов в алмазах (Рис. 4), дают разброс от значений, сравнимых с величинами для субкратонной литосферы (Рис. 2), до граничных значений, отвечающих равновесию алмаза с карбонатами. Эти вариации значений  $f_{O_2}$  согласуются с механизмом взаимодействия относительно окисленных расплавов, поступающих из восходящего мантийного плюма, с восстановленным материалом нижней части литосферы.

В заключение отметим, что низкая активность воды в нижней части субкратонной литосферы препятствует формированию углеводородов даже в присутствии элементарного углерода и при низкой летучести кислорода. Наиболее вероятным механизмом алмазообразования является восстановление карбонатных компонентов, входящих в состав близосолидусных расплавов, поступающих в литосферу из восходящих мантийных плюмов. Подъём алмазообразующих расплавов в вышележащие более холодные горизонты литосферы приводит к их частичной кристаллизации, и остаточные водно-солевые фазы принимают участие в формировании поликристаллических агрегатов алмаза или волокнистых зерен с включениями водно-карбонатно-хлоридных рассолов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Рябчиков И. Д.** Окислительно-восстановительные равновесия в верхней мантии. // Доклады АН СССР, 1983, 268(3), с.703-706.
2. **Рябчиков И. Д., Когарко Л. Н., Соловова И. П.** Физико-химические условия магмаобразования в основании сибирского плюма по данным исследования расплавных микровключений в меймечитах и щелочных пикритах Маймеча-Котуйской провинции. // Петрология, 2009, 17(3), с. 311-323.
3. **Рябчиков И. Д., Соловова И. П., Когарко Л. Н., Брай Г. П., Нтафлос Т., Симакин С. Г.** Термодинамические параметры генерации меймечитов и щелочных пикритов Маймеча-Котуйской провинции (по данным изучения расплавных микровключений). // Геохимия(11), 2002, с.1139-1150.
4. **Рябчиков И. Д., Соловова И. П., Нтафлос Т., Бюхль А.** Субщелочные базальты плато Путорана (восточная Сибирь) - условия магмаобразования и потенциальная температура мантийного плюма. // Докл. АН, 1999, 369(1), с.107-110.
5. **Соболев А. В., Каменецкий В. С., Кононова Н. Н.** Новые данные по петрологии сибирских меймечитов. // Геохимия(8), 1991, с.1084-1095.
6. **Соболев А. В., Слуцкий А. Б.** Состав и условия кристаллизации исходного расплава сибирских меймечитов в связи с общей проблемой ультраосновных магм. // Геология и геофизика(12), 1984, р.97-110.
7. **Ballhaus C., Berry R. F. and Green D. H.** Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle. // Nature 348, 1990, p.437-440.
8. **Bezou A. and Humler E.** The  $Fe^{3+}/\square Fe$  ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. // Geochimica et Cosmochimica Acta 69(3), 2005, 7 p.11-725.

9. **Brey G. P., Bulatov V. K., Girnis A. V. and Lahaye Y.** Experimental melting of carbonated peridotite at 6 -10 GPa.// *Journal of Petrology* 49(4), 2008, p.797-821.
10. **Chudinovskikh L. and Boehler R.** Eutectic melting in the system Fe-S to 44 GPa.// *Earth Planet. Sci. Lett.* 257, 2007, p.97-103.
11. **Creighton S., Matveev S., Höfer H., McCammon C. and Luth R. W.** Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism. // *Contrib Mineral Petrol* 157, 2009, p.491-504.
12. **Danyushevsky L. V., Eggins S. M., Falloon T. J. and Christie D. M.** H<sub>2</sub>O abundance in depleted to moderately enriched mid-ocean ridge magmas: Part I: Incompatible behaviour, implications for mantle storage, and origin of regional variations. // *Journ. Petrol.* 2000, 41, p.1329-1364.
13. **Dixon J. E. and Clague D. A.** Volatiles in basaltic glasses from Loihi seamount, Hawaii: evidence for a relatively dry plume component. // *Journal of Petrology* 42(3), 2001, p.627-654.
14. **Dixon J. E., Leist L., Langmuir C. and Schilling J. G.** Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt.// *Nature* 420(6914), 2002, p.385-389.
15. **Fei Y. W., Bertka C. M. and Finger L. W.** High-pressure iron sulfur compound, Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, and melting relations in the Fe-FeS system. // *Science* 275(5306), 1997, p. 1621-1623.
16. **Frost D. J. and McCammon C. A.** The Redox State of Earth's Mantle. *Annu. Rev. //Earth Planet. Sci.* 36, 2008, p. 389-420.
17. **Hauri E. K., Gaetani G. A. and Green T. H.** Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H<sub>2</sub>O-undersaturated conditions. // *Earth and Planetary Science Letters* 248, 2006, p. 715-734.
18. **Holland T. J. B. and Powell R.** An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. // *J. metamorphic Geol.* 16, 1998, p. 309-343.
19. **Klein-BenDavid O., Izraeli E. S., Hauri E. and Navon O.** Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2007, p. 723-744.
20. **Kohlstedt D. L., Keppler H. and Rubie D. C.** Solubility of water in the alpha, beta and gamma phases of (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 1996, p. 345-357.
21. **Lamb W. M. and Popp R. K.** Amphibole equilibria in mantle rocks: Determining values of mantle a(H<sub>2</sub>O) and implications for mantle H<sub>2</sub>O contents.// *AMERICAN MINERALOGIST* 94(1), 2009, p. 41-52.
22. **Mackwell S. J. and Kohlstedt D. L.** Diffusion of hydrogen in olivine: Implications for water in the mantle.// *J. Geophys. Res* 95 (B4), 1990, p. 5079-5088.
23. **Matveev S., O'Neill H. S. C., Ballhaus C., Taylor W. R. and Green D. H.** Effect of silica activity on OH<sup>-</sup> IR spectra of olivine: implications for low-a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> mantle metasomatism.// *J. Petrol.* 42, 2001, p. 721-729.
24. **Matveev S. and Stachel T.** FTIR spectroscopy of OH in olivine: A new tool in kimberlite exploration. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71(22), 2007, p. 5528-5543.
25. **Michael P. J.** Regionally distinctive sources of depleted MORB: evidence from trace elements and H<sub>2</sub>O. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 131, 1995, p.301-320.
26. **Mungall J. E., Hanley J. J., Arndt N. T. and Debecdelievre A.** Evidence from meimechites and other low-degree mantle melts for redox controls on mantle-crust fractionation of platinum-group elements. *Proc. //Nat. Acad. Sci.* 103(34), 2006, 12695-12700.
27. **Navon O.** Diamond formation in the Earth's mantle. In *Proceedings of the VIIth International Kimberlite Conference, Vol. 2* (ed. J. J. Gurney and e. al), pp. 584-604. Red Roof Design, 1999.

28. **Peslier A. H., Woodland A. B. and Wolff J. A.** Fast kimberlite ascent rates estimated from hydrogen diffusion profiles in xenolithic mantle olivines from southern Africa. //GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA 72(11), 2008, p. 2711-2722.
29. **Phillips D., Harris J. W. and Viljoen K. S.** Mineral chemistry and thermobarometry of inclusions from De Beers Pool diamonds, Kimberley, South Africa.// Lithos 77, 2004,155-179.
30. **Portnyagin M., Almeev R., Matveev S. and Holtz F.** Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma.// Earth and Planetary Science Letters ,272, 2008, p.541-552.
31. **Ryabchikov I. D. and Kogarko L. N.** Redox equilibria in alkaline lavas from Trindade Island, Brasil.// International Geol. Rev. 36, 1994, p.173-183.
32. **Ryabchikov I. D., Ntaflos T., Solovova I. P. and Büchl A.** Subalkaline picrobasalts and plateau basalts from Putorana plateau (Siberian CFB province). I. Mineral compositions and geochemistry of major and trace elements.// Geochemical 39(5), 2001, p.467-483.
33. **Saal A. E., Hauri E. H., Langmuir C. H. and Perfit M. R.** Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. //Nature 419, 2002, p.451-455.
34. **Schrauder M. and Navon O.** Hydrous and carbonatitic fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 1994, p.761-771.
35. **Schrauder M., Navon O., Szafranek D., Kaminsky F. V. and Galimov E. M.** Fluids in Yakutian and Indian diamonds.// Mineralogical Magazin 58A, 1994, p. 813-814.
36. **Shatsky V. S., Zedgenizov D. A., Ragozin A. L., Mityukhin S. I. and Sobolev N. V.** Evidence for metasomatic formation of diamond in eclogite xenolith from the Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia).// Doklady Earth Sciences 402(4), 2005, p. 587-590.
37. **Woodland A. B. and Koch M.** Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa. Earth and Planetary Science Letters 214, 2003, p. 295-310.
38. **Workman R. K., Hauri E., Hart S. R., Wang J. and Blusztajn J.** Volatile and trace elements in basaltic glasses from Samoa: Implications for water distribution in the mantle.// Earth And Planetary Science Letters 241, 2006, p. 932-951.

## Растворимость углерода в главных минералах мантии Земли.

Щека С.С.<sup>1</sup>., Кеплер Г.<sup>1</sup>., Виденбек М.<sup>2</sup>.

*1 – Геоинститут г. Байройта (ФРГ);*

*2 – Центр геологических исследований, г. Потсдам (ФРГ).*

[sashcheka@fegi.ru](mailto:sashcheka@fegi.ru)

### ВВЕДЕНИЕ

Только небольшая доля земного углерода находится в близповерхностных резервуарах, и, хотя есть вероятность присутствия его в ядре Земли [1, 2], мантия считается крупнейшим хранилищем углерода [3, 4].

Основными формами, в которых углерод стабилен в мантии, являются карбонаты, графит, алмаз и водно-углеродные флюиды, главным образом,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  [5]. Тем не менее, главные минералы мантии могут быть альтернативными концентраторами углерода. На это, в частности, указывает присутствие включений плотного  $\text{CO}_2$  в природных магматических минералах [6, 7]. С одной стороны, эти включения могут представлять собой флюид, захваченный в процессе кристаллизации расплава [8], однако ряд признаков указывает на то, что эти микровключения углекислоты образовались уже после полной раскристаллизации расплава за счет углерода, растворенного в минералах. В частности, включения, как правило, (1) не превышают 1-2 мкм в диаметре; (2) приурочены к дислокациям и дефектам структуры; (3) концентрируются на границах перекристаллизованных зерен минералов [9] и, (4) согласно экспериментальным данным [10], частично растворяются в кристаллах оливина при высоком давлении (до 110 кбар).

Н.В. Green и Y. Guegen [11] рассчитали, что общий объем включений  $\text{CO}_2$  в оливинах из перидотитовых ксенолитов в кимберлите соответствует растворимости углерода в 160 г/т. На основании оценки общего содержания углерода в мантии (от 53-72 г/т в обедненной мантии и до >1000 г/т в примитивной мантии) [12-14] был сделан вывод, что в отдельных областях мантии значительная часть углерода может содержаться в главных, номинально не содержащих летучих компонентов минералах.

Многочисленные попытки определить растворимость углерода в оливине предпринимались с начала 80-х годов, но все исследования проводились с природными кристаллами и столкнулись с проблемами медленной диффузии углерода в оливине и/или контаминации [15-19]. Только отрывочные данные существуют по растворимости углерода в пироксенах и шпинели [20], данные по минералам переходной зоны и

нижней мантии отсутствуют, хотя, например, даже несколько десятков г/т углерода, растворенного в главном минерале нижней мантии –  $\text{MgSiO}_3$ -перовските, сделали бы этот минерал основным резервуаром углерода на Земле.

Проблема медленной диффузии углерода в кристаллах была решена посредством синтеза главных мантийных минералов в карбонатитовом расплаве. Для преодоления проблемы контаминации углерода был использован карбонатитовый расплав, в котором углерод на 99% состоял из изотопа  $^{13}\text{C}$ , доля которого в природном углероде составляет 1.1%.

Данная работа охватывает весь спектр мантийных минералов, номинально не содержащих летучих компонентов.

## АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

### Экспериментальный метод

Стехиометрические смеси минералов были приготовлены из оксидов и гидроксидов с добавлением 10-20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащего около 99% изотопа  $^{13}\text{C}$ . В экспериментах при давлениях до 15 кбар приготовленные смеси вместе с 1%  $\text{H}_2\text{O}$  загружались в капсулы длиной 10мм и диаметром 5мм, изготовленные из сплава Pt (95%) и Rh (5%), железа, никеля и кобальта. В экспериментах при давлениях выше 50 кбар использовались капсулы, изготовленные из платиновой фольги.

Опыты при давлении 15 кбар и температурах 900-1200°C проводились на установках типа «цилиндр-поршень». Конусообразный графитовый нагреватель был использован для уменьшения термального градиента [21], температура контролировалась с помощью NiCr-Ni (тип K) термопары. Приведенные величины давления содержат 10%-поправку на трение. Погрешности измерения давления и температуры были оценены в  $\pm 1$  кбар и  $\pm 25^\circ\text{C}$  соответственно. Фугитивность кислорода не контролировалась в опытах с Pt-Rh капсулами, но обычная в подобных экспериментах реакция воды с графитом нагревателя поддерживает фугитивность вблизи буферного равновесия Ni-NiO. Окисление железных, никелевых и кобальтовых капсул в опытах O111F1, O111C и O111N приводило к значениям фугитивности кислорода, соответствующих равновесиям Fe-FeO, Co-CoO и Ni-NiO.

Эксперименты в диапазонах давления 60-260 кбар и температуры 900-1400°C были выполнены на многопуансонных прессах высокого давления с максимальной нагрузкой 500 и 1000 тонн. В качестве наковален использовались 8 кубов с ребром 32 мм, изготовленные из карбида-вольфрама. Детальное описание использованных ячеек и калибровка давления многократно опубликованы [22, 23] и здесь не приводятся. Температура контролировалась W3Re97-W25Re75 (тип D) термопарой с погрешностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Как и в большинстве опытов на установках «цилиндр-поршень», фугитивность кислорода строго не контролировалась, но

присутствие в продуктах некоторых опытов аморфного углерода в равновесии с карбонатом показывают, что равновесия типа  $MgSiO_3 + MgCO_3 = Mg_2SiO_4 + C + O_2$  [24], вероятно, поддерживают фугитивность между буферными равновесиями EMOG(D) и GCO [25, 26]. Во всех опытах после сжатия до целевого давления производился нагрев со скоростью 50-100°C/мин. Все эксперименты были закалены до комнатной температуры в течение нескольких секунд путем отключения электропитания нагревателя.

В полученных капсулах проделывалось отверстие. Капсулы высушивались в течение часа при температуре 150°C, взвешивались до и после сушки. Потеря веса ввиду испарения воды показывала, что капсула оставалась закрытой в течение опыта. Другим признаком непроницаемости капсул было выделение  $CO_2$  при добавлении кислоты к продуктам опыта. Те эксперименты, которые не проявляли этих признаков, не принимались во внимание.

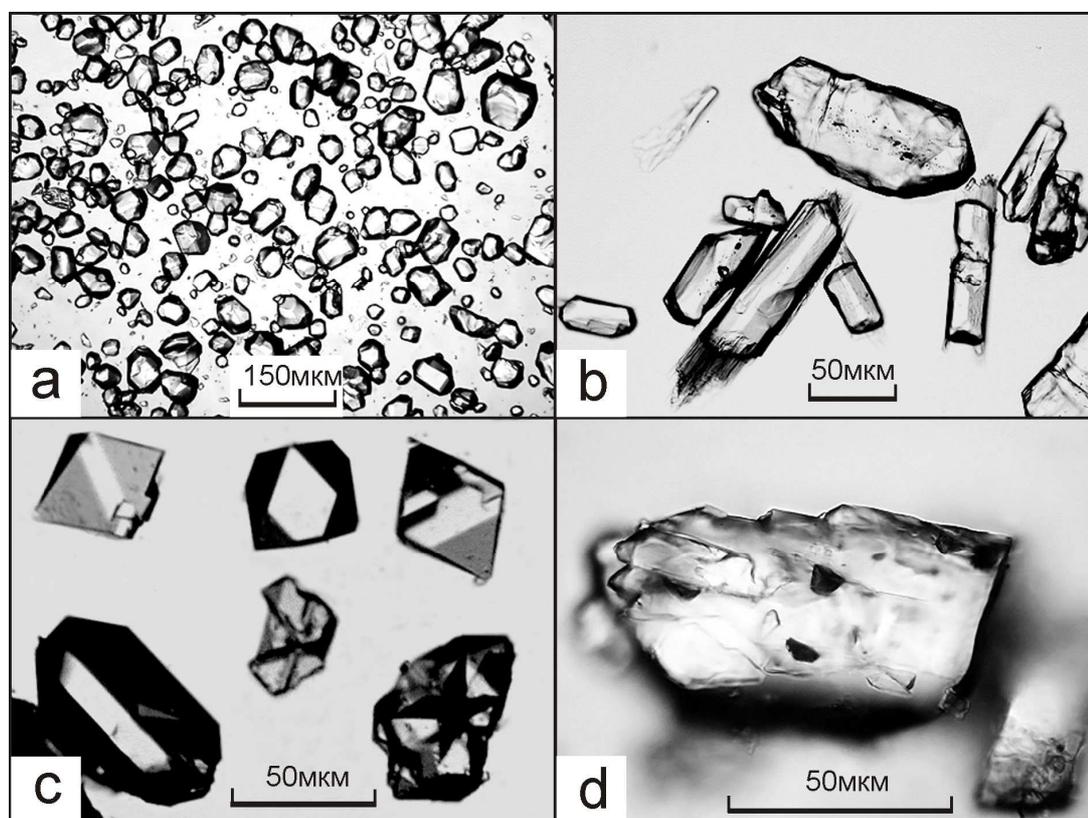


Рис. 1. Микрофотографии продуктов опытов после удаления карбонатов; (а) оливин, (b) энстатит, (c)  $MgAl_2O_4$ -шпинель, (d)  $MgSiO_3$ -ильменит.

Продукты опытов представляли собой не содержащие включений кристаллы силикатов (или шпинели) (рис. 1), погруженные в микрокристаллический агрегат карбоната, представляющего собой закаленный карбонатитовый расплав. Размер индивидуальных кристаллов варьировал от 30 до нескольких сотен мкм. Карбонаты были растворены с

помощью азотной кислоты, минералы были идентифицированы с помощью рамановской спектроскопии. Содержания углерода были измерены на ионном микрозонде (далее SIMS).

С целью изготовления стандартов для SIMS были выращены большие (до 1мм) кристаллы энстатита, диоксида и пироба, а также приготовлены 3 толеитовых стекла с известными содержаниями  $^{13}\text{C}$ .

### **Подготовка образцов и стандартов**

Чтобы избежать загрязнения образцов «природным» углеродом, синтезированные кристаллы, насыщенные  $^{13}\text{C}$ , были зафиксированы на стеклянных дисках с помощью керамического клея. Полировка производилась абразивами на водной основе.

Для количественного анализа углерода посредством SIMS необходимы калибровочные материалы, как можно близкие к анализируемому образцу, как по составу, так и по структуре. В связи с этим выращенные в безуглеродных условиях кристаллы оливина, энстатита, диоксида, пироба и шпинели были имплантированы известной дозой изотопа  $^{13}\text{C}$  ( $3 \cdot 10^{14} \pm 3\%$  ат./см<sup>3</sup>). Процедура имплантации невозможна для минералов переходной зоны и нижней мантии, поскольку они метастабильны при атмосферном давлении и под воздействием ускоренных ионов переходят в аморфное состояние. Поэтому в качестве стандартов при измерении углерода в этих высокобарных минералах были использованы базальтовые стекла. Природное соотношение изотопов углерода для оценки изотопного фракционирования во время анализов было определено в природных образцах спуррита ( $\text{Ca}_5\text{CO}_3(\text{SiO}_4)_2$ ).

### **Условия анализа**

Ионный микрозонд в Центре геологических исследований (Потсдам, Германия) был использован для измерения содержания углерода в синтезированных минералах. Этот инструмент был модифицирован по сравнению с первоначальным дизайном. Все насосы вакуумной системы не используют в работе углеводороды; для подавления фонового сигнала углерода образцы выдерживались в специально сконструированной камере ультравысокого вакуума в течение 24 часов. Перед началом аналитической сессии углеводороды, абсорбированные на внутренних стенках инструмента, были удалены нагревом камеры до  $150^\circ\text{C}$  с последующей откачкой контаминированных углеродсодержащих компонентов. Для анализа был использован пучок ионов  $^{133}\text{Cs}^+$ , сфокусированный до 5-8 мкм на поверхности образцов. Чтобы уменьшить эффект контаминации углерода поверхности образцов (напыленного слоя золота 50-80 нм), каждый анализируемый участок был сначала бомбардирован расфокусированным ( $25 \times 25 \text{ мкм}$ ) пучком ионов. Непосредственно перед накоплением статистики

образец дополнительно подвергался бомбардировке сфокусированным до 5-мкм пучком ионов  $^{133}\text{Cs}^+$  для стабилизации условий анализа.

### Расчет концентраций

Несмотря на все описанные выше приемы, лабораторное загрязнение было основным источником углерода в процессе анализов. Тем не менее, в отличие от образцов с природным изотопным составом углерода (спуррит;  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}=0.011\pm 1.38\%$ ), синтезированные кристаллы показали повышенные отношения  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  вплоть до 0.3. Так как образцы были насыщены редким изотопом  $^{13}\text{C}$ , весь контаминированный углерод, имеющий природное соотношение изотопов, стало возможно удалить из расчетов «истинной» растворимости углерода. На основе измерения соотношений  $^{13}\text{C}/^{28}\text{Si}$  и  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  в стандартах были рассчитаны индексы относительной ионизации (Relative Sensitivity Factor, далее RSF) изотопных пар  $^{13}\text{C}/^{28}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}/^{27}\text{Al}$  для различных минералов и базальтовых стекол (табл. 1).

Таблица 1

Индексы относительной ионизации (RSF) для использованных стандартов.

| Минерал   | Измеряемое соотношение         | RSF              | Количество измерений |
|---|--------------------------------|------------------|----------------------|
| Толеитовые стекла <sup>a</sup><br>(синтетические, с добавлением $^{13}\text{C}$ ) | $^{13}\text{C}/^{28}\text{Si}$ | $0.297\pm 0.055$ | 6                    |
| Спуррит <sup>b</sup><br>(природный)   | $^{13}\text{C}/^{28}\text{Si}$ | $0.421\pm 0.062$ | 25                   |
| Форстерит<br>(имплантирован $^{13}\text{C}$ ,<br>синтетический)                   | $^{13}\text{C}/^{28}\text{Si}$ | $0.411\pm 0.025$ | 6                    |
| Энстатит<br>(имплантирован $^{13}\text{C}$ ,<br>синтетический)                    | $^{13}\text{C}/^{28}\text{Si}$ | $0.753\pm 0.031$ | 3                    |
| Диопсид<br>(имплантирован $^{13}\text{C}$ ,<br>синтетический)                     | $^{13}\text{C}/^{28}\text{Si}$ | $0.707\pm 0.023$ | 3                    |
| Пироп<br>(имплантирован $^{13}\text{C}$ ,<br>синтетический)                       | $^{13}\text{C}/^{28}\text{Si}$ | $0.810\pm 0.039$ | 3                    |
| Шпинель<br>(имплантирован $^{13}\text{C}$ ,<br>синтетический)                     | $^{13}\text{C}/^{27}\text{Al}$ | $3.498\pm 0.161$ | 3                    |

**Примечания:** Указанные погрешности представляют одно стандартное отклонение.

<sup>a</sup> Состав (масс. %): 60.5%  $\text{SiO}_2$ , 2%  $\text{TiO}_2$ , 14.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9.9%  $\text{MgO}$ , 8.8%  $\text{CaO}$ , 3.3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.6%  $\text{K}_2\text{O}$ , содержания  $^{13}\text{C}$  - 793, 1484, и 3130 г/т.

<sup>b</sup> Природные образцы из Нью-Мексико (США) и Дюранго (Мексика)

Эти данные показывают, что различия в ионизации атомов углерода относительно кремния находятся в пределах одного порядка величин, поэтому определения абсолютных концентраций углерода в высокобарных минералах, для которых отсутствовали соответствующие калибровочные

образцы, хотя и менее точны, но исключают большие систематические погрешности. Во многих анализах избытка  $^{13}\text{C}$  не наблюдалось, что подразумевает чрезвычайно низкую растворимость углерода. Пределы обнаружения для углерода зависели исключительно от фонового сигнала и составили 0.03-0.2 г/т.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальные результаты приведены в таблицах 2 и 3.

### Оливин

Оливин составляет до 60% объема верхней мантии согласно пиролитовой модели. Основным фактором, контролирующим растворимость углерода в оливине, является давление (рис.2). При повышении давления от

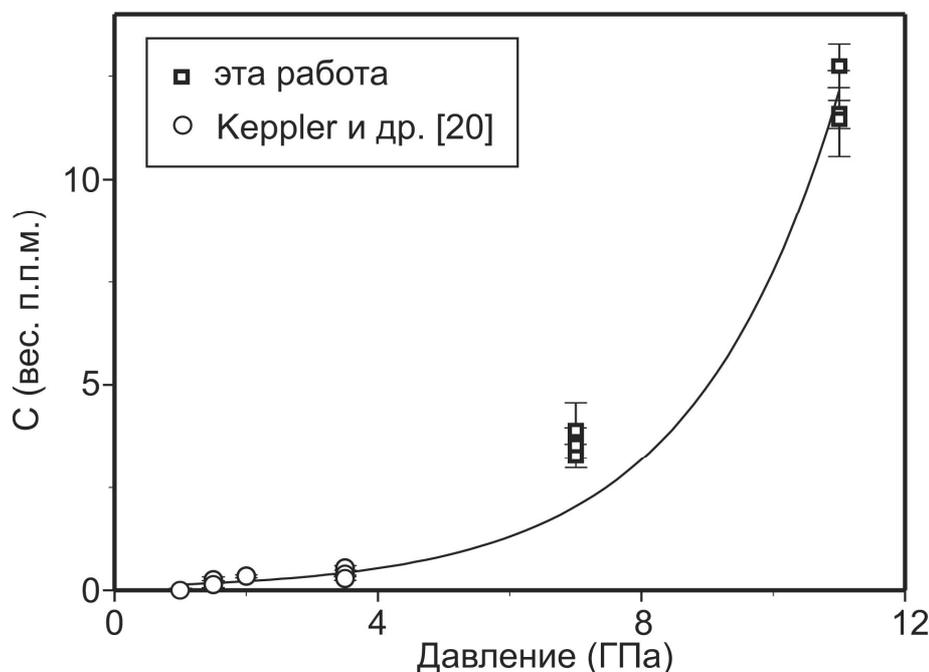


Рис. 2. Зависимость растворимости углерода в форстерите от давления при  $T=1200^{\circ}\text{C}$ . Показанная кривая представляет аппроксимацию экспериментальных данных к уравнению  $C=A\exp(-P\Delta V/(RT))$ , где  $A = 0.089$  г/т и  $\Delta V = -5.47\text{см}^3/\text{моль}$ .

15 до 110 кбар концентрация углерода выросла на 2 порядка, однако, не превысила 13 г/т. Систематического влияния температуры, фугитивности кислорода и состава не отмечается. Необходимо заметить, что использование Fe, Co и Ni в качестве материала капсул привело к вхождению этих элементов (от 1.5 мол.% Ni до 12 мол.% Fe) в структуру оливина, однако, значимого эффекта на растворимость углерода это не произвело.

Таблица 2

**Экспериментальные данные по растворимости углерода в минералах верхней мантии.**

| Опыт     | Минерал   | $T$<br>(°C) | $P$<br>(ГПа) | $Log(fO_2)$      | $t$<br>(часы) | содержание $C^a$<br>(г/г)                             |
|----------|-----------|-------------|--------------|------------------|---------------|---|
| O19      | Форстерит | 900         | 1.5          | н.к <sup>c</sup> | 144           | 0.38±0.09<br>0.29±0.07                                |
| O110     | Форстерит | 1000        | 1.5          |                  | 168           | 0.12±0.03<br>0.10±0.03                                |
| O111     | Форстерит | 1100        | 1.5          | н.к              | 144           | <0.09 <sup>b</sup><br>0.10±0.03                       |
| O1-11F2  | Оливин    | 1100        | 1.5          | н.к              | 144           | 0.21±0.06<br>0.20±0.03                                |
| O1-11F3  | Оливин    | 1100        | 1.5          | н.к              | 144           | 0.34±0.02<br>0.30±0.03                                |
| MA-O1-7  | Форстерит | 1200        | 7            | н.к              | 10            | 3.90±0.68<br>3.27±0.29<br>3.53±0.43                   |
| MA-O1-11 | Форстерит | 1200        | 11           | н.к              | 10            | 12.75±0.53<br>11.57±0.34<br>11.59±1.04                |
| O1-11F1  | Оливин    | 1100        | 1.5          | -12.7            | 96            | 0.52±0.06<br><0.04 <sup>b</sup><br><0.07 <sup>b</sup> |
| O1-11C   | Оливин    | 1100        | 1.5          | -10              | 96            | 0.29±0.08<br>0.22±0.06                                |
| O1-11N   | Оливин    | 1100        | 1.5          | -8.2             | 96            | 0.34±0.12   |
| E9       | Энстатит  | 900         | 1.5          | н.к              | 96            | 0.07±0.01<br>0.14±0.02<br>0.15±0.02                   |
| E10      | Энстатит  | 1000        | 1.5          | н.к              | 96            | 0.19±0.04<br>0.05±0.01<br>0.07±0.01                   |
| E11      | Энстатит  | 1100        | 1.5          | н.к              | 168           | 0.06±0.01<br>0.05±0.01<br>0.10±0.01                   |
| MA-E-6   | Энстатит  | 1100        | 6            | н.к              | 5             | 0.44±0.03<br>0.38±0.03<br>0.30±0.02                   |
| MA-W-16  | Энстатит  | 1400        | 16           | н.к              | 10            | 0.69±0.06<br>0.65±0.04<br>0.80±0.06                   |
| D9       | Диопсид   | 900         | 1.5          | н.к              | 168           | <0.01 <sup>b</sup><br>0.02±0.01                       |
| D10      | Диопсид   | 1000        | 1.5          | н.к              | 96            | 0.12±0.01<br>0.10±0.01<br>0.08±0.01                   |
| D11      | Диопсид   | 1100        | 1.5          | н.к              | 96            | 0.16±0.02<br>0.09±0.01<br>0.07±0.01                   |
| MA-D-6   | Диопсид   | 1100        | 6            | н.к              | 8             | 1.45±0.07<br>1.60±0.06<br>1.50±0.07                   |

Таблица 2. Продолжение

| Опыт     | Минерал | $T$<br>(°C) | $P$<br>(ГПа) | $Log(fO_2)$ | $t$<br>(часы) | содержание $C^a$<br>(г/г) |
|----------|---------|-------------|--------------|-------------|---------------|---------------------------|
| МА-Ру-6  | Пироп   | 1300        | 6            | н.к         | 10            | 0.85±0.05                 |
| МА-Ру-9  | Пироп   | 1300        | 9            | н.к         | 10            | 0.87±0.05                 |
|          |         |             |              |             |               | 0.83±0.06                 |
|          |         |             |              |             |               | 1.27±0.07                 |
| МА-Ру-10 | Пироп   | 1300        | 10           | н.к         | 6             | 1.07±0.06                 |
|          |         |             |              |             |               | 0.82±0.04                 |
| Sp       | Шпинель | 1100        | 1.5          | н.к         | 168           | <0.03 <sup>b</sup>        |
|          |         |             |              |             |               | <0.02 <sup>b</sup>        |

**Примечания:** Опыты с приставкой «МА» были выполнены в многопуансонных прессах, все остальные – в установках «Цилиндр-поршень». Указанные погрешности представляют одно стандартное отклонение.

<sup>a</sup> Если приведено более одного значения, то они представляют анализы разных кристаллов.

<sup>b</sup> Содержания ниже пределов обнаружения.

<sup>c</sup> Н.к. – фугитивность кислорода не контролировалась.

### Пироксены, пироп, шпинель

Около 25% объема верхней (пиролитовой) мантии составляют пироксены. Несмотря на предположения о повышенной растворимости

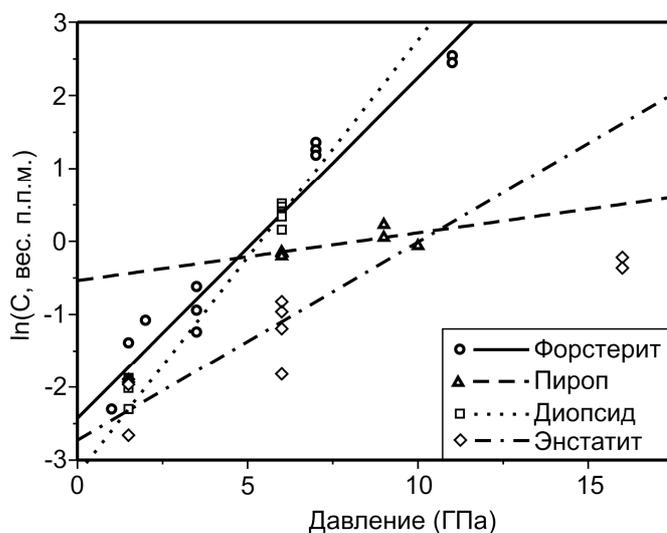


Рис. 3. Зависимость растворимости углерода в силикатах верхней мантии от давления при  $T=900-1200^{\circ}C$ . Наклоны линий выражают объемный эффект  $\Delta V$  реакции растворения. Рассчитанные значения  $\Delta V$ :  $-5.47 \text{ см}^3/\text{моль}$  для форстерита,  $-3.0 \text{ см}^3/\text{моль}$  для энстатита,  $-6.4 \text{ см}^3/\text{моль}$  для диопсида и  $-0.9 \text{ см}^3/\text{моль}$  для пироп.

углерода в пироксенах, содержания углерода, вошедшего в структуру энстатита и диопсида, оказались даже ниже, чем в оливине и зависят также исключительно от давления (рис.3).

Менее проявлена связь давления и растворимости углерода в пиропе, удельная доля которого в верхней мантии около 15% и увеличивается с глубиной благодаря образованию твердых растворов с пироксенами.

Шпинель  $MgAl_2O_4$  стабильна только в верхних горизонтах мантии. Измерения не выявили концентраций углерода выше пределов обнаружения метода в 0.03 г/т.

### Минералы переходной зоны и нижней мантии

Экспериментальные результаты по растворимости углерода в главных минералах переходной зоны и  $MgSiO_3$ -перовските как доминирующем минерале нижней мантии приведены в табл. 3. Большинство синтезированных кристаллов не содержит избытка изотопа  $^{13}C$  относительно природного соотношения  $^{13}C/^{12}C$ . Следовательно, растворимость углерода в вадслеите, рингвудите,  $MgSiO_3$ -ильмените и  $MgSiO_3$ -перовските не превышает пределы обнаружения в 0.04-0.1 г/т. Следует отметить, что для калибровки использовались базальтовые стекла, и их несовпадение по составу и структуре с высокобарными минералами может вызвать некоторую погрешность в расчете пределов обнаружения.

Таблица 3

Экспериментальные данные по растворимости углерода в минералах переходной зоны и нижней мантии.

| Опыт     | Минерал                   | $T$<br>(°C) | $P$<br>(ГПа) | $t$<br>(часы) | Содержание С <sup>a</sup><br>(г/т)   |
|----------|---------------------------|-------------|--------------|---------------|--|
| MA-W-16  | Вадслеит                  | 1400        | 16           | 10            | 0.04±0.01<br><0.04 <sup>b</sup>  |
| MA-W-17  | Вадслеит                  | 1400        | 17           | 4             | <0.07 <sup>b</sup><br><0.05 <sup>b</sup>   |
| MA-R-21  | Рингвудит                 | 1200        | 21           | 10            | 0.04±0.01  |
| MA-R-23  | Рингвудит                 | 1200        | 23           | 4             | 0.10±0.02<br><0.07 <sup>b</sup><br><0.08 <sup>b</sup>                                |
| MA-I-25  | $MgSiO_3$ -<br>ильменит   | 1400        | 25           | 10            | <0.10 <sup>b</sup><br><0.08 <sup>b</sup><br><0.11 <sup>b</sup>                       |
| MA-Ps-25 | $MgSiO_3$ -<br>перовскит  | 1400        | 25           | 10            | <0.10 <sup>b</sup><br><0.07 <sup>b</sup><br><0.09 <sup>b</sup><br><0.10 <sup>b</sup> |
| MA-Ps-26 | $Mg SiO_3$ -<br>перовскит | 1400        | 26           | 3             | <0.05 <sup>b</sup><br><0.09 <sup>b</sup>   |

**Примечания:** Все эксперименты были выполнены в многопуансонных прессах. Указанные погрешности представляют одно стандартное отклонение.

<sup>a</sup> Каждое значения содержания С относится к отдельному кристаллу в образце

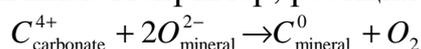
<sup>b</sup> Содержания ниже пределов обнаружения.

## МЕХАНИЗМ ВХОЖДЕНИЯ УГЛЕРОДА В МАНТИЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Несмотря на многочисленные исследования в течение последних 40 лет, вопрос о потенциальном механизме растворения углерода в силикатах остается спорным. В частности, высказывались предположения, что нейтральный углерод занимает катионные вакансии или межионные промежутки [27]. W.S.Fyfe и T.Ernst [28-30] полагали, что углерод замещает кремний в тетраэдрической позиции.

Низкая растворимость в силикатах не позволяет установить структурную позицию углерода прямыми методами, например, посредством спектроскопии. Однако, анализ термодинамических данных дает информацию о механизме вхождения углерода в структуру. В частности, отсутствие корреляции растворимости углерода в оливине с фугитивностью кислорода является значимым.

Углерод в карбонатах имеет степень окисления +4. Если бы он входил в силикаты в любом отличном от +4 состоянии, то этот процесс становился бы окислительно-восстановительным. Например, реакция



описывает растворение углерода в нейтральном состоянии с константой растворимости

$$K = \frac{[C_{\text{mineral}}^0] \cdot f_{O_2}}{[C_{\text{carbonate}}^{4+}] \cdot [O_{\text{mineral}}^{2-}]^2}$$

Следовательно, в этом случае растворимость углерода обратно пропорциональна фугитивности кислорода :

$$[C_{\text{mineral}}^0] \sim \frac{1}{f_{O_2}}$$

Гипотетические зависимости растворимости углерода с разной степенью окисления от фугитивности кислорода приведены на рис. 4 вместе с экспериментальными данными по оливину. В этих экспериментах углерод присутствовал только в виде карбоната, признаков присутствия восстановленного углеродистого вещества не наблюдалось. Очевидно, что эти данные исключают возможность изменения окислительно-восстановительного состояния углерода в процессе вхождения в структуру оливина. Следовательно, углерод в оливине должен растворяться в виде  $C^{4+}$ . В этом случае возможны два механизма: 1)  $C^{4+}$  замещает  $Si^{4+}$ , 2)  $C^{4+}$  входит в межионные промежутки. Принимая во внимание небольшой ионный радиус  $C^{4+}$  [31], второй механизм выглядит более предпочтительным. Однако систематическое изменение растворимости углерода в разных минералах скорее поддерживает прямое замещение  $Si^{4+}$  на  $C^{4+}$ , поскольку растворимость углерода в разных силикатах четко коррелирует с размером кремнекислородного тетраэдра. В то время как длина Si-O связей в тетраэдре не отличается значимо в основных силикатных минералах верхней мантии

(или, скорее, все связи в одном тетраэдре имеют разные длины, меняющиеся неравномерно), полиэдрические объемы тетраэдров в разных минералах отличаются более четко. Более того, полиэдрические объемы более чувствительны к сжатию не только благодаря уменьшению длины связей, но

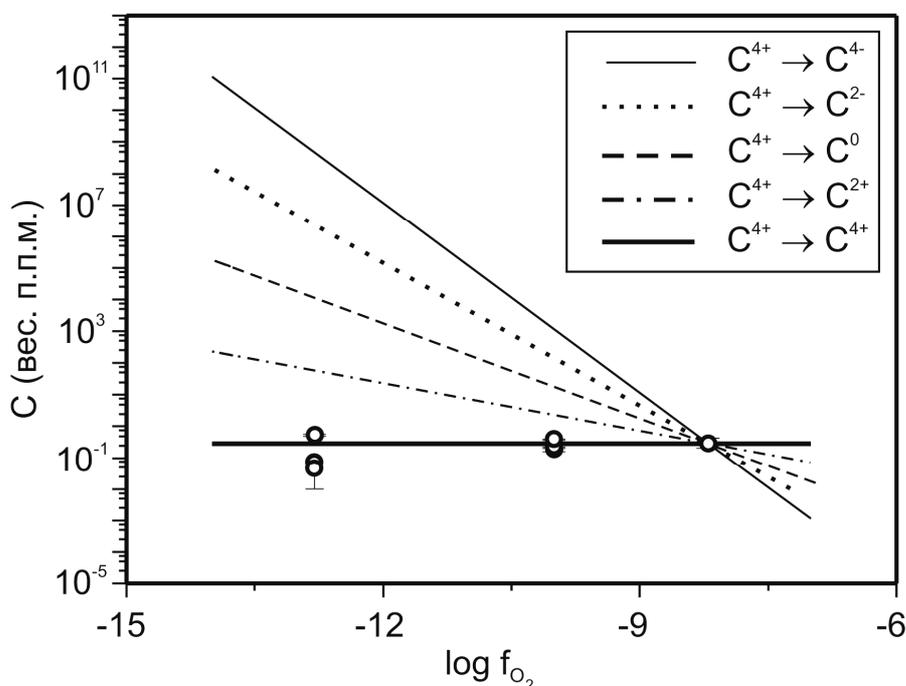


Рис. 4. Зависимость растворимости углерода в оливине от фугитивности кислорода при  $P=1.5\text{ ГПа}$  и  $T=1100^\circ\text{С}$ . Теоретические зависимости для различных механизмов растворения углерода даны для сравнения.

и из-за изменения углов между этими связями и общей геометрии тетраэдра [32]. На рис. 5 приведена зависимость растворимости углерода от объема  $\text{SiO}_4$ -тетраэдра в соответствующих структурах [33, 34]. Помимо вариаций растворимости углерода в минералах верхней мантии, этот график объясняет отсутствие углерода в вадслеите и рингвудите. В  $\text{MgSiO}_3$ -ильмените и  $\text{MgSiO}_3$ -перовските кремний находится в октаэдрической координации. Эта позиция, хотя и является наименьшей по объему для данных структур, но длина Si-O связей и объем октаэдра (например,  $7.68 \text{ \AA}^3$  в перовските по сравнению с  $2.10\text{-}2.24 \text{ \AA}^3$  в минералах верхней мантии) существенно больше. Наименьший по объему полиэдр в шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – это  $\text{MgO}_4$ -тетраэдр ( $V=3.653\text{-}3.827 \text{ \AA}^3$ ), поэтому не удивительно, что углерод практически не входит в структуру шпинели. Рисунок 5 также не противоречит наблюдению, что замещение Mg на Fe, Ni или Co в структуре оливина не влияет на растворимость углерода, поскольку объемы кремнекислородных тетраэдров даже в конечных членах: форстерите, фаялите, либенбергите и Со-оливане – примерно одинаковы.

Корреляция, приведенная на рис. 5, может быть использована для оценки растворимости углерода в других силикатах. Те из них, которые имеют большие объемы кремнекислородных тетраэдров (например, кальциевые гранаты,  $(2.255 \text{ \AA}^3)$ ), не должны растворять значимых количеств углерода, в то время как меньший объем тетраэдра в цирконе ( $2.12\text{-}2.15 \text{ \AA}^3$ ) или плагиоклазе ( $2.118 \text{ \AA}^3$ ), вероятно, может быть причиной повышенных содержаний углерода в этих минералах. Тем не менее, из-за невысокой распространенности или ограниченных полей стабильности в мантии, маловероятно, что эти минералы являются подходящими резервуарами мантийного углерода.

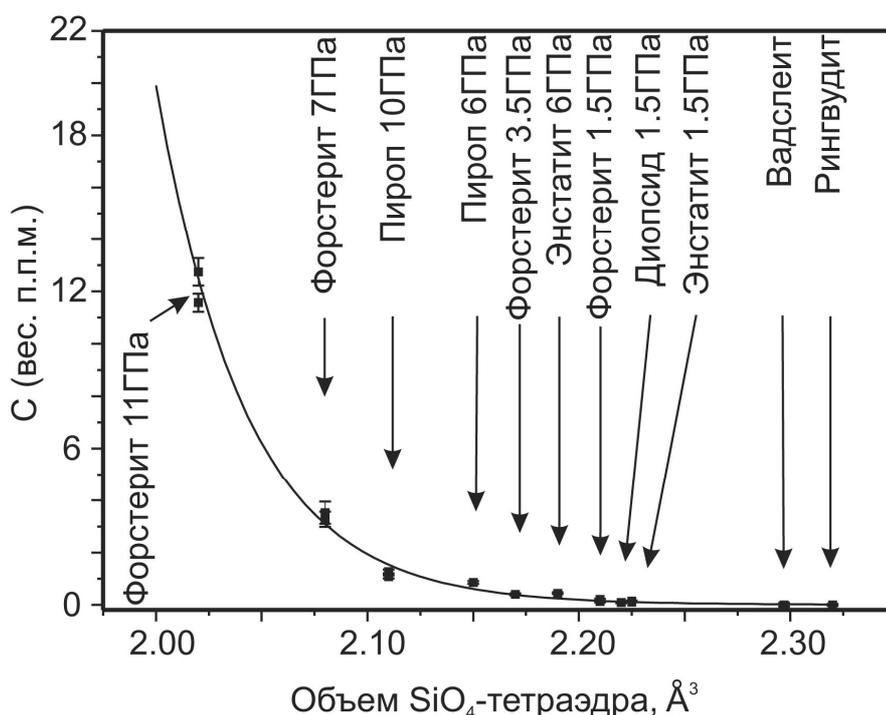


Рис. 5. Растворимость углерода в силикатах как функция объема SiO<sub>4</sub>-тетраэдра. По данным [33, 34].

Присутствие в некоторых высокобарных экспериментах небольших количеств графитоподобного материала указывает на то, что минералы в этих опытах кристаллизовались в равновесии с восстановленным углеродом. Точная природа этого углеродистого вещества не ясна, оно вполне может представлять собой продукт закалки флюидной фазы, однако, отсутствие аномалий в содержаниях углерода в минералах из этих экспериментов указывает, что растворимость углерода в силикатах существенно не изменится в зависимости от степени окисленности сосуществующих фаз углерода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значение полученных результатов очень сильно зависит от оценок общего содержания углерода в мантии Земли. Прямые измерения в

мантийных ксенолитах дают значения от  $>1$  г/т до 10000 г/т [35], что подразумевает или чрезвычайно неравномерное распределение углерода в мантии, или разную степень изменения образцов при их транспортировке к поверхности [36, 37]. Содержания углерода в океанической мантии, полученные на основе изучения базальтовых стекол, недосыщенных расплавных включений в оливине, масс-баланса газов, выделяющихся при извержениях, находятся в диапазоне 20-1000 г/т [14, 38-43]. Космогенные оценки дают величины общего содержания углерода на Земле  $>1000$  г/т [44, 45], причем большая часть углерода находится в мантии.

Сравнение перечисленных оценочных концентраций с растворимостью углерода в минералах показывает, что большая его часть в мантии должна находиться в виде отдельных, богатых углеродом фаз, главным образом, карбоната и (или) элементарного углерода (графит или алмаз). Какая из этих фаз стабильна в том или ином участке мантии, зависит главным образом от окислительно-восстановительных условий, однако, принимая во внимание содержание углерода в мантии (100- $>1000$  г/т), подразумевающее, что алмаз должен быть обычным минералом в перидотитовых ксенолитах, что не подтверждается полевыми наблюдениями, можно предположить, что карбонаты являются основным резервуаром углерода в верхней мантии [46-49]. Низкая температура плавления карбонатов [50] и вязкость карбонатитовых расплавов [51], формирующихся на солидусе карбонатизированного перидотита, являются причиной очень неоднородного распределения углерода в мантии, при котором локальное обогащение углеродом является, по-видимому, достаточно обычным. К сожалению, плотность карбонатитовых расплавов при мантийных условиях неизвестна, поэтому предсказать их динамику не представляется возможным. Тем не менее, если использовать измерения плотности карбонатитовых магм при 1 атм. (плотность карбонатитового расплава ниже плотности перидотитового) [51], то такие богатые углеродом расплавы благодаря конвекции могут обогащать верхние горизонты мантии и раскристаллизовываться под холодной и стабильной континентальной корой, что согласуется повсеместным обогащением субконтинентальных магм диоксидом углерода [52]. Одним из дальнейших сценариев может стать захват огромных количеств углерода, например, во время траппового магматизма и выброс аномально высоких количеств  $\text{CO}_2$  в атмосферу в относительно короткие временные отрезки, что может вызвать массовое вымирание живых организмов. По крайней мере, для границы между триасовым и юрским периодами, которая совпадает по времени с пиком активности Центрально-Атлантической магматической провинции, исследования пор в ископаемых листьях дерева *gingko biloba* указывают на резкое возрастание  $\text{CO}_2$  в атмосфере [53]. Кроме того, большинство крупнейших периодов континентального магматизма совпадает с эпизодами массового вымирания и, по-видимому, коррелирует с глобальным потеплением, дефицитом

кислорода в океанах и его окислением, что, как правило, связывается с повышением уровня  $\text{CO}_2$  в атмосфере [54].

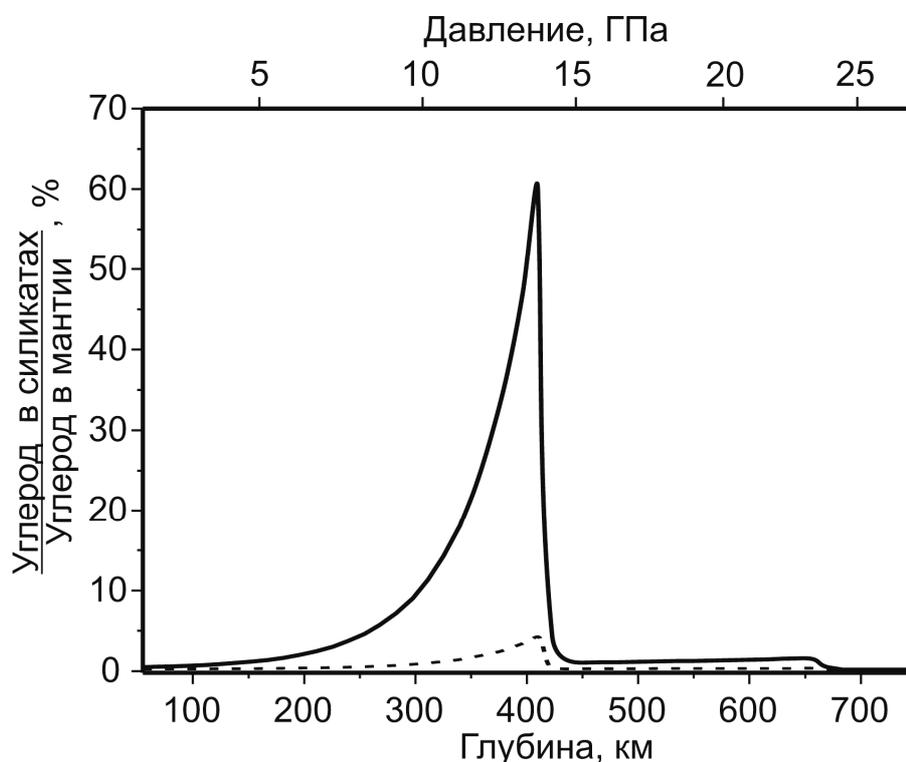


Рис. 6. Доля мантийного углерода, растворенного в силикатах в зависимости от глубины.

**Примечания:** Для обедненной мантии (73 г/т, [14], сплошная линия) и для примитивной пиролитовой мантии (1000 г/т, [13], пунктирная линия).

Если график на рис. 2 экстраполировать в область давлений, существующих в основании верхней мантии, то растворимость углерода в оливине может достигнуть значений порядка 50-60 г/т, что сопоставимо с минимальными оценками общего содержания углерода в обедненной (деплетированной) мантии. Таким образом, только в редких случаях оливин может являться основным хранилищем углерода в мантии (рис.6). При перемещении мантийного (существенно оливинового) материала на большие глубины оливин трансформируется в вадслеит, практически не содержащий углерода. Соответственно, на границе фазового перехода оливин-вадслеит гипотетически может формироваться обогащенный углеродом слой, препятствующий поступлению  $\text{CO}_2$  в переходную зону и нижнюю мантию. Тем не менее, геохимическое значение этого эффекта остается неясным, ввиду его приложимости только к обедненным углеродом резервуарам.

В то время как карбонаты являются наиболее вероятным резервуаром углерода в мантии, изменения в окислительно-восстановительных условиях могут стабилизировать алмаз в переходной зоне и нижней мантии [16, 24, 55-58]. Однако, окислительно-восстановительные равновесия между

карбонатами и алмазом в условиях высоких температуры и давления не изучены достаточно для однозначного заключения о поведении углерода на больших глубинах. В любом случае, данная работа показала, что подавляющая часть мантийного углерода на Земле, Марсе и Венере должна находиться в отдельных фазах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Scott H.P., Williams Q., Knittle E.** Stability and equation of state of Fe<sub>3</sub>C to 73 GPa: Implications for carbon in the Earth's core, *Geophysical Research Letters* 28(2001) 1875-1878.
2. **Wood B.** Carbon in the core., *Earth and Planetary Science Letters* 117(1993) 593-607.
3. **Anders E., Owen T.** Mars and Earth; origin and abundance of volatiles., *Science* 198(1977) 453-465.
4. **Otting W., Zahringer J.** Total Carbon Content and Primordial Rare Gases in Chondrites, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 31(1967) 1949-&.
5. **Luth R.** Mantle volatiles - distribution and consequences, *Treatise on geochemistry* 2(2003) 319-361.
6. **Brewster D.** On the existence of two new fluids in the cavities of minerals, which are immiscible, and possess remarkable physical properties, *Philosophical Journal* 9(1823) 94-95, 268-270.
7. **Vogelsang H., Geissler H.** Über die Natur der Flüssigkeitseinschlüsse in gewissen Mineralien, *Annalen der Physik und Chemie* 137(1869) 56-74.
8. **Roedder E.** Liquid CO (sub 2) inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts., *American Mineralogist* 50(1965) 1746-1782.
9. **Green H.W.I.** A CO<sub>2</sub> charged asthenosphere., *Nature* 238(1972) 2-5.
10. **Ernst T., Schwab R.G., Scheubel B., Brosch P.** High pressure experiments on the equilibrium olivine-CO<sub>2</sub>-enstatite-carbonate in natural system, in: W. Schreyer, (Ed), *High Pressure in the Geosciences*, 1982.
11. **Green H.W.I., Gueguen Y.** Origin of kimberlite pipes by diapiric upwelling in the upper mantle, *Nature* 249(1974) 617-620.
12. **Canil D., O'Neill H.S.C., Pearson D.G., Rudnick R.L., McDonough W.F., Carswell D.A.** Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states, *Earth and Planetary Science Letters* 123(1994) 205-220.
13. **Jambon A.** Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements, *Reviews in Mineralogy* 30(1994) 479-517.
14. **Saal A.E., Hauri E.H., Langmuir C.H., Perfit M.R.** Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle, *Nature* 419(2002) 451-455.
15. **Freund F., Kathrein H., Wengeler H., Knobel R.** Carbon in solid-solution in forsterite - a key to the untractable nature of reduced carbon in terrestrial and cosmogenic rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44(1980) 1319-1333.
16. **Mathez E.A., Blacic J.D., Beery J., Hollander M., Maggiore C.** Carbon in olivine - results from nuclear-reaction analysis, *Journal of Geophysical Research* 92(1987) 3500-3506.
17. **T.N. Tingle, H.W. Green, A.A. Finnerty,** Experiments and observations bearing on the solubility and diffusivity of carbon in olivine, *Journal of Geophysical Research* 93(1988) 15289-15304.
18. **Tsong I.S.T., Knipping U.** Solute carbon and carbon segregation in magnesiumoxide single crystals - a secondary ion mass spectrometry study - comment, *Physics and Chemistry of Minerals* 13(1986) 277-279.

19. **Tsong I.S.T., Knipping U., Loxton C.M., Magee C.W., Arnold G.W.** Carbon on surfaces of magnesium oxide and olivine single crystals - diffusion from the bulk or surface contamination, *Physics and Chemistry of Minerals* 12(1985) 261-270.
20. **Keppler H., Wiedenbeck M., Shcheka S.S.** Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle, *Nature* 424(2003) 414-416.
21. **Schilling F., Wunder B.** Temperature distribution in piston-cylinder assemblies: Numerical simulations and laboratory experiments, *European Journal of Mineralogy* 16(2004) 7-14.
22. **Fei Y.W., Saxena S.K.** Internally consistent thermodynamic data and equilibrium phase relations for compounds in the system MgO-SiO<sub>2</sub> at high pressure and high pressure and high temperature, *Journal of Geophysical Research* 95(1990) 6915-6928.
23. **Frost D.J., Langenhorst F., Van Aken P.A.** Fe-Mg partitioning between ringwoodite and magnesiowustite and the effect of pressure, temperature and oxygen fugacity, *Physics and Chemistry of Minerals* 28(2001) 455-470.
24. **Luth R.** Carbon and carbonates in the mantle, in: Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen, (Eds), *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd.*, Geochemical Society, Houston, 1999, pp. 297-316.
25. **Frost D.J., Wood B.J.** Experimental measurements of the fugacity of CO<sub>2</sub> and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650 degrees C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(1997) 1565-1574.
26. **Frost D.J., Wood B.J.** The fugacity of carbon dioxide and the graphite/diamond CO equilibrium between 35 and 77 kbar at 925 to 1650 degrees C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(1998) 725-725.
27. **Freund F.** Mechanism of the water and carbon dioxide solubility in oxides and silicates and the role of O, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 76(1981) 474-482.
28. **Ernst T., Mages G., Schwab R.G.** Liquid CO<sub>2</sub> in olivine bombs; generated by decomposition of "orthocarbonates"? *Fluid Inclusion Research* 69(1969) 16-17.
29. **Ernst T., Schwab R.G.** A new theory on the formation and ascent of basic magmas with special respect to the undersaturated series, *Proceedings of the 24th International Geological Congress* 14, Montreal, 1972, pp. 28-33.
30. **Fyfe W.S.** Lattice energies, phase transformations and volatiles in the mantle, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 3(1970) 196-200.
31. **Shannon R.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica* 32(1976) 751-767.
32. **Hazen R.M.** Effects of temperature and pressure on crystal structure of forsterite, *American Mineralogist* 61(1976) 1280-1293.
33. **Kudoh Y., Takeuchi Y.** The crystal structure of forsterite Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> under high pressure up to 149 kb, *Zeitschrift Fur Kristallographie* 171(1985) 291-302.
34. **Smyth J.R., Bish D.L.** Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals, Allen and Unwin, Boston, 1988, 332 pp.
35. **Deines P.** The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths, *Earth-Sci Rev* 58(2002) 247-278.
36. **Canil D.** Experimental study bearing on the absence of carbonate in mantle-derived xenoliths, *Geology* 18(1990) 1011-1013.
37. **Wyllie P.J., Huang W.L., Otto J., Byrnes A.P.** Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> to 30 kbar, *Tectonophysics* 100(1983) 359-388.
38. **Bottinga Y., Javoy M.** Midocean ridge basalt degassing - bubble nucleation, *Journal of Geophysical Research* 95(1990) 5125-5131.
39. **Gerlach T.M., Graeber E.J.** Volatile budget of Kilauea Volcano, *Nature* 313(1985) 273-277.

40. **Gerlach T.M., McGee K.A., Elias T., Sutton A.J., Doukas M.P.** Carbon dioxide emission rate of Kilauea Volcano: Implications for primary magma and the summit reservoir, *Journal of Geophysical Research* 107(2002) 2189– 2203.
41. **Greenland L.P., Rose W.I., Stokes J.B.** An estimate of gas emissions and magmatic gas content from Kilauea volcano, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(1985) 125-129.
42. **Javoy M., Pineau F., Delorme H.** Carbon and nitrogen isotopes in the mantle, *Chemical Geology* 57(1986) 41-62.
43. **Zhang Y, Zindler A.** Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth, *Earth and Planetary Science Letters* 117(1993) 331-345.
44. **Marty B., Jambon A.** C/He<sup>3</sup> in volatile fluxes from the solid Earth. Implications for carbon geodynamics, *Earth and Planetary Science Letters* 83(1987) 16-26.
45. **Otting W, Zahringer J.** Total carbon content and primordial rare gases in chondrites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31(1967) 1949-1960.
46. **Biellmann C., Gillet P., Guyot F., Peyronneau J., Reynard B.** Experimental evidence for carbonate stability in the Earth's lower mantle, *Earth and Planetary Science Letters* 118(1993) 31-41.
47. **Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M., Sakata M.** Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle, *Nature* 427(2004) 60-63.
48. **Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., Dele-Duboi M.L.** Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond., *Earth and Planetary Science Letters* 141(1996) 293-306.
49. **Wyllie P.J., Huang W.L.** Carbonation and melting reactions in system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> at mantle pressures with geophysical and petrological applications, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 54(1976) 79-107.
50. **Dalton J.A., Presnall D.C.** Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> from 3 to 7 GPa, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131(1998b) 123-135.
51. **Dobson D.P., Jones A.P., Rabe R., Sekine T, Kurita K., Taniguchi T., Kondo T., Kato T., Shimomura O., Urakawa S.** In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure, *Earth and Planetary Science Letters* 143(1996) 207-215.
52. **Wilson M.** Igneous petrogenesis, Unwin Hyman, London, 1989, 466 pp.
53. **McElwain J.C., Beerling D.J., Woodward F.I.** Fossil plants and global warming at the Triassic-Jurassic boundary, *Science* 285(1999) 1386-1390.
54. **Wignall P.B.** The link between large igneous province eruptions and mass extinctions, *Elements* 1(2005) 293-297.
55. **Canil D., O'Neill H.S.C.** Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages, *Journal of Petrology* 37(1996) 609-635.
56. **Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Tronnes R.G., Rubie D.C.** Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle, *Nature* 428(2004) 409-412.
57. **O'Neill H.S.C., McCammon C.A., Canil D., Rubie D.C., Ross C.R., Seifert F.** Mossbauer spectroscopy of mantle transition zone phases and determination of minimum Fe<sup>3+</sup> content, *American Mineralogist* 78(1993b) 456-460.
58. **Wood B.J., Bryndzia L.T., Johnson K.E.** Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation, *Science* 248(1990) 337-345.

## Применение мономинеральной термобарометрии для реконструкции структуры мантийной литосферы.

Ащепков И.В.<sup>1</sup>, Владыкин Н.В.<sup>2</sup>, Похиленко Н.П.<sup>1</sup>, Логвинова А.М.<sup>1</sup>, Похиленко Л.Н.<sup>1</sup>, Кулигин С.С.<sup>1</sup>, Малыгина Е.В.<sup>1</sup>, Алымова Н.В.<sup>2</sup>, Митюхин С.И.<sup>3</sup>, Копылова М.<sup>4</sup>, Химан Л.М.<sup>5</sup>, Лехтонен М.Л.<sup>6</sup>, Митчел Р.<sup>7</sup>

<sup>1</sup>ИГМ СО РАН, Новосибирск, Россия;

<sup>2</sup>Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия;

<sup>3</sup>ЦНИГРИ, АЛРОСА, Мирный, Россия;

<sup>4</sup>University British Columbia, 6339 Stores Rd EOS Dept V6T 1Z4 Vancouver, Canada;

<sup>5</sup>University of Alberta 4-18 Earth Science Building T6G 2E3 Edmonton Canada;

<sup>6</sup>Geol Survey Finland Betonimiehenkuja 4 02150 Espoo Finland;

<sup>7</sup>Lakehead University 955 Oliver Road P7B 5E1 Thunder Bay Canada.

Система оригинальных мономинеральных термобарометров [3-7] в усовершенствованном варианте позволила реконструировать структуру мантии литосферой под Сибирским кратоном (для 60 кимберлитовых трубок) с использованием оригинальных данных и Африки (30 трубок), Северной Америки (20 трубок) с использованием опубликованных литературных данных и из открытых источников в Интернете. При создании мономинеральные термобарометры для мантийных перидотитов: для клинопироксена, граната, хромита и ильменита [3-5] из перидотитов были статистически калиброваны на оценках ортопироксеновой термобарометрии на большом количестве анализов минералов из глубинных ксенолитов (>3000 из кимберлитов). Далее, термобарометры для мантийных перидотитов были проверены с использованием минеральных фаз, полученных в экспериментах высокого давления с природными перидотитами (380 опытов) и эклогитами (240 опытов). Клинопироксеновый барометр позволяет работать с давлениями до 100 кбар с хорошей корреляцией ( $K \sim 1$ ) с экспериментальными давлениями ( $R \sim 0.93$ ) для перидотитов, а также до 80 кбар ( $R \sim 0.77$ ) для эклогитов. Железистость оливина в равновесии с разными минералами Fe#O1, определяется по регрессионным уравнениям, полученными соотношениями минералов из ксенолитов (>2000). Для определения условий образования и детализации структуры мантийных колонн и слоистости, помимо TP параметров использовались вычисленные по регрессиям значения и P- Fe#O1, в равновесии с каждым минералом, P-FO2 и серии P-X (компоненты в минералах) диаграммы. Слоистые структуры мантии, дешифрованные по геофизическим моделям, согласуются с TP оценками, полученными по ксенолитам с помощью Gaг-Orх барометров и по мономинеральной термобарометрии по концентрату. Влияние плюмовых расплавов обнаруживается по росту Fe# минералов и температур, которые совпадают на TP диаграммах с позицией высокотемпературных (НТ) эклогитов и НТ включений в алмазах алмазов и траекторий TP ильменит трендов, оставленных протокимберлитовыми расплавами. В мантийных колоннах можно часто определить несколько геотерм, начиная с субдукционной (35мвТм-2) до кондуктивных (35-40 мвТм-2) и высокотемпературных; (> 45мвТм-2),

связанных с плюмовыми расплавами. В глубинной части мантийных колонн под кимберлитовыми трубками обнаруживается наличие субадиабатических градиентов по ТР оценкам для НТ пироксенитов и деформированных перидотитов в интервале 65-40 кбар. Большой разброс температур и обусловлен плавлением перидотитов и эклогитов из-за полибарического взаимодействия с плюмовыми расплавами, а также просачиванием расплавов и мантийным диапиризмом. Присутствие нескольких ветвей геотерм может свидетельствовать о нескольких этапах просачивания расплава. Аналогичные закономерности, были определены для мантийных колонн под мезозойскими трубками Канады и Южной Африки. Из-за разницы в коэффициентах диффузии минералов их ТР траектории трассируют различные этапы процессов термической истории перидотитовых пород. Гранат дает более глубинные условия, а клинопироксен отмечает все этапы термической истории, включая наиболее низкотемпературные. Эклогитовые ТР оценки также отмечают различные термальные условия. Алмазоностые эклогиты и клинопироксеновые включения в алмазы отражают, как правило, более НТ условия. Мантийные разрезы под кимберлитовыми трубками различных кратонов обнаруживают индивидуальные характеристики ТРХФ диаграмм. Большая мощность литосферного кия отвечает более холодным геотермическим градиентам мантийных колонн. Перикратонные кимберлиты и вблизи рифтовых зон, а также молодые послесупреплюмовые кимберлиты Сибири содержат глубинные включения, которые демонстрируют разогрев на уровне 40 кбар и более холодные глубинные уровни мантии. Горячие РТ траектории связаны с продвижением и эволюцией протокимберлитовых расплавов. Внутренняя слоистая структура мантийного кия является контролирующим фактором продвижения протокимберлитовых расплавов.

## **ВВЕДЕНИЕ.**

Термобарометрические реконструкции мантии Южной Африки [9, 10, 13, 15, 31, 46, 60, 61, 70], Северной Америки [6, 8, 16, 20, 22, 24, 26, 33-35, 43, 57, 67], Балтики [38, 54] и Сибири [3, 5, 7, 12, 23, 29, 30, 55-57, 62- 64] с использованием общих методов полиминеральной и мономинеральной гранатовой [19, 59] термобарометрии позволили построить модели состав и структуры мантийного кия под континентами, которые часто коррелируются с моделями сейсмической томографии [1, 2, 21, 47-51]. Недавние исследования показали слоистую структуру литосферной мантии [3, 8, 20, 38]. Нами для реконструкции применена система оригинальных термобарометров и комбинация диаграмм РТ, Р-Fe#O1 и Р-Xmin, Р-FO2 (составы минералов) (РТХФ), которая позволила получить более детальную структуру мантийных колонн, состоящую из 7-12 горизонтов под кимберлитовой трубкой Удачная и другими трубками. Обычная модель роста литосферного кия включает подслаивание океанической и, возможно, континентальной литосферы под континент. Согласно возрастам сульфидом основной рост кратонов происходил в архейское время [9, 21, 28, 29, 30, 52, 53]. По некоторым моделям в архее были сформированы лишь ядра кратонов за счет плюмового диапиризма или промывания обогащенной водой расплавов, которые формировали ультраистощенные перидотиты. Согласно современным моделям время роста расширено до протерозоя и даже палеозоя [51, 52], а сложные структуры слоистости были изменены под действием процессов просачивания расплавов [21,48].

## **ОРИГИНАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МОНОМИНЕРАЛЬНОЙ ТЕРМОБАРОМЕТРИИ**

Система оригинальных мономинеральных термобарометров [3] в усовершенствованном варианте позволила реконструировать структуру

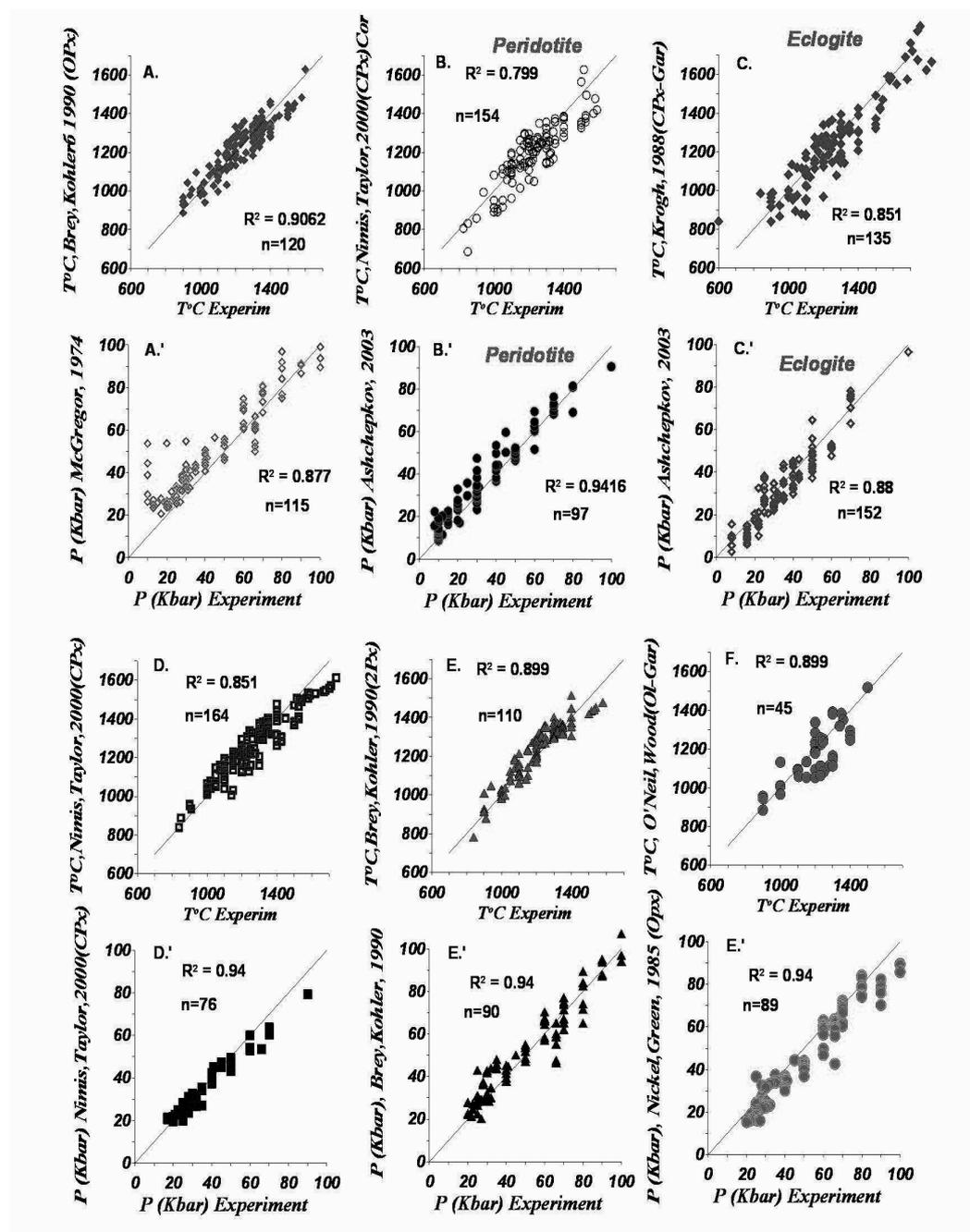


Рис.1. Корреляция между определениями давления и температуры по уравнениям минеральных барометров [3-7, 44, 45, 47] и термометров [3, 7, 14, 36, 45, 47, 48, 69] и условиями экспериментов.

мантии литосферой под Сибирским кратоном (для 60 кимберлитовых трубок) с использованием оригинальных данных и Африка (30 трубок), Северной Америки (20 трубок) с использованием опубликованных литературных данных и из открытых источников в Интернете. Первоначально мономинеральные термобарометры для мантийных

перидотитов: для клинопироксена, граната, хромита и ильменита [3-5] из перидотитов были статистически калиброваны на оценках ортопироксеновой термобарометрии на большом количестве анализов минералов из глубинных ксенолитов (>3000 из кимберлитов). Далее, термобарометры для мантийных перидотитов были проверены с использованием минеральных фаз, полученных в экспериментах высокого давления с природными перидотитами (380 опытов) и эклогитами (240 опытов). Клинопироксеновый барометр позволяет работать с давлениями до 100 кбар с хорошей корреляцией ( $K \sim 1$ ) с экспериментальными давлениями ( $R \sim 0.93$ ) для перидотитов, а также до 80 кбар ( $R \sim 0.77$ ) для эклогитов.

Точность Jd-Di Crx барометра для перидотитов [4] немного ниже, чем Cr-Al барометра П.Нимиса и У.Тейлора [42]. Но его можно использовать для широкого спектра мантийных пород: перидотитов, пироксенитов, эклогитов - одновременно. С его помощью можно реконструировать мантийные колонны, используя концентраты тяжелых фракций из кимберлита. Другие мономинеральные термобарометрические методы [3] дают весьма схожие результаты, хотя объем экспериментальных данных не позволяет статистическую экспериментальную проверку гранатового, ильменитового и хромитового барометров. В новой версии TP программы скомпилированы вместе 45 лучших термометров и 40 барометров для мантийных перидотитов [3-7, 14, 36, 42, 44, 45, 47, 48, 69], включая уравнения оригинальной мономинеральной [3-5] термобарометрии. В этой версии мы рассчитываем Fe#Ol по регрессии с Fe#Ol<sub>хеп</sub>, полученной по большой базе данных (~ 3000) для ксенолитов из кимберлитов. Это позволяет нам использовать Gar-Crx [36] и Gar-Ol [47] термометры для граната. Поздняя модификация учитывает Ca-Cr вариации, что дает совпадение с методами Орх [14]. Для хромитов и ильменитов мы использовали мономинеральные варианты уравнения термометров из работы У. Тейлора и коллег [69]. Для клинопироксенов регрессии с оценками по Орх термометру [14] позволили получить совпадение с оценками по ортопироксену. Оригинальный клинопироксеновый [3] барометр использован для получения TP оценок, которые расположены очень близко к полученными оценкам по ортопироксену и другим полиминеральным термобарометрам. Дополнительные коррекции сделаны для высоко Al-Na пироксенов из эклогитов, которые дают хорошие корреляции с оценками по Fe-Mg Gar-Crx [36] термометру. Следующие уравнения, используется для расчета по мономинеральной термобарометрии.

### Клинопироксен

$P(\text{Ash2009}) = 0.32 (1 - 0.2\text{Na}/\text{Al} + 0.012\text{Fe}/\text{Na}) \text{Kd}^{3/4} \text{T}^\circ\text{K} / (1 + \text{Fe}(5.5 - 2\text{Fe}) - 35 \ln(1273/\text{T}^\circ\text{K}) (\text{Al} + \text{Ti} + 2.5\text{Na} + 1.5\text{Fe}^{3+}) + (0.9 - (0.9 - \text{CaO}))10 + \text{Na}/\text{Al} * \text{T}^\circ\text{K} / 400$   
(F.u.) со второй итерацией  $P = (0.00004P^3 - 0.0091P^2 + 1.3936P) / 0.95$   
Температура определяется по термометру [42]:

$T(K) = (23166 + 39.28P) / (13.25 + 15.35Ti + 4.5Fe - 1.55Al + Cr - Na) + \ln(\text{асрхен})^2$   
(f.u.), где  $\text{асрхен} = (1 - Ca - Na - K) / (1 - 0.5(Al + Fe + Na + K))$  с коррекцией из данной статьи:

$$T = -0.000001T^2 + 0.9575T + 107.01 + 33.85(23.6Al + 31Cr) - 137.5 - 25.8(33Fe - 4.2) - 160.5Na + 27.8 * Ti$$

В дополнение для эклогитов введена поправка:

$$T(K) = T + 4950 * Fe / (33Fe + 18.55Mg) + Na / Al * 51$$

### Гранат

Барометр в трех вариантах, дающих сравнимые результаты. Первый опубликован [3, 5].

$$x_{cm} = CaO + MgO$$

$$x_d = (CaO + MnO + 2.FeO)^{0.4}$$

$$P = (5.25Cr_2O_3 / x_d + 0.02(T^{\circ}C) + 22.5Na_2O + MgO / 20. + 0.5CaO - TiO_2 - 15 + FeO) / 72.3$$

И далее три итерации:

$$P = -0.00007P^3 + 0.0057P^2 + 0.87P$$

$$P = P - (4 - Cr_2O_3)0.9 - (TiO_2 - 0.1)10 - (FeO - 7)2$$

$$P = 0.835P + 0.485 / CaO * T^{\circ}K / 1050 + TiO_2 * 200$$

Второй использует приближенное определение  $Al_2O_3$  в ортопироксене по гранату, согласно процедуре:  $x_{CrOpx} = Cr_2O_3 / CaO / FeO / MgO / 500$

$$x_{AlOpx} = 1 / (3875 * (\exp(Cr_2O_3^{0.5} / CaO - 0.3) * CaO / 1000 + 16) - x_{CrOpx}$$

$$x_{AlOpx} = x_{AlOpx} * 24.64 / x_{(5,4)}^{**} * 0.5 * x_{(5,8)}^{**} * 0.2 / 3. + x_{(5,5)} * (ToK - 500)$$

/900

$$x_{val} = x_{val} / ((ToK - 550) / 850) - 2.25 * \ln(MgO - 1.5)$$

$$\text{если } (CaO < 4 \text{ или } Cr_2O_3 > 7) x_{Al_2O_3} = (x_{val} / \log((T - 550) * 2000 - 2.25 * \ln(MgO - 1.5))) * 1.07$$

Затем предполагается, что использование рассчитанных  $x_{Al_2O_3}$  в Орх барометре [42].

Третий вариант является трансформацией Ca-Cr барометра Г. Грюттера [25] с коррекцией влияния температуры

$$P = 40 + (Cr_2O_3 - 4.5) * 10 / 3 - 20 / 7 * CaO + (ToC) * 0.0000751 * MgO * CaO + 2.45 * Cr_2O_3 * (7 - xv(5,8)) - Fe * 0.5$$

$$\text{При } P > 55: P = 55 + (P - 55) * 55 / (1 + 0.9 * P)$$

Температура определяется с использованием термометра [36], где

$$T = (-6173.Ca^2 + 6731.Ca + 1879. + 10.P) / (\ln(KD) + 1.393)$$

$$KD = Fe_{Gar} / Mg_{Gar} (1 - Fe\#_{Cpx}) / Fe\#_{Cpx}$$

$$Fe\#_{Ga} = Fe / (Fe + Mg)$$

$$Fe_{Cpx} = Fe\#_{Ga} / 2 + (T^{\circ}K - 1420)0.0001 + (P - 30)0.000015 + 0.012Cr / Ca + 0.013$$

### Ильменит

$$P = (TiO_2 - 23.) \cdot 2.15 - (T^{\circ}K - 973) / 20 * MgO * Cr_2O_3 \text{ и далее } P = (60 - P) / 6.1 + P$$

$T^{\circ}K$  определяется по [63]

$$Fe\#O1 = (Fe / (Fe + Mg)_{ilm} - 0.35) / 2.252 - 0.0000255(T^{\circ}(K) - 1050) - (P - 60) \cdot 0.002$$

с двумя последующими итерациями:

$$Fe\#O1 = 0.1027 * \ln(Fe\#O1) + 0.335$$

$$Fe\#O1 = Fe\#O1 + (0.18 - Fe\#O1) \cdot 0.25$$

### **Хромит**

$$P = Cr / (Cr + Al) T(K) / 14. + Ti * 0.10$$

$$P = -0.0053P^2 + 1.1292P + 5.8059 + 0.054 * T^{\circ}(K) * Ti - 8.2$$

Температура определяется по [48], где  $Fe\#O1$  определяются по формулам:

$$Fe\#O1 = (Fe / Fe + Mg) / 4.5 - (P - 32) * 0.00115 - 0.03 \text{ и далее}$$

$$Fe\#O1 = (Fe\#O1 - 0.074) * 0.45 + 0.086$$

$$Fe\#O1 = Fe\#O1 - (Fe\#O1 - 0.06)(T^{\circ}(K) - 1300) * 0.000115 + 0.01$$

Гранатовый барометр дает значительно более высокие корреляции для давлений до 80 кбар для высокохромистых экспериментальных составов, с вычислением составов на основе минералов (40 опытов). Хромитовый барометр также дает достаточно высокую корреляцию (~ 0,87) с экспериментальными составами. В термометрах для граната [33, 44], ильменита [63] и хромита [45]  $Fe\#O1$  определяется в соответствии с уравнениями регрессий, найденными по минералам ксенолитов с учетом  $TP$  параметров.

В дополнение были рассчитаны значения летучести кислорода для хромитов и ильменитов по мономинеральным вариантам уравнений оксибарометров из работы У. Тейлора и коллег [69].

## **TP ОЦЕНКИ И ТЕРМОБАРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕКОНСТРУКЦИИ**

С помощью опубликованных данных для ~ 30 кимберлитовых трубок из Африки [9, 10, 13, 15, 31, 46, 60, 61, 70 и др.], ~ 20 из Северной Америки [6, 8, 16, 20, 22, 24, 26, 33-35, 43, 57, 67] и ~ 15 – из Балтики [38, 54], и 60 из Сибири [3, 5, 7, 12, 23, 29, 30, 55-57, 62- 64], мы получили  $TP$ - $X$ - $FO2$  диаграммы, по которым можно оценить термальные условия и строение мантийной литосферы. Здесь мы представляем наиболее типичные разрезы мантии, полученные для мантийных колонн под трубками, для которых опубликованы или представлены в Интернете наиболее представительные наборы данных.

Для *Сибирского кратона* мы опубликовали  $TP$  диаграммы и для мантийных колонн под 30 трубками из 7 регионов от Сибирского кратона [3,5,7]. Все они обнаруживают общие черты строения, несмотря на различия

деталей структур мантии между отдельными регионам и даже трубками. Общей особенностью является относительно низкий геотермальный градиент ( $35 \text{ мВ/м}^2$ ), присутствие нескольких ТР траекторий и наиболее высокотемпературной для обогащенных  $\text{TiO}_2$  (HFSE) ассоциаций слоистостью, состоящей из 7-12 горизонтов и 5-6 крупных единиц. Это отчетливо видно на РТФХ диаграмме для трубки Удачная [3, 5, 7, 12, 23, 29, 30, 55-57, 62-64] (Рис.2). Наиболее истощенные перидотиты, судя по содержанию Al, Ca обнаруживаются, главным образом, в нижней части мантии, где они образуют до 5 отдельных слоев с ростом содержания Ca вверх по разрезу. Аналогичные отрезки увеличения Fe# при снижении давления, возможно, являются результатом первичной мантийной слоистости. Однако, в верхней части разреза мантии (40 кбар) тренд P-CaO делится на две части. Васококальциевые пироксенитовые значения в верхней части сближаются с лерцолитовыми, что означает, вероятно, что пироксениты, насыщаются MgO вверх, возможно, при реакции с лерцолитами или теряют CaO при дифференциации с осаждением CaO. Эклогит формируют на ТР диаграммах две ветви. Большинство из них дает условия 40 -55 кбар, но существует и разновидности, отвечающие сравнительно низкому давлению. Алмазосодержащие эклогиты [29, 30] являются более высокотемпературными и близки по ТР условиям ильменитам и хромитам из включений в алмазы, совпадая с конвективной ветвью, которая трассируют деформированные перидотиты. ТР условия образования ильменита трассируют конвективную ветвь в интервале 45-65 кбар. Они близки по Fe#O1 и ТР условиям к Cr- клинопироксенам.

Алмазосодержащие перидотиты истощенного типа и гранатовые включения [40, 62, 64, 65] в алмазы являются сравнительно низкотемпературными, трассируя по ТР оценкам кондуктивную холодную геотерму с отклонениями в НТ условия в интервалах 60-65 и 70-75 кбар. Включения хромита в алмазы отражают условия горячей ветви в основании литосферы.

Валовые составы перидотитов из восточной части Сибирского кратона в Мархинском блоке обычно очень истощенные. Однако, они подвергаются масштабному метасоматозу с образованием пироксенов с высоким Na-Ca, вероятно, из-за гибридизации с эклогитами. А в Далдынском блоке мантия содержит перидотиты от примитивных до истощенных: обедненных лерцолитов и гарцбургитов, которые очень близки к океаническим перидотитам. [12]. Наиболее истощенные перидотиты были обнаружены в Анабарском блоке, где находят в основном ксенолиты, близкие к дунитам, которые содержат лишь гнезда граната и с каемками пироксенов. Эклогиты в Мало-Ботуобинском районе были найдены, начиная с 20 кбар. Они наиболее часто встречаются вблизи границы графит-алмаз. Однако, в Далдынском блоке наиболее высокие концентрации ТР определений для эклогитов

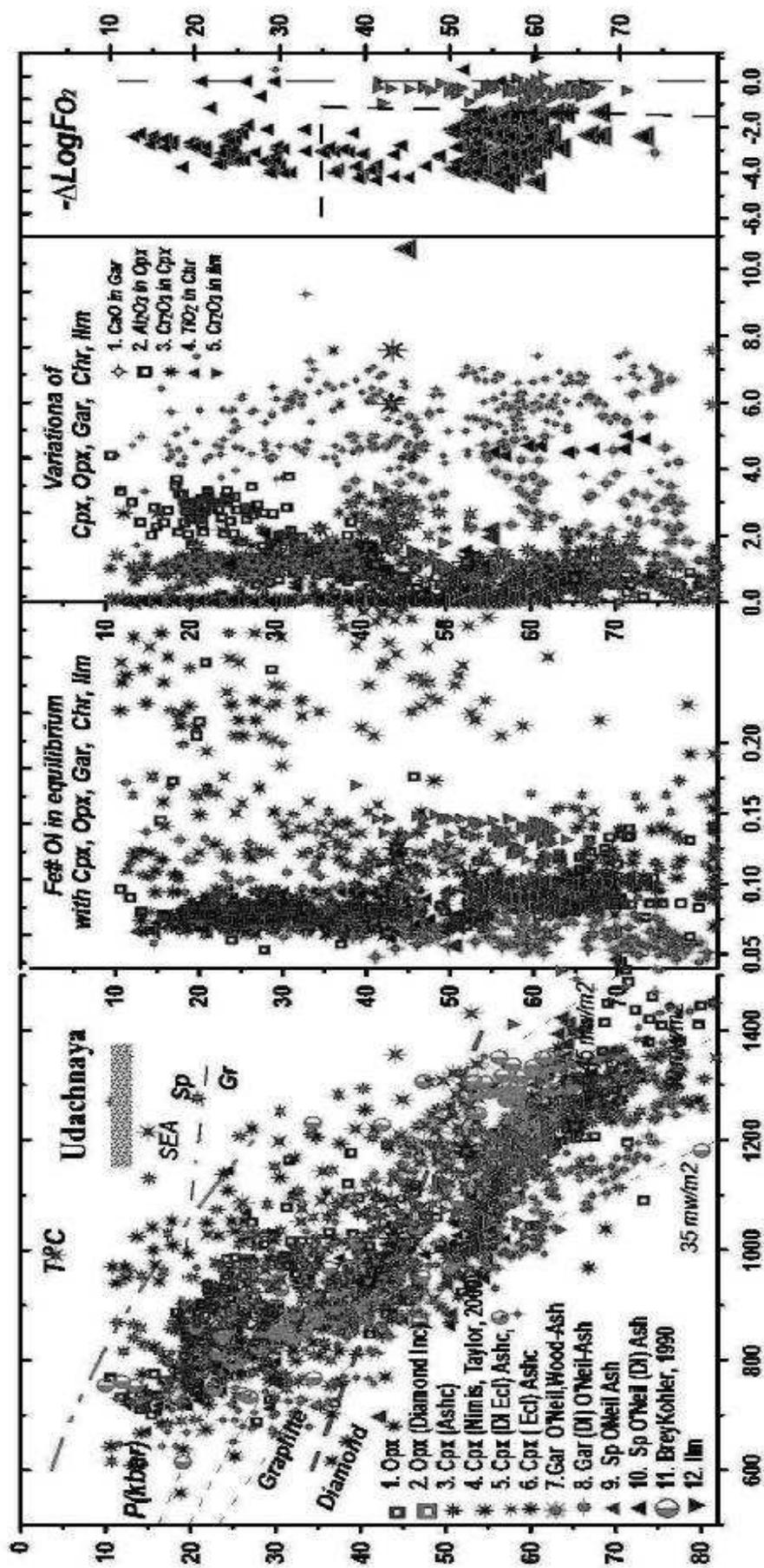


Рис. 2. TFX диаграммы для мантийных перидотитов по тр. Удачная по опубликованным данным ксенолитов [12, 27, 28, 60] и диссергационных работ С.С.Кулигина [37], Е.В.Мальгиной [41], Л.Н.Похиленко [56] и Н.В.Альмовой [2], а также по концентрации. **Примечания:** ТР оценки по минералам: 1. Ортопироксен (Opx) T°C[14]- P(кбар) [42], 2. То же для включений в алмазах, 3. Клинопироксен (Cpx) T°C [42]- P(кбар) [4]; 4. TP [42], 5. - T°C [42]- P(кбар) [4] для эклогитов; 6. То же для включений в алмазах, 7. Гранат (Gar) (моно)- T°C [47]- P(кбар) [3], 8. - То же для включений в алмазах, 9. Хромит (Chr) ToC [45]- P(кбар) [3]; 10. То же для включений в алмазах, 11. T°C[14]- P(кбар); [39] Ильменит (Ilm) [69]- P(кбар) [3], 12.

представлены низко-Са гарцбургитами при относительно низком содержании обычных перидотитов. Большинство высокотемпературных эклогитов совпадает по ТР условиям с параметрами, установленными для ильменитов, которые отражают ТР путь продвижения вверх протокимберлитового расплава.

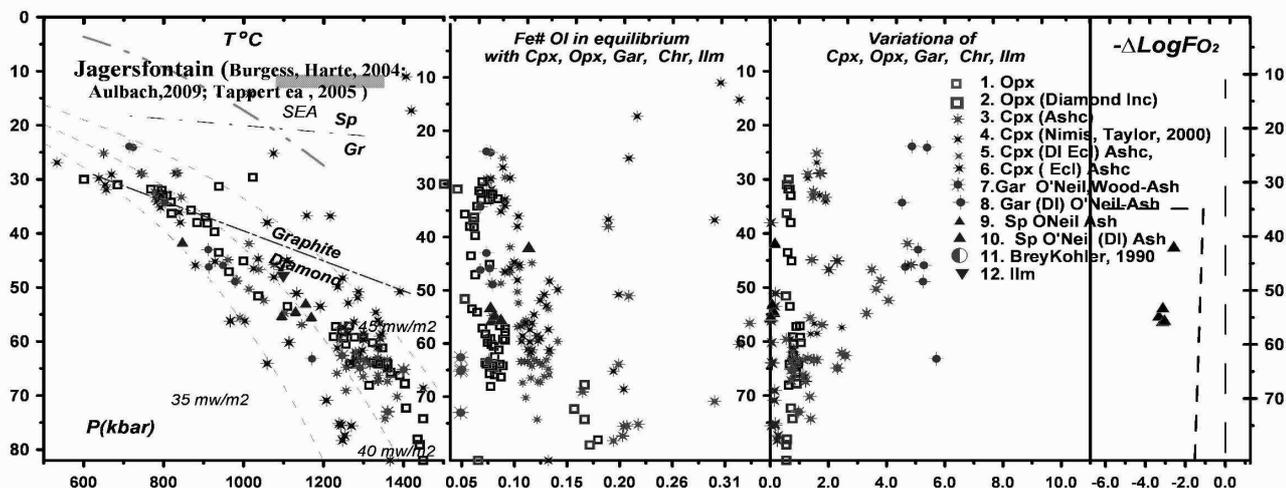


Рис 3. ТРХФ диаграмма для мантийной колонны под трубкой Jagersfontein pipe, S.Africa [9,58,68]

Построены ТР диаграммы для кимберлитовых трубок Для *Южной Африки*, которые были изучены более детально, например Ягерсфонтейн, Кимберли и другие из Каапваальского кратона [9, 10, 13, 15, 31, 46, 60, 61, 70]. Из некоторых трубок, таких как Робертс Виктор, Зеро, Кофифонтейн [9, 10, 13, 46], были опубликованы данные, главным образом о эклогитовых ксенолитах. Опубликованные геотермы для трубок Каапваальского кратона, основанные на ТР оценках для ксенолитов из мезозойских трубок, главным образом трассируют 40 мВтм<sup>-2</sup> градиенты [10, 46, 60, 61]. Такая же степень

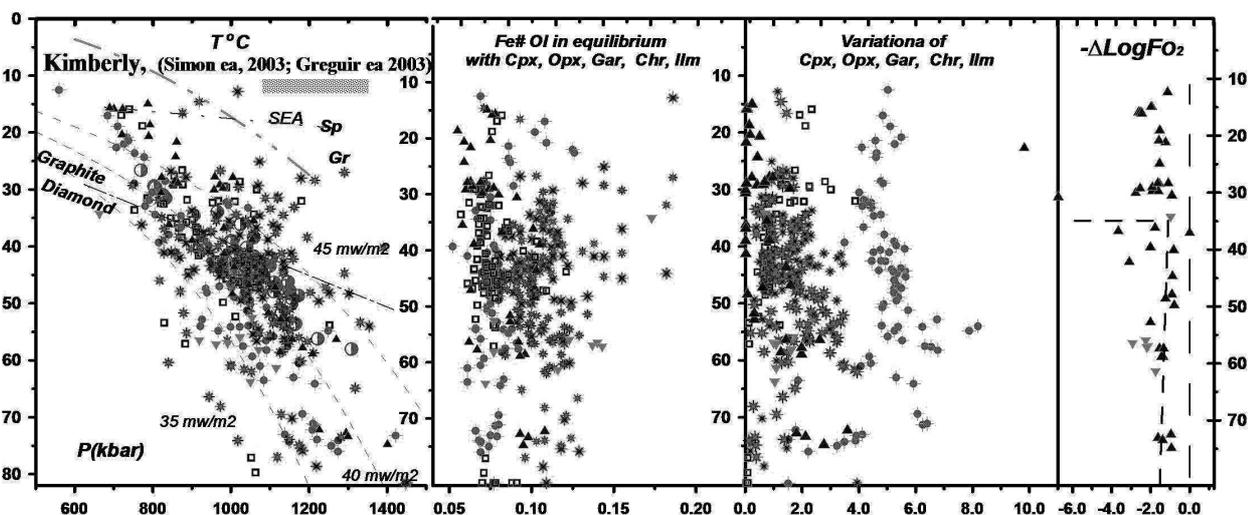


Рис. 4. ТРХФ диаграмма для мантийной колонны под трубкой Kimberly pipe S.Africa [46]

разогрева была обнаружена для мантии под более древней трубкой Премьер [70]. Все опубликованные геотермы прямолинейные, с изгибом только около 60 кбар. Эти РТ тренды были получены, главным образом, методами пироксеновой термобарометрии с использованием ортопироксенового [42] барометра И. МакГрегора. Наши мономинеральные барометры были все калиброваны на оценках по этому методу. Тем не менее, термобарометрия Г.Брая и П.Келлера [14] и коллег показывает близкие, но более сложные ТР траектории, возможно, из-за слоистости мантии. Комбинирование вместе оценок по 5 методам на РТХ диаграммах легко позволяет устанавливать отдельные горизонты мантийных структур. Изгибы и вариации Fe#O1 для отдельных минералов помогают выделить отдельные кластеры. По данным У. Гриффина и соавторов [21] на основании гранатовой термобарометрии установлено постепенное уменьшение Fe#O1, которое характерно для нижней части литосферы Южной Африки. Однако отметим, что на слоистость и значения давления данным методом определяется проекцией Ni температур [19] на геотерму, установленную по ксенолитам. Они же используются для определения железистости [18]. То есть такая зависимость заранее предопределена. Нашими методами также обнаружено снижение Fe# и CaO в глубинной части мантийных разрезов, но тренды изменчивости более сложные, ступенчатые, состоящие из отдельных отрезков. Обычно Fe# близки для ортопироксенов и гранатов, но гораздо выше для клинопироксенов. Предлагается, что это результат рефертилизации [15, 70].

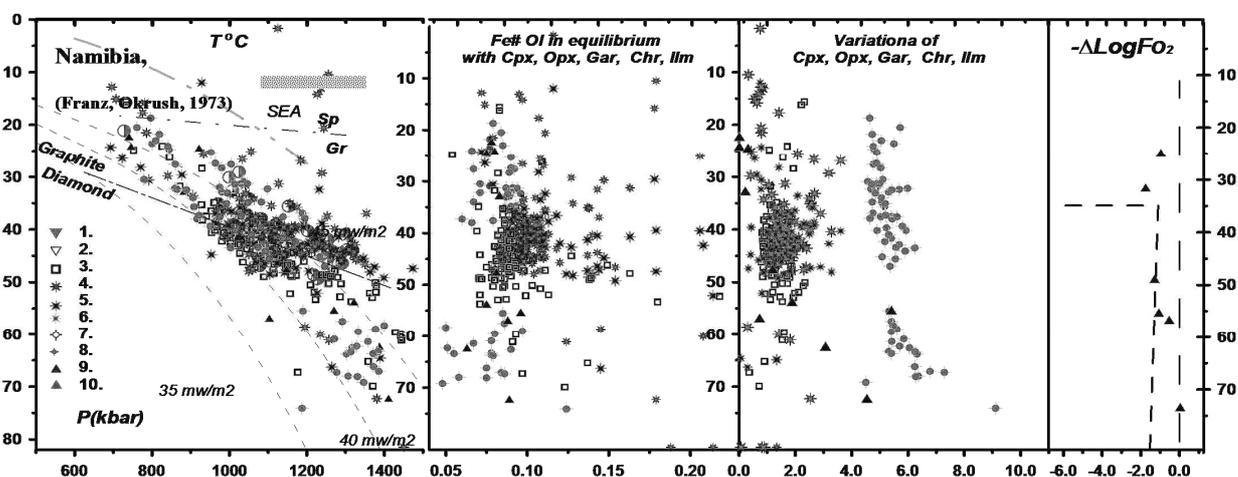


Рис 5. РТХF диаграмма для мантийной колонны под трубками Namibia, W Africa [17,39]

По нашим оценкам на многих ТР диаграммах определены давления выше, чем 65 кбар, что противоречит ранее опубликованным работам для большинства кимберлитовых трубок [9, 10, 13, 15, 31, 46, 60, 61, 70]. Но эти выводы поддерживаются сейсмическими моделями [49], к примеру, обнаружены глубокие корни литосферной мантии до 300 км под Каапваальским и даже до 400 км под Конго- Касаи кратоном. Для

Каапваальского кратона пологие ТР градиенты, такие как были обнаружены в мантии под трубкой Ягерфонтейн [9, 31, 46, 61], не является результатом одного события, а отражают разную разогрева степень отдельных горизонтов мантии, которые выше в более глубоких горизонтах, разогреваемых большими порциями расплавов, образующих системы полибарических или полиастеносферных магматических очагов. Присутствие расплава легко определить, по резкому увеличению Fe# и двуокиси титана. Полибарический характер деформированных перидотитов [31], вероятно, доказывает это предложение. Нижние части литосферой мантии очень часто обнаруживают низкую степень разогрева  $\sim 35$  мВтм<sup>-2</sup> или гетерогенные термальные условия. Это можно интерпретировать как присутствие холодных реликтовых истощенных горных пород в мантии, нагреваемой при взаимодействии с расплавами. ТР условия для эклогитов также свидетельствуют о совершенно разных ТР градиентах и условиях. Большинство из них также трассируют 40 мВтм<sup>-2</sup> градиенты. Редкие разновидности истощенного типа, включая пиропы из алмазов, дают оценки, близкие к 35 мВтм<sup>-2</sup> и некоторые, особенно алмазосодержащие, неистощенного железистого типа, расположены близко к 45 мВтм<sup>-2</sup> или адиабатическим траекториям, к которым близки ТР оценки по ильменитам. Для многих трубок из Намибии [39], которые расположены по периферии кратона, согласно оценкам, большинство РТ оценок сгруппировано вблизи от границы алмаз - графит и свидетельствуют о разогреве до 1400°C и более. Редкие оценки РТ условий (в основном по пиропам и ортопироксенам) отвечают глубоким, до 220 км (65 кбар или более) горизонтам. Они трассируют адиабатический ТР градиент, который был недавно реконструирован не только по мантийным включениям Сибирского, но и Каапваальского и других кратонов.

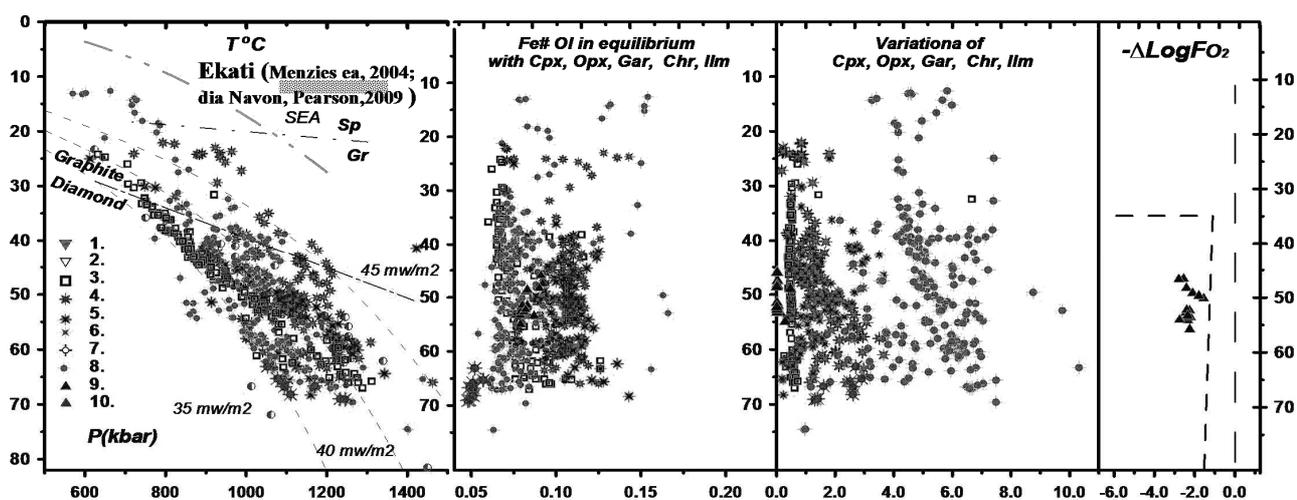


Рис 6. ТРХФ диаграмма для мантийной колонны под трубками Ekati, Slave craton, Lac De Gras area [43]

ТР диаграммы для мантийной литосферы под различными трубками **Северной Америки** резко отличаются. Несмотря на то, что опубликованные данные трассируют лишь РТ условия, трассирующие уровень перехода графит-алмаз [32], мы обнаружили по ТР оценкам, что мощность литосферной мантии под большинством кимберлитовыми трубкам очень велика, особенно под Невольничьим кратоном [8, 20, 26, 34, 35, 43, 57], что частично совпадает с оценками ТР на основании полиминеральных и ортопироксеновых методов по ксенолитам [6, 8, 16, 20, 24, 25, 35, 36, 43]. Большие объемы аналитических данных для ксенолитов алмазного рудника Ekati [43] в юго-восточной части кратона Невольничий позволяют рассчитать крутой РТ тренд, локализованный главным образом вблизи холодной геотермы (35 мВтм<sup>-2</sup>) [34,43] и от верхнего края мантии вниз по ОРх РТ оценкам. Сложные геотермы с двумя изломами и конвективными ветвями, отходящими от кондуктивной на уровнях 50 и 60 кбар, определяются также на основе как ортопироксенового, так и Орх-Gar [14, 42], барометров, и по некоторым определениям для клинопироксена и граната. Многие оценки по клинопироксену, гранату и более редкие Орх- ТР определения также отмечают адвективные горячие РТ траектории. Противоположный Гранатовый алмазов, включений уделять главным образом холодной и глубочайшее ТР оценок, хотя некоторые из них расположены рядом 40 мВтм<sup>-2</sup>. Хорошо изученные перидотитовые, пироксенитовые и эклогитовые ксенолиты из трубки Иерихон (Jericho) из северной части кратона Невольничий [24, 26, 34, 35] также позволяют рассчитать немного более сложные геотермы и слоистость, чем ранее опубликованные. Мы

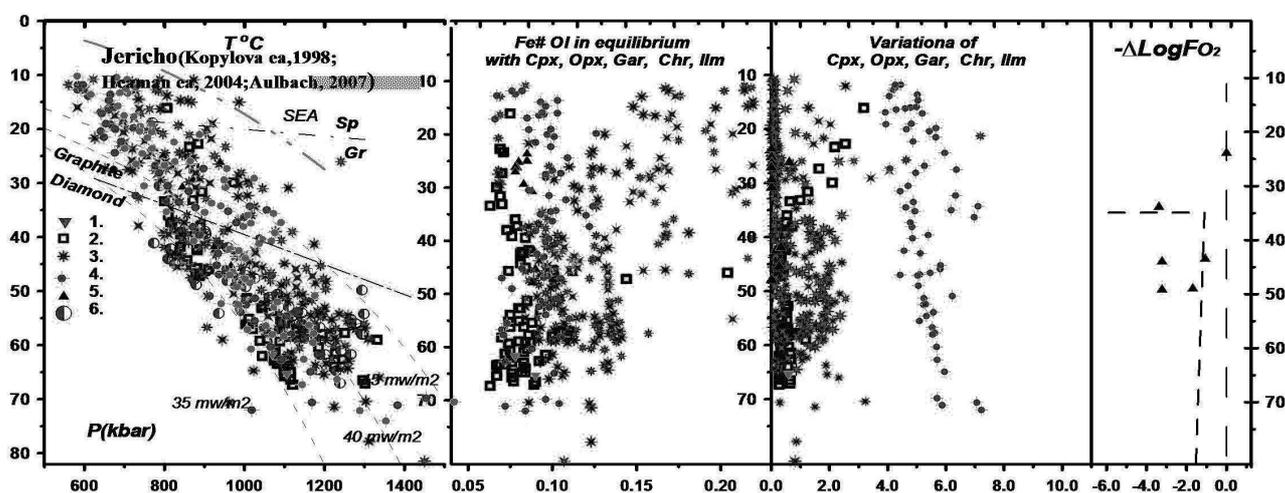


Рис 7. ТРХФ диаграмма для мантийной колонны под трубкой Jericho pipe, Slave craton, [26, 34, 35]

обнаружили присутствие двух конвективных ветвей геотерм на уровне 60-70 кбар, которые могут рассматриваться как взаимодействие с плюмовыми расплавами. Однако, холодная геотерма 35 мВтм<sup>-2</sup> и менее была обнаружена на 70 кбар и др. В верхней части геотерм Fe-перидотиты дают более

высокотемпературные ТР траектории, чем обычные кондуктивные градиенты.

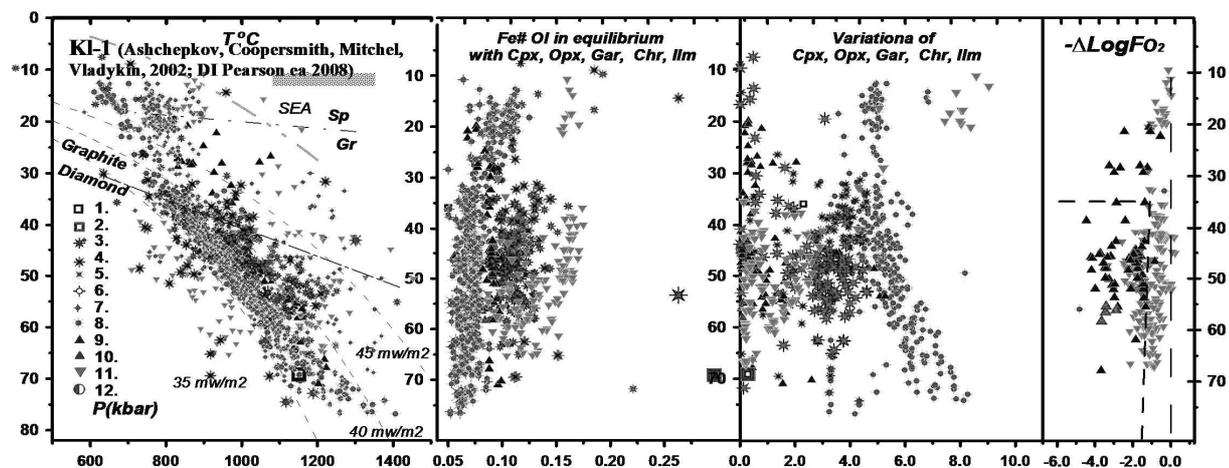


Рис. 8. TPXF диаграмма для мантийной колонны под трубкой Kelsey Lake pipe, Wyoming craton , State Line field. [6,16, 66]

РТХ условия для мантийной колонны под нижними палеозойскими кимберлитами Монтаны, например, Kelsey Lake 1 [6,16, 66] также дают ТР траекторию, расщепляющуюся на конвективную и кондуктивную ветви. Разогрев по ТР условиям был выявлен в интервале 50-60 кбар и около 40 кбар. Холодная ветвь геотермы определена вплоть до 75 кбар с отклонениями к более высокотемпературным условиям. Гранаты включений алмазов [61] трассируют к нижней части мантийной колонны здесь. Это не согласуется с сейсмическими данными об отсутствии более глубокие корни литосферой чем 55 кбар (180 км), как обнаружено для современнй времени [39]. Возможно, в палеозойское время литосферный

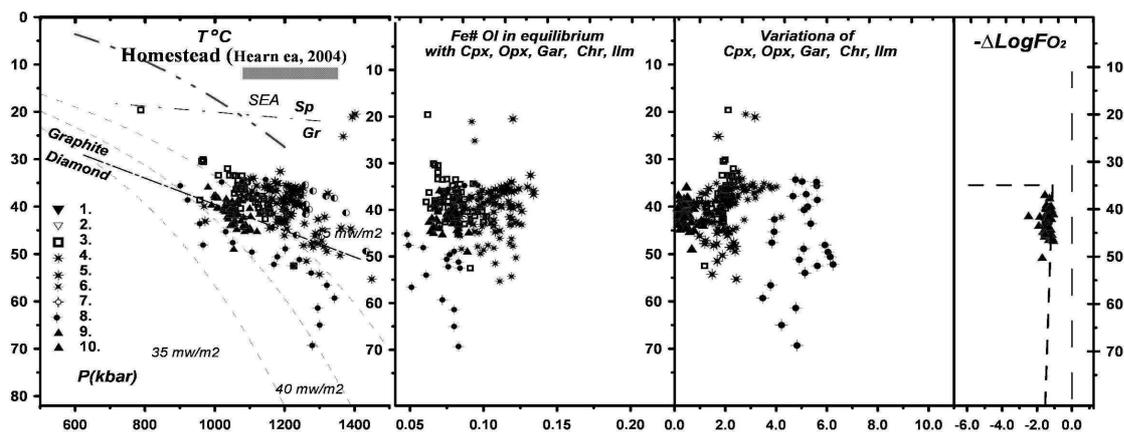


Рис 9. TPXF диаграмма для мантийной колонны под трубкой Homestead kimberlite pipe, Montana [27]

киль достигал мощности до 300 км. Мезо-кайнозойские трубки Монтаны [27] обнаруживают тепловой структуру литосферой мантии аналогичную перикратонным и рифтовым зонам в Африке [10, 17, 39]. Большая часть РТХ оценок концентрируются в интервале 45-35 кбар обнаруживают

неравномерную степень разогрева. Более глубокие части представлены фрагментами холодной литосферой реликтового или и разогретых горизонтов обогащенных Fe перидотитов.

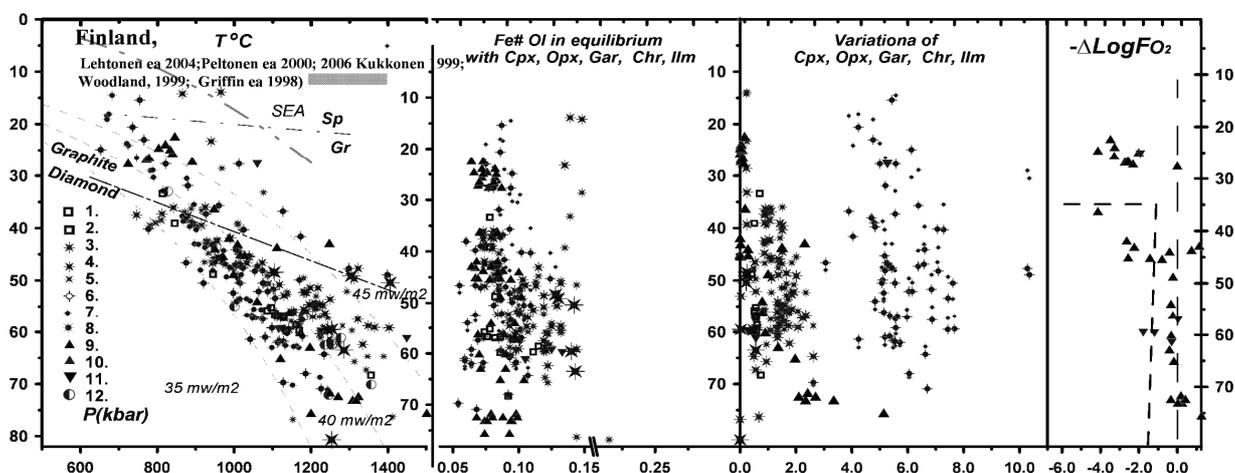


Рис. 10. TPXF диаграмма для мантийной колонны под трубками Фенноскандии [39, 55]

В пределах *Балтики* (Фенноскандии) изучены и опубликованы данные для ксенолитов и ксенокристов верхне –палеозойских трубок Финляндии [38, 53] и Архангельской провинции. Собрав вместе опубликованные данные для ксенолитов и ксенокристов мантии, мы решимости теплового режима и слоистости в литосферной мантии. Перидотиты дают геотерму вблизи 38 мВтм<sup>-2</sup>, без отклонений для 45 мВтм<sup>-2</sup>. В нижней части мантийной литосферы вариации, выше. Существуют, по меньшей мере, четыре уровня совместного увеличения Fe# и температуры до 1200°C на 40 кбар и до 1400°C в 70 кбар, но самым высокий разогрев обнаружен между 60 и 65 кбар. Можно выделить около 9 различных уровней в мантийной литосфере под Финляндией [38, 53] и аналогичная структура была обнаружена под Архангельской провинцией. Эклогиты на основании МТБ определяется в нижней части мантийного кия, TP параметры для алмазоносных эклогитов расположены ближе к геотермам 40-45 мВтм<sup>-2</sup>.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности РТ диаграммы для литосферной мантии под кимберлитовыми трубками из разных кратонов, представленные на комбинированных РТ, Р-Fe #Ol и Р-Xmin (составы минералов) схемах, были использованы для обнаружения вариации теплового условия и слоистости мантийных колонн под кимберлитовыми трубками (рис.2-10). В нашей интерпретации мы использовали разделение между истощенными и обогащенными перидотитами по содержанию CaO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гранатах [67]. Обогащение Fe#Ol и TiO<sub>2</sub> рассматриваются в качестве признаков

метасоматоза расплавами [3, 64], из которых росли мегакристаллические серии [33]. Содержание Al-Na в клинопироксенах используется для разбиения пород на эклогиты, перидотиты и пироксениты [8, 56, 63]. Одновременное обогащение Cr и Fe#ильменит является результатом полибарической AFC дифференциации, которая предполагается для мантийных колонн под многими трубками из Северной Америки [67], хотя малохромистые формируются из неконтаминированных протокимберлитов [67,71]. Рост Cr и уменьшение Fe# является типичным для метасоматических трендов. Аналогично богатые Ti хромиты формируются за счет взаимодействия с протокимберлитовыми расплавами. Большинство богатых MgO хромитов образуются в дунитах и других алмазоносных породах [65]. В целом, существует несколько типов структур мантийных колонн под кимберлитовыми трубками, которые отражают первичную слоистость и взаимодействия с различными расплавами субдукционного и плюмового типа, включая базальты, кимберлиты и коматииты. Наиболее простые геотермы кондуктивного типа с изгибом, соответствующим основанию кратона, были реконструированы с помощью термобарометрии ксенолитов некоторых кимберлитов Лесото [46]. Но во многих случаях выявляется более сложная термальна́я структура литосферы. Под некоторыми трубками нижняя и более холодная часть литосферы представлена, в основном, оценками по ксенокристам, а иногда основана, главным образом, на термобарометрии алмазных включений. Высокотемпературная геотерма 40 мвТм-2 [10], отражающая высокий тепловой поток для мантии под Южной Африкой [45,46] была реконструирована начиная с протерозойского времени для мантийной колонны под трубкой Премьер [70]. Более мощные корни литосферной мантии, как под Невольничьим (Slave) [24, 30, 39, 53], Конго-Касаи и Сибирским к кратонами, соответствуют более холодным геотермам [3, 11]. Но даже здесь кимберлиты, локализованные вблизи рифтовых зон и молодые кимберлиты, локализованные в пределах мезозойских зон магматизма [17, 26, 39], обычно обнаруживают разогрев на уровне 40 кбар. Но более глубокие реликтовые ассоциации, соответствующие холодному геотермическому градиенту определяются в каждом конкретном случае. Мономинеральная термобарометрия в этом случае трассирует высокотемпературные адвективные ветви и сформирована, вероятно, при взаимодействии с плюмовыми расплавами, либо при мантийном диапиризме. Наиболее значительное изменение столбца структурах мантийных колонн происходили в ходе взаимодействия с протокимберлитов при формировании магматического каналов до извержений. Менее крутые (P/T) геотермы, наподобие тех, которые определены для мантийных колонн под трубками Ягерсфонтейн [9] в Лесото и Кирклэнд Лэйк [24] в Канаде, возможно, являются результатом поэтапного нагревания снизу плюмовыми расплавами. Иногда в средней части мантийных колонн обнаружены нагретые горизонты как в мантии под трубкой Удачная, где два горизонта вблизи 40 кбар

трассируются ТР оценкам пироксенитов [37, 56] и ~ 50 кбар [3] эклогитов, подверженных нагреву протокимберлитами. Присутствие аномального разогрева вблизи кбар 60-65 в большинстве колонн мантии не является результатом внедрения конвектирующей астеносферы [46], а образовано внедрением расплавов на этот уровень, сопровождающимся стрессом и деформацией мантийных перидотитов [51]. Присутствие полибарических зон деформаций в мантийных колоннах [31] может быть результатом магмаразрыва или, наоборот, внедрением расплавов в зоны деформации, которые могут сопровождать зоны мантийного метасоматоза.

## **ВЫВОДЫ**

1. Различные кратоны обнаруживают индивидуальные характеристики на ТРХФ диаграммах для мантийных колонн под кимберлитовыми трубками. Чем толще литосферный киль, тем более низкотемпературны геотермические градиенты под кратонами.

2. Геотермические градиенты для мантийных колонн молодых кимберлитов и кимберлитоподобных пород, расположенных в рифтовых зонах и на периферии кратонов, отвечают более высокотемпературным и малоглубинным условиям.

3. Высокотемпературные РТ траектории связаны с эволюцией протокимберлитовых расплавов. Внутренняя слоистость мантийного кия является контролирующим фактором продвижения протокимберлитовых расплавов и взаимодействия с перидотитами.

## **ЛИТЕРАТУРА**

6. **Artemieva I M.** The continental lithosphere: Reconciling thermal, seismic, and petrologic data. //Lithos (in press).
7. **Alymova N.V.** 2006. Peculiarities of ilmenites and ilmenite – bearing association from kimberlites of Yakutian province. PHD dissertation thesis. Irkutsk. Institute of Geochemistry SB RAS. 175.
8. **Ashchepkov I. V., Pokhilenko N. P., Vladykin N.V., Rotman A.Y., Afanasiev V.P., Logvinova A.M., Kostrovitsky S.I., Pokhilenko L.N., Karpenko M.A., Kuligin S.S., Malygina E.V., Stegnitsky Y.B., Alymova N.A., Khmelnikova O.S.** Reconstruction of mantle sections beneath Yakutian kimberlite pipes using monomineral thermobarometry. // Geological Society, London, Special Publications, 2008. v.293. P.335 – 352.
9. **Ashchepkov I.V.** More precise equation of the Jd-Di Barometer.// Herald of the Earth department RAS. 2003. № 1. P. 45-46.
10. **Ashchepkov I.V., Vladykin N.V., Logvinova A.M., Kuligin S.S., Malygina L.V., Pokhilenko L.N., Alymova N.V., Mityukhin S.I.** Using of the monomineral thermobarometers for the reconstruction of the mantle lithosphere structure. //Vestn. Otd.nauk o Zemle RAN. № 1(27)'2009.
11. **Ashchepkov I.V., Vladykin N.V., Mitchell R.H., Coopersmith H., Garanin V.G., Saprykin A.I., Khmelnikova O.S., Anoshin G.N.** Geochemical features of the minerals from the heavy concentrate from KL-1 (Kelsey Lake) kimberlite pipe, State Line, Colorado: petrologic reconstruction Deep-seated magmatism, magmatic sources and the

- problem of plumes: Vladivostok, Dalnauka, 2002. P.174-184.
12. **Ashchepkov I. V., Pokhilenko N. P., Vladykin N. V., Logvinova A.M., Afanasiev V. P., Pokhilenko L. N., Kostrovitsky S.I., Kuligin S.S., Stegnitsky Y.B., Rotman A.Y., Karpenko M.A., Mityukhin S.I., Vishnyakova E.V.** 2008. Geochemical evidence for mantle lithosphere heterogeneity of Siberian craton. //9th International Kimberlite Conference Long Abstract. 9IKC-A-00386. 123.
  13. **Aulbach S., Pearson N.J., O'Reilly S.Y., Doyle. J.** Origins of Xenolithic Eclogites and Pyroxenites from the Central Slave Craton, Canada.// J. Petrology, October 2007; 48: p. 1843 - 1873.
  14. **Aulbach S., Shirey S.B., Stachel T., Creighton S., Muehlenbachs K., Harris J. W.** Diamond formation episodes at the southern margin of the Kaapvaal Craton: Re–Os systematics of sulphide inclusions from the Jagersfontein Mine.// Contrib Mineral Petrol 2009. 157: p.525–540.
  15. **Bell D.R., Schmitz M.D., Janney P.E.** Mesozoic thermal evolution of the southern African mantle lithosphere. //Lithos. 2003. 71. P. 273-287. \*
  16. **Boyd F.R., Pearson D.G., Hoal K.O., Hoal B.G., Nixon P.H., Kingston M.J., Mertzman S.A.** Garnet lherzolites from Louwrensia, Namibia: bulk composition and P/T relations.// Lithos. 2004. Vol. 77. Iss. 1-4.
  17. **Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Pearson D.G., Mertzman S.A., Sobolev N.V.& Finger L.W.,** Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths. //Contrib. Mineral. Petrol. 1997. 128. P. 228-246.
  18. **Boyd F.R., Nixon P.H.** Ultramafic nodules from the Kimberley pipes, South Africa. Geochim. Cosmochim. 1978. Acta 42. P.367–1382.\*
  19. **Brey G.P., Kohler T.** Geothermobarometry in four phase lherzolites II: new thermobarometers and practical assessment of using thermobarometers. //J.Petrol., 1990. 31. P.1353-1378.
  20. **Burgess S.R., Harte B.** Tracing lithosphere evolution through the analysis of heterogeneous G9-G10 garnets in peridotite xenoliths, II: REE chemistry. //J. Petrol. 2004. V. 45. Iss. 3. P. 609-634.
  21. **Coopersmith H. G., Mitchell R.H., Hausel W. D.** Kimberlites And Lamproites Of Colorado And Wyoming, Usa. Guidebook for the VIIIth International Kimberlite Conference, Colorado and Wyoming Field Trip. 2003. P.32.\*
  22. **Franz L., Brey G., Okrusch M.** Steady state geotherm, thermal disturbances and tectonic development of the lower lithosphere underneath the Gibeon Kimberlite Province, Namibia.// Contrib.Mineral. Petrol.1996 . 126,. P.181–198.
  23. **Gaul O.F., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Pearson N.J.** Mapping olivine composition in the lithospheric mantle.// Earth Planet. Sci. Lett. 2000 .182. P. 223–235.
  24. **Griffin W.L., Cousens D.R., Ryan C.G., Suter G.F.** Ni inchrome garnet: a new geothermometer.// Contrib. Mineral. Petrol. 1989. 103. P. 199–202.
  25. **Griffin W.L., Doyle B.J., Ryan C.G., Pearson N.J., O'Reilly S. Y., Davies R., Kivi K., Van Achterbergh E., Natapov L.M.** Layered mantle lithosphere in the Lac de Gras area, Slave craton: Composition, structure and origin . J. Petrol. 1999. Vol. 40. N 5. P. 705-727.
  26. **Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Abe N., Aulbach S., Davies R.M., Pearson N.J., Doyle B.J., Kivi K.** The origin and evolution of Archean lithospheric mantle.// Prec.Res. 2003. 127 . P. 19 –41.
  27. **Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Doyle, B.J., Pearson, N.J., Coopersmith, H., Kivi, K., Malkovets, V., Pokhilenko, N.** Lithosphere mapping beneath the North American plate.// Lithos.2004. 77. P. 873– 922.
  28. **Griffin W.L., Ryan C.G., Kaminsky F.V., O'Reilly S.Y., Natapov L.M., Win T.T.,**

- Kinny P.D., Ilupin I.P.** The Siberian lithosphere traverse: Mantle terranes and the assembly of the Siberian Craton. *Tectonophysics*, 1999. v.310. P.1–35.
29. **Grütter H.S.** Pyroxene xenocryst geotherms: Techniques and application.// *Lithos*. 2009 (in press).
30. **Grütter H.S., Latti D., Menzies A.** Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry. // *Journal of Petrology*. 2006. 47. P.801–820.
31. **Heaman L., Creaser R.A., Cookenboo H., Chacko T.** Multi-stage modification of the Northern Slave mantle lithosphere: evidence from zircon- and diamond-bearing eclogite xenoliths entrained in Jericho kimberlite, Canada. // *J. Petrol.* 2006 .47 (4). P. 821–858.
32. **Hearn C.** The Homestead kimberlite, central Montana, USA: mineralogy, xenocrysts, and upper-mantle xenoliths. // *Lithos*. 2004. v. 77. P. 473– 491.
33. **Horodyskyj U.N., Lee C.-T. A., Ducea M.N.** Similarities between Archean high MgO eclogites and Phanerozoic arc-eclogite cumulates and the role of arcs in Archean continent formation. // *Earth and Planetary Science Letters*. 2007. 256. P.510–520.
34. **Jacob D., Jagoutz E., Lowry D., Matthey D., Kudrjajtseva G.** Diamondiferous eclogites from Siberia: remnants of Archean oceanic crust. // *Geochim. Cosmochim.* 1994. Acta 58. P. 5191-5207.
35. **Jagoutz E., Lowry D., Matthey D., Kudrjajtseva G.** Diamondiferous eclogites from Siberia: Remnants of Archean oceanic crust. // *Geochim. Cosmochim.* 1994. Acta 58. P. 5195-5207. \*
36. **Katayama I., Suyama Y., Ando S., Komiya T.** Mineral chemistry and P–T condition of granular and sheared peridotite xenoliths from Kimberley, South Africa: Origin of the textural variation in the cratonic mantle. *Lithos* . 2008 (in press).
37. **Kennedy S.C., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond. // *J Geophys Res* 1976. 81: p. 2467-2470
38. **Kopylova M.G., Nowell G.M., Pearson D.G., Markovic G.** Crystallization of megacrysts 1 from protokimberlitic fluids: geochemical evidence from high-Cr megacrysts in the Jericho kimberlite.// *Lithos*. 2009 (in press).
39. **Kopylova M.G., Caro G.** Mantle xenoliths from the Southeastern Slave craton: Evidence for chemical zonation in a thick, cold lithosphere.// *J. Petrol.* 2004. Vol. 45. Iss. 5. P. 1045-1067.
40. **Kopylova M.G., Russell J.K., Cookenboo H.** Petrology of peridotite and pyroxenite xenoliths from the Jericho kimberlite: Implications for the thermal state of the mantle beneath the Slave craton, northern Canada. // *J. Petrol.* 1999. 40. P. 79-104.
41. **Krogh, E. J.** The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer a reinterpretation of existing experimental data. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1988. V.99. P.44-48.
42. **Kuligin S. S., Malkovets V. G., Pokhilenko N. P., Vavilov M. A., Griffin W. L., O'Reilly S. Y.** Mineralogical and Geochemical Characteristics of a Unique Mantle Xenolith from the Udachnaya Kimberlite Pipe. // *Extended Abstracts of the 8th International Kimberlite Conference*, 2003. FLA\_0114.
43. **Lehtonen M.L.; O'Brien H.E.; Peltonen P.; Johanson B.S.; Pakkanen L.K.** Layered mantle at the Karelian Craton margin: P-T of mantle xenocrysts and xenoliths from the Kaavi-Kuopio kimberlites, Finland // *Lithos*. 2004. Vol. 77. Iss. 1-4. P.593-608.
44. **Leost I., Stachel T., Brey G.P., Harris J.W., Ryabchikov I.D.** Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamonds from Namibia // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. V. 145. P.12-24.
45. **Logvinova A.M., Taylor L.A., Floss C., Sobolev N.V.** Geochemistry of multiple diamond inclusions of harzburgitic garnets as examined in situ.// *Int Geol Rev.* 2005. 47. P. 1223-1233.

46. **Malygina E.V.**. Xenoliths of granular mantle peridotites in Udachnaya pipe. PhD thesis, United Institute of Geology Geophysics & Mineralogy, Novosibirsk. 2000.
47. **McGregor, I.D.**. The system MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>: solubility of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in enstatite for spinel and garnet–spinel compositions. //Am. Mineral. 1974. v 59: p.110–190.
48. **Menzies A.; Westerlund K.; Grutter H.; Gurney J.; Carlson J.; Fung A.; Nowicki T.** Peridotitic mantle xenoliths from kimberlites on the Ekati Diamond Mine property, NWT, Canada: major element compositions and implications for the lithosphere beneath the central Slave craton. // Lithos 2004. 77 . P. 317– 335.
49. **Nickel K.G., Green D.H.** Empirical thermobarometry for garnet peridotites and nature of lithosphere, kimberlites and diamonds.// Earth. Planet. Sci. Lett. 1985. 73, P.153-170.
50. **Nimis P., Taylor W.** Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer. //Contrib. Mineral. Petrol. 2000. 139. P.541-554.
51. **Nixon P.H., Boyd F.R.**. Petrogenesis of the granular and sheared ultrabasic nodule suite in peridotite xenoliths.// Ext Abstrts, 5 th IKC, 1973. Cape Town. P. 122-126.\*
52. **O'Neill H.St.C, Wood B.J.**. An experimental study of Fe-Mg- partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer. //Contrib Mineral Petrol. 1979. 70: 5970.
53. **O'Neill H. St. C. & Wall V. J.**. The olivine orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle. // Journal of Petrology .1987. 28. P. 1169-1191.
54. **O'Reilly S.Y., Griffin W.L.** Imaging global chemical and thermal heterogeneity in the subcontinental lithospheric mantle with garnets and xenoliths: Geophysical implications.// Tectonophysics 416 (2006). P.89–309.
55. **O'Reilly S.Y., Zhang M., Griffin W.L., Begg G., Hronsky J.** Ultradeep continental roots and their oceanic remnants: A solution to the geochemical “mantle reservoir” problem?// Lithos, In Press, 2009. P. 112 .\*
56. **Pasyanos M. E., Nyblade A.A.**. A top to bottom lithospheric study of Africa and Arabia Tectonophysics. 2007. 444. P. 27-44.
57. **Pearson D.G., Shirey S.B., Bulanova G.P., Carlson R.W., Milledge H.J.** Re–Os isotope measurements of single sulfide inclusions in a Siberian diamond and its nitrogen aggregation systematics. //Geochimica et Cosmochimica. Acta 63, 1999. P.703–711.
58. **Pearson D.G.; Irvine G.J.; Ionov D.A.; Boyd F.R.; Dreibus G.E.** Re-Os isotope systematics and platinum group element fractionation during mantle melt extraction: a study of massif and xenolith peridotite suites. //Chem. Geol.. 2004. Vol. 208. Iss. 1-4. P. 29-59.
59. **Peltonen P., Brüggmann G.** Origin of layered continental mantle (Karelian craton, Finland): Geochemical and Re-Os isotope constraints.// Lithos . 2006. v.89. P. 405-423.
60. **Pokhilenko L.N.** Volatile composition and oxidation state of mantle xenoliths from Siberian kimberlites. PhD thesis. // United Institute of Geology Geophysics and Mineralogy. 2006. Novosibirsk. P. 225.
61. **Pokhilenko N. P., Sobolev N.V., Kuligin S. S., Shimizu N.** Peculiarities of distribution of pyroxenite paragenesis garnets in Yakutian kimberlites and some aspects of the evolution of the Siberian craton lithospheric mantle.// Proceedings of the VII International Kimberlite Conference.1999. The P.H. Nixon volume. P. 690-707.
62. **Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Chernyi S.D., Yanygin Yu.T.** Pyropes and chromites from kimberlites in the Nakyn field (Yakutia) and Snipe Lake district (Slave River region, Canada): evidence for anomalous structure of the lithosphere. //Dokl. Earth Sci. 2000. 372. P. 638–642.
63. **Pyle J.M., Haggerty S.E.** Eclogites and the metasomatism of eclogites from the

- Jagersfontein kimberlite: punctuated transport and implications for alkali magmatism. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. v.62. P.1207–1231.
64. **Ryan C. G.; Griffin W. L.; Pearson N. J.** Garnet geotherms: Pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. // *J. Geophys. Res. B*. 1996. V. 101. N3. P. 5611-5625. \*
65. **Simon N. S. C., Irvine G.J., Davies G.R., Pearson D. G., Carlson R. W.** **The origin of garnet and clinopyroxene in “depleted” Kaapvaal peridotites.** // *Lithos*, **71**, **2003**. P. **289-322**.
66. **Simon N. S.C., Carlson R.W., Pearson D. G., Davies G. R.** The Origin and Evolution of the Kaapvaal Cratonic Lithospheric Mantle // *J. Petrology*, 2007; v.48. P.589 - 625.
67. **Sobolev, N V, Logvinova, M, Zedgenizov, D. A, et al.** Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study. // *Lithos*, 2004. 77. P. 225–242.
68. **Sobolev, N.V.** Deep-Seated Inclusions in Kimberlites and the Problem of the Composition of the Mantle. *Amer. Geophys. Union*, 1977. Washington, DC. 279 p.
69. **Solov’eva, L.V., Lavrent’ev, Yu.G., Egorov, K.N., Kostrovitskii S.I., Korolyuk V.N., Suvorova L.F.** The genetic relationship of the deformed peridotites and garnet megacrysts from kimberlites with asthenospheric melts. // *Russian Geology and Geophysics*. 2008. 49. P.207–224.
70. **Stachel, T., Harris, J.W.** The origin of cratonic diamonds - constraints from 700 mineral inclusions. // *Ore Geology Reviews*, 2008 . 34(1-2). P.5-32.
71. **Schulze D.J., Coopersmit H.G., Harte Pizzolato B.L.-A.** Mineral inclusions in diamonds from the Kelsey Lake mine, Colorado, U.S.A.: depleted Archean mantle beneath the Proterozoic Yavapai province. // *Geochimica et Cosmochimica*. 2008 .
72. **Schulze D.L., Anderson P.F.N., Hearn Jr., B.C. & Hetman C.M.** Origin and significance of ilmenite megacrysts and macrocrysts from kimberlite. // *Int. Geol. Review*, 1995. 37. P. 780-81 2.
73. **Tappert R., Stachel, Harris J.W., Muehlenbachs K., Ludwig T., Brey G. P.** Diamonds from Jagersfontein (South Africa): messengers from the sublithospheric mantle. // *Contrib Mineral Petrol*. 2005. 150: 505–522.
74. **Taylor W.R., Kammerman M., Hamilton R.** New thermometer and oxygen fugacity sensor calibrations for ilmenite and chromium spinel-bearing peridotitic assemblages. // 7th International Kimberlite Conference. Extended abstracts. 1998. Cape town. 891-901
75. **Viljoen F., Dobbe R., Smith B.** Geochemical processes in peridotite xenoliths from the Premier diamond mine, South Africa: Evidence for the depletion and refertilisation of subcratonic lithosphere . // *Lithos*. 2009. 112.
76. **Wyatt B. A., Baumgartner M., Anckar E. & Grutter H.** Compositional classification of “kimberlitic” and “non-kimberlitic” ilmenite . *Lithos*. 2004. 77. P.819–840.

## Распределение редких элементов в глубинных минералах кимберлитов как признак плюмовых процессов на Севере Русской платформы

С.М. Саблуков<sup>1</sup>, Л.И. Саблукова<sup>1</sup>, В.Л. Гриффин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИИПК «РУСГЕО», Москва, Россия;

<sup>2</sup> CSIRO Exploration and Mining, Sydney, Australia

Изучен характер распределения редких элементов в пиробах и хромшпинелидах из кимберлитов трёх районов Севера Русской платформы: Зимнего Берега (8 трубок), Умбинского района Среднего Тимана (3 трубки) и Терского Берега Кольского полуострова (1 трубка). В районе Зимнего Берега разная степень алмазоносности практически не различимых по составу кимберлитов трубок Северной и Южной группы Золотицкого куста находит объяснение в более интенсивном воздействии на литосферную мантию Северной группы процессов расплавленного метасоматоза, вызванного внедрением девонского астеносферного диапира (плюма). В трубках Пачугского куста Зимнего Берега в распределении редких элементов (Ti, Ga, Zr, Y, Ni) в пиробах отразилось весьма интенсивное проявление процессов «горячего» расплавленного метасоматоза под воздействием астеносферного диапира (интрузива), которое могло привести к уничтожению алмазов в мантии. Характерным признаком пиробов трубки им. Гриба является умеренность проявления всех мантийных процессов: деплетированности пиробов, воздействия расплавленного и флогопитового метасоматоза. Это может указывать на относительно «спокойные» условия развития мантийного субстрата, что весьма благоприятно и для образования, и для сохранения алмазов. Все пиробы трубки Умбинская (Средний Тиман) характеризуются высоким тепловым потоком образования в области стабильности графита. Эти показатели, а также состав хромшпинелидов вполне соответствуют отсутствию алмазов в изученных трубках Умбинского района Среднего Тимана. Отсутствие признаков мантийного метасоматоза в пиробах трубки может указывать на «опробование» кимберлитами только верхних, не затронутых воздействием астеносферного диапира, зон литосферной мантии района. Хромшпинелиды из трубки Ермаковская-7 Терского Берега Кольского полуострова весьма разнообразны по составу вплоть до присутствия единичных зёрен алмазной ассоциации, характеризуются вполне благоприятными температурными параметрами образования, но иногда содержат повышенные концентрации Zr. Это соответствует слабой алмазоносности кимберлитов трубки и указывает на умеренное развитие процессов мантийного метасоматоза в районе. Изучение распределения редких элементов в пиробах и хромшпинелидах позволяет выявлять разную степень воздействия плюмовых процессов на мантийный субстрат и выявлять совершенно неочевидные причины различия условий образования и степени алмазоносности в целом однотипных кимберлитов и мантийных пород – более корректно, чем при использовании традиционных минералогических критериев алмазоносности кимберлитов.

### ВВЕДЕНИЕ

Выявление признаков астеносферного воздействия на литосферную мантию (или по-другому – степени влияния плюмовых процессов) обеспечивает не только более отчётливую и полную расшифровку особенностей происхождения и условий образований кимберлитов, но и

позволяет находить совершенно неочевидные причины различия степени алмазоносности в целом однотипных кимберлитов, а также прогнозировать потенциальную алмазоносность кимберлитовых тел по косвенным признакам.

Признаки астеносферного воздействия при образовании вулканических тел выявляются при изучении изотопно-геохимических особенностей магматических пород, а также при изучении содержания, набора и вещественного состава мантийных ксенолитов, содержащихся в этих породах. Однако далеко не всегда имеется возможность детального изучения особенностей мантийных ксенолитов, поэтому большой интерес представляет оценка характера развития мантийных процессов (в том числе и плюмовых процессов) по особенностям распределения микроэлементов в отдельных зёрнах наиболее распространённых и наименее изменённых мантийных минералов кимберлитов – пиропов и хромшпинелидах. Детально разработанная методика такой оценки [24-33,36,37], особенно полезна для использования на Севере Русской платформы, где проявления раннегерцинского кимберлитового магматизма зачастую характеризуются низким содержанием и маленькими размерами мантийных ксенолитов, резко сокращённым их набором и высокой степенью изменённости [1,14,15]. С другой стороны, для 4-х районов Севера Русской платформы уже проведено выявление признаков астеносферного воздействия при образовании вулканических тел, основанное на изучении изотопно-геохимических особенностей магматических пород и мантийных ксенолитов [16], поэтому использование другого, дополнительного, независимого метода оценки степени астеносферного воздействия для этого региона представляет интерес как для уточнения особенностей мантийных процессов, так и для подтверждения корректности этого относительно нового метода исследований.

## **ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Кимберлитовый и родственный ему вулканизм позднегерцинского этапа активизации ( $D_2-C_1$ ), широко развитый на Севере Русской платформы (Зимний Берег, Терский Берег Кольского полуострова, Нёнокский район Онежского полуострова и Умбинский район Среднего Тимана - рис. 1), характеризуется чрезвычайным разнообразием вещественного состава и алмазоносности сближенных во времени и пространстве вулканических проявлений. Резко различается и степень воздействия астеносферных расплавов на области магмогенерации вулканитов разного типа: от явных, очевидных и ярко проявленных признаков такого воздействия у одних магматических тел до практически полного отсутствия видимых признаков такого воздействия у других магматических тел [16].

Наиболее полно, широко и разнообразно кимберлитовый и родственный ему вулканизм региона представлен на Зимнем Берегу Белого моря, результаты всестороннего изучения магматизма этого района представлены в многочисленных публикациях [1,2,3,5,6,8,11-19,23 и многие другие].

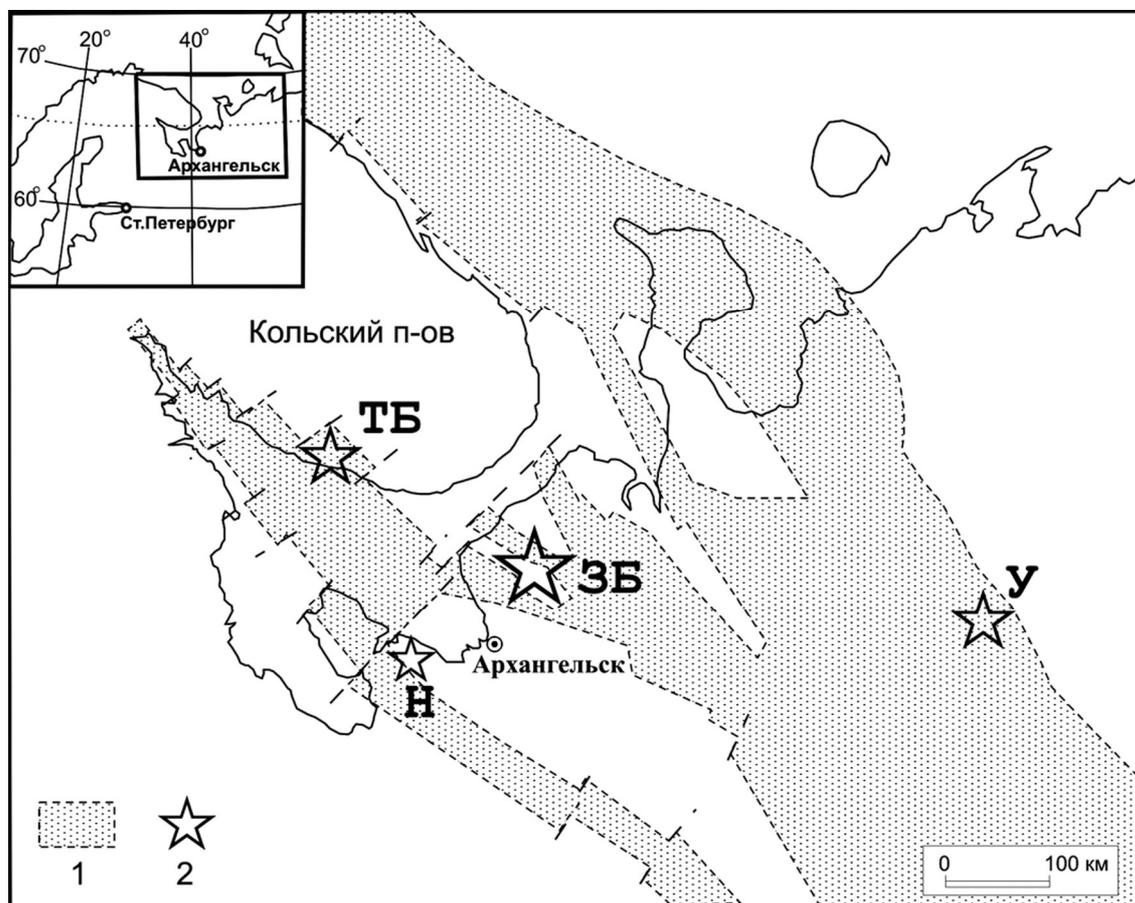


Рис. 1. Районы кимберлитового и родственного ему вулканизма Севера Русской платформы.

1 - рифейская палеорифтовая система [6]; 2 – районы раннегерцинского вулканизма: ЗБ – Зимний Берег; ТБ – Терский Берег Кольского полуострова; Н – Нёнокский район Онежского полуострова; У – Умбинский район Среднего Тимана.

Кимберлитовые породы на Зимнем Берегу группируются в две серии, дифференцированные по степени ультраосновности и резко различающиеся по петрографическим, минералогическим, геохимическим, изотопным характеристикам [12,13,16]. Безильменитовые породы глиноземистой серии (Al-серии) образуют ряд от алмазоносных кимберлитов Золотицкого куста (месторождение им. Ломоносова) до киммелилититов (терминология [9]) и оливиновых мелилититов Верхотины, Суксомы, Чидвии и Ижмы. Ильменитсодержащие породы железо-титанистой серии (Fe-Ti-серии) образуют ряд от алмазоносных кимберлитов трубки им. Гриба

(месторождение им. Гриба) и убогоалмазоносных кимберлитов Пачуги до кимпикритов [9], мелилитовых и нефелиновых пикритов Шочи, Кепины, Сояны и Мегры (рис. 2).

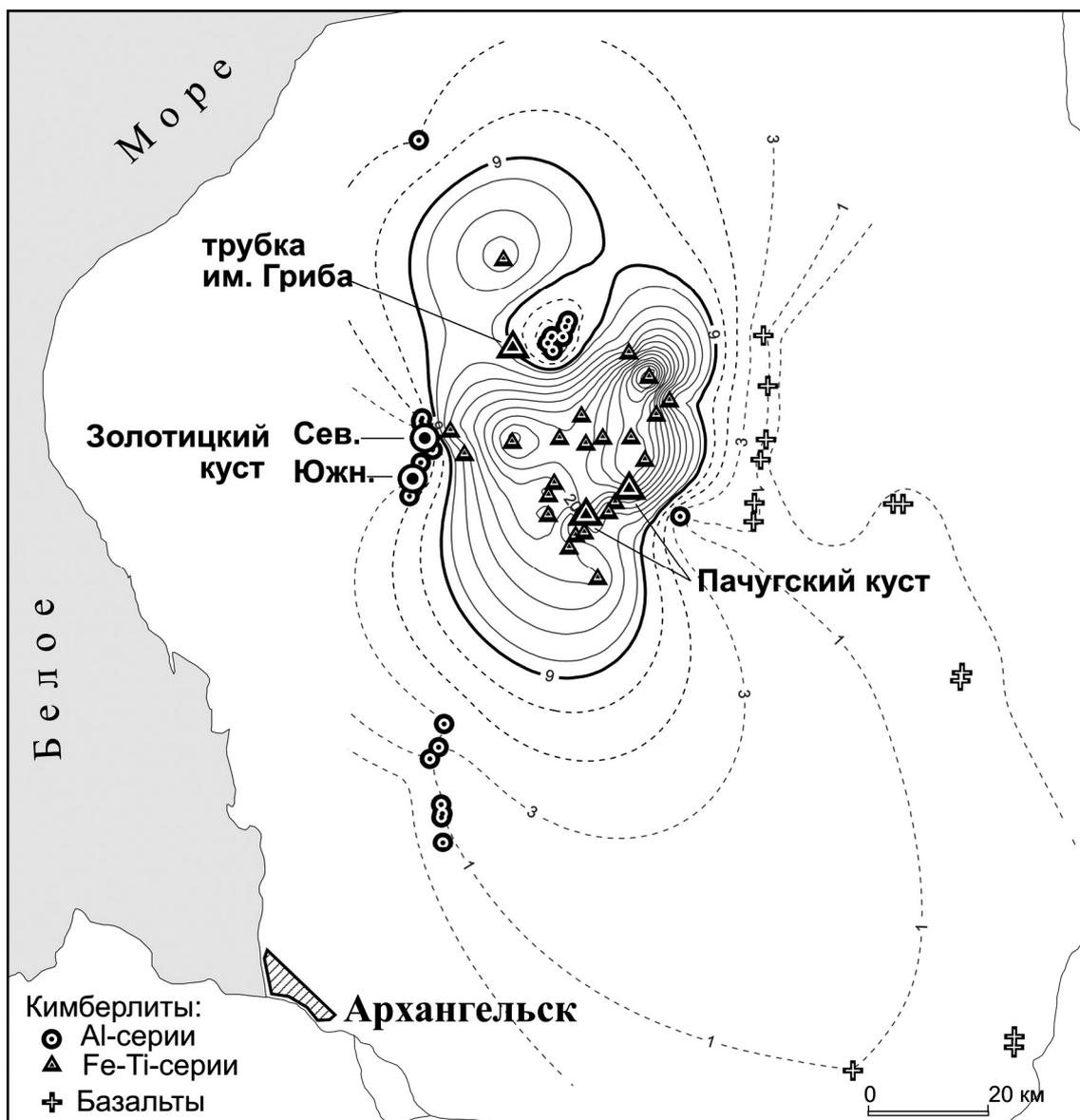


Рис. 2. Расположение проявлений позднедевонского вулканизма в Зимнебережном кимберлитовом районе [14,16].

Изученные внутренне однородные совокупности трубок: Al-серия: 1– Золотицкий куст, Северная группа; 2 – Золотицкий куст, Южная группа; Fe-Ti-серия: 3 – трубка им. Гриба; 4 – трубки Пачугского куста. (Изолиниями показано содержание тантала (г/т) в вулканических породах).

Наряду с очевидными различиями вещественного состава вулканических пород разных серий, разного типа и разных кустов, отмечается и совершенно неочевидные (но резкие) различия однотипных пород одного куста. Так, практически одинаковые кимберлиты сближенных в пространстве (от 2 км до 100

м) трубок Золотицкого куста отчётливо различаются, по крайней мере, по одному из ярких параметров - особенностям количественного соотношения разных типов мантийных ксенолитов [1,14] (рис. 3) при абсолютно одинаковом наборе этих типов (хромшпинелевые, реже гранатовые перидотиты (модальные дуниты)). В трубках Северной группы Золотицкого куста (трубки с севера на юг - Первомайская, Белая, Кольцовская, Ломоносовская, Поморская, Пионерская, Карпинского-2) резко преобладают мантийные ксенолиты коэситовой субфации глубинности С3 (34- 40 кбар), по [21] (и соответствующего состава глубинные минералы), а в трубках Южной группы (трубки Карпинского-1, Архангельская, Снегурочка) резко преобладают мантийные ксенолиты гроспидитовой субфации глубинности С2 (22-34 кбар) (и соответствующего состава глубинные минералы) [1,14]. Эти различия доходят до почти полного несовпадения на соответствующих диаграммах областей состава пиропов, хромшпинелидов и клинопироксенов из кимберлитов трубок Северной и Южной группы. В то же время какие-либо другие отчётливые различия между трубками этих двух групп практически отсутствуют, если не считать морфологические особенности трубок: преимущественно субмеридионально вытянутую в плане форму трубок Северной группы и практически изометричную форму трубок Южной группы (что очень непросто связать с различиями глубинного материала). Но – петрографически однотипные разновидности кимберлитовых пород (типы руд) – туффзиты (или «автолитовые брекчии» по терминологии ПГО «Архангельскгеология») в трубках Северной группы примерно в 2 раза беднее, чем в трубках Южной группы. При этом расстояние между этими двумя группами трубок всего 100 м – граница проходит между двумя донельзя сближенными трубками: Карпинского-2 (Северная группа) и Карпинского-1 (Южная группа). Такие совершенно неочевидные различия однотипных кимберлитов одного куста не находят объяснения при использовании традиционных методов исследований.

В связи с этим, в данной работе для изучения характера распределения микроэлементов в глубинных минералах кимберлитов – пиробах и хромшпинелидах - были выбраны следующие объекты.

Основной район изучения – Зимний Берег, в качестве объектов сравнения изучены кимберлиты Умбинского района Среднего Тимана и кимберлиты Терского Берега Кольского полуострова (минералы из оливиновых мелилититов Онежского полуострова нами не изучались). Всего изучено 519 зёрен пироба и 434 зерна хромшпинелида из 12 кимберлитовых трубок. В связи с тем, что для каждой конкретной трубки было выполнено минимально допустимое количество анализов (в среднем около 50 ан.), для большей представительности аналитические данные сходных кимберлитовых объектов объединяются и рассматриваются в целом для 6-ти внутренне однородных совокупностей (таблица 1).

## **АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

Изучено 953 зерна глубинных минералов в течение 1995-1996 гг. Содержание главных оксидов определялось на рентгеновском микроанализаторе САМЕВАХ в Школе Наук о Земле, Macquarie Университет, Австралия, с использованием стандартных методов. Данные этого микроисследования были независимо

проверены взаимным анализом в Австралии (CSIRO) и Норвегии (Минералогический-геологический Музей). Анализ минералов на редкие элементы проводился на протонном микрозонде NIAF в CSIRO Exploration and Mining, Сидней, Австралия, с использованием методики, подробно описанной ранее [26,36]. Анализы по пиропам трубки им. Гриба и часть анализов по пиропам трубки Солоха (Ан-751) были выполнены в Австралии (CSIRO) на ионном микрозонде LAM-ICPMS и показали хорошую сходимость для элементов, которые могли быть сделаны обоими методами (Ni, Ga, Y, Zr).

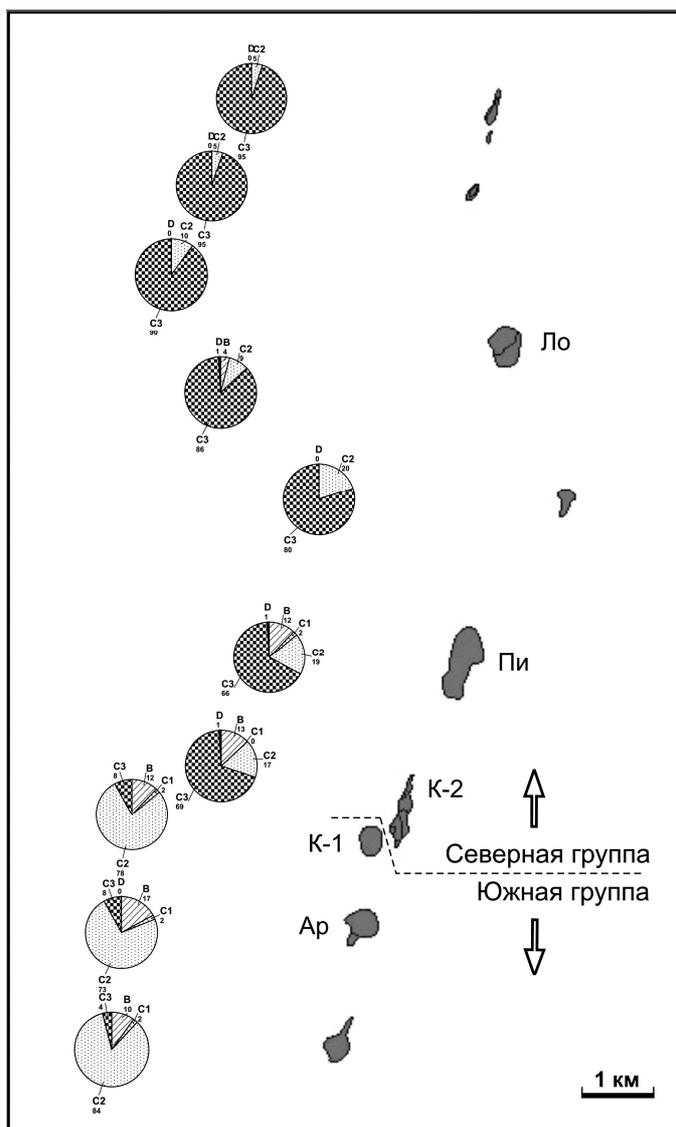


Рис. 3. Зимний Берег, Золотицкий куст: справа – план расположения и морфология кимберлитовых трубок; слева – круговые диаграммы распределения мантийного материала по фациям глубинности в трубках [1,14].

Фации глубинности [21]: В – шпинель-пироксеновая фация (7-17 кбар); графит-пироповая фация С: С1 – шпинель-пироповая субфация (17-22 кбар), С2 – гроспидитовая субфация (22-34 кбар), С3 – коэзитовая субфация (34-40 кбар); D – алмаз-пироповая фация (>40 кбар). Буквами обозначены изученные в данной работе трубки: Ло – Ломоносовская, Пи – Пионерская, К-2 – Карпинского-2 (Северная группа); К-1 – Карпинского-1, Ар – Архангельская (Южная группа).

Таблица 1.

**Список изученных объектов и количество выполненных анализов минералов на макрокомпоненты и редкие элементы (шт.).**

| N<br>пп | Район            | Серия        | Куст, группа            | Сово-<br>купность<br>N | Алмазо-<br>носность | Количество<br>анализов |      | Трубка         | Количество<br>анализов |      |    |
|---------|------------------|--------------|-------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|------|----------------|------------------------|------|----|
|         |                  |              |                         |                        |                     | Пир                    | XIII |                | Пир                    | XIII |    |
| 1       | Зимний<br>Берег  | Al-<br>серия | Золотицкий,<br>Северная | 1                      | А                   | 124                    | 147  | Ломоносовская  | 38                     | 49   |    |
| 2       |                  |              |                         |                        |                     |                        |      | Пионерская     | 46                     | 50   |    |
| 3       |                  |              |                         |                        |                     |                        |      | Карпинского-2  | 40                     | 48   |    |
| 4       |                  |              | Fe-Ti-<br>серия         | Золотицкий,<br>Южная   | 2                   | А                      | 88   | 99             | Карпинского-1          | 39   | 50 |
| 5       |                  |              |                         |                        |                     |                        |      |                | Архангельская          | 49   | 49 |
| 6       |                  |              |                         | Пачугский              | 3                   | у-А                    | 128  | 48             | Пачуга<br>(Ан-688)     | 49   | -  |
| 7       |                  |              |                         |                        |                     |                        |      |                | Солоха<br>(Ан-751)     | 79   | 48 |
| 8       |                  |              |                         |                        |                     |                        |      |                | им.Гриба               | 45   | -  |
| 9       | Средний<br>Тиман | -            | Умбинский               | 5                      | н-А                 | 134                    | 101  | Умбинская      | 134                    | -    |    |
| 10      |                  |              |                         |                        |                     |                        |      | Водораздельная | -                      | 51   |    |
| 11      |                  |              |                         |                        |                     |                        |      | Средненская    | -                      | 50   |    |
| 12      | Герский<br>Берег | -            | Ермаковский             | 6                      | у-А                 | -                      | 42   | Ермаковский-7  | -                      | 42   |    |
| ВСЕГО   |                  |              |                         |                        |                     |                        |      |                | 519                    | 434  |    |

**Примечание:** \* А – алмазоносные.

## МЕТОДЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для извлечения максимальной информации из полученных результатов анализов интерпретация данных проводилась разными методами.

Частично некоторые результаты этих исследований по гранатам (вместе с материалами, предоставленными в 1991-1992 гг. В.Л. Гриффину сотрудниками ПГО «Архангельскгеология») были опубликованы в тезисах на 6 ИКС в г. Новосибирске [40]. В этих тезисах рассматривались только различия кимберлитов Зимнего Берега первого порядка (то есть на самом общем уровне) – между алмазоносными кимберлитами Al-серии (трубки Золотицкого куста) и убогоалмазоносными кимберлитами Fe-Ti-серии (трубка Ан-688 и силл Ан-734). Были сделаны выводы о том, что мантия в области развития кимберлитов Fe-Ti-серии (Пачугского куста) на 200° горячее, чем под Золотицкой областью и сильно метасоматизирована расплавами астеносферного происхождения. Эти два типа кимберлитов характеризуются резко различной алмазоносностью, но по существу одинаковым содержанием гранатов алмазного парагенезиса, что не позволяет прямо использовать минералогический критерий [20,22] для оценки потенциальной алмазоносности кимберлитов района. В то же время резко различный характер распределения редких элементов (Ni, Zr, Y, Ga, Ti) в гранатах этих двух типов кимберлитов позволяет более корректно проводить оценку их потенциальной алмазоносности [40].

В данной работе кроме изучения распределения редких элементов в случайно отобранных из концентрата гранатах и хромитах кимберлитов разного состава и разных районов, рассматривается и характер распределения микроэлементов в гранатах и хромитах по фациям глубинности [21] и некоторым петрологическим типам мантийных пород. Для минералов из кимберлитов А1-серии Зимнего Берега использованы критерии разделения гранатов и хромитов по фациям и субфациям глубинности (В, С1, С2, С3, D) из работ [4,21,22] с нашими уточнениями применительно к этому конкретному региону [1,11,14]. Гранаты из кимберлитов Fe-Ti-серии Зимнего Берега разделены на три совокупности: 1 – гранаты ильменитовых гипербазитов, 2 – гранаты алмазного парагенезиса [22], 3 – остальные гранаты.

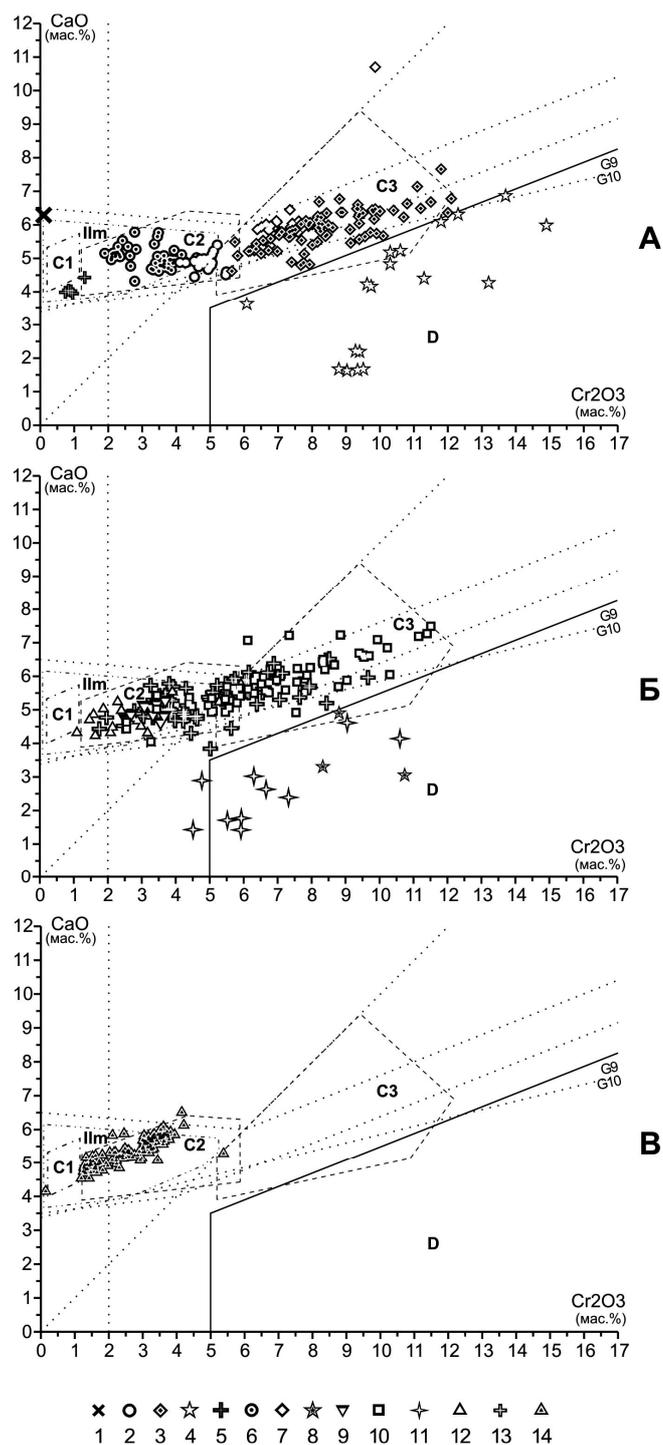
Интерпретация характера распределения редких элементов в гранатах (Sr, Y, Zr, Ga, Ni, Zn) и хромитах (Zr, Nb, Ga, Ni, Zn) проводилась с использованием известных методик расчёта температуры и давления  $T_{(Ni)}^{\circ}C$ ,  $T_{(Zn)}^{\circ}C$ ,  $P_{(Cr)}$  и соответствующих дискриминационных диаграмм с выделенными полями состава минералов реперных типов пород и реперных процессов [24-33,36,37].

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ В ПИРОПАХ

На классификационных диаграммах  $Cr_2O_3 - CaO$  [22,34 с нашими добавлениями] (рис. 4) и  $Cr_2O_3 - TiO_2$  (рис. 5) показано распределение основных макрокомпонентов в изученных зёрнах пиропов из концентратов трубок. В трубках Северной группы Золотицкого куста Зимнего Берега (кимберлиты А1-серии) резко преобладают пиропы лерцолитового и дунит Северной группы отмечается повышенное в целом содержание в пироплах не только  $Cr_2O_3$ , но и  $TiO_2$ . Эти данные очень хорошо соответствуют распределению мантийных ксенолитов разных фаций глубинности в этих кимберлитовых трубках [1,11,14].

В изученных трубках кимберлитов Fe-Ti-серии Зимнего Берега: и в алмазоносной трубке им. Гриба, и в убогоалмазоносных трубках Пачугского куста, распределение макрокомпонентов в пироплах имеет близкий характер. Отмечается примерно одинаковое количество пиропов гроспидитовой и коэситовой субфации, при большей доле в трубке им. Гриба пиропов коэситовой субфации, а в трубках Пачугского куста – пиропов алмаз-пироповой фации D (рис. 4). Для обеих групп трубок характерно широкое развитие титанистых пиропов ильменитового парагенезиса «мегакристового» типа (рис. 5).

Для трубки Умбинская (Средний Тиман) характерен очень узкий спектр составов пиропов: присутствуют только низкохромистые (1,19-4,21%, 1 зерно - 5,38%  $Cr_2O_3$ ) зёрна гроспидитовой субфации глубинности С2 (22-34 кбар), при полном отсутствии пиропов не только более высокобарических фаций (коэситовой и алмаз-пироповой), но и пиропов дунит-гарцбургитового парагенезиса (рис. 4). В то же время, несмотря на присутствие в трубке Умбинская пикроильменита [7,10], в изученной выборке не встречены титанистые пиропы ильменитового парагенезиса «мегакристового» типа (рис. 5).-



**Рис. 4. Диаграмма  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  [22,34 с нашими добавлениями контуров полей состава пиропов разных фаций глубинности] для пиропов из концентратов трубок.**

А – Зимний Берег, Золотицкий куст, Северная группа, фации глубинности: 1 – шпинель-пироповая С1, 2 – grospidитовая С2, 3 - коэситовая С3, 4 – алмаз-пироповая D; Южная группа, фации глубинности: 5 – шпинель-пироповая С1, 6 – grospidитовая С2, 7 - коэситовая С3. Б - Зимний Берег, трубка им. Гриба: 8 - алмаз-пироповая фация D, 9 - ильменитовый парагенезис, 10 – другое; трубки Пачугского куста: 11 - алмаз-пироповая фация D, 12 - ильменитовый парагенезис, 13 – другое. В – Средний Тиман, трубка Умбинская.

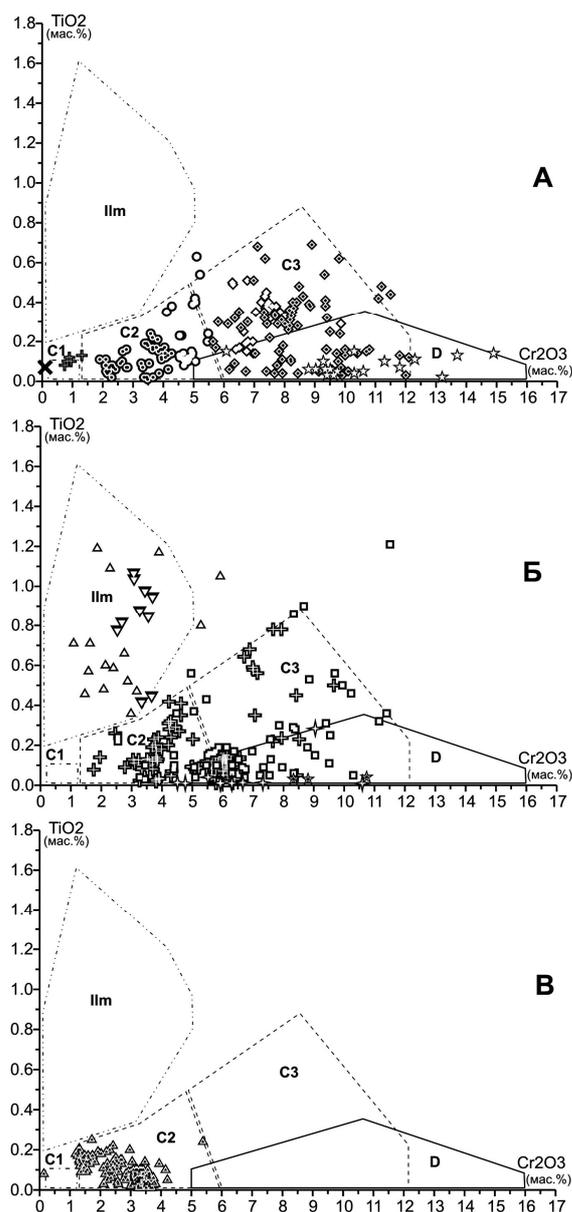


Рис. 5. Диаграмма  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  (с нашими добавлениями контуров полей состава пиропов разных фаций глубинности) для пиропов из концентратов трубок.

А – Зимний Берег, Золотицкий куст; Б - Зимний Берег, трубка им. Гриба и трубки Пачугского куста;. В – Средний Тиман, трубка Умбинская. Условные обозначения – см. рис. 4.

гарцбургитового парагенезиса коэситовой субфации глубинности С3 (34-40 кбар), при значительной доле пиропов алмаз-пироповой фации D (>40 кбар) и резко подчинённом положении пиропов гроспидитовой субфации С2 (22-34 кбар). В то же время, для трубок Южной группы Золотицкого куста

характерно резкое преобладание низкобарических пиропов гроспидитовой субфации С2, при резко подчинённом положении пиропов коэситовой субфации С3 лерцолитового парагенезиса и полном отсутствии не только пиропов алмаз-пироповой фации D, но и пиропов дунит-гарцбургитового парагенезиса вообще! Кроме того, для обеих групп трубок

характерно полное отсутствие титанистых пиропов ильменитового парагенезиса «мегакристового» типа (рис. 5), а для трубок

Таким образом, по полученным данным, отсутствие алмазов в трубке Умбинская Средний Тиман) находится в соответствии с её безрудностью по минералогическому критерию алмазоносности [20,22]. В то же время для изученных кимберлитов Зимнего Берега отмечается несоответствие между величиной их установленной алмазоносности и потенциальной алмазоносностью, оцениваемой по минералогическому критерию [20,22]. Кимберлиты Северной группы Золотицкого куста (Al-серия) содержат 14,5% пиропов алмазного парагенезиса, хотя в 2 раза беднее алмазами, чем кимберлиты Южной группы, которые (в данной выборке) вообще не содержат пиропов алмазного парагенезиса. Кимберлиты трубки им. Гриба и трубок Пачугского куста (Fe-Ti-серия) имеют примерно одинаковую долю пиропов алмазного парагенезиса (6,7% и 6,3% соответственно) притом, что алмазоносность этих двух групп трубок различается на полтора порядка (в 30-50 раз). Возможно, такое расхождение между реальной и потенциальной алмазоносностью кимберлитов, определяемой по минералогическому критерию, может являться одним из результатов разной степени воздействия астеносферных расплавов на мантийный субстрат кимберлитов. Эти неочевидные особенности кимберлитов могут получить объяснение при рассмотрении характера распределения в пиропе редких элементов.

## **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИРОПАХ**

Детальное изучение мантийных ксенолитов разных петрологических типов, в разной степени изменённых процессами мантийного метасоматоза, позволило сделать вывод о том, что наряду с явными признаками метасоматических изменений (развитием новых минеральных образований), существуют и совершенно неочевидные («скрытые») признаки таких изменений. Признаки «скрытого» мантийного метасоматоза проявляются, прежде всего, в характере распределения редких элементов в отдельных минералах мантийных ксенолитов: пиропе, хромшпинелидах, пикроильменитах. Для пиропов наиболее информативными в отношении расшифровки характера мантийных процессов являются элементы: Ti, Zr, Y, Ga и Cr, Ni [24-33,36,37].

По различному содержанию и соотношению микроэлементов выделяются пиропы из «фертильных» (примитивных, неистощённых) мантийных пород, «деплетированных» (истощённых) пород, а также пород подвергшихся высокотемпературному, «расплавному» и низкотемпературному, «флогопитовому» мантийному метасоматозу [31]. Так, для пиропов из деплетированных мантийных пород характерно минимальное содержание всех несовместимых элементов, для пиропов из фертильных пород отмечается повышенное содержание Y. В то же время

пиропы из пород, подвергшихся высокотемпературному мантийному метасоматозу под воздействием астеносферных расплавов, отличаются повышенным содержанием несовместимых элементов: Zr, Ti, Y, Ga («расплавный» метасоматоз), а для пиропов из пород с воздействием низкотемпературного, «флогопитового» мантийного метасоматоза характерно повышенное содержание Zr при умеренном содержании других несовместимых элементов (Ti, Y, Ga) и высоком отношении Zr/Y [31].

Как видно из гистограмм распределения в пироплах несовместимых элементов (рис. 6 и 7), а также диаграмм TiO<sub>2</sub> - Zr и Y - Zr (рис. 8) с областями состава пиропов из фертильных мантийных пород, деплетированных пород и метасоматизированных мантийных пород, изученные кимберлитовые трубки серьёзно различаются по составу пиропов. Так, для трубок Южной группы Золотицкого куста (Al-серия кимберлитов Зимнего Берега) характерно резкое преобладание пиропов из деплетированных пород и фертильных мантийных пород (пиропы гроспидитовой субфации С2 и шпинель-пироповой субфации С1), причём отмечается отчётливый линейный тренд истощения пиропов по уменьшению содержания Y (30-1 ppm) при низком, почти постоянном Zr (10-30 ppm). Для пиропов этого типа отмечается и повышенное содержание Fe, что также является типичным признаком неистощённых мантийных пород. Пиропы коэситовой субфации С3 образуют тренд составов от границы области деплетированных пород в область высокотемпературного расплавного метасоматоза при повышенном Zr (20-70, до 140 ppm) и умеренном Y (5-20, до 45 ppm) (рис. 8Б). Содержание Ga в пироплах Южной (и Северной) группы в целом умеренное – 2-16 ppm.

В трубках Северной группы Золотицкого куста резко преобладают пиропы с признаками интенсивного воздействия высокотемпературного расплавного метасоматоза (рис. 8А), что выражается, прежде всего, в значительной доле пиропов с высоким содержанием Zr (62% зёрен с Zr>30 ppm) и повышенным содержанием Ti (>0.5% TiO<sub>2</sub>). Причём это характерно для пиропов и коэситовой, и гроспидитовой субфаций глубинности, в то же время меньшая часть пиропов этих двух субфаций соответствует деплетированным породам, а также области воздействия низкотемпературного флогопитового метасоматоза. Отмечается корреляция Ti-Ga и Ti-Zr (рис. 8А, 9А), что подчёркивает заметное воздействие процессов расплавного метасоматоза. Большая часть пиропов алмазного парагенезиса соответствует области деплетированных пород, однако четверть зёрен этого типа попадает в область воздействия флогопитового метасоматоза.

В трубках Пачугского куста (Fe-Ti-серия кимберлитов Зимнего Берега) преобладают пиропы из деплетированных пород и фертильных мантийных пород, причём значительная часть пиропов занимает промежуток между

областями примитивной и деплетированной мантии. Аналогично пиропам гроспидитовой и шпинель-пироповой субфации трубок Южной группы

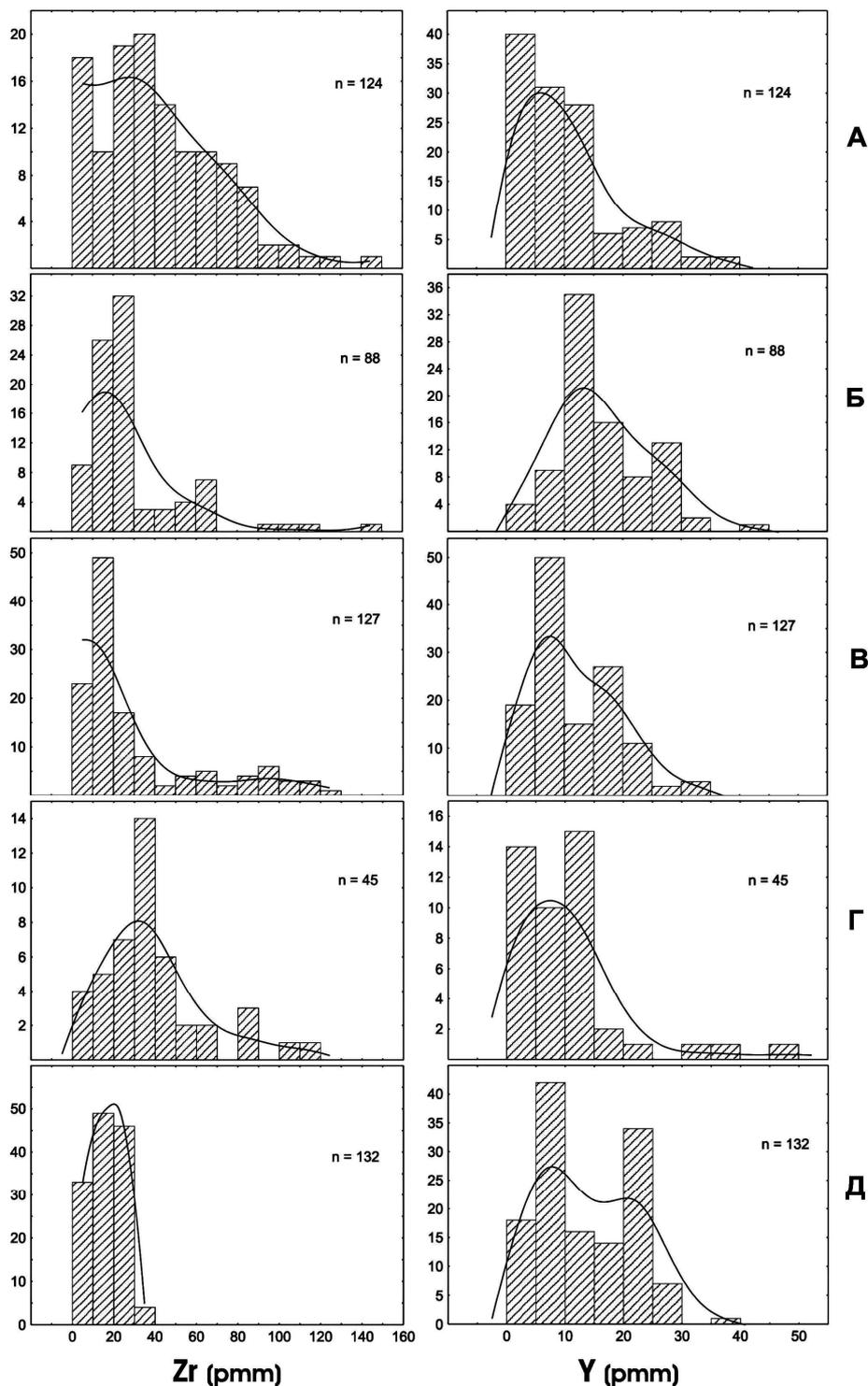


Рис. 6. Характер распределения Zr (слева) и Y (справа) в пиропе из концентратов трубок.

А - Золотицкий куст, Северная группа, Б – Южная группа; В – Пачугский куст; Г – трубка им. Гриба. Д – Средний Тиман, трубка Умбинская.

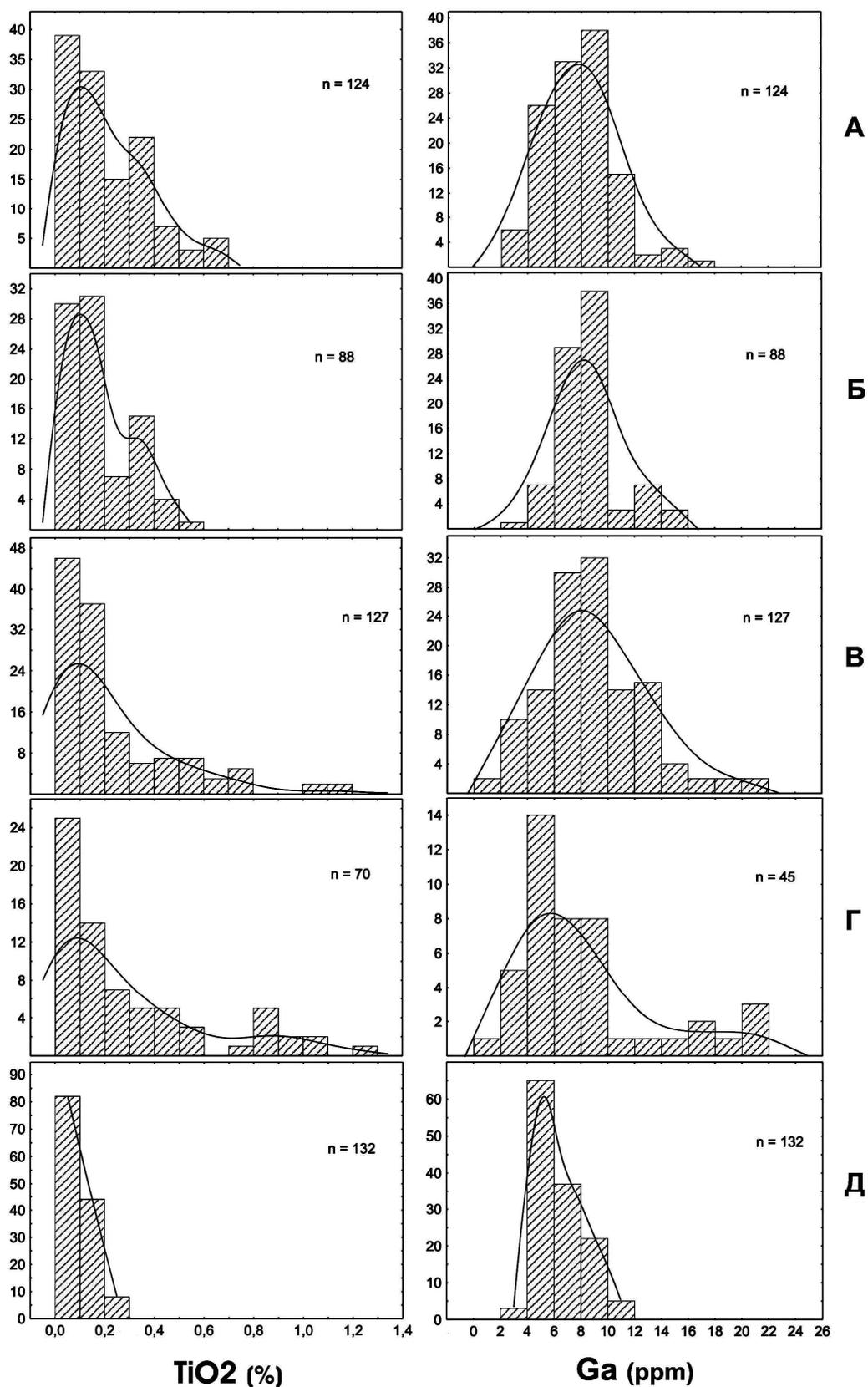


Рис. 7. Характер распределения  $TiO_2$  (слева) и Ga (справа) в пиропсах из концентратов трубок.

А-Г – Зимний Берег: А – Золотицкий куст, Северная группа, Б – Южная группа; В – Пачугский куст; Г – трубка им. Гриба. Д – Средний Тиман, трубка Умбинская.

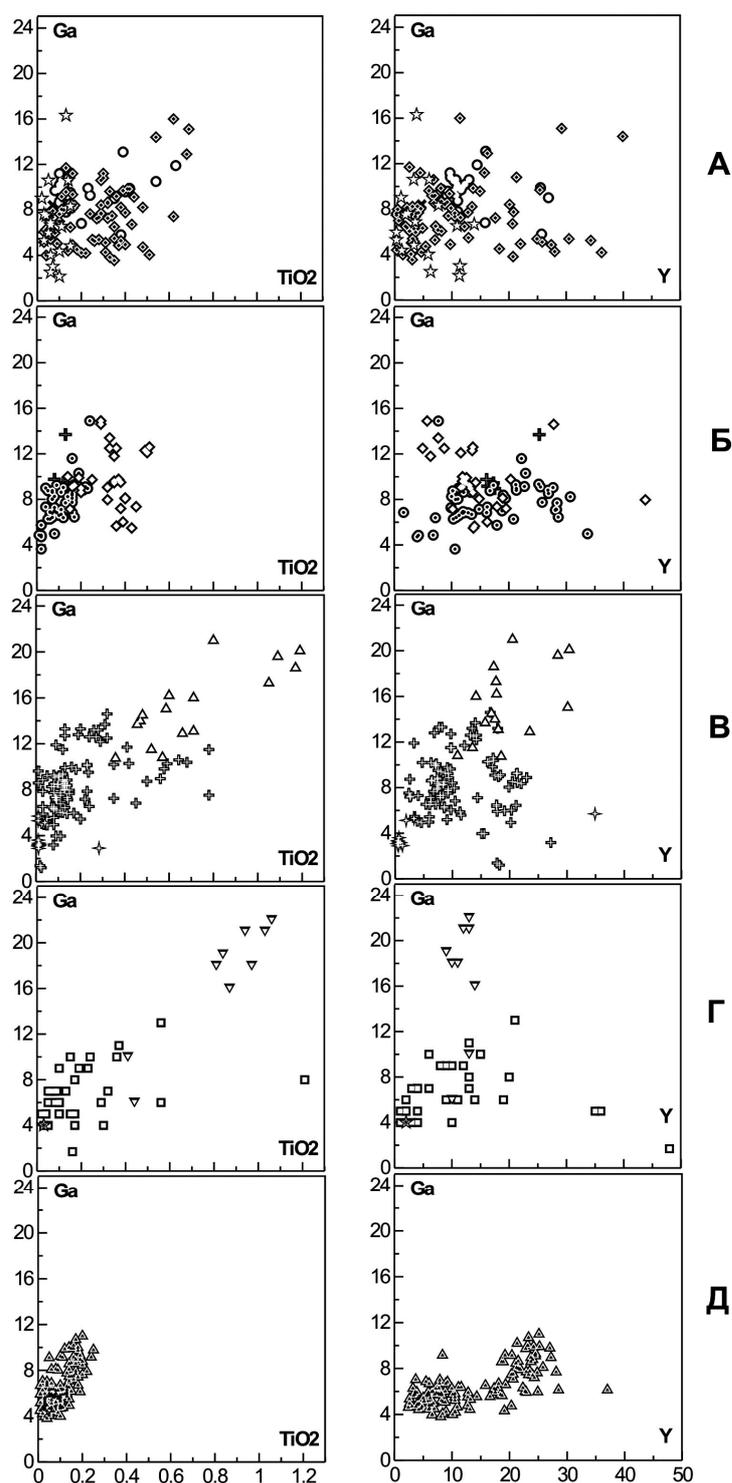


Рис. 9. Характер распределения  $TiO_2$  (%) - Ga (ppm) (слева) и Y-Ga (ppm) (справа) в пироксах из концентратов трубок.

А-Г – Зимний Берег: А – Золотицкий куст, Северная группа, Б – Южная группа; В – Пачугский куст; Г – трубка им. Гриба. Д – Средний Тиман, трубка Умбинская. Условные обозначения – см. рис. 4.

Золотицкого куста, отмечается тренд истощения пиропов по уменьшению содержания Y (30-1 ppm) при низком, почти постоянном Zr (1-25 ppm). Для пиропов этого типа отмечается и повышенное содержание Fe, что также является типичным признаком неистощённых мантийных пород. У пиропов из трубок Пачугского куста отмечается положительная корреляция между содержанием элементов: Y-Ga, Zr-Ga, Ti-Ga, Zr-Ti (рис. 8, 9), что подчёркивает высокую интенсивность метасоматических процессов в мантийном субстрате. Значительная часть пиропов имеет признаки воздействия высокотемпературного расплавленного метасоматоза, причём наиболее отчётливо и ярко эти признаки проявлены у всех пиропов ильменитового парагенезиса, участие астеносферных расплавов в образовании которых наиболее очевидно. Составы небольшой части пиропов (менее 8%) соответствуют области воздействия флогопитового метасоматоза. Почти все пиропы алмазного парагенезиса (7 зёрен) соответствуют деплетированной мантии, 1 зерно – области фертильной мантии, и 1 зерно – зоне флогопитового метасоматоза.

В трубке им. Гриба (Fe-Ti-серия кимберлитов Зимнего Берега) нет отчётливого преобладания пиропов какой-либо из петрологических разновидностей мантийных обстановок: подавляющая часть зёрен расположена равномерно вокруг точки сочленения умеренно деплетированной мантии, области расплавленного метасоматоза умеренной интенсивности и области флогопитового метасоматоза (рис. 8B). Удивительно, но это относится и к пиропам ильменитового парагенезиса, которые хотя и расположены в зоне расплавленного метасоматоза, но в основном по повышенному содержанию  $TiO_2$  (0,41-1,06%) и Ga (7-22 ppm), в то же время по содержанию Zr (20-34, до 46 ppm) и Y (9-13, до 14 ppm) эти зёрна находятся вблизи области деплетированной мантии или даже внутри этой области. Лишь в единичных зёрнах пиропов процессы метасоматоза (и истощения!) проявлены более интенсивно. В то же время единственное зерно алмазного парагенезиса находится на границе области деплетированных пород и зоны воздействия флогопитового метасоматоза.

Для трубки Умбинская (Средний Тиман) очень узкий спектр составов пиропов характерен не только для макрокомпонентов, но и для несовместимых элементов – и на очень низком уровне их содержаний. Так, очень низкие содержания отмечаются для  $TiO_2$  (0.01-0.20%, только 3 зерна 0.22, 0.24 и 0.25%), Zr (1,1-33,3 ppm), Ga (3.8-11.0 ppm) и только содержание иттрия вполне умеренное до повышенного: Y (2,4-28,5 ppm, 1 зерно 37 ppm), причём по содержанию Y отчётливо обособляются 2 группы зёрен: 2,4-15 ppm и 15-28,5 ppm (по другим элементам -  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ , Zr и Ga эти 2 группы тоже обособляются, но слабее). Интересно, что для пиропов из трубки Умбинская отмечается отчётливая прямая корреляция между содержанием Ga и  $Al_2O_3$  (что вполне понятно, учитывая геохимическое сродство, близость этих двух элементов), однако у пиропов из всех других изученных трубок

никакой корреляции между Ga и  $Al_2O_3$  не отмечается. Узкому спектру составов соответствует и однообразие зафиксированных в этом составе признаков мантийных процессов. Для трубки Умбинская характерно присутствие пиропов только из деплетированных пород и фертильных мантийных пород (пиропы гроспидитовой субфации C2), причём отмечается отчётливый линейный тренд истощения пиропов по уменьшению содержания Y (30-2 ppm) при низком, почти постоянном Zr (1-30 ppm). Для пиропов этого типа отмечается и повышенное содержание Fe, что также является типичным признаком неистощённых мантийных пород. Признаков ни расплавленного метасоматоза, ни флогопитового метасоматоза в этих пиропках не отмечается (несмотря на присутствие в кимберлитах трубки Умбинская пикроильменита). В целом, пиропы из трубки Умбинская по распределению и макрокомпонентам, и метасоматизирующих редких элементов очень похожи на пиропы гроспидитовой субфации C2 трубок Южной группы Золотицкого куста.

### *Т-Р ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОПОВ*

Одним из основных методов интерпретации распределения микроэлементов в пиропках является расчёт температуры их образования по содержанию в пиропках никеля [25,27]. Показано, что температура образования пиропка в парагенезисе с оливином может быть определена с достаточно хорошей точностью ( $\pm 50^\circ C$ ) по содержанию никеля (в г/т или ppm) только в гранате, поскольку температура парагенезиса ol+pyr прямо зависит от величины отношения  $Ni(ol)/Ni(pyr)$ , но величиной  $Ni(ol)$  можно пренебречь, так как она колеблется незначительно ( $\pm 10\%$ ), по-сути в пределах ошибки измерения содержания Ni [25,27]. Температуры, определённые этим способом, несколько условные (поэтому и обозначаются  $T_{(Ni)}^\circ C$ ), однако вполне приближаются к истинному значению. Канил [26,27], изучая состав минеральных парагенезисов мантийных ксенолитов, ввёл поправку на неидеальность зависимости температуры от соотношения  $Ni(ol)/Ni(pyr)$ , особенно в области низких температур. В данной работе рассматривается  $T_{(Ni)}^\circ C$  именно с поправкой Канила, так как эта температура видимо менее «условна» и ближе к реальной температуре, чем определённая по методу [25]. Так, интервал температур изученных нами пиропов по [25,37]  $432-1400^\circ C$  (и низкотемпературная часть, и величина интервала слишком, экстремально «условны»), а с поправкой [27],  $720-1300^\circ C$ , что всё-таки менее «условно» и ближе к реальной температуре.

Давление образования пиропов ( $P_{(Cr)}$ ), также в некоторой мере условное, но приближённое к реальному, определялось по содержанию хрома в пиропке по методу [37].

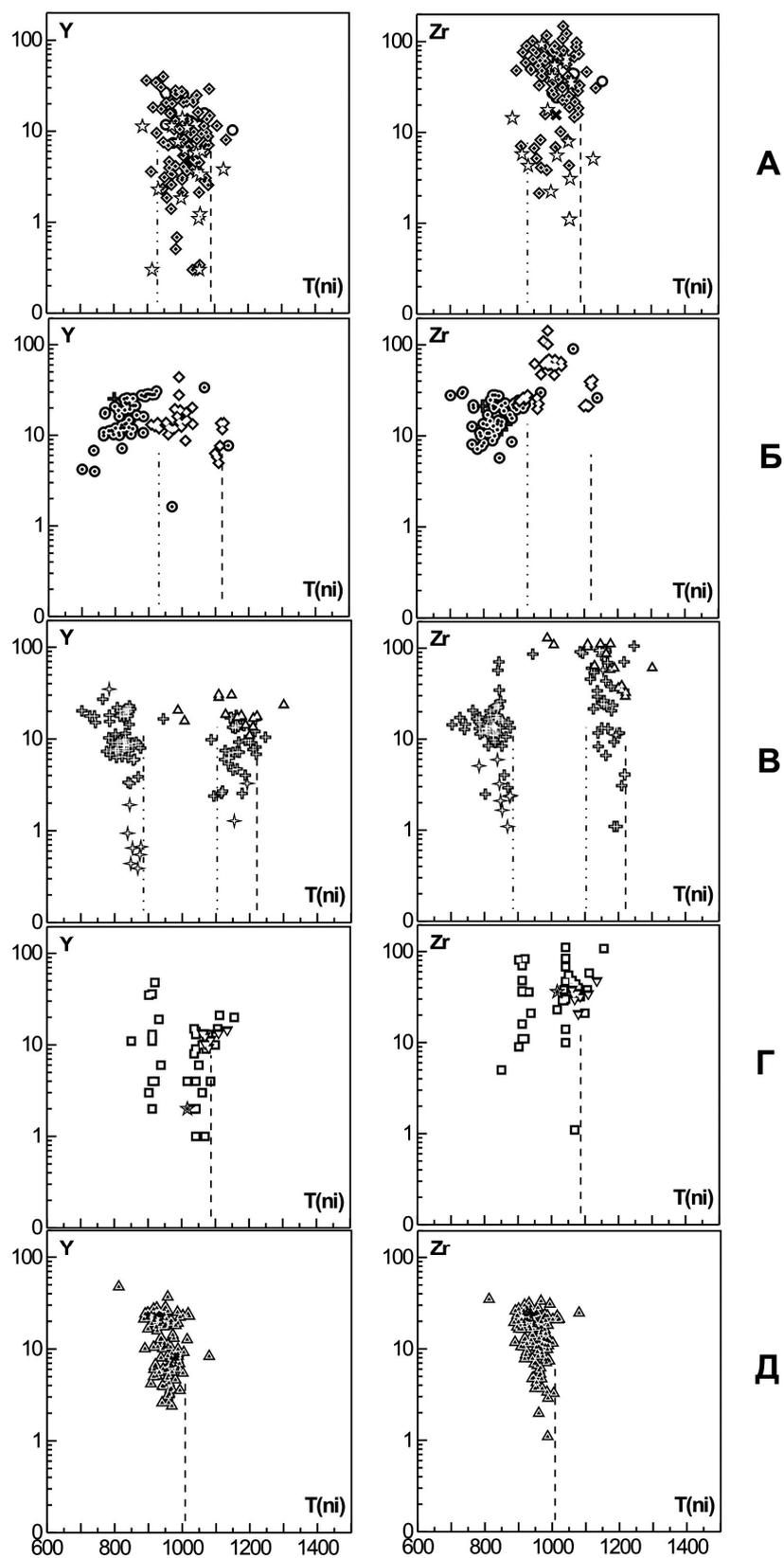


Рис. 10. Характер зависимости содержания Y (ppm, слева) и Zr (ppm, справа) от  $T_{(NI)}$  °C для пиропов из концентратов.

Пунктир – температура границы литосфера-астеносфера (Л/А), штрих-пунктир – температура внутрилитосферных границ.

ТР-параметры образования пиропов разных типов, рассчитанные по приведённым выше методам ( $T$  - [25,27],  $P$  - [37]), в целом очень хорошо соответствуют их оценочным параметрам по фациям глубинности [21], не считая отдельных, не влияющих на общую картину «отскоков». В то же время характер расположения точек изученных пиропов на диаграмме  $T_{(Ni)}-P_{(Cr)}$  (фактически незакономерные «облака») не позволяет нам построить для каждого района геотерму, даже очень условную (не хватает смелости и фантазии), а значит и определить параметры т.н. «алмазного окна». Поэтому опять же условно, для всех 5-ти изученных районов мы приняли температурный интервал «алмазного окна» 900-1100°C, как наиболее распространённый для кимберлитов разных районов Мира.

Несмотря на в целом хорошее соответствие расчётных ТР-параметров [27,37], с оценочными [21], при рассмотрении расчетных ТР-параметров выявлены некоторые интересные и совершенно неочевидные закономерности.

На рис. 10 показано распределение  $Y$  в зависимости от  $T_{(Ni)}$ °C, и по характеру распределения состава деплетированных пиропов (<10 ppm  $Y$ ) определена температура основания литосферы (т.е. граница литосфера – астеносфера [31]). Для всех изученных районов температура этой границы (а значит и её глубина) хотя и не очень сильно, но различается. Так, для пиропов трубок Северной группы Золотицкого куста общий интервал температур 880-1150°C, но для подавляющего большинства пиропов температурный интервал очень узок – 940-1080°C, причём границу литосфера – астеносфера (далее – граница Л/А) можно проводить двояко: 1 – по подавляющему большинству деплетированных пиропов - 1080°C, а если учитывать и отдельные зёрна – 1140°C. При этом, заметная часть зёрен очень сильно выделяется повышенным  $Zr$  и  $Ti$  при умеренном  $Ga$ . Для пиропов трубок Южной группы характерен интервал температур 700-1140°C при температуре границы основания литосферы - 1120°C. Кроме того, проявляются и некоторые границы раздела разных типов пород внутри литосферы Золотицкого куста. Так, очень резкая граница (930°C) отмечается между пиропами гроспидитовой субфации С2 Южной группы и почти всеми пиропами Северной группы Золотицкого куста, да и между пиропами Северной и Южной группы вообще – до почти полного несовпадения областей составов.

Не менее интересная, неочевидная и контрастная картина проявляется и для пиропов Fe-Ti-серии Зимнего Берега. Это хорошо видно на графиках  $T_{(Ni)}-Y-Zr$  (рис 10) и особенно на гистограммах  $T_{(Ni)}$ °C (рис. 11).

Для пиропов трубок Пачугского куста характерен очень широкий интервал температур – 700-1300°C и граница Л/А - 1220°C. При этом, все пиропы чётко группируются в 2 совокупности. 1-я – низкотемпературная (700-880°C), пиропы которой очень похожи на пиропы гроспидитовой субфации С2 трубок Южной группы Золотицкого куста, но в отличие от них

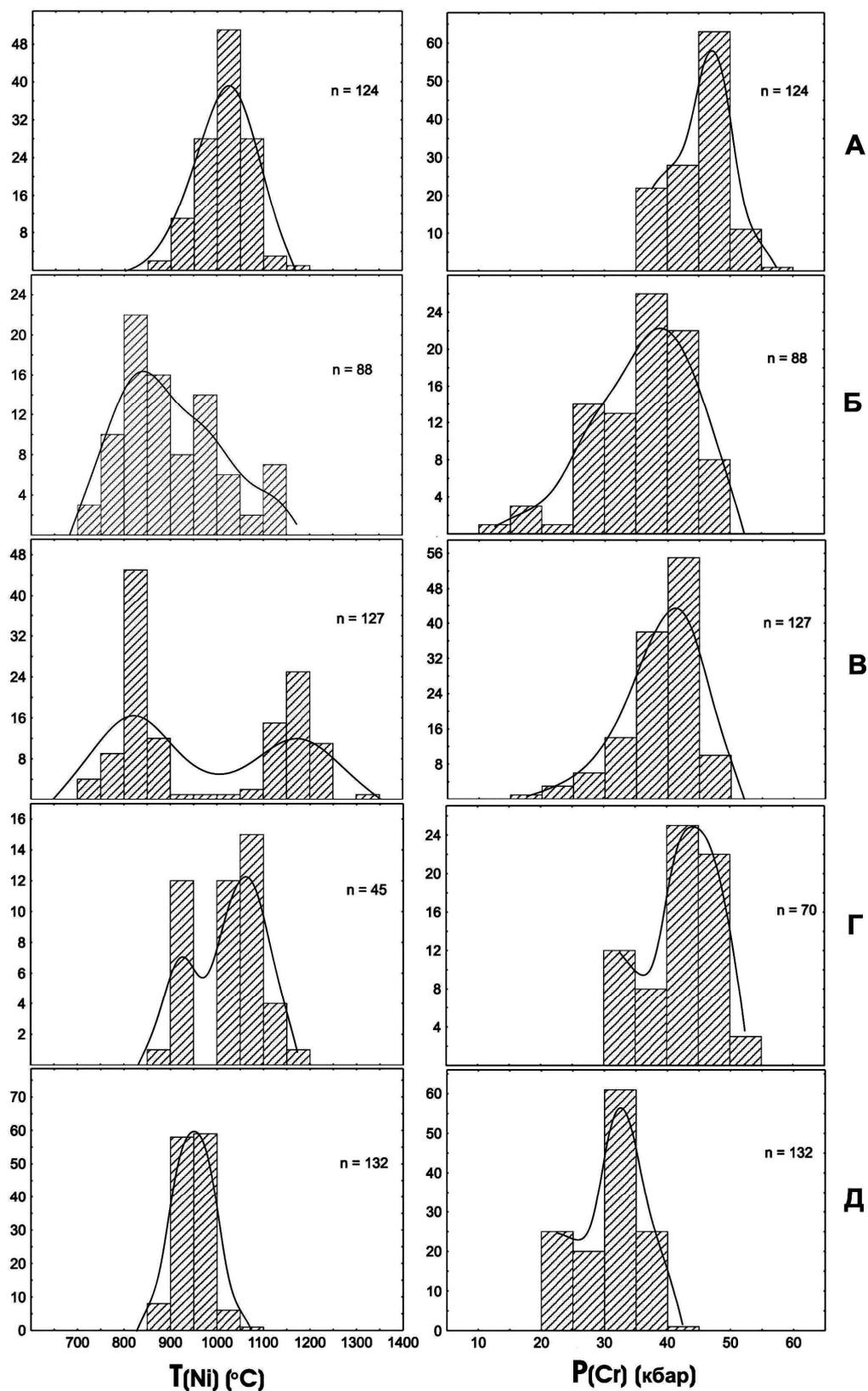


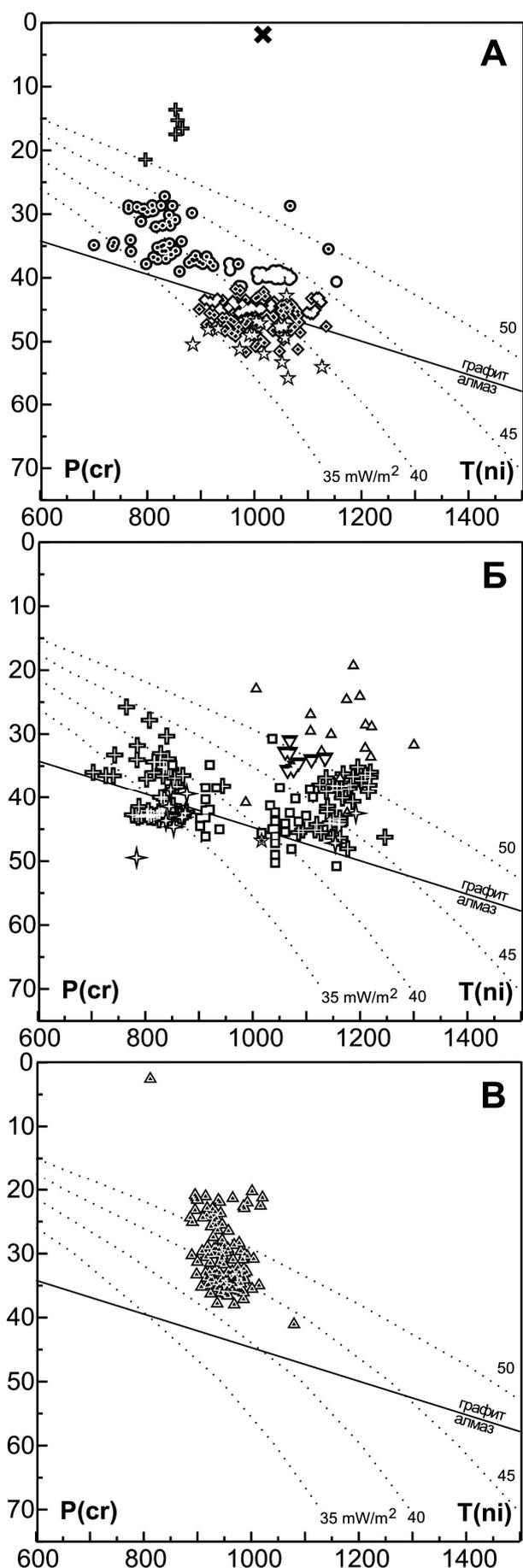
Рис. 11. Характер распределения  $T(Ni)$  (слева) и  $P(Cr)$  (справа) для пиропов из концентратов трубок.

А-Г – Зимний Берег: А – Золотицкий куст, Северная группа, Б – Южная группа; В – Пачугский куст; Г – трубка им. Гриба. Д – Средний Тиман, трубка Умбинская.

имеют сильно деплетированную часть в интервале 840-880°C – 0,3-2,0 ppm Y, все гранаты которой – алмазного парагенезиса! 2-я совокупность – высокотемпературные пиропы (1100-1300°C), аналогов этих пиропов по-сути нет ни в Северной, ни в Южной группе Золотицкого куста (из этих высокотемпературных гранатов только 1/4 часть гранаты ильменитового парагенезиса, а 3/4 – обычные высокохромистые пиропы). Кроме общей границы Л/А – 1220°C, по составу пиропов Пачугского куста можно выделить ещё 2 отчётливые внутрилитосферные границы: 880°C (аналогичная подобной границе для пиропов Золотицкого куста) и 1100°C. В область между этими 2-мя границами и соответственно, между 2-мя совокупностями пиропов (низко- и высокотемпературных) попадают лишь единичные зёрна пиропов (буквально 4 зерна, 2 из которых ильменитового парагенезиса). Получается, что для пиропов Пачугского куста температурный интервал 880-1100°C – практически отсутствует! Но именно этот температурный интервал в точности совпадает с наиболее часто встречающимися температурными параметрами условного «алмазного окна» (900-1100°C). В противовес этому, почти все (более 90%) пиропы трубки им. Гриба соответствуют температурным параметрам условного «алмазного окна»! Общий интервал температур пиропов трубки им. Гриба 850-1160°C, и так же как в трубках Пачугского куста, отмечается присутствие 2-х главных совокупностей зёрен: низкотемпературной и высокотемпературной, но параметры их совершенно иные – 850-940°C и 1020-1120°C. То есть почти все пиропы трубки им. Гриба не просто соответствуют температурным параметрам условного «алмазного окна», но и характеризуются такими температурными параметрами, которых практически нет у пиропов трубок Пачугского куста. При этом граница Л/А для трубки им. Гриба (1080°C) практически совпадает с одной из внутрилитосферных границ Пачугского куста – верхней (по глубине) границей высокотемпературных пиропов и нижней границей температурного интервала отсутствующих в трубках Пачугского куста пиропов! Пиропы ильменитового парагенезиса выделяются не только высоким содержанием всех метасоматизирующих элементов (особенно Ti и Ga), но и самыми высокими температурами образования – 980-1300°C, причём в трубке им. Гриба у пиропов этого типа температурный интервал гораздо более узок: 1060-1140°C.

Для трубки Умбинская температурный интервал образования пиропов очень узок – 880-1020°C, т.е. все зёрна (99% общего количества, кроме 2-х зёрен) соответствуют по температуре обычно наиболее распространённым параметрам «алмазного окна». Причём граница Л/А (1010°C) почти совпадает с нижней границей общего температурного интервала всех пиропов трубки.

Диаграммы ТР-параметров образования изученных пиропов в координатах  $T_{(Ni)}$ – $P_{(Cr)}$  показаны на рис. 12. Для трубок Золотицкого куста отмечается очень хорошее соответствие ТР-параметров рассчитанных, и оценённых для разных фаций глубинности по [21]. По расчетным данным пиропы шпинель-пироповой субфации С1 имеют давление образования 13-22 кбар, пиропы гроспидитовой субфации С2 – 26-40 кбар, коэситовой субфации С3 – 41-52 кбар, алмаз-пироповой фации D – 42-55 кбар. Интересно отметить, что для трубок Южной группы Золотицкого куста почти все пиропы коэситовой субфации С3 ложатся вдоль линии равновесия



графит-алмаз, причём небольшая их часть расположена в поле стабильности алмаза, что в целом может быть подтверждением потенциальной алмазоносности трубок Южной группы (не проявляющейся в содержании в пиропе макрокомпонентов). В трубках Северной группы все пиропы гроспидитовой субфации С2 занимают самое «глубинное» положение среди пиропов этой субфации Золотицкого куста – на уровне 40 кбар. В то же время, пиропы коэситовой субфации С3 образуют эллипс точек в интервале давлений 41-52 кбар, большей своей частью располагаясь в области стабильности алмаза. Пиропы алмаз-пироповой фации D располагаются в области стабильности алмаза (46-55 кбар) и только 1 зерно - в области стабильности графита (при давлении 42 кбар). В целом, за исключением единичных зёрен и зёрен шпинель-пироповой субфации С1, все точки пиропов Золотицкого куста располагаются между кондуктивными геотермами 35 и 45  $\text{mW}/\text{m}^2$ .

Несколько другая картина характерна для пиропов из кимберлитов Fe-Ti-серии Зимнего Берега. Так, для трубок Пачугского куста две температурные группы

Рис. 12. Характер зависимости  $T_{(Ni)}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) и  $P_{(Cr)}$  (кбар) для пиропов из концентратов трубок.

А-Г – Зимний Берег: А – Золотицкий куст, Северная группа, Б – Южная группа; В – Пачугский куст; Г – трубка им. Гриба. Д – Средний Тиман, трубка Умбинская. Кондуктивные модели геотерм по [35]. Условные обозначения – см. рис. 4.

пиропов занимают почти одинаковое положение по давлению (низкотемпературные – 26-50 кбар, высокотемпературные – 33-46 кбар), но резко различаются по величине теплового потока. Для низкотемпературных пиропов характерна «холодная» геотерма – 33-40  $\text{mW}/\text{m}^2$  (до 42  $\text{mW}/\text{m}^2$  у отдельных зёрен), а для высокотемпературной группы пиропов – гораздо более «горячая» геотерма – 43-53  $\text{mW}/\text{m}^2$  (рис. 12Б). Причем, если среди

пиропов алмазного парагенезиса низкотемпературной группы большая часть зёрен попадает в область стабильности алмаза (6 зёрен из 8-ми, и кроме этого половина всех низкотемпературных пиропов попадает в эту область!), то среди пиропов высокотемпературной группы – ни одно зерно не попадает в область стабильности алмаза, даже и два пиропы алмазной ассоциации, несмотря на высокое давление их образования (41 и 46 кбар) (рис. 12Б). Наиболее «горячая» геотерма характерна для пиропов ильменитового парагенезиса. За исключением 2-х зёрен (которые лежат на геотерме 42 и 47  $\text{mW/m}^2$ ), для пиропов этого типа характерно расположение в интервале между геотермами 52 и 60  $\text{mW/m}^2$  при температуре 1000-1300°C, что видимо ещё раз подтверждает возможность образования ильменитовых гипербазитов непосредственно из астеносферных расплавов.

Расположение пиропов трубки им. Гриба соответствует умеренно «холодной» геотерме: между 36 и 47  $\text{mW/m}^2$ , что близко к соответствующим параметрам пиропов Золотицкого куста. Общий интервал давления – 30-50 кбар, причём значительная часть пиропов и из низкотемпературной и из высокотемпературной группы (включая и единственное зерно алмазной ассоциации) попадает в область стабильности алмаза (13 зёрен из 35 или из 45, учитывая и зёрна ильменитового парагенезиса). Пиропы ильменитового парагенезиса трубки им. Гриба образуют очень компактную группу ( $T - 1060-1140^\circ\text{C}$ ;  $P - 31-37$  кбар) и располагаются между геотермами 47 и 51  $\text{mW/m}^2$ , что резко отличает область их образования более слабым тепловым потоком, чем таких же пиропов ильменитового парагенезиса Пачугского куста (см. выше), но точно совпадает с параметрами теплового потока для пиропов высокотемпературной группы Пачугского куста. Хотя и среди пиропов трубки им. Гриба самый высокий тепловой поток (также как и для трубок Пачугского куста), характерен для образования пиропов именно ильменитового парагенезиса.

Пиропы трубки Умбинская образуют очень компактное поле на диаграмме  $T_{(\text{Ni})}-P_{(\text{Cr})}$ , характеризуются интервалом давления 21-38 кбар (гроспидитовая субфация глубинности С2), расположены в области стабильности графита и соответствуют довольно высокому тепловому потоку образования - между геотермами 42 и 55  $\text{mW/m}^2$ .

## ГЕОТЕКТОНИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ИЗУЧЕННЫХ ТРУБОК

По данным [32]) соотношение редких элементов в пиропе может показывать характер геолого-тектонической обстановки района расположения изучаемых кимберлитовых трубок. По средним значениям отношения  $\text{Zr/Y}-\text{Y/Ga}$  выделяются области древней консолидации кристаллического фундамента платформы – Архоны (>2,5 млрд. лет), слабо тектонически переработанные области – Протоны (2,5-1 млрд. лет) и области сильной тектонической проработки – Тектоны (<1 млрд. лет). Как видно на рис. 13, пиропы из всех изученных совокупностей Зимнего Берега соответствуют области самой древней консолидации фундамента – Архону, причем, если трубки Северной группы Золотицкого куста и трубка им. Гриба располагаются именно и только в области Архона, то трубки Пачугского куста и трубки Южной группы Золотицкого куста попадают в область перекрытия областей Архона и Протона, при этом трубки Южной группы

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ В ХРОМШПИНЕЛИДАХ

Распределение  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  в изученных хромшпинелидах показано на рис. 14. Как видно из этого рисунка, для трубок Северной группы Золотицкого куста характерно резкое преобладание хромшпинелидов (далее – ХШ) коэситовой субфации глубинности С3, а для ХШ трубок Южной группы – примерно одинаковое содержание зёрен гроспидитовой субфации С2 и коэситовой субфации С3. (На самом деле в трубках Южной группы резко преобладают зёрна Хш субфации С2 [1,11,14], но в данной работе мы можем рассматривать только то, что имеем). Даже в

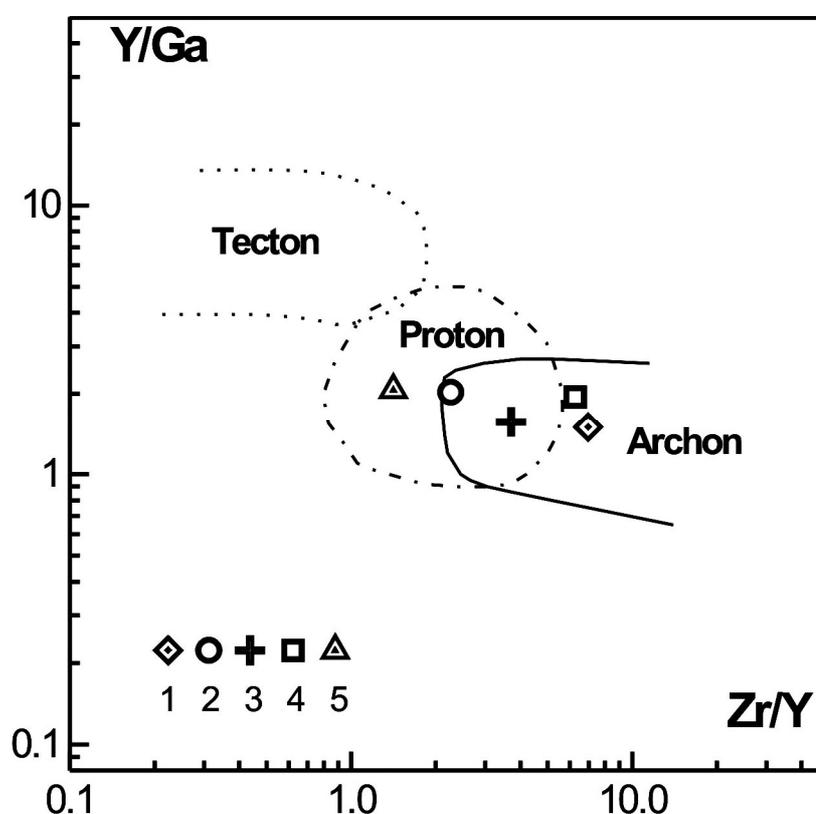


Рис. 13. Особенности тектонической позиции [32] изученных районов по данным распределения  $\text{Zr/Y-Y/Ga}$  (ppm) в пиробах из концентратов трубок.

1-4 - Зимний Берег: 1 – Золотицкий куст, Северная группа, 2 – Южная группа, 3 – Пачугский куст, 4 – трубка им. Гриба. 5 – Средний Тиман, трубка Умбинская.

располагаются на самой границе Архона и Протона. В то же время пиропы трубки Умбинская расположены в области Протона, почти посередине этой области. однотипных ХШ субфации С3 отмечается разница между двумя группами трубок: хорошо проявлена обратная зависимость между содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в обеих

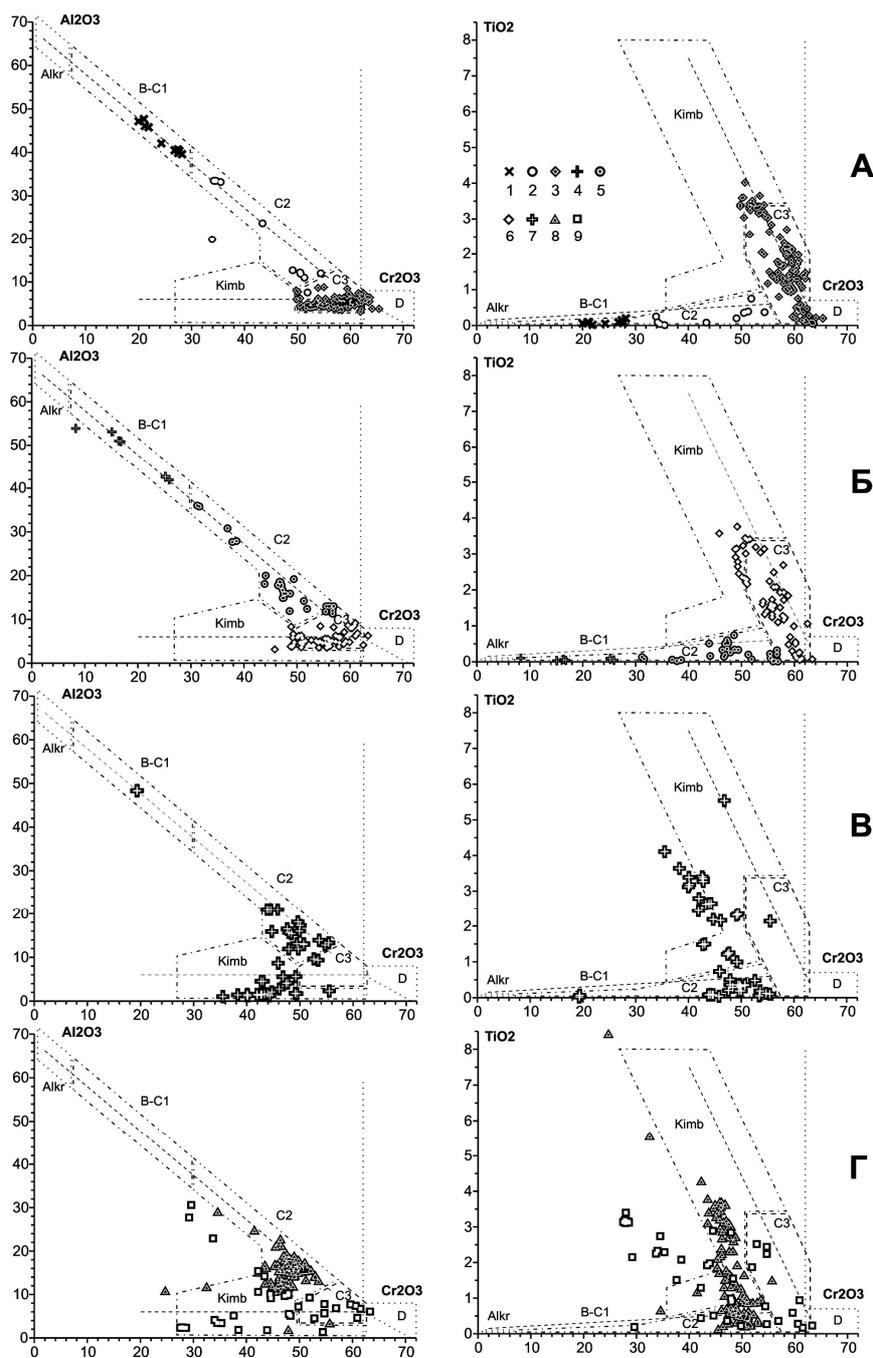


Рис. 14. Диаграмма  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  [22, с нашими добавлениями контуров полей состава XIII разных фаций глубинности] для хромшпинелидов из концентратов трубок.

А – Зимний Берег, Золотицкий куст, Северная группа, фации глубинности: 1 – шпинель-пироксеновая фация В и шпинель-пироповая субфация С1, 2 – гроспидитовая субфация С2, 3 – коэситовая субфация С3; Б - Южная группа, фации глубинности: 4 – шпинель-пироксеновая фация В и шпинель-пироповая субфация С1, 5 – гроспидитовая субфация С2, 6 – коэситовая субфация группах трубок, но тренд этой зависимости у XIII из трубок Северной группы расположен в более хромистой области, чем подобный тренд XIII из трубок Южной группы (рис. 14А,Б). Из трубок Золотицкого куста в область XIII алмазной ассоциации попадают лишь

единичные зёрна ХШ из трубок Северной группы и ни одного зерна из трубок Южной группы (точно также как и пиропы алмазной ассоциации в этих двух группах трубок). В трубках Пачугского куста примерно ½ часть зёрен соответствует гроспидитовой субфации С2, и ½ часть зёрен ХШ не привязана к мантийным ксенолитам по фациям глубинности, т.е. относится к группе зёрен «из кимберлитового цемента». Зёрна коэситовой субфации С3 и тем более зёрна алмажной ассоциации не встречены. С3. В - Зимний Берег, трубки Пачугского куста. Г – 7 - Средний Тиман, Умбинский район, 8 – Терский Берег, трубка Ермаковский-7.

ХШ из трубок Умбинского района (трубки Водораздельная и Средненская) по соотношению  $Cr_2O_3 - Al_2O_3$  - практически все соответствуют низкобарической гроспидитовой субфации С2, а по соотношению  $Cr_2O_3 - TiO_2$  частично соответствуют гроспидитовой субфации С2 (<1%  $TiO_2$ ), а большей частью (с  $TiO_2 - 1-4\%$ , до 5,5%) – ХШ «из кимберлитового цемента». Возможно, лишь 1 зерно принадлежит коэситовой субфации, а зёрен алмажной ассоциации не обнаружено.

ХШ из трубки Ермаковская-7 Терского Берега Кольского полуострова весьма разнообразны: примерно 1/3 зёрен соответствует коэситовой субфации С3, одно зерно – алмаз-пироповой фации D, но большая часть зёрен соответствует ХШ кимберлитового цемента», а некоторая часть зёрен – вообще не имеет соответствия по составу ХШ из кимберлитов Зимнего Берега (низкохромистые, высокотитанистые ХШ: 26-38%  $Cr_2O_3$  и 1,5-3,5%  $TiO_2$ ).

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ХШ

К сожалению, аппарат дискриминационных диаграмм для выявления особенностей проявления «реперных» мантийных процессов, повлиявших, в том числе и на характер распределения редких элементов в ХШ, разработан гораздо слабее, чем для пиропов [29-31]. Поэтому и информация от изучения ХШ в этом отношении достаточно невелика.

Интерес представляет повышенное содержание Ni (рис. 15, слева) в наиболее хромистых ХШ коэситовой субфации С3 обеих групп трубок Золотицкого куста (500-1500 ppm) и при этом ещё более высокое содержание Ni для самых низкохромистых ХШ из шпинелевых перидотитов шпинель-пироксеновой фации В (1000-2300 ppm). Содержание Nb повышено в ХШ. Кроме того, достаточно ясно проявлена положительная зависимость между содержаниями Ni- $TiO_2$ , Ni-FeO, наиболее отчётливые для ХШ из трубок Золотицкого куста Зимнего Берега и трубок Умбинского района, а также отрицательная зависимость между Ni- $Cr_2O_3$ , Ni-MgO, Ga-MgO.

## ПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВА- НИЯ ХШ

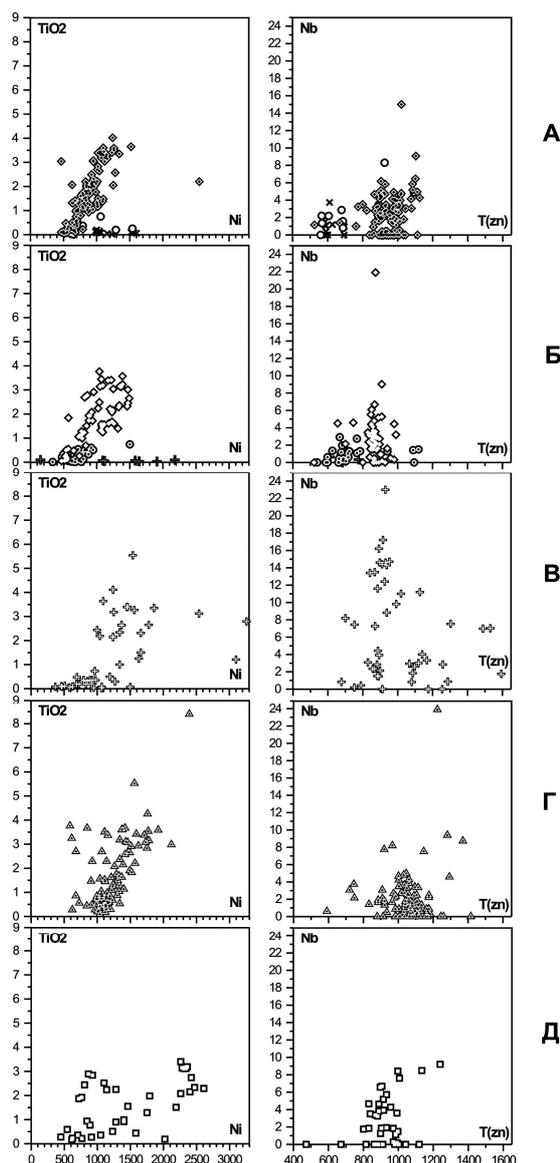


Рис. 15. Диаграмма Ni (ppm) – TiO<sub>2</sub> (%) (слева) и T<sub>(Zn)</sub>°C – Nb (ppm) (справа).

О из трубок Пачугского куста (до 12-24 ppm), а Zr (до 20-80 ppm) – у отдельных зёрен XIII трубки Ермаковский-7 Терского Берега.

А – Зимний Берег, Золотицкий куст, Северная группа, Б - Южная группа; В - трубки Пачугского куста; Г – Средний Тиман, Умбинский район; Д – Терский Берег, трубка Ермаковский-7.

Температура образования XIII (в такой же степени приближающаяся к реальной, что и для пиропов по Ni), рассчитывается по термометру [30,31], основанному на содержании в XIII цинка (Zn, ppm) (рис. 15 справа). Рассчитанные T<sub>(Zn)</sub>°C очень близки к температурам, рассчитанным по содержанию Ni в пиропе, особенно без поправки [27], но и с учётом этой поправки имеют вполне хорошее соответствие для однотипных объектов (т.е. внутри однородных совокупностей трубок). Так, для трубок Южной группы Золотицкого куста интервал температур образования XIII 540-900°С, с единичными «всплесками» до 1000, 1120 °С. В то же

время для трубок Северной группы характерны более высокотемпературные ХШ - резко преобладают ХШ с  $T_{(Zn)}$  850-1130°C. Это вполне соответствует и температуре  $T_{(Ni)}$ °C пиропов этих же групп трубок, рассчитанной по термометру Ni в пиропсах [27,37].

Для трубок Пачугского куста отмечается наиболее широкий интервал температур ХШ,  $T_{(Zn)}$  меняется от 670 до 1600°C, причём, также как и для пиропов этих трубок, наиболее широко представлены ХШ 2-х температурных интервалов: 700-930°C и 1080-1300°C, промежуточные значения температур характерны лишь для единичных зёрен ХШ.

Для трубок Умбинского района ( $T_{(Zn)}$ =590-1410°C) резко преобладающее количество зёрен ХШ имеет температуру  $T_{(Zn)}$  в интервале 950-1180°C, что почти точно совпадает с температурой  $T_{(Ni)}$ °C пиропов трубок этого района.

Для трубки Ермаковская-7 характерен более узкий интервал температур ХШ,  $T_{(Zn)}$ = 470-1240°C, с преобладанием зёрен с  $T_{(Zn)}$ = 800-1150°C.

Из проявляющихся зависимостей между температурой и содержанием элементов в ХШ необходимо отметить положительную зависимость  $T_{(Zn)}$ -MgO и отрицательную зависимость  $T_{(Zn)}$ -FeO,  $T_{(Zn)}$ -Ni и  $T_{(Zn)}$ -Ga.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали проведённые исследования, разработанные методики интерпретации характера распределения редких элементов в пиропсах и хромшпинелидах [24-33,36,37] позволяют не только проводить трёхмерное литологическое картирование мантии и оценивать потенциальную алмазоносность кимберлитовых тел, как это обычно делается [29,31], но и решать более частные, но не менее интересные и важные задачи.

Изученные 6 совокупностей кимберлитовых трубок с разной степенью контрастности характеристик вещественного состава и алмазоносности, отличаются весьма своеобразными особенностями распределения редких элементов в глубинных минералах. Это позволяет выявлять зачастую совершенно неочевидные закономерности проявления мантийных процессов в разных районах и объяснять причины разного состава и (или) разной алмазоносности кимберлитов, которые не поддаются объяснению другими (традиционными) методами.

В составе пиропов Южной группы трубок Золотицкого куста Зимнего Берега отражено проявление двух мантийных процессов: истощение фертильных (примитивных, неистощённых) мантийных пород (следы которого сохранились только на уровне пород субфаций С1 и С2 на уровне 17-34 кбар), и воздействие высокотемпературного расплавленного метасоматоза небольшой интенсивности (проявленное только в более глубинных породах коэситовой субфации С3, 34-40 кбар). При этом удивительно полное отсутствие признаков «скрытого» флогопитового мантийного метасоматоза в пиропсах Южной группы трубок, поскольку значительная часть (наверное, треть) мантийных ксенолитов этих трубок подверглась воздействию «явного», «модального» мантийного метасоматоза в виде развития амфибола (хромового паргасита) и флогопита по пиропу и клинопироксену [1,14,15].

В составе пиропов Северной группы трубок Золотицкого куста отражено существование заметной доли деплетированных мантийных пород, а также проявление двух типов мантийного метасоматоза: высокотемпературного расплавленного метасоматоза высокой интенсивности (преобладающий процесс) и в меньшей мере - низкотемпературного флогопитового метасоматоза. При этом не отмечается резкой разницы между пиропами разных фаций глубинности (от C1 до D, т.е. от 17 до >40 кбар) по принадлежности к мантийным породам с той или иной степенью воздействия мантийного метасоматоза. На диаграмме  $T_{(Ni)}-P_{(Cr)}$  (рис. 12A) точки пиропов Золотицкого куста в целом располагаются между кондуктивными геотермами 35 и 45  $mW/m^2$ . При этом лишь небольшая часть зёрен пиропов Южной группы располагается прямо вдоль линии равновесия графит-алмаз и в области стабильности алмаза, а большая часть пиропов из кимберлитов Северной группы располагается именно в области стабильности алмаза, в то время как степень алмазоносности кимберлитов Южной группы в целом в 2 раза выше, чем кимберлитов Северной группы. Такое несоответствие TP-параметров образования глубинных минералов и степени алмазоносности кимберлитов может быть обусловлено интенсивным воздействием процессов расплавленного метасоматоза на породы алмазоносной мантии именно в зоне Северной группы Золотицкого куста (рис. 6-8), что привело к уничтожению значительной части алмазов. Несмотря на компактное в целом расположение трубок Золотицкого куста, трубки Северной группы располагаются ближе к области внедрения девонского астеносферного диапира (интрузива) (рис. 2) [16], что, возможно и обусловило более интенсивное воздействие разрушительных для алмазов процессов расплавленного метасоматоза. Таким

образом, разная степень алмазоносности однотипных кимберлитов трубок Северной и Южной группы Золотицкого куста, противоречащая минералогическим критериям алмазоносности кимберлитов [20,22], находит объяснение в интенсивном воздействии на литосферную мантию Северной группы процессов расплавленного метасоматоза, вызванного внедрением астеносферного диапира и приведшего к уничтожению значительной части алмазов. Признаки этих разрушительных для алмазов процессов отражаются в распределении редких элементов в глубинных минералах кимберлитов, а также в более высокотемпературном характере и пиропов, и хромшпинелидов из трубок Северной группы Золотицкого куста.

Пиропы трубок Пачугского куста чётко разделяются на 2 совокупности: низкотемпературную (700-880°C), а также высокотемпературную (1100-1300°C), аналогов которой не обнаружено в других изученных трубках Зимнего Берега (рис. 11,12). В составе пиропов трубок Пачугского куста отражено существование заметной доли деплетированных мантийных пород, а также проявление самых разных мантийных процессов: истощение фертильных (примитивных, неистощённых) мантийных пород (пиропы низкотемпературной группы), интенсивное воздействие высокотемпературного расплавленного метасоматоза, и в меньшей мере – воздействие низкотемпературного флогопитового метасоматоза (пиропы высокотемпературной группы). Среди пиропов Пачугского куста, несмотря на очень широкий интервал температур их образования (700-1300°C) практически отсутствуют зёрна с так называемой температурой обычного

«алмазного окна» (900-1100°C), именно этот температурный интервал (880-1100°C) разделяет две совокупности пиропов Пачугского куста. Для высокотемпературной группы пиропов характерна также необычно «горячая» геотерма - 43-53 mW/m<sup>2</sup>, что точно совпадает с параметрами теплового потока для пиропов ильменитового парагенезиса трубки им. Гриба (47-51 mW/m<sup>2</sup>)! С этими особенностями хорошо согласуется и повышенное содержание в хромшпинелидах Ti и Nb, и высокая температура образования хромшпинелидов (1080-1300°C). В противовес неизменённому, «реликтовому», весьма благоприятному для алмазоносности содержанию в пироплах трубок Пачугского куста главных макрокомпонентов (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO [20,22]), в распределении в пироплах редких элементов (Ti, Ga, Zr, Y, Ni) отразилось очень интенсивное проявление процессов «горячего» расплавного метасоматоза под воздействием астеносферного диапира (интрузива), которое могло привести к уничтожению алмазов в мантии. Из всех рассматриваемых кимберлитовых трубок Зимнего Берега именно изученные трубки Пачугского куста находились в самой активной зоне воздействия девонского астеносферного диапира (интрузива), со всеми вытекающими последствиями.

В отличие от трубок Пачугского куста, состав пиропов трубки им. Гриба соответствует умеренно «низкой, холодной» геотерме: между 36 и 47 mW/m<sup>2</sup>, что близко к соответствующим параметрам пиропов трубок Золотицкого куста. В составе пиропов трубки им. Гриба отражено существование примерно равных долей деплетированных мантийных пород, а также пород, подвергшихся воздействию высокотемпературного расплавного метасоматоза и низкотемпературного флогопитового метасоматоза. Причём характерным признаком пиропов трубки им. Гриба является умеренность проявления всех этих мантийных процессов: и умеренная степень деплетированности пиропов, и умеренная степень воздействия расплавного и флогопитового метасоматоза, что может указывать на относительно «спокойные» условия развития мантийного субстрата (что весьма благоприятно и для образования, и для сохранения алмазов). В подтверждение этому почти все (более 90%) пиропы трубки им. Гриба соответствуют температурным параметрам условного «алмазного окна» и около 25% зёрен попадает в область стабильности алмаза, что гораздо больше соответствует высокой степени алмазоносности этой трубки, чем содержание пиропов алмазного парагенезиса по [20,22].

В кимберлитах Fe-Ti-серии Зимнего Берега (в которых в той или иной степени проявлены признаки «явного», «модального» железо-титанистого метасоматоза), наибольшее содержание всех метасоматизирующих элементов в пироплах (особенно Ti и Ga), наиболее «горячая» («высокая») геотерма (52-60 mW/m<sup>2</sup>) и наиболее высокотемпературные условия образования (980-1300°C) характерны именно для пиропов ильменитового парагенезиса Пачугского куста. Это подтверждает возможность образования ильменитовых гипербазитов непосредственно из астеносферных расплавов. В то же время пиропы ильменитового парагенезиса трубки им. Гриба отличаются менее «экстремальными» характеристиками (T=1060-1140°C; геотерма 47-51 mW/m<sup>2</sup>). Это резко отличает область их образования более слабым тепловым потоком, чем таких же пиропов ильменитового парагенезиса Пачугского куста и указывает на гораздо более «спокойное» развитие процессов мантийного метасоматоза, что могло

способствовать сохранению алмазов в трубке им. Гриба. Возможно, такой умеренный характер проявления мантийного метасоматоза обусловлен расположением трубки им. Гриба в самой краевой, наименее активной зоне влияния астеносферного диапира (интрузива) (рис. 2).

В составе пиропов трубки Умбинская отражено проявление только одного мантийного процесса: истощение примитивных (первичных, фертильных) мантийных пород (следы которого зафиксировались на уровне пород гроспидитовой субфаци C2, т.е. на уровне 22-34 кбар). Признаков воздействия процессов мантийного метасоматоза (ни расплавного, ни флогопитового) не отмечается. Этой «чистотой» от признаков мантийного метасоматоза трубка Умбинская резко отличается от изученных кимберлитовых трубок других районов. Все пиропы трубки Умбинская образуют очень компактное поле на диаграмме  $T_{(Ni)}-P_{(Cr)}$ , и несмотря на то, что температурный интервал образования пиропов (880-1020°C) совпадает с наиболее распространёнными параметрами «алмазного окна», все пиропы расположены в области стабильности графита и соответствуют довольно высокому тепловому потоку образования - между геотермами 42 и 55  $mW/m^2$ . Эти показатели, а также состав хромшпинелидов вполне соответствует отсутствию алмазов в изученных трубках Умбинского района Среднего Тимана. Отсутствие признаков мантийного метасоматоза в пиропе трубки может указывать на «опробование» кимберлитами только верхних, не затронутых воздействием астеносферного диапира, зон литосферной мантии района. Трубка Умбинская по содержанию некогерентных элементов очень похожа на трубки поля Верхнее Молодо Якутии (Гранатовая, Хризолитовая, Мэри) [33], но отличается даже и от них меньшим содержанием титана ( $<0,2\% TiO_2$ ), и циркония ( $<40 ppm Zr$ ).

Хромшпинелиды из трубки Ермаковская-7 Терского Берега Кольского полуострова весьма разнообразны по составу вплоть до присутствия единичных зёрен алмазной ассоциации, характеризуются вполне благоприятными температурными параметрами образования (преобладанием зёрен с  $T_{(Zn)}= 800-1150^\circ C$ ), иногда содержат повышенные концентрации Zr. Это соответствует слабой алмазоносности кимберлитов трубки и указывает на умеренное развитие процессов мантийного метасоматоза в районе.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Как показали проведённые исследования, использование методик интерпретации характера распределения редких элементов в пиропе и хромшпинелидах [24-33,36,37] позволяет не только проводить глобальные построения мантийного разреза, но и решать более конкретные задачи – на уровне отдельных кимберлитовых трубок и групп трубок, а также различных петрологических типов мантийных пород.

В районе Зимнего Берега разная степень алмазоносности практически не различимых кимберлитов трубок Северной и Южной группы Золотицкого куста, не соответствующая минералогическим критериям алмазоносности кимберлитов [20,22], находит объяснение в более интенсивном воздействии на литосферную мантию Северной группы процессов расплавного метасоматоза, вызванного внедрением девонского астеносферного диапира (плюма). Трубки Северной группы располагаются ближе к области внедрения астеносферного диапира, что,

возможно и обусловило более интенсивное воздействие разрушительных для алмазов процессов расплавленного метасоматоза.

В трубках Пачугского куста Зимнего Берега в противовес неизменённому, «реликтовому» весьма благоприятному для алмазоносности содержанию в пиропе главных макрокомпонентов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -CaO [20,22]), в распределении редких элементов (Ti, Ga, Zr, Y, Ni) в пиропе отразилось весьма интенсивное проявление процессов «горячего» расплавленного метасоматоза под воздействием астеносферного диапира (интрузива), которое могло привести к уничтожению алмазов в мантии. Из-за этого очевидного «прогрева» мантии, в трубках Пачугского куста практически отсутствуют пиропы с температурными параметрами условного «алмазного окна».

Характерным признаком пиропов трубки им. Гриба является умеренность проявления всех мантийных процессов: и деплетированности пиропов, и воздействия расплавленного и флогопитового метасоматоза. Это может указывать на относительно «спокойные» условия развития мантийного субстрата, что весьма благоприятно и для образования и для сохранения алмазов. В подтверждение этому почти все (более 90%) пиропы трубки им. Гриба соответствуют температурным параметрам условного «алмазного окна» и около 25% зёрен попадает в область стабильности алмаза, что гораздо больше соответствует высокой степени алмазоносности этой трубки, чем содержание пиропов алмазного парагенезиса по [20,22]. Такой умеренный характер проявления мантийного метасоматоза может быть обусловлен расположением трубки им. Гриба в самой краевой, наименее активной зоне воздействия астеносферного диапира (интрузива).

В целом, выявленная резкая разница интенсивности проявления процессов мантийного метасоматоза, может быть обусловлена различным расположением изученных трубок Зимнего Берега по отношению к активной зоне влияния девонского астеносферного диапира (интрузива, плюма), что хорошо согласуется с установленными ранее закономерностями распределения по площади Зимнего Берега магматических объектов с разными изотопно-геохимическими и минералогическими характеристиками [15,16].

Все пиропы трубки Умбинская (Средний Тиман) характеризуются высоким тепловым потоком образования ( $42\text{-}55 \text{ mW/m}^2$ ) в области стабильности графита. Эти показатели, а также состав хромшпинелидов вполне соответствуют отсутствию алмазов в изученных трубках Умбинского района Среднего Тимана. Отсутствие признаков мантийного метасоматоза в пиропе трубки может указывать на «опробование» кимберлитами только верхних, не затронутых воздействием астеносферного диапира, зон литосферной мантии района.

Хромшпинелиды из трубки Ермаковская-7 Терского Берега Кольского полуострова весьма разнообразны по составу вплоть до присутствия единичных зёрен алмазной ассоциации, характеризуются вполне благоприятными температурными параметрами образования (преобладанием зёрен с  $T_{(\text{Zn})} = 800\text{-}1150^\circ\text{C}$ ), иногда содержат повышенные концентрации Zr. Это соответствует слабой алмазоносности кимберлитов трубки и указывает на умеренное развитие процессов мантийного метасоматоза в районе.

Изучение распределения редких элементов в пиропе и хромшпинелидах позволяет выявлять разную степень воздействия плюмовых процессов на

мантийный субстрат и выявлять совершенно неочевидные причины различия условий образования и степени алмазности в целом однотипных кимберлитов и мантийных пород – более корректно, чем при использовании традиционных минералогических критериев алмазности кимберлитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Будкина Л.И.** (1987) Предварительные результаты изучения глубинных включений кимберлитовых трубок. // Труды ЦНИГРИ, вып. 218, с.41-45.
2. **Веричев Е.М., Саблуков С.М., Саблукова Л.И., Журавлев Д.З.** (1999) Новый тип алмазоносных кимберлитов Зимнего Берега (Архангельская алмазоносная провинция) // Докл. РАН, Т.368, № 2, с. 226-229.
3. **Гаранин В.К.** (1991) Минералогическая зональность кимберлитов // Известия ВУЗ., Геология и разведка, № 9, с.38-49.
4. **Глубинные ксенолиты и верхняя мантия.** (1975) Отв. Ред. Соболев В.С., Добрецов Н.Л., Соболев Н.В. «Наука», Сибирское отделение. Новосибирск, 272 с.
5. **Гриб В.П., Станковский А.Ф., Веричев Е.М., Добейко И.П., Константинов Ю.Г., Соболев В.К.** (1981) Первая находка досреднекарбоневой эруптивной брекчии на севере Русской плиты // Труды ЦНИГРИ, вып. 156, с.112-113.
6. **Добрынина М.И.** (1991) Особенности размещения палеозойского магматизма северной части Русской плиты с позиций континентального рифтогенеза. // Геология и полезные ископаемые на Севере Европейской части СССР. Архангельск, с. 5-22.
7. **Дудар Л.П., Довжиков Н.А., Саблуков С.М.** (1984) Минералы мантийных включений в кимберлитах и их аналоги из аллювиальных отложений Тимана // В кн.: Геология магматических образований Севера Урала и Тимана. Сыктывкар, Труды ГИН Коми Филиала АН СССР, вып.48, с.67-75.
8. **Махоткин И.Л., Журавлёв Д.З.** (1993) Изотопный состав Sr и Nd алмазоносных кимберлитов и мелилититов Архангельского региона // Докл.РАН, т.332, № 4, с.491-495.
9. **Милашев В.А.** (1974) Кимберлитовые провинции // Труды НИИГА, Т.176., Ленинград, Недра, 236 с.
10. **Саблуков С.М., Дудар Л.П., Довжикова Е.Г., Фишман М.В.** (1983) Фазы формирования и возраст кимберлитовых трубок Среднего Тимана. // Труды ЦНИГРИ, вып. 182, с.64-74.
11. **Саблуков С.М., Будкина Л.И.** (1988) Глубинные включения и особенности химического состава сосуществующих минералов // Тр. ЦНИГРИ, вып. 229, с.16-23.
12. **Саблуков С.М.** (1990) О петрохимических сериях кимберлитовых пород. //Докл.АН СССР, т. 313, № 4, с.935-939.
13. **Саблуков С.М.** (1995) Вулканизм Зимнего Берега и петрологические критерии алмазности кимберлитов: Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Москва, ЦНИГРИ, 24с.
14. **Саблуков С.М., Саблукова Л.И., Шавырина М.В.** (2000) Мантийные ксенолиты из кимберлитовых месторождений округлых алмазов Зимнебережного района (Архангельская алмазоносная провинция) // Петрология, т. 2, № 5, с.525-554.
15. **Саблуков С.М., Саблукова Л.И., Веричев Е.М.** (2002) Типы мантийного субстрата Зимнебережного района в связи с формированием кимберлитов с округлыми и плоскогранными алмазами (Архангельская алмазоносная провинция) // Труды II Международного Семинара «Глубинный магматизм, магматические источники и проблемы плюмов» (г. Владивосток). Изд. Института геохимии им. А.П. Виноградова РАН, Иркутск, с. 134-149.
16. **Саблуков С.М., Саблукова Л.И.** (2006) Степень астеносферного влияния как один из определяющих факторов разнообразия кимберлитовых пород // Труды II Международного Семинара «Глубинный магматизм, его источники и плюмы». Изд. Института географии СО РАН, Иркутск-Мирный, с. 175-190.
17. **Саблукова Л.И., Саблуков С.М., Веричев Е.М., Головин Н.Н.** (2003) Петрография и химия минералов мантийных ксенолитов и ксенокристов из кимберлитов трубки им. В. Гриба, Зимний Берег, Россия // Труды III Международного Семинара «Плюмы и проблема глубинных источников щелочного магматизма» (г. Хабаровск). Изд. Института географии РАН, Иркутск, с. 159-187
18. **Саблукова Л.И., Саблуков С.М.** (2005) Реконструкция строения мантийного субстрата Зимнебережного алмазоносного района по особенностям мантийных ксенолитов и вещественному составу вулканических пород // Региональная геология и металлогения, № 26, с. 94-102.

19. **Синицын А.В., Дауев Ю.М., Гриб В.П.** (1992) Структурное положение и продуктивность кимберлитов Архангельской провинции // Геология и Геофизика, №10, с.74-83.
20. **Соболев Н.В.** О минералогических критериях алмазности кимберлитов // Геол. и Геофиз., 1971, №3, с.70-80.
21. **Соболев, В.С., Добрецов Н.Л., Соболев Н.В.** (1972) Классификация глубинных ксенолитов и типы верхней мантии // Геол. и Геофиз., №12, с.37-42.
22. **Соболев Н.В.** (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии // Новосибирск: Наука, 264 с.
23. **Beard, A.D., Downes, H., Hegner, E., Sablukov, S.M.** (2000) Geochemistry and mineralogy of kimberlites from the Arkhangelsk Region, NW, Russia: evidence for transitional kimberlite magma types // Lithos 51, p. 47-73.
24. **Canil, D.** (1996) An experimental calibration of the nickel in garnet geothermometer with applications: reply. Contrib Mineral Petrol 124: 219-223.
25. **Canil, D.** (1999) The Ni-in-garnet geothermometer: calibration at natural abundances. Contributions to Mineralogy and Petrology, 136: 240-246.
26. **Griffin, W.L., Jaques, A.L., Sie, S.H., Ryan, C.G. Cousens, D.R. and Suter, G.F.** (1988) Conditions of diamond growth: a proton microprobe study of inclusions in West Australian diamonds. Contrib. Mineral. Petrol., 99: 143-158.
27. **Griffin, W.L., Cousens, D.R., Ryan, C.G., Sie, S.H. and Suter, G.F.** (1989a). Ni in chrome pyrope garnets: a new thermometer. Contrib. Mineral. Petrol., 103: 199-203.
28. **Griffin, W.L., Smith, D., Boyd, F.R., Cousens, D.R., Ryan, C.G., Sie, S.H. and Suter, G.F.,** (1989b). Trace element zoning in garnets from sheared mantle xenoliths. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 561-567.
29. **Griffin, W.L., Sobolev, N.V., Ryan, C.G., Pokhilenko, N.P, Win, T.T. and Yefimov, Y.** (1993) Trace elements in garnets and chromites: diamond formation in the Siberian lithosphere. Lithos, 29: 235-256.
30. **Griffin, W.L., Ryan, C.G., Gurney, J.J., Sobolev, N.V. and Win, T.T.** (1994) Chromite macrocrysts in kimberlites and lamproites: geochemistry and origin. In: H.O.A. Meyer and O.H. Leonardos (Editors), Kimberlites, Related Rocks and Mantle Xenoliths. CPRM Spec. Publ. 1A/93, pp. 366-377.
31. **Griffin W.L., Ryan C.G.** (1995) Trace elements in indicator minerals: area selection and target evaluation in diamond exploration. J Geochem Explor 53: 311-337
32. **Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Ryan, C.G., Gaul, O., Ionov, D.** (1998) Secular variation in the composition of subcontinental lithospheric mantle. In: Braun, J., Dooley, J.C., Goleby, B.R., van der Hilst, R.D., Klootwijk, C.T. (Eds.) Structure and Evolution of the Australian Continent. Geodynamycs Vol. 26, American Geophysical Union, Washington, DC, pp 1-26.
33. **Griffin, W.L., Ryan, C.G., Kaminsky, F.V., O'Reilly, S.Y., Natapov, L.M., Win, T.T., Kinny, P.D., Pупin, I.P.** (1999) The Siberian lithosphere traverse. Mantle terranes and the assembly of the Siberian craton. Tectonophysics 310, 1-35.
34. **Gumey, J.J.** (1984) A correlation between garnets and diamonds in kimberlites. In: J.E. Glover and P.G. Haris (Editors), Kimberlite, Occurrence and Origins, a Basis for Conceptual Models in Exploration. Geology Department and University Extension, Univ. of Western Australia Publ. No. 8, pp. 143-166.
35. **Pollack, H.N., Charman, D.S.** (1977) On the regional variations of heat flow, geotherms and lithosphere thickness. Tectonophysics 38, pp. 279-296.
36. **Ryan, C.G., Cousens, D.R., Sie, S.H., Griffin, W.L., Suter, G.F.** (1990) Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe. Nucl. Instr. Methods 47B, 55-71.
37. **Ryan C.G., Griffin W.L., Pearson N.J.** (1996) Garnet geotherms: pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. J Geophys Res 101: 5611-626
38. **Sablukov S.M.** (1995) Petrochemical series of kimberlite rocks of Arkhangelsk Province // 6th IKC, Russia, Novosibirsk, Extended Abstracts, pp. 481-483.
39. **Sablukova L.I.** (1995) Mantle nodules in kimberlite rocks of Arkhangelsk // 6th IKC, Russia, Novosibirsk, Extended Abstracts, pp. 484-486.
40. **Sablukova, L.I., Sablukov, S.M., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Ryan, C.G., Win, T.T, and Grib, V.P.** (1995) Lithosphere Evolution in the Arkhangelsk Kimberlite Province // 6th IKC, Russia, Novosibirsk, Extended Abstracts, pp. 487-489.

**Предпосылки мантийного генезиса  
тяжелых углеводородов  
в щелочных массивах континентальных плит**

Зубков В.С.

*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а.  
E-mail [zub@igc.irk.ru](mailto:zub@igc.irk.ru)*

По опубликованным данным проведено сопоставление состава тяжелых углеводородов (ТУВ) и битумов в щелочных массивах континентов и кимберлитовых трубках Сибирской платформы. Предполагается образование сравниваемых углеродистых веществ по подобным сценариям. Присутствие битумов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в высокобарических минералах (алмазе и гранате) из кимберлитов допускает поступление газообразных ТУВ из верхней мантии. Это подтверждается равновесными термодинамическими расчетами и ударными экспериментами при высоких РТ-условиях. Рассматривается модель образования битумов в эталонных Хибинском и Ловозерском щелочных массивах за счет метастабильного поступления газообразных ТУВ вместе с расплавами из верхней мантии в земную кору с последующей поликондесацией ТУВ на минералах-катализаторах вплоть до завершения гидротермального процесса. Внедрение щелочных расплавов, очевидно, сопровождалось частичной ассимиляцией биогенного углерода вмещающих осадочных пород, присутствующих в магматических породах в виде ксенолитов.

**ВВЕДЕНИЕ**

Со второй половины XX века, начиная с пионерных работ И.А. Петерсилье [55], проводятся исследования состава углеводородных (УВ-) газов и битумов в щелочных массивах России. Впервые нефти были обнаружены в Хибинском массиве. На его примере были выдвинуты первые гипотезы генезиса этих нефтей: ассимиляция органического вещества вмещающих осадочных пород, поступление УВ по зонам разломов, синтез битумов из неорганических и органических газов на минералах-катализаторах. Большинство исследователей разделяет точку зрения об эндогенном происхождении нефтей за счет реакций между неорганическими газами на заключительных этапах становления щелочных массивов [19, 28, 49, 55, 62 и др.]. В данном сообщении рассматривается мантийная гипотеза генезиса нефтей в щелочных массивах, основывающаяся на ряде геохимических, термодинамических и экспериментальных предпосылок.

## ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И СТРОЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВОВ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ПЛИТ

Согласно [37], щелочной магматизм и карбонатиты возникли в неоархее (2,8-2,5 млрд лет тому назад) и в последующее геологическое время происходило нарастание их активности. Битумоиды установлены в щелочных массивах континентальных плит, начиная с неопротерозоя, например, в Иллимауссакском ( $1168 \pm 21$  млн лет,  $136 \text{ км}^2$ ) [1], Заангарском ( $680\text{-}610$  млн лет,  $17 \text{ км}^2$ ) [59], Кия-Шалтырском (девон,  $1,8 \text{ км}^2$ ) [1, 21], Ковдорском, Хибинском и Ловозерском ( $380\text{-}360$  млн лет, соответственно,  $40,5$ ;  $1327$  и  $650 \text{ км}^2$ ) [1, 68]. Щелочные массивы прорывают архейские гранитогнейсы щитов платформ: Иллимауссакский - на юго-западе Гренландии; Ковдорский, Хибинский и Ловозерский массивы - на Кольском полуострове. Хибинский массив, кроме того, внедрился в протерозойские вулканогенно-осадочные породы свиты имандра-варзуга. Щелочные массивы размещаются также в складчатом обрамлении Сибирской платформы: Заангарский - в верхнерифейских мраморизованных известняках и сланцах Енисейского кряжа, Кия-Шалтырский - в нижнекембрийских известняках и плагиоклазовых порфиритах Кузнецкого Алатау. В тектоническом отношении обращает на себя внимание связь щелочных массивов с континентальными рифтогенными структурами (Иллимауссакский, Хибинский и Ловозерский, и Кия-Шалтырский массивы) или узлами пересечения глубинных разломов (Заангарский массив). Кроме того, Хибинский и Ловозерский массивы находятся в центральной части крупной кольцевой структуры, по периферии которой располагаются другие щелочные массивы, в том числе Ковдорский [7]. Отмечается и пространственно-временная связь щелочных массивов с вулканитами. В Хибинском и Ловозерском массивах сохранились ксенолиты вулканических пород (авгитовые порфириты, фонолиты и др.), что послужило основанием для отнесения их к вулканоплутонам [1]. Кия-Шалтырский массив одного возраста с девонскими вулканитами Северо-Минусинской впадины, входящей в состав Саяно-Минусинского палеорифта [24, 53]. В разрезах вулканитов этой впадины среди субщелочных эффузивов встречаются потоки нефелинитов, берешитов и фонолитов [9]. Рассматриваемые щелочные массивы являются многофазными и глубоко дифференцированными по составу. Обычно вначале внедряются щелочные ультраосновные и основные расплавы, а за тем нефелин-сиенитовые. Так, образование Хибинского массива начинается с внедрения, преимущественно в северной части, оливиновых пироксенитов, мелилититов и оливиновых мельтейгитов, продолжается внедрением агпайтовых нефелиновых сиенитов (хибинитов) по внешним кольцевым разломам, следом формируются расслоенный ийолит-мельтейгитовый комплекс в центральной зоне кальдеры и фосфоритоносная интрузия и, наконец, внедряются фойяиты и пуласкиты [4]. Кроме того, на северо-востоке массива располагаются 3 трубки взрыва,

цемент которых варьирует по составу от щелочного пикрита до оливинового меланефелинита. Среди ксенолитов в этих трубках взрыва присутствуют шпинелевые лерцолиты и гарцбургиты [2]. В целом формирование Хибинского вулканоплутона, начиная с образования вулканитов и кончая внедрением дайкового комплекса, происходило в интервале от 410 до 362 млн лет [5].

Как правило, щелочные массивы сопровождаются образованием многочисленных жильных и шлировых пегматитов. Крупное (400 x 180 м) шлирообразное пегматитовое тело (штольня (шт.) Материальная) залегает в уртигах Хибинского массива. В нем, согласно М. Д. Дорфману и О. Б. Дудкину, выделено 5 зон: 1 – сфен-эгириин-нефелиновая; 2 – микроклин-эгириин-авгит-нефелиновая; 3 – эгириин-микроклин-нефелиновая; 4 – адуляр-эгириин-нефелиновая; 5 – полевошпат-нефелиновая. В постмагматический этап происходило метасоматическое замещение ранее образованных минералов, особенно в 3-5 зонах пегматитового тела. Причем пневматолито-флюидный процесс гакманизации сменился гидротермальным образованием пектолита, канкринита, виллиомита, гакманита III и других минералов [62]. В работе [61] обращается внимание на широкое развитие в Хибинском массиве процессов метасоматоза.

Завершается становление щелочных интрузий обычно внедрением карбонатитов. В интрузивных породах, пегматитах, карбонатитах и гидротермалитах отмечается присутствие битумов (табл. 1, 2).

Девонские кимберлитовые трубки Сибирской платформы (Удачная, Мир и др.) образовались синхронно с щелочными интрузиями кия-шалтырского комплекса в ее юго-западном обрамлении. Как известно, кимберлитовые трубки Сибирской платформы содержат битумы [8 и др.], что является основанием для сопоставления их с битумами щелочных массивов. Подобно щелочным массивам, кимберлитовые трубки, например, Удачная (750 x 300 м) и Мир (490 x 320 м), формировались в несколько фаз внедрения, причем трубка Удачная, состоит из двух самостоятельных диатрем, соприкасающихся в верхней части. Сдвоенными являются так же и Хибинский и Ловозерский массивы, но каждый из них формировался при внедрении разных по составу расплавов.

### **ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ, ГРУППОВОЙ И УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВЫ БИТУМОВ В ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВАХ**

Формы нахождения  $C_{орг}$  изучались в щелочных породах Хибинского массива [62]. Медиана содержаний  $C_{орг}$  в породах массива приходится на 400 ppm. К периферии зерен нефелина обычно приурочены субмикроскопические (до 0,01 мм) изотропные включения. Они были выделены из дебитуминизированного нефелина плавиковой кислотой. Включения оказались рентгеноаморфны и были определены как аморфный углерод. Однако не исключено, что эти включения в действительности

Таблица 1.

## Состав хлороформенного битума (ХБ) в щелочных массивах континентальных плит

| порода, минерал                 | С <sub>орг</sub> ,<br>ppm | ХБ,<br>ppm | Элементный состав, мас.<br>% |       |       | С/Н  | Δ <sup>13</sup> С,<br>‰ | ссылка   |
|---------------------------------|---------------------------|------------|------------------------------|-------|-------|------|-------------------------|----------|
|                                 |                           |            | С                            | Н     | N+O+S |      |                         |          |
| <b>Иллимауссакский массив</b>   |                           |            |                              |       |       |      |                         |          |
| сиенит                          | не опр.                   | 41         | 68,22                        | 11,19 | 20,59 | 6,1  | не опр.                 | [71]     |
| науяит                          | не опр.                   | 58         | 57,45                        | 8,25  | 34,30 | 7,0  | -30,4                   | [71, 14] |
| содолитовый<br>фойяит           | не опр.                   | 44         | 55,82                        | 8,67  | 35,51 | 6,4  | не опр.                 | [71]     |
| арфведсонитовый<br>луяврит      | не опр.                   | 43         | 77,32                        | 11,19 | 11,49 | 6,9  | не опр.                 | [71]     |
| <b>Заангарский массив</b>       |                           |            |                              |       |       |      |                         |          |
| Nf-сиенит                       | не опр.                   | не опр.    | 75,44                        | 12,50 | 12,06 | 6,0  | -29,8                   | [14]     |
| метасомат. ийолит               | не опр.                   | не опр.    | 67,94                        | 9,02  | 23,04 | 7,5  | -29,9                   | [14]     |
| <b>Кня-Шалтырский массив</b>    |                           |            |                              |       |       |      |                         |          |
| уртит                           | не опр.                   | не опр.    | 74,61                        | 10,18 | 15,21 | 7,3  | -29,2                   | [14]     |
| габбро                          | не опр.                   | не опр.    | 63,67                        | 9,30  | 27,03 | 6,8  | -29,6                   | [14]     |
| жильный<br>Nf-сиенит            | не опр.                   | не опр.    | 57,85                        | 12,50 | 34,15 | 4,6  | -30,9                   | [14]     |
| <b>Ковдорский массив</b>        |                           |            |                              |       |       |      |                         |          |
| оливинит                        | 210                       | 11         | 58,12                        | 8,49  | 32,39 | 6,8  | не опр.                 | [55]     |
| пироксенит                      | не опр.                   | не опр.    | 72,24                        | 11,84 | 15,93 | 6,1  | -29,5                   | [14]     |
| трахитоидный<br>ийолит          | не опр.                   | 20         | 65,74                        | 8,90  | 25,36 | 7,4  | не опр.                 | [55]     |
| турьяит                         | 360                       | 15         | 62,18                        | 8,07  | 9,75  | 7,7  | не опр.                 | [55]     |
| кальцитовый<br>карбонатит       | не опр.                   | не опр.    | 58,78                        | 8,60  | 32,62 | 7,7  | -31,5                   | [14]     |
| <b>Хибинский массив</b>         |                           |            |                              |       |       |      |                         |          |
| мельтейгит                      | 230                       | 11         | 75,90                        | 8,99  | 15,11 | 8,4  | не опр.                 | [55]     |
| ийолит                          | 230                       | 14         | 80,40                        | 12,30 | 6,70  | 6,5  | не опр.                 | [55]     |
| трахитоидный<br>хибинит         | 120                       | 20         | 70,16                        | 10,88 | 18,96 | 6,4  | не опр.                 | [55]     |
| гранитоидный<br>хибинит         | 160                       | 30         | 76,00                        | 11,20 | 12,80 | 6,7  | не опр.                 | [55]     |
| рисчоррит                       | не опр.                   | 13         | 72,03                        | 11,42 | 17,55 | 6,3  | не опр.                 | [55]     |
| ийолит-уртит                    | не опр.                   | не опр.    | 83,16                        | 11,94 | 4,9   | 7,0  | не опр.                 | [62]     |
| уртит                           | 300                       | 27         | 75,59                        | 10,00 | 14,41 | 7,6  | не опр.                 | [55]     |
| трахитоидный<br>фойяит          | 400                       | 25         | 77,48                        | 10,53 | 11,99 | 7,4  | не опр.                 | [55]     |
| гранитоидный<br>фойяит          | 570                       | 10         | 70,01                        | 10,54 | 19,45 | 6,6  | не опр.                 | [55]     |
| минералы трахитоидного хибинита |                           |            |                              |       |       |      |                         |          |
| нефелин (Nf)                    | не опр.                   | 34         | 87,55                        | 9,95  | 2,50  | 8,8  | не опр.                 | [28]     |
| К-Na пол. шпат                  | не опр.                   | 48         | 62,50                        | 6,19  | 33,31 | 10,1 | не опр.                 | [28]     |
| темноцв. минералы               | не опр.                   | 12         | 65,49                        | 8,95  | 25,56 | 7,3  | не опр.                 | [28]     |
| минералы ийолита                |                           |            |                              |       |       |      |                         |          |
| нефелин                         | не опр.                   | 30         | 63,07                        | 9,94  | 26,39 | 6,3  | не опр.                 | [28]     |
| эгирин-диопсид                  | не опр.                   | 41         | 66,48                        | 9,69  | 23,83 | 6,9  | не опр.                 | [28]     |
| <b>Ловозерский массив</b>       |                           |            |                              |       |       |      |                         |          |
| измен. фойяит                   | не опр.                   | не опр.    | 72,50                        | 10,14 | 17,36 | 7,1  | -30,0                   | [14]     |
| луяврит                         | не опр.                   | не опр.    | 72,00                        | 11,40 | 16,60 | 6,3  | -27,5                   | [14]     |

являются нерастворимым органическим веществом. Дисперсные битуминозные вещества были обнаружены в хибинитах и фойяитах при изучении шлифов и аншлифов под люминесцентным микроскопом и с помощью ультрафиолетовых лучей с применением капельных реакций [62]. В некоторых газовой-жидких включениях в нефелине из трахитоидного хибинита присутствуют выделения нелюминесцирующего битуминозного вещества, переотлагавшегося при нагревании до 260°C [28]. Кроме того, пленки, капельки и каемки битума присутствуют в газовых включениях (0,2 – 0,3 мм) крупных (5-10 см) кристаллов эвдиалита (образец 2003) в пегматите, а также в ксеноморфном эвдиалите (обр. 2005) из крупнозернистой эвдиалит-нефелиновой породы в лежащем боку пегматита (рис. 1), размещающегося в трахитоидном хибините. При нагревании до 330-350°C битум эвдиалита

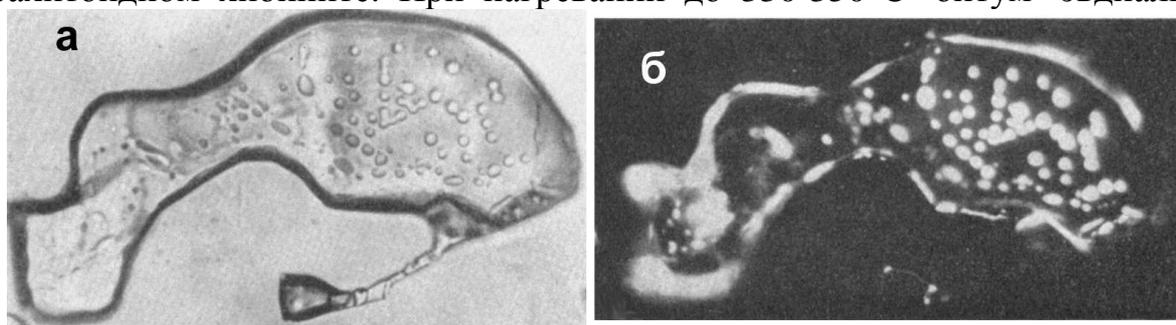


Рис.1. Газовое включение с “каплями” битума в эвдиалите (Хибинский массив). 345X [27].

а – в проходящем свете; б – люминесценция при освещении сверху сине-фиолетовым светом. частично переходит в газообразное состояние с выделением жидкой фазы (в краевых частях полости), люминесцирующей в сине- и ультрафиолетовых лучах желтоватым цветом [27]. В постмагматически измененных щелочных породах битумы находятся в поровом и межзерновом пространствах, микротрещинах и тонких прожилках вторичных минералов. Кривые распределения битумоидов в слабо измененных хибинитах и фойяитах (рис. 2) имеют двухвершинные формы. Появление левой вершины (3 ppm), очевидно, обусловлено газовой-жидкими включениями в первичных минералах, а второй вершины (25 ppm) – процессами гидротермального изменения пород [62].

Из-за микроскопических размеров включений в минералах битуминозное вещество извлекалось из щелочных пород обычно с помощью органических растворителей, как правило, только одним хлороформом. При этом из измененных пород получают  $((C_{бит}/C_{орг}) \times 100)$  всего 0,8-2,5 мас. %, а измененных – от 2,5 до 10 мас. %. Отсюда следует, что нерастворимые

Таблица 2.

## Состав битумов в щелочных и вмещающих породах Хибинского массива и пегматите штольни Материальная

| место<br>взятия  | порода,<br>битум                | биту-<br>моид | биту-<br>моид,<br>ppm | элементный состав, мас. % |       |         |       |       |                 | С/Н   | групповой состав, мас. % |        |                 |  | ссыл-<br>ка |
|--|---------------------------------|---------------|-----------------------|---------------------------|-------|---------|-------|-------|-----------------|-------|--------------------------|--------|-----------------|--|-------------|
|  |                                 |               |                       | С                         | Н     | N       | O     | S     | масла           |       | БС                       | СБС    | асфаль-<br>тены |  |             |
| Хиби-<br>нский<br>массив                                   | трахитоидный<br>хибинит         | ХБ            | 17                    | 72,37                     | 11,67 | 15,58   | 0,38  | 6,2   | 50,69           | 22,09 | 8,08                     | 19,22  | [52]            |  |             |
|  | "                               | СББ           | 29                    | 64,40                     | 10,25 | 23,64   | 1,71  |       | не определялось |       |                          |        | [52]            |  |             |
|  | "                               | АЦБ           | 36                    | 50,94                     | 8,95  | 40,11   | 0,61  |       | не определялось |       |                          |        | [52]            |  |             |
|  | рисчоррит                       | ХБ            | 13                    | 72,03                     | 11,42 | 17,55   |       | 6,3   | 28,00           | 21,62 | 35,11                    | 10,05  | [55]            |  |             |
|  | ургит                           | ХБ            | 27                    | 75,59                     | 10,00 | 14,41   |       | 7,6   | 22,00           | 8,96  | 29,16                    | 19,87  | [55]            |  |             |
|  | фойяит                          | ХБ            | 25                    | 77,48                     | 10,53 | 11,99   |       | 7,4   | 29,19           | 21,93 | 20,51                    | 28,23  | [55]            |  |             |
|  | рисчоррит<br>щелочной<br>сиенит | ХБ            | 20                    | 65,55                     | 9,25  | 25,20   |       | 7,1   | не определялось |       |                          |        | [20]            |  |             |
|  | люяврит                         | ХБ            | 90                    | 58,05                     | 8,86  | 33,09   |       | 6,6   | не опр.         | 0,32  | 0,50                     |        | [20]            |  |             |
|  |                                 | ХБ            | 20                    | 62,92                     | 9,39  | 27,69   |       | 6,7   | не опр.         | 0,46  | 1,18                     |        | [20]            |  |             |
| вмеща-<br>ющие<br>породы                                   | известняк                       | ХБА           | 10                    | 65,88                     | 9,17  | 24,95   |       | 7,2   | не определялось |       |                          |        | [55]            |  |             |
|  | Ав-Сл сланец                    | ХБА           | 30                    | 61,46                     | 8,80  | не опр. | 2,30  | 6,7   | не определялось |       |                          |        | [55]            |  |             |
|  | метадиабаз                      | ХБА           | 20                    | 71,45                     | 10,15 | 18,50   |       | 7,0   | не определялось |       |                          |        | [55]            |  |             |
|  | графит III                      |               |                       | 98,30                     | 0,45  | 1,25    |       | 218,4 | 0,005           |       |                          |        | [23]            |  |             |
| пегма-<br>титовое<br>тело<br>шт.<br>Мате-<br>риаль-<br>ная | антраксолит                     |               |                       | 86,87                     | 4,02  | 1,24    | 5,28  | 1,69  | 21,6            | 0,05  |                          | 94,82* | [23]            |  |             |
|  | импсонит                        |               |                       | 72,44                     | 6,98  | 0,82    | 19,16 | 0,60  | 10,2            | 5,18  |                          |        | [23]            |  |             |
|  | альбертит                       |               |                       | 76,97                     | 8,29  | 1,04    | 12,24 | 1,46  | 9,3             | 18,25 |                          |        | [23]            |  |             |
|  | асфальтит                       |               |                       | 81,23                     | 8,65  | 0,80    | 8,37  | 0,95  | 9,3             | 23,40 | 28,50                    | 48,10  | [23]            |  |             |
|  | асфальт                         |               |                       | 79,68                     | 9,08  |         | 11,26 |       | 8,8             | 36,90 | 30,50                    | 32,60  | [23]            |  |             |
|  | мальта                          |               |                       | 80,73                     | 7,45  |         | 11,82 |       | 10,8            | 58,70 | 13,10                    | 28,20  | [23]            |  |             |
|  | нефтеподобное<br>вещество (НВ)  |               |                       | 76,47                     | 11,22 |         | 12,31 |       | 6,8             | 94,25 | 4,60                     | 1,15   | [23]            |  |             |
| окисленное НВ  |                                 |               | 65,36                 | 9,20                      |       | 25,44   |       | 7,1   | 81,50           | 9,30  | 9,20                     | [23]   |                 |  |             |

**Примечания.** ХБ – хлороформенный битум, СББ – спиртобензолный битум, АЦБ – ацетоновый битум, БС и СБС – бензолная и спиртобензолная смолы. Содержание золы в графите III – альбертите изменяется от 1,35 до 6,2 мас. % [23]. \*Карбоиды.

в хлороформе антракосолиты и кериты, возможно, присутствующие в щелочных породах, остаются не исследованными. К тому же в хлороформе растворяется только восстановленная часть органического вещества. В методической работе М.А. Павловой [52] из трахитоидного хибинита весом 70 кг (!) последовательно извлекались битумоиды хлороформом (ХБ), спиртобензолом (СББ) и ацетоном (АЦБ). Как видно из данных таблицы 2, количество полученных битумоидов, соответственно, возрастает от 17 до 36 ppm (в сумме 82 ppm), увеличивается степень их окисленности (кислорода - от 15,58 до 40,11 мас. %). По [62], отношение ХБ к СББ в щелочных породах составляет (2-3) : 1, редко 4 : 1.

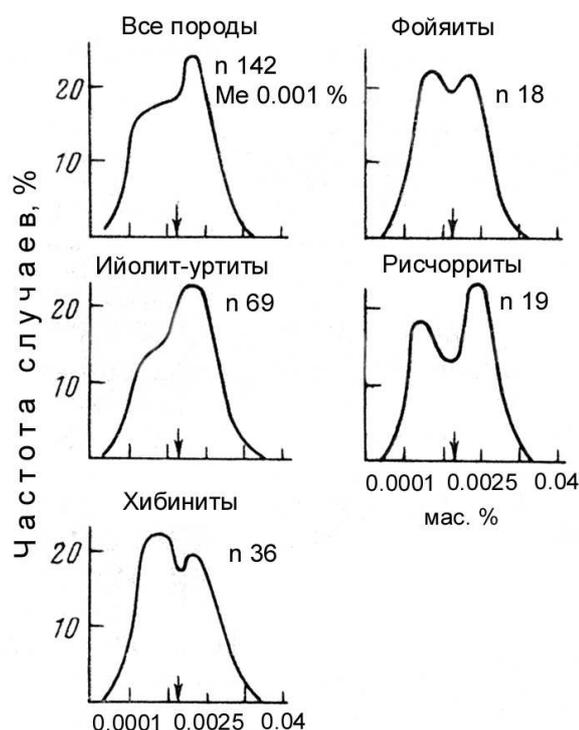


Рис. 2. Распределение битумоидов в щелочных породах Хибинского массива [62].

N – число проб, Me – медиана.

Содержание  $C_{орг}$  в первой и второй зонах пегматитового тела шт. Материальная такое же, как и в щелочных породах, но оно резко возрастает в гидротермальных минералах 3-5 стадий. Концентрация битумоидов при этом увеличивается от 30 до 280 ppm. Твердые битумы обычно наблюдаются визуально в виде выделений до 2 – 3 мм в поперечнике. Смена парагенезисов минералов происходит одновременно с составом битумов. Образующийся на эпимагматической стадии графит ассоциирует с призматическим эгирином, сфеном и К-На полевым шпатом; антракосолит постмагматической стадии – с измененным нефелином, гакманитом и волокнистым эгирином II-ой генерации; кериты связаны с гидротермально измененными минералами среднетемпературной стадии (импсониты – с пектолитом, эвдиалитом, ломоносомитом и дельхайелитом, а альбертиты – с биотитом, эгирином III генерации, кальцитом I и виллиомитом II); асфальтиты и асфальты

обнаружены совместно с гидротермальными минералами низкотемпературной стадии – соответственно, с эгирином III и IV, флюоритом, кальцитом III и натролитом, эгирином IV, гакманитом III, виллиомитом III, водорастворимыми фторид-фосфатом и галитом. Мальта заполняет трещинки и пустоты в адуляре, гакманизированном нефелине и др., а нефтеподобное вещество находится в межзерновом пространстве и трещинах спайности в натролите, пектолите, гакманите и других минералах [62].

М.А. Павловой в кварцевой ампуле, заполненной азотом, проведен эксперимент по нагреванию битума, выделенного из щелочных пород Хибинского массива. Битум стал жидким при температуре 50 – 60°C, вскипел при 220-240°C, перешел в парообразное состояние при 600-640°C и обуглился при 700-820°C. Отсюда следует вывод, что образование битумов щелочных пород Хибин происходило, по-видимому, в интервале температур 500-150 °C [55].

По групповому составу ХБ щелочных пород Хибинского массива относятся к битумам нефтяного ряда. Содержание масляной фракции в них достигает 51 мас. %, большую часть составляют смолы, а на долю асфальтенов приходится обычно 10-20 мас. %. (табл. 2). В антраколитах и керитах пегматитового тела шт. Материальная доминируют карбоиды, а от асфальтенов до нефтеподобного вещества обычно увеличивается количество масел (от 23,4 до 94,2 %), убывает содержание смол (от 18,2 до 4,6 %) и асфальтенов (от 48,1 до 1,15 мас. %). В ХБА (10-20 ppm) карбонатитов Ковдорского, Хибинского массивов и массива Лесная варака присутствует 83-92 % масел и 3,5 - 5,3 % асфальтенов [22, 56].

С помощью инфракрасной (ИК-) спектроскопии изучался состав УВ и их производных, входящих в состав битумов щелочных пород Хибинского и Ловозерского массивов. Среди УВ в ХБ преобладают парафиновые и в значительно меньших количествах ароматические УВ. Основу битумов составляют смолы с функциональными группировками =СН-СО-О-R состава сложных эфиров [55 и др.]. В битумоидах из хибинитов и измененных ийолит-уртитов присутствуют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) - 1,12-бензперилен (C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>) и 3,4-бензпирен (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>), а в аллохтонных битумоидах также коронен (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>). Парафиновые и ароматические УВ обнаружены в нефелине, эвдиалите, К-Na полево шпате и темноцветных минералах трахитоидных хибинитов и нефелине и эгириин-диопсиде ийолитов [28]. ПАУ определены и в битумах – от керитов до мальты – из пегматитов шт. Материальная, а также в высшем керите (импсоните) из гидротермальной полевошпат-гакманит-натролитовой жилы апатитового месторождения Кукисвумчорр (Хибинский массив). По данным ИК-спектроскопии, в этих битумах, как и в щелочных породах, присутствуют также парафины, ПАУ и другие УВ [62].

В составе битумов из карбонатитов Хибинского и Ковдорского массивов содержится, соответственно, 0,2 и 15 мас. % *n*-парафинов и 0,01-0,04 % изопарафинов [22]. В *n*- и изопарафинах из битумов манганкальцитовых карбонатитов Хибинского массива число атомов углерода, соответственно, составляет C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> и C<sub>19</sub>-C<sub>25</sub>. Кроме того, в ИК-спектрах этих битумов хорошо выражены ароматические структуры. Близость состава ХБ в хибинитах и карбонатитах проявляется в наличии максимума на октадекане (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>) и близком к единице отношением УВ с нечетным и четным числом атомов углерода (НЧ/Ч). Вместе с тем отмечается и различие в составе парафинов: в хибинитах они представлены прерывистым рядом C<sub>10</sub>-C<sub>31</sub> (с максимумом на C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>), в карбонатитах – непрерывным рядом C<sub>15</sub>-C<sub>25</sub>. Изопарафины в щелочных породах – жидкие по консистенции (C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>), а в карбонатитах – твердые (C<sub>19</sub>-C<sub>25</sub>) [56].

Таблица 3.

## Состав битумов в кимберлитовых трубках Сибирской платформы (мас. %)

| тру-<br>бки                                  | битум                             | элементный состав |       |       |            |      | групповой состав |       |            | ссыл-<br>ки |
|--|-----------------------------------|-------------------|-------|-------|------------|------|------------------|-------|------------|-------------|
|  |                                   | С                 | Н     | N     | О          | S    | масла            | смолы | асфальтены |             |
| <b>Далдыно-Алакитское кимберлитовое поле</b> |                                   |                   |       |       |            |      |                  |       |            |             |
| У  | асфальтит                         | 78,29             | 9,87  | 10,0  |            | 1,84 | 16,76            | 24,61 | 58,63      | [8]         |
| У  | битум                             | не определялось   |       |       |            |      | 52,00            | 40,00 | 8,00       | [60]        |
| У  | битум                             | 79,84             | 10,12 | 4,11  |            |      | 67,75            | 15,21 | 10,12      | [35]        |
| У  | нефть                             | не опр.           |       | 0,24  | не<br>опр. | 2,08 | не определялось  |       |            | [43]        |
| У  | асфальт из<br>кальцита            | 79,76             | 9,36  | 10,88 |            |      | не определялось  |       |            | [8]         |
| Н  | асфальтит                         | 81,83             | 9,58  | 4,71  |            | 3,88 |                  |       |            | [8]         |
| Л  | асфальт                           | 84,96             | 10,84 | 4,20  |            |      |                  |       |            | [8]         |
| <b>Мало-Ботуобинское кимберлитовое поле</b>  |                                   |                   |       |       |            |      |                  |       |            |             |
| М  | ХБ                                | 83,46             | 9,98  | следы | 4,06       | 2,50 | 45,11            | 29,09 | 25,80      | [45]        |
| М  | озокерит                          | 85,20             | 13,89 | 0,91  |            |      | не определялось  |       |            | [12]        |
| М  | озокерит                          | 84,32             | 13,85 | 0,15  | 1,31       | 0,37 |                  |       |            | [8]         |
| М  | битум в<br>карбонатной<br>брекчии | 78,80             | 7,07  | 14,13 |            |      | 11,91            | 52,62 | 35,44      | [12]        |
| М  | то же                             | 84,09             | 14,13 | 1,78  |            |      | 43,14            | 29,70 | 27,14      | [12]        |
| М  | мальта с<br>кварцем и<br>пиритом  | 85,73             | 11,24 | 0,42  | 0,43       | 2,18 | 51,38            | 36,69 | 12,12      | [8]         |

**Примечание.** Кимберлитовые трубки: У – Удачная, Н – Начальная, Л – Ленинградская, М – Мир. ХБ – хлороформенный битум. Не опр. – не определялось.

В кимберлитовых трубках Сибирской платформы также исследованы формы нахождения битумов (табл. 3) в минералах вкрапленниках, самих кимберлитах и гидротермальных жилах. В первичных флюидных включениях из гранатов трубок Мир и Спутник установлено присутствие люминесцирующей углеводородной жидкости (рис. 3). В ней при нагревании

до 320°C растворяется газовая фаза, медленно - твердая фаза, и при 350°C флюидные включения вскрываются. В ХБ из граната методом ИК-спектроскопии обнаружены полосы поглощения  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ -групп, цепочки

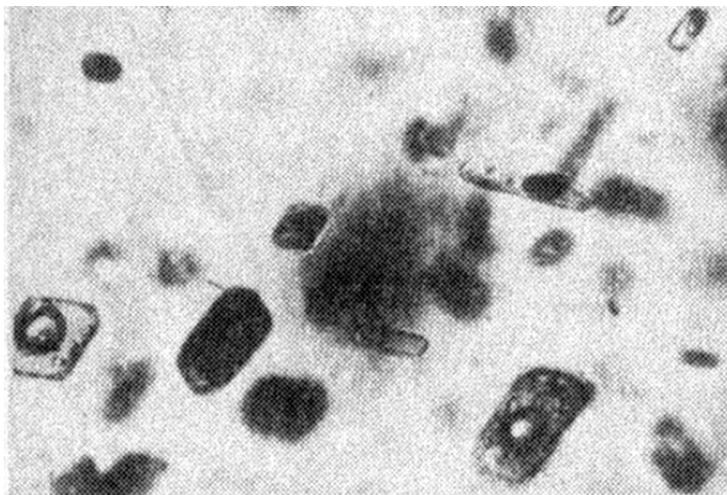


Рис. 3. Первичные углеводородные включения в гранате из кимберлитов трубки Мир. 360X [11].

Газ (“жидкость”?) (5-30 %) + желто-бурая углеводородная жидкость (70-95 %) + бесцветные твердые органические фазы (менее 1 %).

$(\text{CH}_2)_n$  групп, полосы сложноэфирной группировки и карбоновое поглощение [11]. В алмазе [30], гранате, оливине [17, 40] и цирконе [16], а также в ксенолите эклогита (табл. 4) [65] определены методом низкотемпературной флуоресценции ПАУ, в том числе высокотемпературные дифенил ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ) и флуорен ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ ), не встречающиеся в нефти из осадочных пород. Широкий спектр ПАУ установлен в самих кимберлитах [17, 50 и др.]. Визуально битумы в кимберлитовых трубках взрыва наблюдаются в кавернах, жеодах, субвертикальных, реже наклонных трещинах, до глубины более 1 км. Стенки пустот обычно устланы кальцитом и пиритом. Под микроскопом битумы фиксируются в тонких прожилках и трещинах спайности минералов. В тр. Айхал в аметисто-халцедоно-асфальтовой жиле присутствуют шарики битума – не менее 100 на 1 см<sup>2</sup>. В минералах другой гидротермальной жилы (тр. Удачная) – кварце, аметисте, кальците и сульфидах - присутствуют ПАУ, но среди них уже не обнаружены дифенил и флуорен. Таким образом, как и в Хибинском щелочном массиве, битумы кимберлитовых трубок образуются в ходе кристаллизации минералов, слагающих магматические породы, а также прослеживаются вплоть до гидротермального этапа становления трубок. Только в кимберлитовых трубках тяжелые углеводороды (ТУВ) захватываются, очевидно, еще в верхней мантии, о чем свидетельствует нахождение ПАУ в высокобарических минералах – алмазе и гранате. Однако конденсация ТУВ, судя по критическим температурам некоторых УВ – эйкозана ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ) - 493,85°C, дифенила ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ) – 515, 85°C, нафталина

Таблица 4.

**Состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в кимберлитовых  
трубках Сибирской плагформы, мас. %  
[17, 65].**

| ПАУ                     | эклогит | гранат  | оливин | кимберлиты | битум в кимб. | нефти в кимберлитах | кварц   | кальцит | сульфиды | битум в изв. | нефти осадочных пород | фундамент | битум. изв. |       |      |      |   |
|-------------------------|---------|---------|--------|------------|---------------|---------------------|---------|---------|----------|--------------|-----------------------|-----------|-------------|-------|------|------|---|
|                         | 1       | 2       | 3      | 4          | 5             | 6                   | 7       | 8       | 9        | 10           | 11                    | 12        | 13          | 14    | 15   | 16   |   |
| <b>Замещенные ПАУ</b>   |         |         |        |            |               |                     |         |         |          |              |                       |           |             |       |      |      |   |
| нафталины               | 18,3    | 40,1    | 70,0   | 35,2       | 57,7          | 58,0                | 64,4    | 24,0    | 73,5     | 43,1         | 77,0                  | 20,5      | 31,6        | 27,1  | 61,0 | 67,4 |   |
| бензфлуорены            | 1,0     | 1,5     | 2,7    | 0,7        | 0,8           | -                   | 6,6     | 3,1     | 5,1      | 6,7          | 3,0                   | 0,05      | 1,9         | 1,1   | 4,8  | -    |   |
| фенантрены              | 3,2     | 4,4     | 6,5    | 4,2        | 5,0           | 31,1                | 11,7    | 15,8    | 16,0     | 13,1         | 15,8                  | 16,0      | 11,5        | 21,9  | 17,1 | 31,6 |   |
| хризены                 | -       | 3,6     | -      | -          | -             | есть                | 4,7     | 39,8    | -        | 24,5         | 2,1                   | 31,2      | 28,4        | 32,4  | -    | -    |   |
| пирены                  | 0,1     | 11,2    | 1,9    | 0,9        | 0,5           | 3,7                 | 12,4    | 11,9    | 1,9      | 9,7          | 1,4                   | 20,4      | 20,4        | 13,8  | 1,3  | 0,5  |   |
| 3,4-бензпирены          | -       | не опр. | -      | не опр.    | не опр.       | -                   | не опр. | 4,9     | -        | -            | -                     | 6,8       | 8,1         | 3,7   | -    | -    |   |
| <b>Незамещенные ПАУ</b> |         |         |        |            |               |                     |         |         |          |              |                       |           |             |       |      |      |   |
| дифенил                 | 77,0    | 26,2    | 12,6   | 54,5       | 34,3          | -                   | -       | -       | -        | -            | -                     | -         | -           | -     | -    | -    | - |
| флуорен                 | -       | 0,8     | 2,4    | 1,6        | 1,4           | -                   | -       | -       | -        | -            | -                     | -         | -           | -     | -    | -    | - |
| пирен                   | 0,1     | 5,3     | 2,4    | 2,0        | 0,3           | 2,9                 | -       | -       | 2,2      | 0,9          | 0,1                   | -         | -           | -     | 2,8  | 0,5  |   |
| 3,4-бензпирен           | 0,02    | 1,0     | -      | -          | -             | 0,1                 | -       | -       | -        | -            | -                     | -         | -           | -     | 2,4  | -    |   |
| 1,12-бензперилен        | 0,2     | 5,9     | 1,5    | -          | -             | 4,1                 | -       | -       | 1,7      | 1,9          | 0,45                  | -         | -           | -     | 10,7 | -    |   |
| <b>ПАУ, ppm</b>         | 4,6     | 4,24    | 0,65   | 2,84       | 0,84          | 482,5               | 1165,5  | 767,9   | 0,12     | 0,22         | 16,3                  | 162,3     | 125,9       | 571,9 | 0,16 | 7,3  |   |

**Примечания.** 1 – ксенолит, трубка (тр.) Мир; 2 – гранат тр. №1, скв. 706; 3 – оливин, тр. Удачная - Восточная; 4-5 – кимберлиты трубок Мир и Удачная соответственно; 6 – вязкий битум из каверны в кимберлите тр. №1, скв. 406; 7-8 – нефти из трубок №2 и №3 соответственно; 9-11 – гидротермальная жила и кембрия соответственно; в тр. Удачная; 12 – вязкий битум из каверны в известняке, скв. 90; 13-14 – нефти из осадочных пород венда 15 пород-фундамента; 16 – битумонасыщенный известняк, скв. 25. Дально-Алактское кимберлитовое поле тр. Удачная и трубки №1 - 3, скважины 25, 88, 90, 406, 703 и 706. Прочерк не обнаружено, не опр. не опр. не опр. не опр. Анализы №№ 2-5 - по [17], №№ 1, 6-16 - по [65].

(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) - 475,2°C, бензола (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) - 289,6°C [57], – начинается примерно при 600 °С, то есть на эпи- и постмагматическом этапах [26].

## **МАКРО - И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВЫ БИТУМОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД**

Элементный состав битумов в щелочных массивах и сопровождающих их карбонатитах зависит от РТ-условий, фугитивности кислорода в расплавах, их состава и последовательности внедрения, состава породообразующих минералов, длительности и условий хранения в породах, степени окисления битумов в зоне гипергенеза, методов извлечения битумов из пород и их анализа. Учесть все эти факторы без проведения экспериментальных исследований и анализа битумов *in situ* – в первичных ФВ породообразующих минералов – пока затруднительно. К тому же из пород, как уже отмечалось, обычно извлекается хлороформом только восстановленная часть флюида. По [62], в ХБ из свежих ийолит-уртитов содержится всего 4,9 мас. % N+S+O, а отношение C/H равно 7,0, что указывает на высокие содержания УВ. Элементный состав битумов, как видно из табл. 1, не обнаруживает четкой зависимости от их возраста, последовательности внедрения фаз и состава пород. Однако этот вывод носит предварительный характер и должен быть проверен на представительном количестве проанализированных проб из свежих пород по единой методике и проведении межлабораторного контроля. Более определенно различие в элементном составе ХБ выявляется при анализе минералов, например в трахитоидном хибините значительно варьирует сумма N+S+O - от 2,5 в нефелине до 25,6 % в темноцветных минералах и 33,1 % в К-На полевоом шпате (табл. 1) [28]. Важные закономерности установлены при изучении элементного состава битумов из пегматитового тела шт. Материальная [23]. В ряду от графита III (высший антраксолит?) до нефтеподобного вещества по мере снижения температуры кристаллизации и при смене парагенезиса минералов увеличивается содержание водорода (от 0,45 до до 11,22 мас. %) и, наоборот, имеет место тенденция к снижению количества углерода, а сумма N+S+O вначале возрастает от 1,25 до 19,16 мас. %, а затем стабилизируется на уровне 8,37-12,3 мас. % (табл. 2 ). ХБ в кальцитовом карбонатите Ковдорского массива по элементному составу близок к ХБ из оливинита. В них содержание N+S+O достигает более 32 % (табл. 1).

Содержание серы в битумах из кимберлитовых трубок Сибирской платформы (1,84-3,88 мас. %) сопоставимо с ее содержанием в пегматитах Ловозерского массива (обычно в пределах от 1,36 до 4,23 мас. %) [64], но повышено по сравнению с битумами из гидротермально измененного пегматитового тела шт. Материальная (0,60-1,69 мас. %) (табл. 2). Только в озекерите из кимберлитовой трубки Мир содержание серы падает до 0,37 мас. % (табл. 3).

Начато исследование распределения редких элементов (РЭ) в битумах Хибинского и Ловозерского массивов и кимберлитовых трубках Сибирской платформы с помощью современных аналитических методов – микрозонда [64], ICP-MS и INNA [18, 19]. Причем изучены, в основном, битумы, образующиеся на конечных этапах охлаждения щелочных массивов и кимберлитовых трубок – на гидротермальном этапе преобразования пегматитов щелочных массивов [19, 64], а также в жеоде и кварцевой жиле из кимберлитовых трубок [18].

В карбоцерах – битумах с высокими зольностью и содержанием РЗЭ – из хибинского пегматита установлены структуры распада и микрозерна торита (2-4, изредка до 30 мкм) и кальцита (до 30-40 мкм), а в одном из битумов (обр. 8) – другой ториевый силикат (стисиит). В основной массе битума (матрице) карбоцеров отмечены высокие содержания (в мас. %) Са (1,62-7,02), Sr (до 0,55), иногда Ва (до 0,34), La (до 0,42), Се (до 0,25), Pr (до 0,2), Nd (до 0,13), Th (до 0,21) и S (0,10-0,48). В матрице карбоцера (обр. 4) резко возрастает содержание РЗЭ. Из этих данных следует, что часть РЭ в карбоцерах осталась в виде элементоорганических соединений (ЭОС). Битумы пегматитов Ловозерского массива содержат редкие микрозерна карбонатов Na и силикат Na и Fe. В матрице битума Ловозерского массива (обр. 12) находится (мас. %) S (1,8-2,5), As (до 0,1), Te (до 0,2), Sr (0,1-0,9), а в матрице образца 11 – S (3,5-3,6) и As (0,6-0,7) мас. %. Эти данные подтверждают изначально высокие содержания Na и S в битумах из пегматитов Ловозера [64].

Проведено сопоставление содержаний РЭ в битумоиде из флюидных включений и эвдиалите эгирин-нефелин-эвдиалитового пегматита, высшем керите (импсоните) из гидротермальной полевошпат-содалит-натролитовой жилы и мельтейгите Хибинского массива [19]. Как видно из таблицы 5, битумоид, по сравнению с вмещающим эвдиалитом, обогащен только V и Cu и содержит близкие концентрации Ni, что объясняется образованием относительно устойчивых ЭОС; содержания других РЭ, в том числе РЗЭ, значительно ниже. Импсонит из гидротермальной жилы, по сравнению с мельтейгитом, обогащен более широким спектром РЭ – U, Th, Pb, Mo, Nb, Ba, и Sr. Достаточно близки, хотя и ниже, содержания V, Y, тяжелых РЗЭ, что, скорее всего, объясняется присутствием в импсоните иных по составу ЭОС, чем в битумоиде из эвдиалита. В целом отмечается более высокий уровень многих РЭ в импсоните по сравнению с битумоидом (табл. 5).

В асфальтите из кальцитовой жеоды тр. Удачная, по сравнению с кимберлитом, также понижены содержания большинства проанализированных элементов, кроме V, Zn и Mo. Содержание РЗЭ, соответственно, составляет 11,5 и 295 г/т, но из конформности хондритнормализованных кривых распределения РЗЭ следует вывод о генетической связи асфальтита и кимберлита [18].

Таким образом, высокий уровень содержания ряда РЭ (Ba, Sr, Nd, Th, легких РЗЭ) в твердых битумах из гидротермально измененных пегматитов [64] и в щелочных породах Хибинского массива свидетельствует о генетической связи этих образований.

Таблица 5.

Содержание некоторых редких элементов в битумах и магматических породах, ppm [18, 19].

| Элемент | Хибинский массив |            |           |          |         |         | гр. Удачная |           |
|---------|------------------|------------|-----------|----------|---------|---------|-------------|-----------|
|         | керит*           | мельтейгит | биту-моид | эвдиалит | нефелин | хибинит | асфальтит   | кимберлит |
| Rb      | 5,1              | 34         | 0,118     | 55       | 142     | 162     | 0,085       | 62        |
| Cs      | 0,195            | 0,19       | 0,007     | 1,29     | 1,42    | 1,89    | 0,002       | 0,75      |
| Ba      | 835              | 335        | 5,7       | 620      | 503     | 1469    | 1,1         | 974       |
| Sr      | 1492             | 1352       | 2,9       | 10981    | 348     | 2711    | 12,3        | 717       |
| Y       | 21               | 24         | 0,65      | 6513     | 16      | 51      | 0,55        | 9,7       |
| La      | 13,3             | 69,4       | 0,82      | 2058     | 155     | 163     | 2,53        | 77,7      |
| Ce      | 16,7             | 150        | 1,5       | 4743     | 321     | 352     | 4,79        | 137,4     |
| Pr      | 2,23             | 16,6       | 0,155     | 607      | 34,3    | 33      | 0,63        | 14,6      |
| Nd      | 10,3             | 62,2       | 0,53      | 2684     | 101     | 108     | 2,36        | 48,2      |
| Sm      | 3,23             | 10,4       | 0,121     | 897      | 10,5    | 16      | 0,46        | 6,45      |
| Eu      | 1,16             | 3,04       | 0,037     | 268      | 2,2     | 4,5     | 0,13        | 1,59      |
| Gd      | 3,58             | 7,63       | 0,117     | 918      | 4,8     | 12,8    | 0,35        | 4,15      |
| Tb      | 0,56             | 1,05       | 0,023     | 177      | 0,61    | 1,85    | 0,034       | 0,51      |
| Dy      | 3,48             | 5,26       | 0,148     | 1131     | 2,69    | 9,8     | 0,126       | 2,28      |
| Ho      | 0,72             | 0,93       | 0,033     | 241      | 0,46    | 1,84    | 0,019       | 0,36      |
| Er      | 2,03             | 2,37       | 0,091     | 702      | 1,07    | 4,4     | 0,041       | 0,79      |
| Tm      | 0,29             | 0,32       | 0,015     | 113,5    | 0,15    | 0,63    | 0,003       | 0,099     |
| Yb      | 1,89             | 2,2        | 0,079     | 634      | 0,88    | 3,45    | 0,018       | 0,54      |
| Lu      | 0,28             | 0,34       | 0,011     | 94,2     | 0,12    | 0,46    | 0,003       | 0,075     |
| Zr      | 46               | 565        | 14,0      | 87579    | 812     | 638     | 0,84        | 99,5      |
| Ta      | 2,5              | 8,0        | 0,064     | 370      | 30,7    | 9,5     | 0,005       | 13,5      |
| Nb      | 168              | 110        | 0,81      | 3851     | 524     | 225     | 0,016       | 211       |
| U       | 57               | 1,1        | 0,135     | 29,8     | 6,5     | 8,9     | 0,053       | 4,74      |
| Th      | 29               | 3,2        | 0,059     | 42,1     | 42,7    | 30,7    | 0,074       | 11,7      |
| V       | 186              | 276        | 38,3      | 17,1     | 19,4    | 44      | 615         | 95        |
| Cr      | 1,95             | 51         | 3,0       | 19,3     | 15,4    | 34,3    | 3,0         | 1333      |
| Ni      | 1,5              | 29         | 20,6      | 26,6     | 16,3    | 7,1     | 120         | 1761      |
| Co      | 0,52             | 16         | 0,5       | 0,8      | 4,5     | 2,8     | 0,27        | 76        |
| Mo      | 2,7              | 1,9        | 0,26      | 5,0      | 7,8     | 2,3     | 4,7         | 2,3       |
| Pb      | 91               | н/о        | 2,45      | 12,3     | 14,4    | н/о     | 0,31        | 5,2       |
| Zn      | 24               | 105        | 49        | 151      | 164     | 138     | 321         | 58        |
| Cu      | 7,0              | 18         | 33,3      | 13,7     | 36      | 12      | 8,5         | 43,5      |

**Примечания.** Методы анализа – ICP-MS и INNA. \* керит из полевошпат-содалит-натролитовой жилы.

## ГИПОТЕЗЫ ОБРАЗОВАНИЯ БИТУМОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

**Экзогенные гипотезы** предложены на начальном этапе изучения битумов: постулируется либо возгонка органического вещества из осадочных пород [42 и др.], либо поступление его в виде реликтов отмерших организмов вместе с подземными водами [20]. В [42] утверждается, что "...Хибинский плутон имеет висячем боку архейские гнейсы, а лежащем - осадочные породы свиты имандра-варзуга, представленной черными сланцами и доломитами". Действительно, по геофизическим данным, западный и южный контакты имеют крутое падение к центру Хибинской интрузии под углом 65-70° до глубины 4 км, в интервале 4-6 км контакт выполаживается до 30°, а ниже 7 км его падение увеличивается до 50-60° [4]. Но углисто-глинистые и сульфидно-графитовые сланцы встречаются только в верхней части разреза вулканогенно-осадочной свиты имандра-варзуга, представленной здесь метаграувакками и метапелитами, содержащими значительную примесь углеродистого и сульфидного вещества. По приблизительным подсчетам ксенолиты и останцы вмещающих пород занимают 14 км<sup>2</sup> (более 1 % всей площади Хибинского массива), среди которых отмечены глинистые, углисто-глинистые и углистые сланцы [66]. Углеродистое вещество, очевидно, возгонялось при внедрении щелочных расплавов из ксенолитов и вмещающих пород массива, но мощность роговиков (обычно 0,15-0,2 км), как и фенитов (0,15-0,2 м, редко до 70-100 м), невелика по сравнению с поперечником массива (примерно 30 – 40 км). Вклад биогенного вещества в общее содержание  $C_{орг}$  массива (0,04 мас. %) [62] ограничивается также и тем, что во вмещающих породах в среднем содержится всего 0,01 мас.  $C_{орг}$  [55]. В составе ХБ из осадочных пород и гранитогнейсов содержится почти в два раза больше кислородных соединений, чем в щелочных породах Хибинского массива (табл. 2). В ИК-спектрах ХБ вмещающих пород отсутствуют УВ, а в масляной фракции ХБ щелочных пород они представлены, в основном, насыщенными УВ. В битумоидах щелочных пород не установлены порфирины, и они обычно не обладают оптической активностью [55, 52] в отличие от нефти, которая, по мнению большинства геологов-нефтяников, имеет органическое происхождение. Нагревание графитизированных сланцев ( $C_{орг}$  до 8 мас. %) в вакууме и в атмосфере аргона в интервале температур 20-1200°С привело к образованию больших количеств  $CO_2$ , а также  $CO$  и  $H_2$  (при  $T > 800^\circ C$ ), но не метана [55]. При разложении органического вещества осадочных пород в процессе регионального метаморфизма фации зеленых сланцев образовывался кероген и УВ-газы - метан с его ближайшими гомологами, которые вторично разлагались и вовлекались в щелочные расплавы в процессе формирования массивов. Однако среднее содержание метана (16,05 см<sup>3</sup>/кг [28]) в щелочных породах Хибинского массива во много раз больше, чем в гранитогнейсах архея (до 1,83 см<sup>3</sup>/кг) и осадочных породах протерозоя (в среднем 0,35

см<sup>3</sup>/кг) [55]. Отсюда следует, что биогенные УВ-газы из ассимилированных или ороговикованных и фенитизированных вмещающих пород не повлияли существенно на баланс УВ-газов в данном массиве.

Уменьшение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в нефелиновых сиенитах Хибинского массива (0,70337 в трахитоидных хибинитах) к его центральной части (0,70328-0,70313 в фойяитах) [67] можно связать с ассимиляцией метаморфизованных осадочных пород. Величина  $\delta^{18}\text{O}$  изменяется от + 7,3 ‰ в эндоконтактных хибинитах до + 6,2 ‰ в фойяитах в центре массива. Однако увеличение  $\delta^{18}\text{O}$  на 1 ‰ привело бы к ассимиляции 17 % гнейсов и мигматитов ( $\delta^{18}\text{O} = + 12$  ‰), что исключено, согласно петрохимическим оценкам [10]. Приведенные данные свидетельствуют о возможности незначительной контаминации щелочными расплавами (первые проценты) вмещающих гнейсов и вулканогенно-осадочных пород.

Отношение изотопов углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) в ХБ щелочных пород рассматриваемых массивов изменяется от -27,5 до -30,9 ‰ (табл. 1). В пегматите Заангарского массива оно равно -28,6 ‰, кальцитовом карбонатите Ковдорского массива составляет -31,5 ‰, биотитовом гнейсе Ловозерского района - -29,3 ‰ и известняке в 300 м от контакта Заангарского массива - -30,2 ‰ [14]. Однако такие же низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  установлены в битумоиде из граната кимберлитовой трубки Мир (-29,06 ‰) [15] и мантийных ксенолитах ультрабазитов в щелочных базальтоидах (-26,1 ÷ -28,9 ‰) [72]. Это свидетельствует, скорее всего, о конвергенции данного параметра и неприменимости его в качестве генетического критерия в рассматриваемой области изотопных отношений углерода.

О различной степени контаминации щелочно-ультраосновных массивов, в том числе Ковдорского, и нефелин-сиенитовых массивов Балтийского щита свидетельствуют данные по изотопии гелия. Так, отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в породах Ковдорского массива изменяется от 19,7 до  $1084 \times 10^{-8}$  (в среднем 312,8; 16 определений), в породах Хибинского массива – от 0,7 до  $43,5 \times 10^{-8}$  (в среднем 11,6; 53 определения), что, соответственно, ближе к среднему значению современной обедненной верхней мантии ( $1200 \pm 200 \times 10^{-8}$ ) и породам континентальной коры ( $1,8 \times 10^{-8}$ ) [47, 48].

Гипотеза поступления органического вещества в Хибинский массив вместе с метеорными водами зиждется на пяти анализах элементного и группового составов ХБ щелочных пород (табл. 2). Как видно из этих данных [20], битумоиды по элементному и групповому составам близки к окисленному нефтеподобному веществу из пегматитового тела шт. Материальная. Суммы N+S+O, соответственно, равны 25,44 и 25,2-33,09 мас. %. В то же время в битумоидах щелочных пород, по [20], сильно занижены содержания смол и асфальтенов, по сравнению с другими данными (табл. 2). Авторы предполагают, что ХБ изученных ими пород, в основном, состоит из восков и жирового материала, что не согласуется с данными [55] о принадлежности ХБ щелочных пород к битумам нефтяного ряда.

**Гипотеза синтеза битумов из неорганических газов и легких УВ.** К признакам эндогенной природы битумов Хибинского массива относятся: присутствие битумов во флюидных включениях в минералах щелочных пород [27, 28], закономерная смена состава битумов и парагенезисов минералов в пегматитовом теле штольни Материальная [23, 62], а также нахождение в матрице твердых битумов из пегматитов высоких концентраций Ba, Sr, Th и редких земель [64].

Представления об эндогенной природе битумов в этом массиве заложены И.А. Петерсилье [55]. Он считал, что пока мы не знаем характера химических реакций в глубинных зонах Земли, поэтому можно предложить только схему процесса образования УВ-газов и битумов, которая носит сугубо условный характер. Образование водорода вероятно в щелочном расплаве по реакциям  $2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$  и  $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ , а метана по реакциям  $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$  (500-1200°C),  $4\text{CO} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 3\text{CH}_4$  (1200-1500°C) и  $4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  (250-275°C). Образование битумов происходило в присутствии минералов-катализаторов. Возможно, ТУВ образуются по схеме Н.Д. Зелинского: “метан является источником образования метеновых ( $\text{CH}_2$ ) радикалов, которые, присоединяя метильные ( $\text{CH}_3$ ) радикалы дают парафиновые УВ” (цит. по [55]). Метана для синтеза битумов в Хибинском массиве достаточно – несколько миллиардов кубических метров [55], как в промышленных газовых месторождениях. В.Н. Флоровская с соавторами [62] предполагали, что неорганические газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), генетически связанные со щелочной магмой, являются исходными веществами для синтеза битумов, происходившего на эпи- и постмагматической стадиях. Гипотеза о синтезе битумов в щелочных массивах из неорганических газов или метана поддержана в работе [19]. Предполагается, что синтез ТУВ происходит по реакции Фишера-Тропша (20-700°C, 0,001-2 кбар), протекающей в присутствии катализаторов. Исходными веществами для этой реакции ( $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$ ) являются  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Изотопный состав  $\text{CH}_4$  ( $\delta^{13}\text{C} = -3,2 \div -12,8 \text{‰}$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = -8,5$  и  $+10,6 \text{‰}$ ) из пород и минералов Хибинского массива свидетельствует о мантийном генезисе этих газов [13]. Водород, очевидно, накапливается во флюиде за счет обезвоживания при кристаллизации щелочных амфиболов и биотита, а также при гидратации минералов [38]. Образование битумов во флюидных включениях эвдиалита из пегматита Хибинского массива объясняется многостадийными процессами каталитической поликонденсации, по [58], в подтверждение чего приводится состав восстановленных газов из этого минерала, а также нефелина, извлеченных путем их нагрева при 200, 300 и 400°C. Среди полученных газов 80 об. % приходится на водород, а остальное, в основном, - на метан с его гомологами (до  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  включительно) и олефины [19]. Однако при нагревании эвдиалита УВ-газы могут образовываться из содержащихся во флюидных включениях жидких битумов [27]. Причем количество гомологов метана,

очевидно, возрастает за счет ступенчатого (300, 500°C), а не одноактного нагрева, как это произошло с гранатом из эклогита кимберлитовой трубки Мир [51].

В статье [64] приводится пример ассоциации твердого битума с коробицынитом и эльпидитом и отсутствия битумов в том же образце пегматитового тела Шомиокитовое (Ловозерский массив), где нет микропористых Ti, Nb, Zr- силикатов. Подобные примеры подтверждают каталитическую роль цеолитоподобных водных Ti, Nb, Zr- силикатов. Кроме того, битумы ассоциируют с минералами редких земель, Y и Th, с карбонатами, сульфидами и гетеросиликатами. Авторы обращают внимание на явление риформинга – превращение низкомолекулярных алифатических УВ в ароматические УВ. Титаноорганические комплексы и цеолитоподобные титаносиликаты обладают каталитической активностью в ходе риформинга, полимеризации ненасыщенных УВ и селективного окисления УВ. В битумах из хибинских пегматитов больше полиароматических компонентов и связанного кислорода, чем в битумах ловозерских пегматитов, благодаря чему первые являются селективными комплексообразователями Th и в меньшей степени - Ca, Sr, Ba, Y, PЗЭ.

Представление о синтезе ПАУ в кимберлитовых трубках Сибирской платформы на минералах-катализаторах (алюмосиликатов, окислах) за счет реакций между CO и H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, полимеризации CH<sub>4</sub> с выделением H<sub>2</sub> высказано также в [17, 40 и др.].

**Мантйная гипотеза.** Обоснование устойчивости и анализ параметров, контролирующих состав легких УВ в РТ-параметрах существования щелочных расплавов, проведены в [31, 32, 36 и др.]. В работе [36] установлено, что с падением температуры от 525 до 300°C летучесть CH<sub>4</sub> возрастает, по сравнению с летучестью O<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>. В системе C-H при постоянной температуре 1227°C и увеличении давления от 1 до 5000 атм убывает количество H<sub>2</sub> (от 93,43 до 2,57 об. %), но растет содержание CH<sub>4</sub> (от 6,53 до 24,59 об. %) и, особенно, ближайших гомологов метана (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ÷ C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) – от 0,04 до 73,14 об. % [32]. Увеличение молекулярного веса алканов в области устойчивости алмаза показано в [44]. Другими словами, чем больше давление, тем выше степень полимеризации алканов в щелочных расплавах. Крекинг гептана (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) и гексадекана (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) подавляется при 500°C в присутствии металлического натрия [54]. С высоким содержанием Na в нефелине и эвдиалите, очевидно, связаны высокие концентрации метана [31]. Возможность высокой растворимости углерода в силикатных расплавах (до 2 мас. %) на примере ферробазальта с добавками Fe, C и H<sub>2</sub> при давлении 40 кбар, температуре 1550-1600°C и низкой фугитивности кислорода ( $\Delta \log f_{O_2}(IW) = -4 \div -6$ ) показана в [29]. При этом в расплаве образуются связи C-H и уменьшается растворимость воды до 0,8-1,0 мас. %. Экспериментальные данные подтверждают возможность присутствия ТУВ в верхней мантии. Так, при ударном воздействии на бензол до 492 кбар

образуются ПАУ, среди которых присутствуют дифенил, фенантрен, флуорен и другие [70]. Ударная нагрузка в 600 кбар превращает асфальтит в высший керит - низкий антраксолит, а увеличение нагрузки до 800 кбар приводит к образованию из асфальтита высшего антраксолита [39].

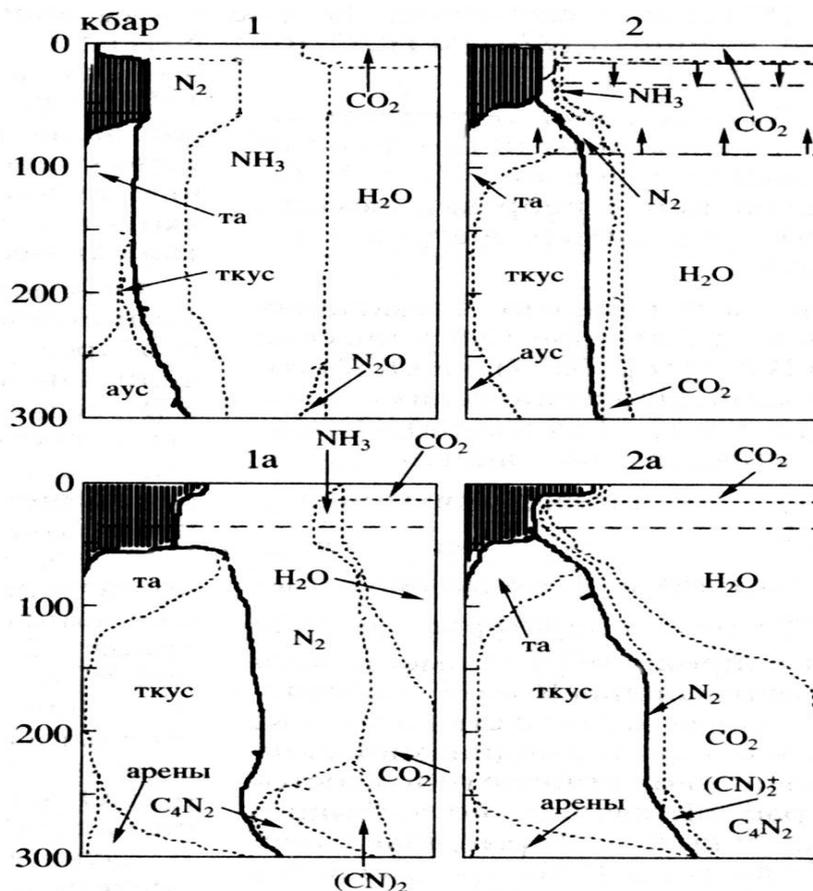


Рис. 4. Термодинамические модели [25] состава газовой фазы (мас. %) в гранатовом перидотите трубки Обнаженная (1 и 1а) [41] и алмазе из трубки Кимберли а Южной Африке (2 и 2а) [69].

В моделях 1а и 2а – избыток углерода. Поля с вертикальной штриховкой соответствуют метану. Пунктирная линия со штрихом фиксирует фазовый переход алмаз-графит, а пунктирные линии со стрелками выделяют двухфазную область (газ + твердый углерод) среди однофазных (газ). Сокращения: та – тяжелые алканы, ткус – тяжелые кислородсодержащие- и аус - легкие N-содержащие углеводородные соединения.

Естественно, возникает вопрос о составе УВ в щелочных расплавах при высоких РТ-параметрах. Впервые состав УВ системы С-Н при 127-2337°C и 228 кбар рассчитан методом констант равновесия в [63]. В модель с избытком углерода включались алканы (1 – C<sub>20</sub>), алкены (1 – C<sub>20</sub>), алкины (1 – C<sub>20</sub>), нафтены и арены. Всего вместе с изомерами и Н<sub>2</sub> – 220 газов. Оказалось, что в РТ-условиях земной коры доминирует метан, а ниже, в верхней мантии, он сменяется газообразными ТУВ. Перепроверка этой модели путем минимизации энергии Гиббса с помощью программного

комплекса СЕЛЕКТОР подтвердила устойчивость тяжелых алканов в верхней мантии и продемонстрировала распад ТУВ в зоне фазового перехода алмаз-графит на метан с его ближайшими гомологами и твердый углерод [33]. Для магматических расплавов важно рассмотреть состав газов в РТ-условиях мантии и земной коры в системе С-Н-N-О. Такие равновесные термодинамические модели рассчитаны [25] с соотношением элементов, взятых по составу газовой фазы из гранатового перидотита кимберлитовой трубки Обнаженная в Якутии [41] и алмаза из трубки Кимберли в Южной Африке [69]. Как видно на рис. 4 (модели 1 и 2), мантийный флюид состоит, с одной стороны, из тяжелых алканов и кислородсодержащих производных, а с другой стороны – из неорганических газов ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  и др.). Введение в систему С-Н-N-О избытка углерода (модели 1а и 2а) приводит к расширению поля тяжелых УВ и их производных и смене в области перехода от верхней к нижней мантии тяжелых алканов на ПАУ. ТУВ и их производные в зоне фазового перехода алмаз-графит превращаются в  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  и твердый углерод, образование которых зависит от соотношения элементов в системе С-Н-N-О. В рассмотренных моделях подъем флюида производился по геобаротерме, в каждой точке которой достигалось равновесие. В случае метастабильного подъема изменяется объемная энергетическая емкость ТУВ ( $\Delta U = U_m - U_0$ , где  $U_m$  и  $U_0$ , соответственно, внутренняя энергия в метастабильном и равновесном состояниях). Например, у эйкозана она равна при 20,7 кбар и  $700^\circ C$  1017 ккал/л, а в стандартных условиях (1 бар,  $25^\circ C$ ) – 158 ккал/л. На глубине порядка 7 км  $\Delta U$  жидких УВ находится в пределах 300-500 ккал/л при температуре  $100-275^\circ C$  [34]. Подъем магматических расплавов из мантии до камеры в земной коре происходит с многократным падением давления, в то время как температура изменяется незначительно. Можно предположить, что при этом газообразные ТУВ частично сохраняются от распада на метан и твердый углерод в благоприятных условиях: относительно быстром подъеме (особенно при формировании кимберлитовых трубок), высоком уровне щелочности и значительных содержаниях других летучих компонентов. Присутствие жидких УВ во флюидных включениях в гранатах трубки Мир и высокотемпературных дифенила и флуорена в кимберлитовых трубках Якутии можно объяснить их поступлением из верхней мантии с последующей конденсацией. Таким образом, по аналогии с кимберлитовыми трубками [26], предполагается, что газообразные ТУВ присутствовали в щелочных расплавах в верхней мантии. О возможности сохранения в расплавах алканов с цепью из 6 атомов углерода свидетельствуют данные по составу УВ-газа из базальтовых потоков Большого трещинного Толбачинского извержения на Камчатке (1975-1976 гг.), в котором содержание *n*-гексана ( $C_6H_{10}$ ) и изогексана ( $C_6H_{10}$ ) в сумме варьирует от 2,08 до 48,25 об. % [46].

**Модель генезиса щелочных массивов с участием ТУВ.** В свете изложенных данных рассмотрим комбинированную модель генезиса девонских щелочных массивов Балтийского щита. Согласно современным представлениям [4, 67 и др.], образование щелочных массивов связано с подъемом мантийного плюма и плавлением метасоматизированной верхней мантии. Доли вклада благородных газов в родительские расплавы щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексов нижней и верхней мантии, а также насыщенных атмосферными газами метеорных вод, соответственно, составляют, по И.Н. Толстихину с соавторами, 2 %, 97,95 % и 0,05 мас. % (цит. по [48]). Иницирующий плавление пород флюид, содержащий при 300 кбар и 2270°C неорганические газы и газообразные ТУВ [25], мог поступать из нижней мантии. В палеопротерозое (по Sm-Nd-изохроне, построенной по минералам ксенолита шпинелевого гарцбургита - 2054±74 млн лет) и силуре (по Rb-Sr-изохроне минералов того же гарцбургита - 427±5,7 млн лет) верхняя мантия в регионе была подвергнута метасоматозу [3] с привнесом РЭ [67]. Можно предположить, что некоторые РЭ образовывали в мантии с ТУВ элементоорганические соединения. Благодаря своей большой энергетической емкости, газообразные ТУВ вместе с неорганическими газами, возможно, участвовали в селективном плавлении мантийных пород. Данные по изотопии Nd и Sr указывают на существование отдельных мантийных источников, с одной стороны, щелочных ультрамафитов и карбонатитов, а с другой - щелочных сиенитов Хибинского и Ловозерского массивов. Первые, вероятно, образовались при высокой степени плавления деплетированных и метасоматизированных пород типа гранатового и шпинелевого перидотитов [4], а вторые - в результате динамической кристаллизации нефелин-бенморейтовых магм [67]. Образование ультраосновных флюидов, судя по данным, полученным для ксенолитов шпинелевых перидотитов, происходило при T 990-1050°C и P 16±3 кбар [4]. В ходе метастабильного подъема щелочных расплавов в магматические камеры, очевидно, происходил частичный распад ТУВ, приводящий к уменьшению длины УВ-цепочек и числа бензольных колец в образующихся соединениях. Степень сохранности ТУВ в расплавах, скорее всего, зависит от их щелочности, температуры, вязкости, скорости подъема и режима охлаждения. Кристаллизация расплава, как отмечалось, сопровождается захватом минералами микрозерен аморфного углеродистого вещества. Возможно, оно сложено антраксолитом, керитом и микрозернистым агрегатом графита. Ответ на этот вопрос важен, так как присутствие углеродистого вещества, сохранившегося в породообразующих минералах, допускает возможность присутствия в расплаве высокомолекулярных УВ. Из остаточных расплавов-флюидов образуются пегматитовые шлиры и жилы. Дальнейшее охлаждение пород массивов приводит к конденсации паров воды ( $T_{кр} = 374,15^{\circ}\text{C}$ ) и формированию гидротермальных растворов. Эмпирические данные свидетельствуют, что в остаточных флюидах и

гидротермах накапливаются ТУВ, которые при достижении критических температур ( $T_{кр}$ ) тоже конденсируются, превращаясь в жидкие УВ, и отвердевают ниже температуры плавления [26]. Жидкие УВ, образуя капельки нефти в гидротермальном растворе, могут разлагаться на битумы и УВ-газы. Так, экспериментально показано, что при взаимодействии гидротермальных растворов разного состава, содержащих  $Na_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $NaHCO_3$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$  или  $LiF$ , с нефтью (при 260-490°C и 0,08-1,5 кбар) в кристаллах кварца, кальцита и флюорита образуются водно-углеводородные включения. Причем нефть претерпевает частичное фракционирование с образованием УВ-газов, легких нефтей полужидких и твердых битумоидов [6]. Процессы кристаллизации расплавов, пегматитов и гидротермальных жил сопровождаются, очевидно, сорбцией, а также поликонденсацией ТУВ на минералах-катализаторах с образованием битумов, содержащих ЭОС. Таким образом, длительный период становления щелочных вулканоплутонов, начиная с подъема расплава из верхней мантии и до формирования гидротермальных жил, сопровождается падением температуры примерно от 1000°C и давления от десятков килобар. При этом высокотемпературные ассоциации ТУВ сменяются на низкотемпературные и происходят их агрегатные превращения – от газообразных к жидким и твердым соединениям. Очевидно, этот цикл изменения состава ТУВ повторяется при внедрении и кристаллизации каждой очередной порции (фазы) расплава. Внедрение расплавов сопровождается частичной ассимиляцией и метаморфизмом вмещающих осадочных пород, что приводит к возгонке биогенного углерода. Так, изотопный состав углерода графита ( $\delta^{13}C$ ) из сапфиноносных пегматитов, эгирин-полевошпатовых и альбитовых жил в Хибинском массиве изменяется от -7 до -25‰, что, по мнению З.В. Шлюковой [66], связано со смешиванием углерода из различных источников. Таким образом, генезис ТУВ в щелочных массивах, очевидно, не сводится к какому-то одному процессу. К тому же, они, скорее всего, образуются из разных источников, вклад которых в образование битумов предстоит оценить.

В данной статье не рассматривался подробно вопрос о соотношении УВ-газов и битумов. Заметим только, что при изучении состава газа в щелочных породах и минералах следует одновременно определять  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $H_2S$ , УВ-газы, чтобы иметь представление о соотношении элементов в системе C-H-N-O-S, необходимом для проведения термодинамического моделирования состава флюида при высоких P-T-параметрах. С целью проверки мантийной гипотезы генезиса ТУВ важно определить состав газов и провести поиск конденсированных нафтидов в мантийных ксенолитах и мегакристах минералов из трубок взрыва в Хибинском массиве [2]. При этом следует установить состав УВ, включая ПАУ, в том числе дифенил и флуорен. Большой интерес представляет изучение изотопного состава Nd и Sr в битумах для установления их происхождения. По изотопным

отношениям Nd и Sr в дифференцированном ряду битумов из пегматита шт. Материальная можно попытаться построить изохрону.

Дальнейший прогресс в исследовании генезиса УВ и битумов из щелочных массивов связан не только с геохимическими, но и экспериментальными работами и построением нового поколения термодинамических моделей, в том числе в РТ-условиях верхней мантии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева Е.Д., Кононова В.А., Свешникова Е.В., Яшина Р.М. Магматические горные породы. М: Наука, 1984, т. 2, 415 с.
2. Арзамасцев А.А., Дальгрэн С. Глубинные минеральные ассоциации в породах даек и трубок взрыва палеозойской щелочной провинции Балтийского щита // Геохимия, 1993, № 8, с. 1132-1142.
3. Арзамасцев А.А., Беляцкий Б.В. Эволюция мантийного источника Хибинского массива по данным Rb-Sr и Sm-Nd-изучения глубинных ксенолитов // Докл. РАН, 1999, т. 366, № 3, с. 387-391.
4. Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Глазнев В.Н., Раевский А.Б. Глубинное строение и состав нижних горизонтов Хибинского и Ловозерского комплексов, Кольский полуостров: петролого-геофизическая модель // Петрология, 1998, т. 6, № 5, с. 478-496.
5. Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Травин А.В. и др. Длительность формирования палеозойской магматической системы в центральной части Кольского полуострова: U-Pb, Rb-Sr, Ar-Ar-данные // Докл. РАН, 2007, т. 413, № 5, с. 666-670.
6. Балицкий В.С., Прокофьев В.Ю., Балицкая Л.В. и др. Экспериментальное изучение взаимодействия минералообразующих гидротермальных растворов и нефти и их совместной миграции // Петрология, 2007, т. 15, № 3, с. 227-240.
7. Беляев К.Д., Увадьев Л.И., Шульга Т.Ф. Закономерности размещения массивов центрального типа Кольского полуострова // ДАН СССР, 1976, т. 226, № 1, с. 163-165.
8. Бескровный Н.С. Нефтяные битумы и углеводородные газы как спутники гидротермальной деятельности. Л: Недра, 1967, 209 с.
9. Бородин Л.С., Гладких В.С. К петрологии щелочных базальтов Кузнецкого Алатау // Изв. АН СССР, Сер. геол., 1967, № 12, с. 5-20.
10. Борщевский Ю.А., Борисова С.Л., Медведовская Н.И. и др. Изотопные особенности минералов и пород Хибино-Ловозерского комплекса и некоторые аспекты проблемы их генезиса // ЗВМО, 1987, вып. 5. с. 532-540.
11. Боткунов А.И., Гаранин В.К., Крот А.Н. и др. Первичные углеводородные включения в гранатах из кимберлитовых трубок "Мир" и "Спутник" // ДАН СССР, 1985, т. 280, № 2, с. 468-473.
12. Вдовыкин Г.П., Бодунов Е.И., Изосимова А.Н. и др. Битумы в кимберлитах трубки "Мир" // ДАН СССР, 1979, т. 245, № 4, с. 941-946.
13. Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и CO<sub>2</sub>, содержащихся в щелочных изверженных породах Хибинского, Ловозерского и Иллимауссакского массивов // ДАН СССР, 1967, т. 176, № 4, с.914-917.
14. Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Изотопный состав углерода битумов изверженных и метаморфических пород // Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 1, с. 186-189.
15. Галимов Э.М., Боткунов А.И., Банникова Л.А. и др. Изотопный состав углерода газа и битумоида газовой-жидких включений в гранате из кимберлита трубки "Мир" // ДАН СССР, 1988, т. 301, № 2, с. 436-437.

16. **Гаранин В.К., Касимова Ф.И., Мельников Ф.П.** Угледородные включения в цирконе из кимберлитовой трубки “Мир” // Докл. РАН, 1993, т. 331, № 6, с. 717-718.
17. **Геохимия** полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Под ред. А.Н. Геннадиева и Ю.И. Пиковского. М.: Изд-во МГУ, 1996, 192 с.
18. **Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З.** Распределение микроэлементов в системах кимберлит–битум и базальт–битум в диатремах Сибирской платформы // Докл. РАН, 2004, т. 399, № 3, с. 373-377.
19. **Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Кулакова И.И.** Геохимические особенности восстановленных флюидов щелочных пород Хибинского массива // Докл. РАН, 2006, т. 407, № 1, с. 82-87.
20. **Гусева А.Н., Красильникова М.П.** О составе органического вещества в породах Хибинского щелочного массива // Вестник МГУ, 1960, № 2, с. 68-69.
21. **Довгаль В.Н., Широких В.А.** История развития магматизма повышенной щелочности Кузнецкого Алатау. Новосибирск: Наука, 1980, 216 с.
22. **Дудкин О.Б., Минаков Ф.В., Кравченко М.П.** Карбонатиты Хибин. Апатиты. Кольский филиал АН СССР, 1984, 97 с.
23. **Зезин Р.Б., Соколова М.Н.** Макропроявления углеродистых веществ в гидротермальных образованиях Хибинского массива // ДАН СССР, 1967, т. 177, № 4, с. 921-924.
24. **Зубков В.С.** К сопоставлению щелочно-оливин-базальтовых формаций Минусинской системы впадин и Байкальского рифта // Геохимия вулканитов различных геодинамических обстановок. Новосибирск: Наука, 1986, с. 112-133.
25. **Зубков В.С.** К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы C-H-N-O-S в *PT*-условиях верхней мантии // Геохимия, 2001, № 2, с. 131-145.
26. **Зубков В.С.** Постмагматическая гипотеза генезиса нефтидов в кимберлитовых трубках Сибирской платформы // Отечественная геология, 2006, № 6, с. 45-51.
27. **Икорский С.В.** Угледородные газы и битумы в породообразующих минералах Хибинского массива // ДАН СССР, 1964, т. 157, № 4, с. 876-878.
28. **Икорский С.В.** Органическое вещество в минералах изверженных горных пород (на примере Хибинского щелочного массива). Л.: Наука, 1967, 120 с.
29. **Кадик А.А., Литвин Ю.А., Колташев В.В. и др.** Растворимость водорода и углерода в восстановленных магмах ранней Земли // Геохимия, 2006, № 1, с. 38-53.
30. **Каминский Ф.В., Кулакова И.И., Оглоблина А.И.** О полициклических ароматических углеводородах в карбонадо и алмазе // ДАН СССР, 1985, т. 283, № 4, с. 985-988.
31. **Каржавин В.К.** Угледородные газы Хибинского массива и их связь с щелочным компонентом минералов и пород // Щелочные породы Кольского полуострова. Л.: Наука, 1974, с. 80-85.
32. **Каржавин В.К., Вендилло В.П.** Термодинамическое равновесие и условия существования угледородных газов в магматическом процессе // Геохимия, 1970, № 10, с. 1165-1173.
33. **Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А.** Римейк термодинамической модели системы C-H Э.Б. Чекалюка // Докл. РАН, 1998, т. 358, № 2, с. 222-225.
34. **Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н. и др.** Термодинамический критерий метастабильного состояния угледородов в земной коре и верхней мантии // Геология и геофизика, 1998, т. 39, № 11, с. 1518 – 1528.
35. **Ковальский В.В., Изосимова А.Н., Сафронов А.Ф. и др.** О битумопроявлениях в кимберлитовой трубке “Удачная” // Литология и геохимия нефтегазоносных толщ Сибирской платформы, М.: Наука, 1981, с. 213-217.

36. **Когарко Л.Н.** Термодинамические активности компонентов агпайтовых нефелиновых сиенитов и их использование для решения геохимических задач // Геохимия, 1970, № 4, с. 487-500.
37. **Когарко Л.Н.** Щелочной и кимберлитовый магматизм в истории Земли и проблемы их рудоносности // Материалы Международного (стран СНГ) совещания “Щелочной магматизм Земли и его рудоносность”, г. Донецк, 10-16 сент. 2007 г. Киев: ЛОГОС, 2007, с. 114-116.
38. **Когарко Л.Н., Костольяни Ч., Рябчиков И.Д.** Геохимия восстановленного флюида щелочных магм // Геохимия, 1986, № 12, с. 1688-1695.
39. **Корочанцев А.В.** Ударное преобразование битумов: приложение к органическому веществу метеоритов и импактитов. Автореф. дис. ... к. г.-м. н. М., 2004, 27 с.
40. **Кулакова И.И., Оглоблина А.И., Руденко А.П. и др.** Полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования // ДАН СССР, 1982, т. 267, № 6, с. 1458-1461.
41. **Лутц Б.Г., Петерсилье И.А., Каржавин В.К.** Состав газообразных веществ в породах верхней мантии Земли // ДАН СССР, 1976, т. 226, № 2, с. 440-443.
42. **Люткевич Е.М.** Выступление в прениях на Всесоюзном совещании по проблеме происхождения нефти // Проблема происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей. М.: Гостехиздат, 1960, 286 с.
43. **Макаров К.К.** Новые данные о нефтегазопроявлениях в районе алмазного месторождения трубки “Удачная” (р. Далдын, Восточная Сибирь) // ДАН СССР, 1960, т. 134, № 3, с. 650-653.
44. **Маракушев А.А., Маракушев С.А.** РТ-фации простых, углеводородных и органических веществ системы С-Н-О // Докл. РАН, 2006, т. 406, № 4, с. 521-527.
45. **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.
46. **Мархинин Е.К.** Вулканы и жизнь: (проблемы биовулканологии). М.: Мысль, 1980, 196с.
47. **Митрофанов Ф.П., Икорский С.В., Каминский И.Л.** Изотопы Не в палеозойских щелочных интрузиях Кольского полуострова и Северной Карелии // Докл. РАН, 1995, т. 345, № 2, с. 243-246.
48. **Нивин В.А., Икорский С.В., Каменский И.Л.** Изотопно-газовые индикаторы источников вещества палеозойских щелочных комплексов Кольской провинции и связанных с ними рудных месторождений // Щелочной магматизм и проблемы мантийных источников. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2001, с. 129-142.
49. **Нивин В.А., Коноплева Н.Г., Treloar P., Икорский С.В.** Формы нахождения, взаимосвязь и проблемы происхождения углеродистых соединений в породах Хибинского щелочного массива // Плюмы и проблема источников щелочного магматизма. Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2003, с.126-143.
50. **Оглоблина А.И., Руденко А.П., Кулакова И.И. и др.** Особенности состава полициклических ароматических углеводородов в кимберлитах // ДАН СССР, 1983, т. 272, № 4, с. 964-967.
51. **Осоргин Н.Ю., Томиленко А.А.** К вопросу о коэффициенте восстановленности флюида // Термобарогеохимия минералообразующих процессов. Летучие компоненты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, ОИГГиМ, 1994, вып. 3, с. 7-16.
52. **Павлова М.А.** Новые данные о составе рассеянных битумов изверженных горных пород Хибинского массива // Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова. Апатиты. Кольский филиал АН СССР, 1971, вып. 2, с. 256-270.
53. **Парначев В.П., Вылцан И.А., Макаренко Н.А. и др.** Девонские рифтогенные формации юга Сибири. Томск, ТГУ, 1996, 239 с.

54. Паушкин Я.М., Лосев Ю.П., Ананьев П.Г. Подавление крекинга низкомолекулярных (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>) и высокомолекулярных углеводородов (полиолефинов) щелочными металлами и их гидроокисями // Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 6, с. 1276-1283.
55. Петерсилье И.А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.-Л.: Наука, 1964, 171 с.
56. Припачкин В.А., Павлова М.А., Галахова Т.Н. и др. Битумы хибинских карбонатитов // ДАН СССР, 1985, т. 281, № 6, с. 1424-1426.
57. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982, 592с.
58. Руденко А.П., Кулакова И.И., Курганова С.Я. Научные основы каталитической конверсии углеводородов // Киев: Наукова думка, 1977, с. 164-207.
59. Сазонов А.М., Врублевский В.В., Гертнер И.Ф. и др. Заангарский щелочной интрузив, Енисейский кряж: Rb-Sr, Sm-Nd-изотопный возраст пород и источники фельдшпатоидных магм в позднем докембрии // Докл. РАН, 2007, т. 413, № 6, с. 798-802.
60. Сафронов А.Ф., Зинчук Н.Н., Каширцев В.А. и др. Нафтидопроявления в кимберлитовых трубках и вмещающих породах Якутской алмазонасной провинции // Геология и геофизика, 2005, т. 46, № 2, с. 151-159.
61. Тихоненков И.П. Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива и роль постмагматических явлений в их формировании. М.: Изд-во АН СССР, 1963, 247 с.
62. Флоровская В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И. и др. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М.: Наука, 1968, 251 с.
63. Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. Киев: Наукова думка, 1967, 256 с.
64. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В. и др. К вопросу об образовании и геохимической роли битуминозных веществ в пегматитах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия, 2006, № 7, с. 774-789.
65. Шепелева Н.Н., Оглоблина А.И., Пиковский Ю.И. Полициклические ароматические углеводороды в углеродистом веществе Далдыно-Алакитского района Сибирской платформы // Геохимия, 1990, № 5, с. 731-740.
66. Шлюкова З. В. Минералогия контактовых образований Хибинского массива. М.: Наука, 1986, 97 с.
67. Kramm U., Kogarko L.N. Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero apatitic centres, Kola alkaline province, Russia // Lithos, 1994, v. 32, p. 225-242.
68. Kramm U., Kogarko L.N., Kononova V.A., Vartiainen H. The Kola alkaline province of the CIS and Finland: Precise Rb-Sr ages define 380-360 Ma age range for all magmatism // Lithos, 1993, v. 30, p. 33-44.
69. Melton C.E., Giardini A.A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil // Am. Mineral., 1974, v. 59, № 7-8, p. 775-782.
70. 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.
71. Petersilie I.A., Sorensen H. Hydrocarbon gases and bituminous substances in rocks from the Pimaussaq alkaline intrusion, South Greenland // Lithos, 1970, v. 3, p. 59-76.
72. Sugisaki R., Mimura K. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, № 11, p. 2527-2542.
- 73.

## Основные физико химические параметры природных минералообразующих флюидов

В. Б. Наумов, В. А. Дорофеева, О. Ф. Миронова

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 19; e-mail: [naumov@geokhi.ru](mailto:naumov@geokhi.ru)*

На основе созданной нами базы данных, включающей более 17500 публикаций по флюидным и расплавленным включениям в минералах, обобщены результаты по основным физико-химическим параметрам природных минералообразующих флюидов (температура, давление, плотность, соленость водных растворов, газовый состав флюидов). Для 21 минерала приведены данные о частоте встречаемости температур гомогенизации флюидных включений в разных температурных интервалах, что позволило выявить интервалы наиболее благоприятных температур их образования. По данным 5260 определений рассмотрена частота встречаемости температур и давлений природных флюидов в диапазоне 20-1200°C и 1-12000 бар. В этом диапазоне выявлена частота встречаемости существенно водных и преимущественно безводных флюидных включений в минералах. Первые преобладают при температурах ниже 600°C и при давлениях ниже 4000 бар, вторые преобладают при температурах 600-1200°C и при давлениях 4000-12000 бар. Приведены некоторые примеры визуально наблюдаемой магматической воды, существующей в виде собственной высокоплотной фазы в расплавленных включениях в минералах из различных регионов мира (Кавказ, Италия, Словакия, США, Узбекистан, Новая Зеландия, Чили и др.). Обращено внимание на значительное количество данных, свидетельствующих о весьма высоких, более 1000-1500 бар, давлениях при гидротермальном минералообразовании. Эти давления значительно превосходят величину не только гидростатической, но даже литостатической нагрузки вышележащих пород. По данным более 18000 определений рассмотрена частота встречаемости температур и солености гидротермальных минералообразующих флюидов в интервале 20-1000°C и 0-80 мае. % экв. NaCl, а также температур и плотностей этих флюидов в интервале 20-1000°C и 0.01-1.90 г/см<sup>3</sup>. Рассмотрены основные методы анализа газов природных флюидов, использованные при исследовании включений в минералах в разные периоды времени (1965-2007 г.г.). На основании более 3000 определений, полученных самым распространенным методом анализа индивидуальных включений (раман-спектроскопия), рассчитан средний состав газовой фазы природных флюидов.

Проблема состава, физических и химических свойств природных флюидов, их эволюции в пространстве и во времени является одной из центральных в теории минерало- и рудообразования. Среди методов, которые могут дать надежную количественную информацию о природных флюидах, о процессах кристаллизации минералов и об условиях формирования горных пород и месторождений полезных ископаемых, все большее развитие приобретают методы изучения включений минералообразующих сред. С их помощью получают данные для решения самых разнообразных задач, начиная с оценок физико-химических условий минералообразования, что дает возможность освещать важнейшие вопросы теории рудообразования, и кончая практическим применением для целей

поисков и разведки месторождений полезных ископаемых. Стремительное развитие техники физического и химического анализа микровключений, постоянно расширяющее возможности получения все более достоверных и часто уникальных данных, приводит к тому, что в настоящее время в большинстве работ, претендующих на полноценное освещение процессов природного минералообразования, присутствуют результаты исследований микровключений. Об этом свидетельствует и рост числа публикаций, в которых приведены данные о включениях в минералах (табл. 1), начавшийся с середины XX века после выхода в свет специальной монографии Н.П. Ермакова [1]. Если за все время изучения включений в минералах начиная с 1822 г. (первое экспериментальное исследование жидких включений в образцах кварца, проведенное Х. Дэви) в мировой литературе опубликовано ~17600 работ, то только за последние 15 лет их опубликовано ~5300, т.е. 30%. Отметим, что значительную роль в развитии нового направления в минералогии, геохимии и петрологии сыграли также Г.Г. Леммлейн [2, 3], Э. Реддер [4,5], В.А. Калюжный [6, 7], Ю.А. Долгов [8, 9], Б. Поти [10, 11], Р.

Таблица 1

**Количество публикаций, в которых изучены включения в минералах, в разные периоды времени, из них публикации (в %) с разным числом авторов в 1 работе, а также количество публикаций (в %) в отечественных и зарубежных изданиях.**

| <b>Период</b>    | <b>Количество публикаций</b> |                 | <b>Количество авторов в 1 публикации</b> |          |          |                | <b>Количество публикаций, %</b> |                   |
|------------------|------------------------------|-----------------|--|----------|----------|----------------|---------------------------------|-------------------|
|                  | <b>за период</b>             | <b>за 1 год</b> | <b>1</b>                                 | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>более 3</b> | <b>отечественные</b>            | <b>зарубежные</b> |
| <b>1822-1900</b> | 101                          | ~1              | 90%                                      | 8%       | 1%       | 1%             | 4                               | 96                |
| <b>1901-1950</b> | 147                          | 3               | 87                                       | 9        | 3        | 1              | 25                              | 75                |
| <b>1951-1960</b> | 306                          | 31              | 75                                       | 20       | 5        | 0              | 73                              | 27                |
| <b>1961-1970</b> | 1236                         | 124             | 53                                       | 32       | 10       | 5              | 75                              | 25                |
| <b>1971-1980</b> | 3471                         | 347             | 38                                       | 32       | 19       | 11             | 70                              | 30                |
| <b>1981-1990</b> | 5530                         | 553             | 29                                       | 31       | 22       | 18             | 30                              | 70                |
| <b>1991-2000</b> | 3896                         | 390             | 17                                       | 28       | 25       | 30             | 20                              | 80                |
| <b>2001-2007</b> | 2884                         | 412             | 9  | 18       | 23       | 50             | 19                              | 81                |

Клоккьятти [12, 13], Р. Боднар [14, 15], А.В. Соболев [16,17] и многие другие ученые.

Из данных табл. 1 отчетливо видна тенденция изменений в исследованиях включений в минералах. В XIX веке эти исследования проводили в основном ученые-одиночки, поэтому в 90 % публикаций имеется только один автор. В XX веке эта цифра устойчиво уменьшается: от 75% (1951-1960) к 38% (1971-1980) и до 17% (1991-2000). В начале XXI века уже только в 9% публикаций имеется один автор. В последние годы в связи с появлением различных методик половина всех исследований проводится коллективом ученых (4 и более человек), каждый из которых является профессионалом в своей области знаний.

Первое крупное обобщение данных об основных физико-химических параметрах природных минералообразующих флюидов было опубликовано в 1980 г. [18]. Оно основывалось на созданной нами с помощью перфокарт базе данных по флюидным и расплавленным включениям в минералах. В базу, начиная с 1964 г., были занесены все собственные и опубликованные в 4700 работах результаты исследований микровключений. На каждой перфокарте были записаны данные, относящиеся, как правило, к одному минералу одной генерации из какого-либо объекта. Таким образом, одна перфокарта обычно содержала результаты, полученные по нескольким, (часто нескольким десяткам), микровключениям. Были обобщены данные по агрегатному состоянию минералообразующих флюидов (6670 определений для 32 минералов), по их температурам и плотностям (1015 определений), по температурам и солености флюидов (1124 определения), а также по температурам и давлениям флюидов (880 определений). Кроме того, для 10 самых типичных минералов рудных месторождений были выявлены наиболее благоприятные температуры их образования.

Начиная с 1994 г. эта база данных постепенно переносилась в компьютерную систему "Paradox for Windows", в которую вводились и новые опубликованные результаты. Отметим принцип, который использовался при наполнении базы количественными данными. Если для образца какого-либо минерала было получено много определений температур гомогенизации включений или температур кристаллизации, а разница в крайних значениях была равна или более  $50^{\circ}\text{C}$ , то вводилось минимальное и максимальное значение, если же эта разница была менее  $50^{\circ}\text{C}$ , то вводилось среднее значение температуры. Для солености водных растворов - бралось среднее значение при интервале крайних значений менее 5 мае. %, если этот интервал был равен или больше 5 мае. %, то заносилось два значения солености - минимальное и максимальное. Для давлений природных флюидов - если для образца минерала разница между средним давлением не превышала 10% от максимального значения давления, то заносилось одно среднее значение, если превышала - то заносились минимальное и максимальное значения. Из работ, посвященных анализу газовых компонентов, заносились значения, полученные широко распространенными методами анализа - масс-спектрометрией, газовой

хроматографией и раман-спектроскопией. Если одни и те же образцы или флюидные включения анализировались разными методами, то заносились все полученные результаты. Для соблюдения необходимого единообразия концентрации летучих компонентов вводились в базу в мольных процентах. Если количество летучих было дано в других единицах, то там, где это возможно, оно пересчитывалось на мольные проценты. В противном случае работа в соответствующую базу данных не вводилась.

В табл. 2 приведены данные о количестве публикаций и определений основных физико-химических параметров природных флюидов и расплавов, полученных по включениям в минералах в разные периоды времени. Отметим, что все данные о температурах (около 2900 публикаций и более 38700 определений) относятся только к температурам гомогенизации включений. Из этих определений температур ~8% являются нашими данными, остальные - литературные. Из 5400 определений давлений ~15% получили мы, из 18400 определений солёности наших данных ~5%. Если в большинстве работ XIX века приводилось только описание микроскопических наблюдений флюидных и расплавных включений в минералах, то в XX веке началось их экспериментальное изучение, причем все более и более различными методами. Это дало возможность надежно определять основные физико-химические параметры кристаллизации природных минералов. В табл. 2 видно, что сначала проводились измерения температур гомогенизации флюидных включений, затем удалось разработать методы определения давления. С появлением криометрической техники стало возможным определять температуры эвтектики водных растворов флюидных включений, оценивать их солёность и идентифицировать газы (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>) в этих включениях. Широкое применение методов анализа газовых компонентов во флюидных включениях началось после 1965 г. (табл. 2). К концу 2007 г. общее количество анализов газового состава флюидных включений, опубликованных в 279 работах, превысило 5300. В целом можно уверенно говорить о хорошей представительности материала, имеющегося в базе данных к началу 2008 г.

В табл. 3 мы свели данные об общем количестве определений основных физико-химических параметров минералообразующих флюидов (температура, давление, солёность и газовый состав), полученных к настоящему времени в разных минералах. В таблице приведены сведения для 46 минералов. Для 6 минералов, являющихся наиболее распространенными в гидротермальных месторождениях и рудопрооявлениях, количество определений превышает 1000 (кварц- 36972, флюорит-5263, кальцит- 3970, сфалерит - 3516, барит - 1324, доломит - 1031). Общее количество определений температур гомогенизации флюидных включений в 44 минералах (все минералы в табл. 3 кроме галенита и золота) составляет 32264. Они были получены на более чем 5000 объектах мира. Всего в нашей базе данных занесены сведения о температурах образования 272 минералов.

Список этих минералов с указанием количества имеющихся определений приведен в табл. 4. Отметим, что в таблицу не включены данные по температурам гомогенизации силикатных расплавных включений, а также по температурам декрепитации включений в минералах. Для некоторых минералов, многие из которых являются непрозрачными, в опубликованных работах указаны температуры их образования. Обычно эти температуры получены по флюидным включениям в прозрачных минералах (кварц, кальцит, флюорит, барит и др.), в которых непрозрачные минералы находятся в виде сингенетических кристаллических включений.

Таблица 2.

**Количество публикаций и определений основных физико-химических параметров природных флюидов, полученных по включениям в минералах в разные периоды времени**

| <b>Период</b>         | <b>Количество публикаций</b> | <b>%</b> | <b>Количество определений</b> | <b>%</b> |
|-----------------------|------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| <i>Температура</i>    |                              |          |                               |          |
| <b>1900-1949</b>      | 16                           | 1        | 52                            | 0.1      |
| <b>1950-1959</b>      | 89                           | 3        | 503                           | 1.3      |
| <b>1960-1969</b>      | 351                          | 12       | 2235                          | 5.8      |
| <b>1970-1979</b>      | 710                          | 24       | 6824                          | 17.6     |
| <b>1980-1989</b>      | 713                          | 25       | 8974                          | 23.2     |
| <b>1990-1999</b>      | 555                          | 19       | 9124                          | 23.6     |
| <b>2000-2007</b>      | 460                          | 16       | 10998                         | 28.4     |
| <b>1900-2007</b>      | 2894                         | 100      | 38700                         | 100.00   |
| <b>Давление</b>       |                              |          |                               |          |
| <b>1953-1959</b>      | 6                            |          | 11                            | 0.2      |
| <b>1960-1969</b>      | 40                           |          | 148                           | 2.7      |
| <b>1970-1979</b>      | 179                          |          | 1021                          | 18.9     |
| <b>1980-1989</b>      | 240                          |          | 1501                          | 27.8     |
| <b>1990-2007</b>      | 387                          |          | 2724                          | 50.4     |
| <b>1953-2007</b>      | 852                          |          | 5405                          | 100.0    |
| <b>Соленость</b>      |                              |          |                               |          |
| <b>1960-1969</b>      | 16                           | 1        | 47                            | 0.3      |
| <b>1970-1979</b>      | 182                          | 14       | 1625                          | 8.8      |
| <b>1980-1989</b>      | 381                          | 29       | 4837                          | 26.2     |
| <b>1990-2007</b>      | 385                          | 29       | 4837                          | 26.2     |
| <b>2000-2007</b>      | 361                          | 27       | 7089                          | 38.5     |
| <b>1960-2007</b>      | 1325                         | 100      | 18435                         | 100.0    |
| <b>Газовый состав</b> |                              |          |                               |          |
| <b>1965-1969</b>      | 5                            | 2        | 5                             | 0.1      |
| <b>1970-1979</b>      | 12                           | 5        | 85                            | 1.6      |
| <b>1980-1989</b>      | 57                           | 21       | 838                           | 15.8     |
| <b>1990-1999</b>      | 111                          | 41       | 2163                          | 40.8     |
| <b>2000-2007</b>      | 85                           | 32       | 2209                          | 41.7     |
| <b>1965-2007</b>      | 279                          | 100      | 5300                          | 100.0    |

В последние годы в связи с развитием техники инфракрасной спектроскопии исследователям удается наблюдать включения во многих непрозрачных

Таблица 3.

**Количество определений основных физико-химических параметров природных флюидов, полученных при исследовании включений в разных минералах (I - температура, II - давление, III - соленость, IV - газовый состав) в виде сингенетических кристаллических включений.**

| Минерал              | Количество определений |      |       |      | Минерал            | Количество определений |    |     |    |
|----------------------|------------------------|------|-------|------|--------------------|------------------------|----|-----|----|
|                      | I                      | II   | III   | IV   |                    | I                      | II | III | IV |
| <i>Кварц</i>         | 18144                  | 3728 | 10868 | 4232 | <i>Антимонит</i>   | 88                     | 2  | 19  | 2  |
| <b>Флюорит</b>       | 3327                   | 137  | 1735  | 64   | <b>Магнезит</b>    | 74                     | 3  | 64  | -  |
| <b>Кальцит</b>       | 2494                   | 80   | 1331  | 65   | <b>Дистен</b>      | 54                     | 49 | -   | -  |
| <b>Сфалерит</b>      | 1983                   | 34   | 1356  | 143  | <b>Криолит</b>     | 52                     | 8  | 20  | -  |
| <b>Барит</b>         | 770                    | 10   | 530   | 14   | <b>Целестин</b>    | 46                     | -  | 7   | -  |
| <b>Доломит</b>       | 587                    | 16   | 405   | 23   | <b>Сподумен</b>    | 45                     | 13 | 3   | -  |
| <b>Касситерит</b>    | 468                    | 25   | 201   | 29   | <b>Галит</b>       | 41                     | 8  | 5   | 29 |
| <b>Пироксены</b>     | 423                    | 284  | 52    | 8    | <b>Амфиболы</b>    | 40                     | 16 | 10  | 3  |
| <b>Полевые шпаты</b> | 376                    | 178  | 89    | 37   | <b>Везувиян</b>    | 38                     | 2  | 25  | -  |
| <b>Гранаты</b>       | 332                    | 107  | 93    | 22   | <b>Скаполит</b>    | 34                     | 10 | 7   | -  |
| <i>Шеелит</i>        | 330                    | 26   | 225   | 13   | <b>Родохрозит</b>  | 33                     | 5  | 12  | -  |
| <b>Апатит</b>        | 318                    | 72   | 94    | 2    | <b>Аксинит</b>     | 29                     | 4  | 6   | 6  |
| <b>Берилл</b>        | 299                    | 49   | 147   | 19   | <b>Реальгар</b>    | 27                     | 7  | 8   | -  |
| <b>Ангидрит</b>      | 292                    | 15   | 213   | 43   | <b>Аурипигмент</b> | 26                     | 1  | 20  | -  |
| <b>Топаз</b>         | 260                    | 55   | 98    | 7    | <b>Циркон</b>      | 25                     | 4  | 4   | -  |
| <b>Оливин</b>        | 234                    | 232  | -     | 37   | <b>Датолит</b>     | 20                     | -  | 13  | 6  |
| <b>Турмалин</b>      | 173                    | 30   | 65    | 24   | <b>Корунд</b>      | 17                     | 13 | -   | -  |
| <b>Киноварь</b>      | 152                    | 4    | 12    | -    | <b>Содалит</b>     | 16                     | 5  | 1   | 3  |
| <b>Нефелин</b>       | 132                    | 18   | 4     | 3    | <b>Шпинель</b>     | 14                     | 12 | -   | -  |
| <b>Анкерит</b>       | 120                    | 6    | 46    | 3    | <b>Силлиманит</b>  | 11                     | 11 | -   | -  |
| <b>Вольфрамит</b>    | 118                    | 4    | 63    | 1    | <b>Данбурит</b>    | 10                     | -  | 5   | 9  |
| <b>Сидерит</b>       | 118                    | 9    | 56    | -    | <b>Галенит</b>     | -                      | -  | -   | 7  |
| <b>Эпидот</b>        | 113                    | 20   | 51    | -    | <b>Золото</b>      | -                      | -  | -   | 24 |

минералах и даже проводить с включениями термометрические и криометрические эксперименты. Флюидные включения, например, изучены в антимоните [19-21], вольфрамите [22-25], гаусманите [26], гематите [26,27], пирите [28-31] и энаргите [28, 32].

Для 41 минерала имеется 5312 определений давления минералообразующих флюидов (табл. 3) и они получены на 1200 объектах мира. Соленость гидротермальных растворов (17963 определения для 2410 объектов мира), вычисленная по температурам плавления льда или по растворению минералов-узников во флюидных включениях, имеется для 39 минералов (табл. 3). Данных по газовому составу природных флюидов к настоящему моменту 4878, они получены для 29 минералов из 460 объектов мира. Рассмотрим последовательно полученные исследователями результаты по конкретным параметрам минералообразующих флюидов.

Таблица 3.

Список минералов с данными о количестве определений температур, полученных по флюидным включениям

| Минерал      | <i>n</i> | Минерал      | <i>n</i> | Минерал           | <i>n</i> | Минерал            | <i>n</i> |
|--------------|----------|--------------|----------|-------------------|----------|--------------------|----------|
| Адуляр       | 80       | Ганит        | 2        | Mg-Fe-карбонат    | 2        | Сидерит            | 118      |
| Аксенопирит  | 10       | Гастингсит   | 7        | Малаяит           | 6        | Сидероплезит       | 1        |
| Аксинит      | 29       | Гаусманит    | 2        | Мангангеденбергит | 12       | Силлиманит         | 11       |
| Актинолит    | 11       | Геденбергит  | 12       | Марказит          | 4        | Сильвин            | 3        |
| Алабандит    | 2        | Гейландит    | 1        | Медь              | 1        | Сингенит           | 1        |
| Аллактит     | 4        | Гельвин      | 3        | Мелилит           | 1        | Скаполит           | 34       |
| Алунит       | 6        | Гематит      | 30       | Микроклин         | 18       | Скутеерудит        | 3        |
| Альбит       | 89       | Гентгельвин  | 9        | Миларит           | 1        | Смайтит            | 2        |
| Альмандит    | 2        | Герсдорфит   | 3        | Миллерит          | 1        | Смальтин           | 1        |
| Амазонит     | 1        | Гетит        | 25       | Мирабилит         | 1        | Содалит            | 16       |
| Амблигонит   | 4        | Гиббсит      | 8        | Молибденит        | 21       | Соренсинит         | 1        |
| Аметист      | 13       | Гиперстен    | 5        | Монацит           | 7        | Сподумен           | 45       |
| Амфибол      | 40       | Гипс         | 46       | Монтебразит       | 6        | Стибиотанталит     | 1        |
| Анальцим     | 8        | Глазерит     | 1        | Монтичеллит       | 4        | Стрональцит        | 1        |
| Анаказ       | 1        | Голдфилдит   | 1        | Монтмориллонит    | 10       | Сурьма             | 2        |
| Ангидрит     | 292      | Гранат       | 332      | Морденит          | 1        | Сфалерит           | 1983     |
| Андалузит    | 3        | Гроссуляр    | 6        | Мусковит          | 24       | Сфен               | 10       |
| Андрадит     | 4        | Гюбнерит     | 40       | Мышьяк            | 3        | Танталит           | 2        |
| Анкерит      | 120      | Данбурит     | 10       | Нептунит          | 3        | Танталоло-колумбит | 2        |
| Анортит      | 3        | Датолит      | 20       | Нефелин           | 132      | Тенардит           | 2        |
| Антимонит    | 88       | Дашкесанит   | 3        | Ниеререит         | 1        | Теннантит          | 4        |
| Антофиллит   | 1        | Десмин       | 3        | Никелин           | 3        | Тетраэдрит         | 2        |
| Апатит       | 318      | Джемсонит    | 1        | Нифонтовит        | 1        | Тилазит            | 4        |
| Апофиллит    | 6        | Диаспор      | 1        | Оливин            | 234      | Ткемолит           | 5        |
| Арагонит     | 14       | Диккит       | 15       | Омфацит           | 17       | Томсеналит         | 1        |
| Аргентит     | 2        | Диопсид      | 73       | Опал              | 2        | Томсонит           | 2        |
| Арменит      | 1        | Дистен       | 54       | Оргит             | 1        | Топаз              | 260      |
| Астрахонит   | 1        | Доломит      | 587      | Паравоксит        | 1        | Торит              | 1        |
| Аугелит      | 3        | Донбассит    | 1        | Паризит           | 1        | Триплит            | 9        |
| Аурипигмент  | 26       | Дюмортьерит  | 1        | Петалит           | 1        | Тугтупит           | 2        |
| Бабингтонит  | 1        | Жадеит       | 1        | Пикромерит        | 3        | Турмалин           | 173      |
| Барит        | 770      | Золото       | 19       | Пираргирит        | 5        | Урановая смолка    | 4        |
| Бастнезит    | 29       | Ильваит      | 4        | Пирит             | 66       | Уссингит           | 2        |
| Берилл       | 299      | Инионит      | 1        | Пироксен          | 423      | Уэвеллит           | 7        |
| Берлинит     | 1        | Итросинхизит | 1        | Пирохлор          | 3        | Фаматинит          | 1        |
| Бертрандит   | 6        | Каинит       | 2        | Пирротин          | 14       | Фассаит            | 2        |
| Бертьерит    | 1        | Калаверит    | 1        | Пистомезит        | 2        | Фенакит            | 28       |
| Биотит       | 2        | Кальцит      | 2494     | Плагиоклаз        | 63       | Флогопит           | 16       |
| Бишофит      | 2        | Канит        | 1        | Повелит           | 1        | Флюорит            | 3327     |
| Блеклая руда | 4        | Канкринит    | 10       | Полевой шпат      | 376      | Форстерит          | 1        |
| Борнит       | 2        | Каолинит     | 15       | Поллуцит          | 10       | Халькопирит        | 19       |
| Брейнерит    | 2        | Карналлит    | 1        | Пренит            | 6        | Халькостибит       | 1        |
| Бритолит     | 2        | Касситерит   | 468      | Прустит           | 1        | Хлорит             | 9        |

Таблица 4. Окончание

| Минерал     | <i>n</i> | Минерал       | <i>n</i> | Минерал         | <i>n</i> | Минерал      | <i>n</i> |
|-------------|----------|---------------|----------|-----------------|----------|--------------|----------|
| Бромеллит   | 1        | Кварц         | 18144    | Пумпеллит       | 1        | Холмквистит  | 1        |
| Брукит      | 2        | Кианит        | 5        | Ральстонит      | 4        | Хромит       | 2        |
| Буланжерит  | 1        | Киноварь      | 152      | Раммельсбергит  | 2        | Хрузоберилл  | 2        |
| Бустамит    | 3        | Клевеландит   | 1        | Реальгар        | 27       | Целестин     | 46       |
| Вавеллит    | 1        | Клиногумит    | 4        | Ректорит        | 7        | Целестобарит | 2        |
| Вагнерит    | 1        | Клинопироксен | 96       | Рибекит         | 1        | Цеолит       | 4        |
| Вайрацит    | 8        | Клиноцоизит   | 7        | Роговая обманка | 26       | Церуссит     | 1        |
| Валентинит  | 4        | Кобальтин     | 2        | Родонит         | 4        | Цинкениит    | 1        |
| Варисцит    | 1        | Козалит       | 1        | Родохрозит      | 33       | Циннвальдит  | 1        |
| Везувиан    | 42       | Колеманит     | 6        | Родусит         | 1        | Циркон       | 25       |
| Вивианит    | 2        | Колумбит      | 3        | Рошерит         | 1        | Цоизит       | 6        |
| Виллемит    | 7        | Корунд        | 17       | Рубеллит        | 1        | Чкаловит     | 4        |
| Висмут      | 4        | Коэсит        | 1        | Рутил           | 6        | Шеелит       | 330      |
| Висмутин    | 3        | Криддлеит     | 1        | Сарабауит       | 1        | Шортит       | 2        |
| Витерит     | 2        | Кридит        | 2        | Саркинит        | 4        | Шпинель      | 14       |
| Воджинит    | 4        | Криолит       | 52       | Саффорит        | 4        | Эвклаз       | 2        |
| Боксит      | 1        | Ксенотим      | 6        | Сейняюкит       | 1        | Эвкрипит     | 1        |
| Волластонит | 16       | Кубанит       | 1        | Селадонит       | 1        | Эгерин       | 9        |
| Вольфрамит  | 118      | К-шпат        | 15       | Селен           | 1        | Эльпазолит   | 2        |
| Вюртцит     | 4        | Лазулит       | 3        | Селенит         | 1        | Эмплектит    | 1        |
| Гагаринит   | 8        | Лангбейнит    | 3        | Селлаит         | 7        | Энарцит      | 33       |
| Гакманит    | 3        | Леллингит     | 2        | Сепиолит        | 2        | Энстатит     | 1        |
| Галенит     | 14       | Ломонтит      | 2        | Сера            | 7        | Эпидот       | 113      |
| Галит       | 41       | Магнезит      | 74       | Серебро         | 2        | Эпсомит      | 1        |
| Галлуазит   | 1        | Магнетит      | 1        | Серицит         | 2        | Эшинит       | 1        |

### ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ

В табл. 5 представлена частота встречаемости (в %) температур гомогенизации флюидных включений в разных минералах и в разных температурных интервалах в диапазоне от 20 до 1000°C. Видно, что для таких минералов, как кварц, гранаты, берилл, турмалин, топаз, шеелит, флюорит и кальцит, установлен широкий интервал возможных температур их образования из гидротермальных растворов. Этот интервал может достигать многих сотен градусов. Например, кристаллизация кварца, гранатов, флюорита и кальцита может происходить как при низких температурах, так и при весьма высоких, достигающих 800-1000°C. В то же время следует отметить, что для большинства минералов гидротермального генезиса температуры их образования ниже 500°C.

Высокие, выше 400-500°C, температуры гомогенизации обычно наблюдаются для флюидных включений, содержащих при комнатной температуре несколько (1-2 до 5-8, иногда и до 10-12) дочерних минералов.

Во многих случаях кристаллические дочерние фазы занимают более 50% объема флюидных включений. На рис. 1 представлены фотографии нескольких таких включений в разных минералах (кварц, берилл, флюорит и шеелит) из различных геологических объектов.

Таблица 5.

**Частота встречаемости (%) температур гомогенизации флюидных включений в разных температурных интервалах для разных минералов**

| Минерал     | n     | Температура, С |         |         |         |         |         |         |         |         |          |
|-------------|-------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
|             |       | 20-100         | 100-200 | 200-300 | 300-400 | 400-500 | 500-600 | 600-700 | 700-800 | 800-900 | 900-1000 |
| Кварц       | 18087 | 2.6            | 22.1    | 36.8    | 23.5    | 6.4     | 3.4     | 2.3     | 2.0     | 0.7     | 0.2      |
| Гранаты     | 332   | -              | 0.4     | 12.4    | 20.1    | 16.1    | 12.0    | 13.3    | 16.1    | 6.8     | 2.8      |
| Берилл      | 299   | -              | 5.4     | 29.8    | 43.1    | 12.0    | 6.7     | 2.0     | 1.0     | -       | -        |
| Турмалин    | 173   | -              | 7.6     | 34.6    | 37.8    | 11.9    | 7.0     | 1.1     | -       | -       | -        |
| Топаз       | 260   | -              | 0.4     | 11.2    | 45.6    | 18.5    | 18.8    | 4.2     | 1.3     | -       | -        |
| Сподумен    | 45    | -              | -       | 28.9    | 33.3    | 15.6    | 6.7     | 15.5    | -       | -       | -        |
| Касситерит  | 468   | -              | 1.7     | 13.0    | 58.1    | 22.8    | 4.3     | -       | -       | -       | -        |
| Шеелит      | 330   | 0.6            | 7.5     | 39.2    | 39.2    | 9.9     | 3.0     | 0.6     | -       | -       | -        |
| Вольфрамит  | 118   | -              | 3.8     | 58.1    | 37.1    | 1.0     | -       | -       | -       | -       | -        |
| Флюорит     | 3327  | 12.6           | 57.5    | 17.2    | 8.6     | 2.4     | 0.5     | 0.6     | 0.3     | 0.2     | 0.1      |
| Кальцит     | 2494  | 24.9           | 42.2    | 24.3    | 6.9     | 0.8     | 0.3     | 0.4     | 0.1     | 0.1     | -        |
| Доломит     | 587   | 26.1           | 54.6    | 15.0    | 2.7     | 0.7     | -       | 0.7     | 0.2     | -       | -        |
| Анкерит     | 120   | 7.5            | 56.7    | 22.5    | 11.7    | -       | -       | 0.8     | 0.8     | -       | -        |
| Магнезит    | 74    | 2.7            | 62.1    | 25.7    | 8.1     | 1.4     | -       | -       | -       | -       | -        |
| Сидерит     | 116   | 7.8            | 39.7    | 49.1    | 3.4     | -       | -       | -       | -       | -       | -        |
| Ангидрит    | 292   | 12.3           | 18.8    | 38.4    | 27.1    | 2.7     | 0.7     | -       | -       | -       | -        |
| Целестин    | 46    | 29.5           | 43.2    | 18.2    | 2.3     | -       | -       | 2.3     | -       | -       | -        |
| Барит       | 769   | 25.9           | 48.0    | 22.6    | 3.2     | 0.3     | -       | -       | -       | -       | -        |
| Сфалерит    | 1983  | 15.7           | 42.6    | 32.3    | 9.2     | 0.2     | -       | -       | -       | -       | -        |
| Киноварь    | 152   | 32.0           | 66.7    | 1.3     | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -        |
| Аурипигмент | 26    | 19.2           | 61.6    | 19.2    | -       | -       | -       | -       | -       | -       | -        |

Из данных табл. 5 следует также, что для многих минералов существует сравнительно узкий интервал наиболее благоприятных температур их образования. В высокотемпературный интервал 500-300°С попадают касситерит (81% из всех 468 определений) и топаз (64%). Температуры 400-200°С

благоприятны для образования вольфрамита (95% из всех определений), шеелита (78%), берилла (73%), ангидрита (66%), турмалина (72%) и сподумена (62%). Относительно низкотемпературный интервал 300-100°C благоприятен для кристаллизации сфалерита (75% из 1983 определений), флюорита (75%), многих карбонатов (магнезита - 88%, сидерита - 89%, анкерита - 79%, доломита –

Таблица 6.

**Сравнение данных о наиболее благоприятных температурах образования некоторых минералов, приведенных в 1980 г. [18] и в настоящей работе**

| Минерал    | Температурный интервал, °С | 1980 г.  |    | 2007 г.  |    |
|------------|----------------------------|----------|----|----------|----|
|            |                            | <i>n</i> | %  | <i>n</i> | %  |
| Касситерит | 450-300                    | 190      | 78 | 468      | 75 |
| Берилл     | 450-250                    | 84       | 80 | 299      | 75 |
| Турмалин   | 400-250                    | 84       | 78 | 173      | 65 |
| Вольфрамит | 350-250                    | 76       | 80 | 118      | 68 |
| Сфалерит   | 300-100                    | 529      | 76 | 1983     | 75 |
| Флюорит    | 250-50                     | 1278     | 81 | 3327     | 80 |
| Кальцит    | 250-50                     | 705      | 80 | 2494     | 81 |
| Барит      | 200-50                     | 182      | 82 | 770      | 74 |
| Антимонит  | 150-50                     | 52       | 84 | 88       | 75 |
| Киноварь   | 150-50                     | 77       | 87 | 152      | 82 |

**Примечание:** *n* - общее количество определений, % - количество определений в указанном температурном интервале.

70%, кальцита - 67%), аурипигмента (81%). Наиболее низкие температуры образования (ниже 200°C) характерны для киновари (99%), целестина (73%) и барита (74%). Гистограммы распределения температур гомогенизации флюидных включений для некоторых минералов представлены на рис. 2.

По-видимому, установленные наиболее благоприятные температуры кристаллизации минералов уже не изменятся при дальнейших исследованиях в связи с достаточной представительностью этих данных. Приведем такое подтверждение сделанного вывода. К 1980 г. для сфалерита было получено 529 определений температур гомогенизации флюидных включений. В температурный интервал 300-100°C из всех определений попало 76% данных [18]. К концу 2007 г. замеров температур гомогенизации флюидных включений в сфалерите стало в несколько раз больше (1983), но в температурном интервале 300-100°C находится практически тоже количество определений (75%, табл. 5). В 1980 г. для берилла из 84 определений на интервал 450-250°C приходилось 80% определений [18]. В настоящее время таких определений значительно больше (299), но в этот же температурный интервал попадает близкое количество определений - 75%. Приведем такое

сравнение еще для двух минералов - для флюорита и кальцита. В интервале 250-50°С для флюорита было 81% определений из 1278, для кальцита - 80% из 795 [18]. Сейчас в этот наиболее благоприятный для кристаллизации интервал попадает для флюорита 80% определений из 3327, для кальцита - 81% определений из 2494. Близкие к полученным ранее [18] результатам при сравнении их с современными данными получаются и для остальных минералов (табл. 6).

## **ДАВЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ**

Давление - один из важнейших параметров минералообразующих систем. В настоящее время главным источником количественной информации о давлениях природных флюидов являются включения в минералах. Если к 1972 г. было опубликовано всего 160 определений давлений, полученных с помощью флюидных включений [39], к 1977 г. - 470 определений [40], к 1980 г. - 880 определений [41], то к настоящему времени таких данных уже более 5400 (табл. 2). Отметим, что с помощью изучения флюидных включений удается охарактеризовать все геологические процессы: магматические, метаморфические, пегматитовые, скарновые, грейзеновые, гидротермальные, осадочные и диагенетические.

В табл. 7 представлена частота встречаемости (в %) температур и давлений природных минералообразующих флюидов в диапазоне 20-1200°С и 1-12000 бар. Как следует из этой таблицы, более половины из 5262 определений приходится на температурный интервал 200-500°С (55%) и на диапазон давлений от 1-2000 бар (57%). На рис. 3 сведены все имеющиеся определения температур (20-1400°С) и давлений (1-13000 бар) природных флюидов, которых к настоящему времени уже 5390. На этом рисунке не отражено 15 определений с давлениями более 13000 бар, среди которых максимальное значение флюидного давления достигает 21000 бар [42]. На рисунке также видно, что наибольшее сгущение точек наблюдается при температурах ниже 400°С и давлениях менее 2000 бар. В то же время фиксируется очень мало определений в диапазоне температур 500-900°С и давлений менее 1000 бар, т. е. область этих параметров, характеризующаяся малой плотностью флюида (ранее она называлась пневматолитовой), не благоприятна для минера-лообразования.

В таком большом диапазоне температур и давлений, как оказалось, состав флюидов не остается постоянным: при высоких температурах (выше 600-700°С) и высоких давлениях (более 4000 бар) преобладают преимущественно безводные (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO) флюиды, при температурах ниже 600°С и давлениях менее 4000 бар преобладают существенно водные флюиды. Разный состав компонентов природных флюидов отражен на рис. 4а (преобладают преимущественно безводные) и на рис. 4б (преобладают водные флюиды), а в

табл. 8 подсчитана частота встречаемости (в %) этих типов флюидов в диапазоне температур 20-1200°C и давлений 1-12000 бар.

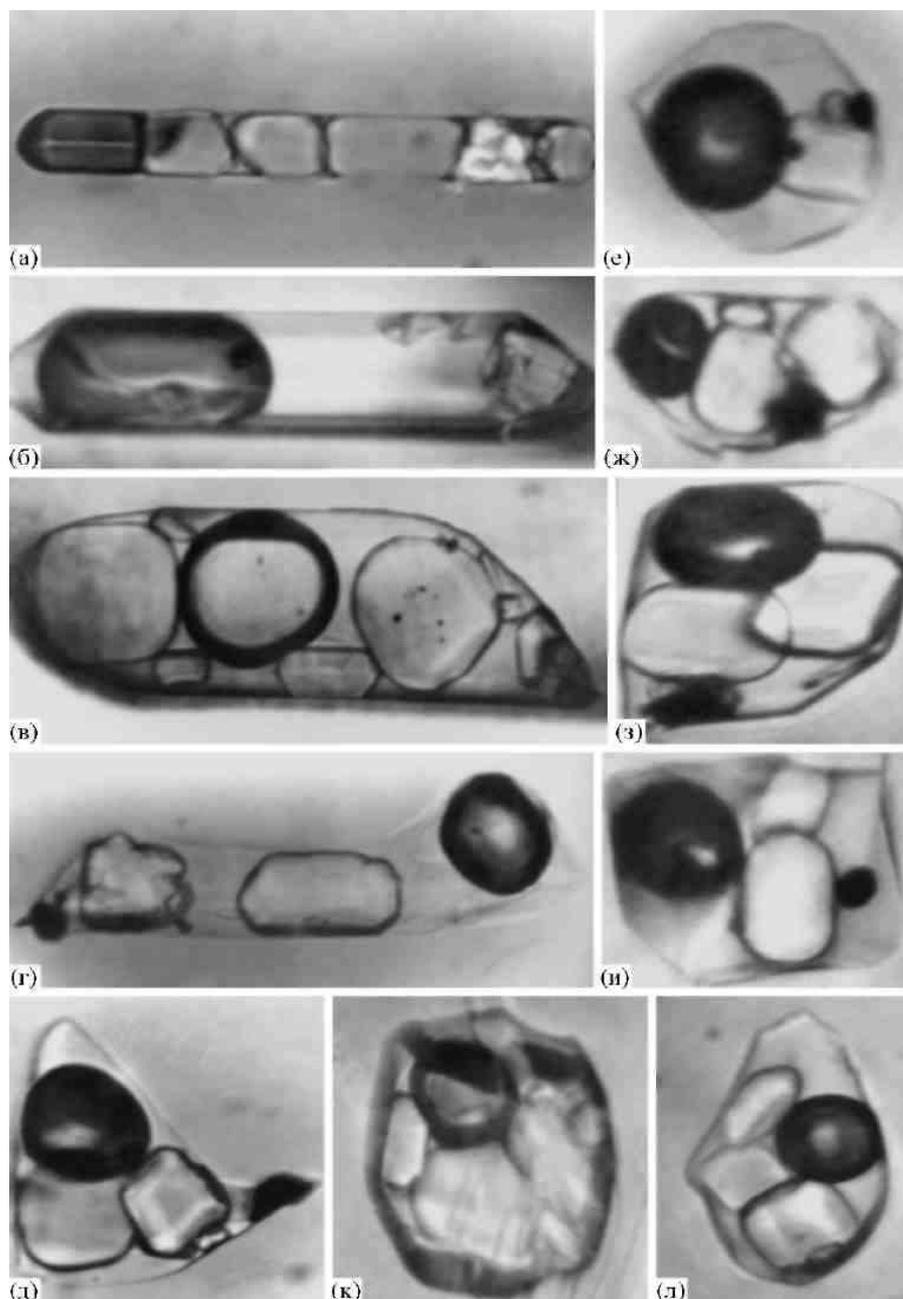


Рис. 1. Многофазные включения с дочерними кристаллами в различных минералах.

а - кварц из миароловой полости в гранитах, оловорудное месторождение Индустриальное (северо-восток России). Температура гомогенизации  $T_{гом} = 820^{\circ}\text{C}$ . Остальные сведения опубликованы в [33,34]; б - берилл, Шерловая Гора, Восточное Забайкалье,  $T_{гом} = 615^{\circ}\text{C}$ ; в - топаз, пегматиты Вольни, Украина,  $T_{гом} = 480^{\circ}\text{C}$ ; г, д - флюорит из пироксен-гранатового скарна месторождения Тырнауз, Северный Кавказ;  $T_{гом} = 655^{\circ}\text{C}$  (газ исчезает при  $630^{\circ}\text{C}$ , магнетит растворился при  $655^{\circ}\text{C}$ ) [35]; е - кварц, эльджуртинский гранит, Северный Кавказ, температуры растворения: анизотропного кристалла -  $200^{\circ}\text{C}$ , галита -  $330^{\circ}\text{C}$ , рудного минерала -  $750^{\circ}\text{C}$ , газа -  $820^{\circ}\text{C}$  [36]; ж,з - кварц, пегматиты Витоши, Болгария,  $T_{гом} = 505^{\circ}\text{C}$  (магнетит не растворился); и - кварц, пегматиты Кента, Казахстан,  $T_{гом} = 610^{\circ}\text{C}$ ; к - шеелит, вольфрамовое месторождение Чорух-Дайрон, Северный

Таджикистан [37],  $T_{гом} = 530^{\circ}\text{C}$ ; л - кварц, хрусталеносные жилы Западного Памира,  $T_{гом} = 440^{\circ}\text{C}$  [38].

В большинстве случаев существенно безводные высокотемпературные (выше  $1000^{\circ}\text{C}$ ) флюиды представлены углекислым газом, источником которого являются в основном базальтовые магмы. Подъем этих магм к поверхности Земли приводит к дегазации и появлению  $\text{CO}_2$  в виде собственной флюидной фазы. Главным флюидным компонентом глубинных ксенолитов из щелочных базальтов и кимберлитов, представляющих собой часть верхней мантии, также

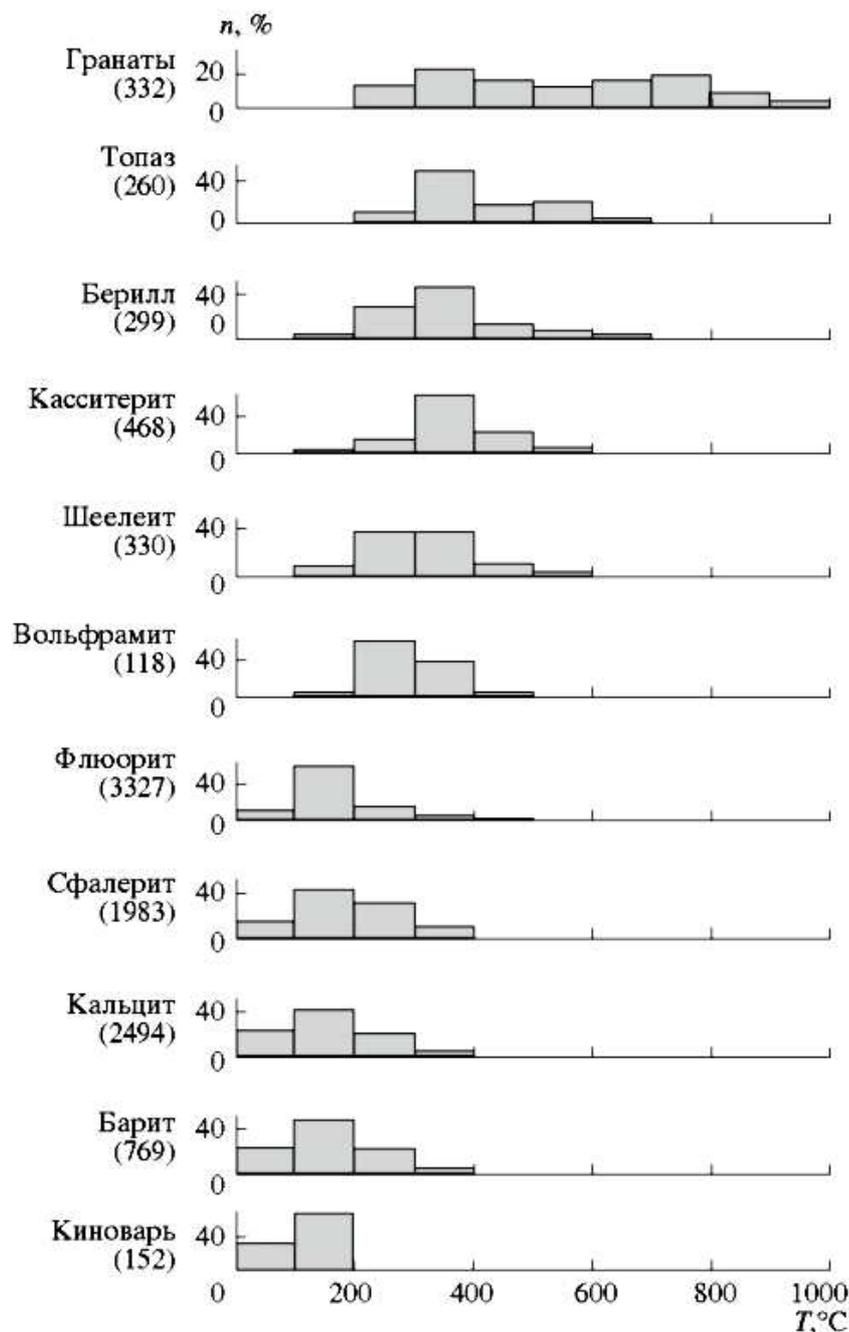


Рис. 2. Гистограммы распределения температур гомогенизации флюидных включений для некоторых минералов. В скобках указано количество определений.

является  $\text{CO}_2$ , иногда фиксируется до 8-12 мол. %  $\text{CO}$ , азот или небольшое количество сернистых газов. Обобщенная характеристика высокотемпературных глубинных флюидов с обзором всех имеющихся данных была дана нами ранее в работе [43]. Было показано, что в результате исследований сингенетичных расплавных и флюидных включений фиксируется широкое развитие процессов дегазации природных магм с выделением летучих компонентов в собственную фазу. Было показано также, что состав этой летучей фазы в разных магмах резко различен - для основных и ультраосновных расплавов это  $\text{CO}_2$ , для кислых расплавов -  $\text{H}_2\text{O}$ . Опубликованные позже результаты полностью

Таблица 8.

**Частота встречаемости (%) существенно водных (I) и преимущественно безводных (II) флюидных включений в минералах в диапазоне температур 20-1200°C и давлений 1-12000 бар**

| Температура, °C | Количество во включенных | %  |    | Давление, бар | Кол  | %  |    |
|-----------------|--------------------------|----|----|---------------|------|----|----|
|                 |                          | I  | II |               |      | I  | II |
| 20-100          | 59                       | 76 | 24 | 1-1000        | 1642 | 94 | 6  |
| 100-200         | 376                      | 81 | 19 | 1000-2000     | 1373 | 91 | 9  |
| 200-300         | 1342                     | 92 | 8  | 2000-3000     | 717  | 81 | 19 |
| 300-400         | 1090                     | 85 | 15 | 3000-4000     | 462  | 70 | 30 |
| 400-500         | 441                      | 78 | 22 | 4000-5000     | 330  | 47 | 53 |
| 500-600         | 410                      | 71 | 29 | 5000-6000     | 246  | 35 | 65 |
| 600-700         | 415                      | 45 | 55 | 6000-7000     | 212  | 40 | 60 |
| 700-800         | 425                      | 48 | 52 | 7000-8000     | 177  | 40 | 60 |
| 800-900         | 187                      | 46 | 54 | 8000-9000     | 133  | 40 | 60 |
| 900-1000        | 160                      | 16 | 84 | 9000-10000    | 47   | 45 | 55 |
| 1000-1100       | 159                      | 4  | 96 | 10000-11000   | 27   | 45 | 55 |
| 1100-1200       | 215                      | 1  | 99 | 11000-12000   | 10   | 20 | 80 |

подтвердили сделанные в этой работе выводы.

В диапазоне температур 600-1000°C, при которых широко распространены метаморфические процессы, в составе существенно безводных флюидов также преобладает  $\text{CO}_2$ . Преимущественно углекислые флюиды особенно характерны при образовании пород гранулитовой фации метаморфизма.

На рис. 4а видно, что в высокотемпературной (выше 600°C) области достаточно много определений и высоких давлений флюидов, превышающих 5 кбар. В составе этих флюидов, как было сказано выше, преобладает  $\text{CO}_2$ . К

настоящему времени опубликован целый ряд работ, в которых на основании исследований включений в минералах определены флюидные давления, превышающие даже 10 кбар [42, 44—60]. Отметим, что давлению 5 кбар соответствует литостатическая нагрузка пород на глубине 18-20 км, а давлению 10 кбар – 35-40 км. Таким образом, мы можем утверждать, что на значительных глубинах земной коры (20-40 км, даже 70-75 км по данным работы [43]) уже существуют в виде собственной фазы флюиды преимущественно углекислого состава, обладающие высокими температурами и высокими давлениями. Эти глубинные флюиды магматического или метаморфического генезиса при их подъеме к верхним горизонтам земной коры могут вовлекаться в гидротермальные растворы, формирующие рудные месторождения.

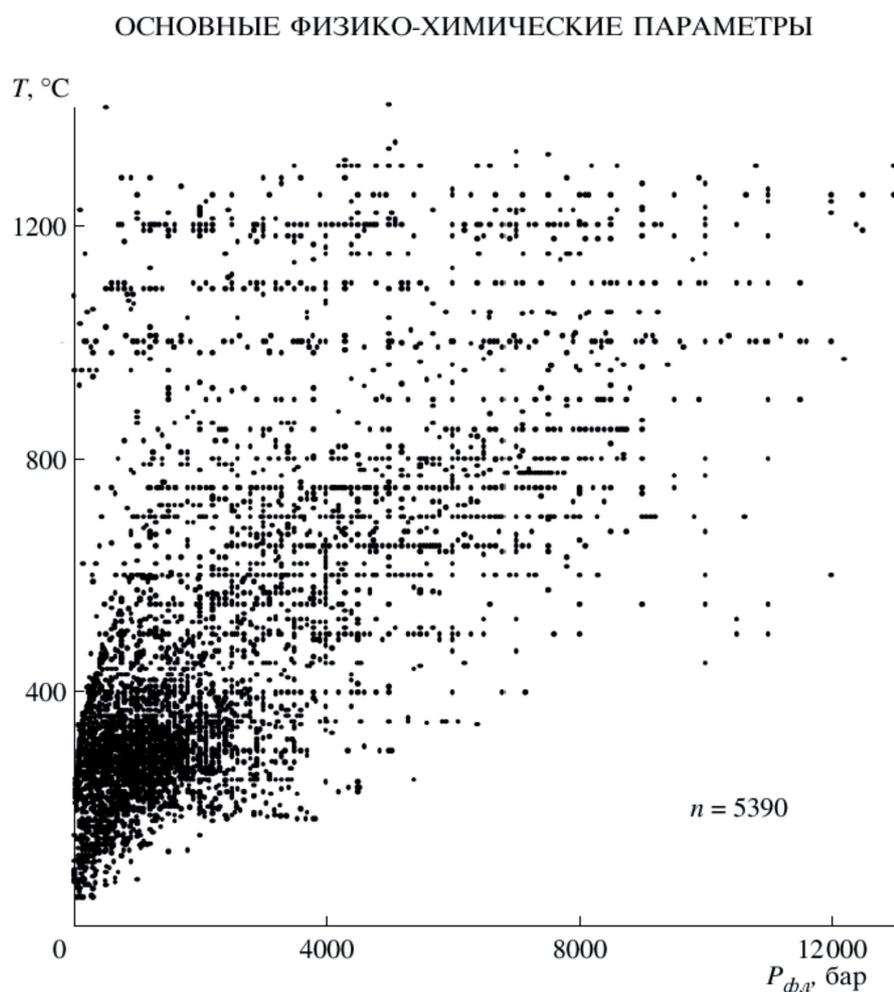


Рис.3. Давления природных минералообразующих флюидов в диапазоне 20-1400°C и 12000-13000 бар.

В этом случае они будут являться движущей силой перемещения растворов в пространстве.

На рис. 4 видно также, что при температурах 600-900°C зафиксировано много определений существенно водных флюидов. Каков их генезис? Одним из главных источников являются магмы кислого состава, концентрация воды в которых часто достигает 5-8 мас. %, вплоть до 13.9 мас. % в щелочных расплавах [61]. Исследования включений в минералах позволяют визуально наблюдать фазу высокоплотной жидкой воды в расплавах кислого состава, про-

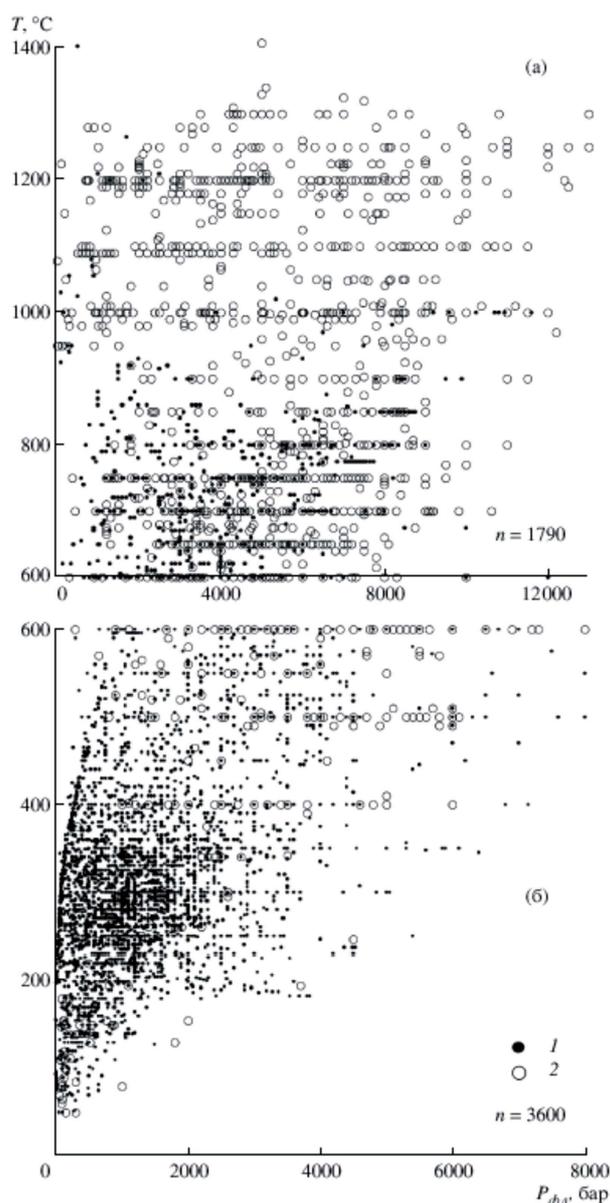
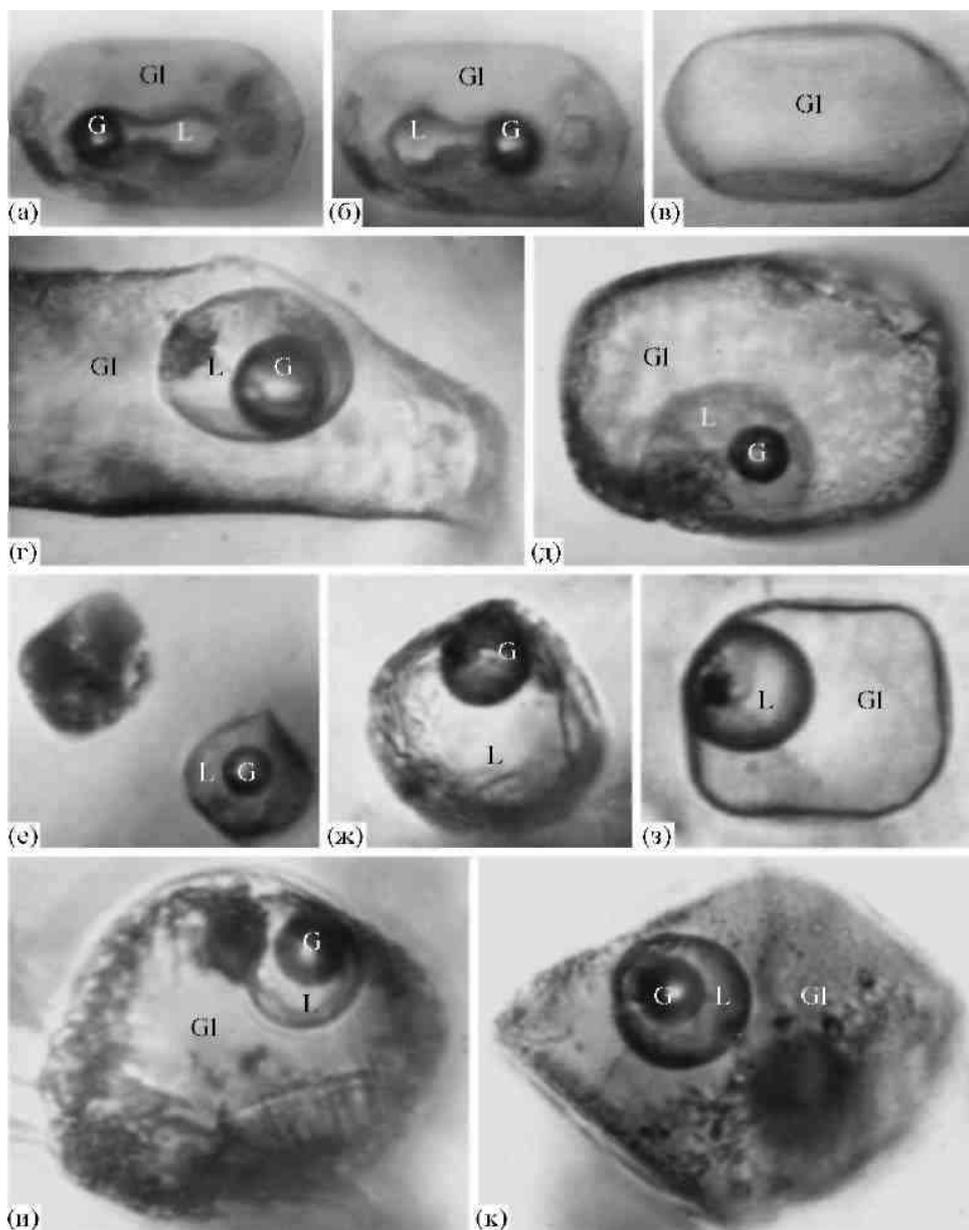


Рис. 4. Давления природных минералообразующих флюидов в диапазоне 600-1400°C и 1-13000 бар (а) и 20-600°C и 1-8000 бар (б).

1 - флюиды существенно водного состава, 2 - флюиды преимущественно безводные (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>).

дить термометрические и криометрические измерения, рассчитывать концентрации и давления летучих компонентов в магматических расплавах [36, 61-

74]. Фотографии расплавных включений с высокоплотной магматической водой в кварце, санидине и анортоклазе представлены на рис. 5.



**Рис. 5. Расплавные силикатные включения с высокоплотной магматической водой.** а-д - кварц, топазовые риолиты Спор-Маунтин, США [67,68], а - флюидное обособление в виде гантели при комнатной температуре, газовая фаза (G) слева,  $T_{гом} = 270^{\circ}\text{C}$ , б - это же включение после гетерогенизации, газовая фаза появилась справа, в - включение после гомогенизации, проведенной в бомбе под давлением 3.1 кбар при  $700^{\circ}\text{C}$ , г, д - включения при комнатной температуре, температуры гомогенизации флюидной части включений равны  $255^{\circ}\text{C}$  (г) и  $136^{\circ}\text{C}$  (д); е, ж - кварц (е) и санидин (ж) из риолитов Центральной Словакии [66,71]; з - плагиоклаз из андезитов Центральной Словакии [69,72]; и, к - анортоклаз, Пантеллерия, температуры гомогенизации флюидной части включений равны  $305^{\circ}\text{C}$  (и) и  $235^{\circ}\text{C}$  (к); [65]. G1 - силикатное стекло, G - газовая фаза, L - фаза жидкой воды.

Дегазация таких водонасыщенных кислых расплавов приводит к появлению высокотемпературных водных флюидов, находящихся под большим давлением - от первых кбар до 10-15 кбар. Несомненно, что эти флюиды также могут участвовать в гидротермальном рудообразовании [75]. В задачу этой статьи не входит анализ роли магматогенных флюидов при формировании

Дегазация таких водонасыщенных кислых расплавов приводит к появлению высокотемпературных водных флюидов, находящихся под большим давлением - от первых кбар до 10-15 кбар. Несомненно, что эти флюиды также могут участвовать в гидротермальном рудообразовании [75]. В задачу этой статьи не входит анализ роли магматогенных флюидов при формировании рудных месторождений, но некоторые аспекты связи редкометального оруденения с кислым магматизмом, основанные на исследованиях включений в минералах, были рассмотрены нами ранее [76,77].

Глубины формирования рудных месторождений обычно не превышают 3-5 км [78], что отвечает литостатической нагрузке вышележащих пород 800-1300 бар. Из данных табл. 7 и рис. 4б следует, что давления минералообразующих флюидов при температурах ниже 400°C нередко превышают 1500—2000 бар. Во многих случаях, когда по геологическим данным были оценены глубины в период рудообразования, а по включениям в минералах удавалось определить давления, то оказывалось, что реальные значения давлений значительно превосходят величину не только гидростатической, но даже литостатической нагрузки [18, 39,40, 76,77 и др.]. Это означает, что источником избыточных давлений являются более глубинные флюиды, которые, как было рассмотрено выше, по составу могут быть как существенно углекислыми, так и существенно водными. Приведем один пример. Нами были детально исследованы флюидные включения в образцах кварца золоторудного месторождения Колар (Индия), отобранных на различных глубинах вплоть до 3100 м [79]. Было установлено, что градиенты флюидного давления, изменяющиеся от 0.33 до 6.07 бар/м при среднем значении 1.35 бар/м, значительно превосходят величину градиента давлений 0.27 бар/м, создаваемую литостатической нагрузкой вышележащих пород. Поэтому был сделан вывод о наличии весьма глубинного источника флюида (преимущественно углекислого), обеспечивающего существование в течение продолжительного времени формирования месторождения Колар высоких градиентов давления.

#### СОЛЕННОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ

Изучение включений в минералах дает прямой и надежный путь для реконструкции химического состава, солёности и плотности минералообразующих флюидов. В табл. 2 представлена тенденция накопления фактических данных (публикаций и определений), полученных для солёности

природных флюидов. Накопленные к настоящему времени данные по химическому составу флюидных включений показывают, что при всем многообразии эндогенных минералообразующих сред их основными компонентами помимо воды, как правило, являются хлориды щелочей и углекислота. При этом намечается

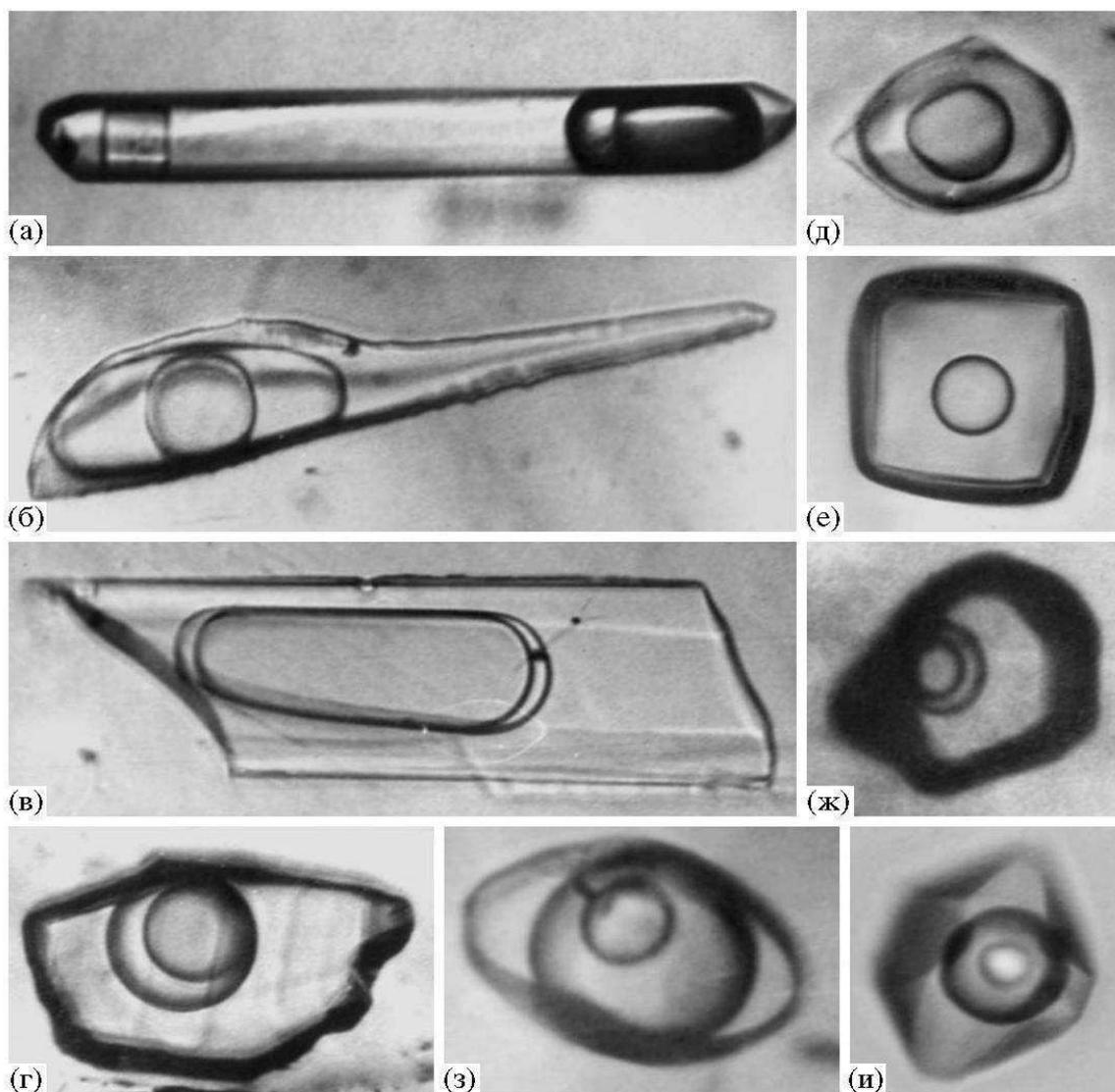


Рис. 6. Многофазовые включения с жидкой  $\text{CO}_2$  в различных минералах.

а - кварц, хрусталеносные жилы Западного Памира [38]; б - берилл, вольфрамовое месторождение Спокойное, Восточное Забайкалье,  $T_{\text{гом}} = 295^\circ\text{C}$  [80]; в - топаз, вольфрамитовое месторождение Модото, Монголия,  $T_{\text{гом}} = 317^\circ\text{C}$  [80, 81]; г - сидерит, месторождение криолита Ивигтут, юго-западная Гренландия,  $T_{\text{гом}} = 285^\circ\text{C}$  [82, 83]; д - флюорит из флюорит-мусковитового грейзена, вольфрамовое месторождение Белуха, Восточное Забайкалье [80,84]; е - галит, девонская каменная соль, скважина, глубина 1380 м, Днепровско-Донецкая впадина, Украина. Фотография при  $-7^\circ\text{C}$ , раман-микрозонд:  $\text{CO}_2 = 79.1$  мол. %,  $\text{CH}_4 = 20.9$  мол. %; ж - аурипигмент, месторождение Минкюле, Верхоянский хребет, Якутия [85]; з - кварц, хрусталеносные жилы Южного Урала; и - кварц, золоторудное месторождение Березовское, Урал,  $T_{\text{гом}} = 288^\circ\text{C}$ [86].

отчетливая тенденция в изменении состава растворов при изменении температуры. Наиболее углекислые растворы с концентрацией углекислоты от первых десятков до первых сотен граммов на кг  $H_2O$  характерны для области средних температур (200-350°C). Наличие столь высокой концентрации  $CO_2$  приводит к тому, что при комнатных или более низких температурах во включениях наряду с водным раствором фиксируется фаза жидкой углекислоты. Некоторые примеры многофазовых включений с жидкой  $CO_2$  в различных минералах приведены на рис. 6.

В высокотемпературных, более 300-350°C, растворах заметно возрастает концентрация хлоридов натрия, калия и других элементов, так что общая соленость флюидов может достигать 50-80 мас. % экв. NaCl (рис. 7). Такие высокосолёные флюиды уже можно назвать солевыми хлоридными расплавами, в ряде случаев наблюдались солевые сульфатные расплавы [87].

Таблица 9.

Частота встречаемости (%) температур и солености гидротермальных природных минералообразующих флюидов в интервале 20-1000°C и 0-80 мас. % экв. NaCl (по данным 18378 определений)

| Соле<br>ность,<br>мас. % | Температура, °C |             |             |             |             |             |             |             |             |              |             |
|--------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
|                          | 20-<br>100      | 100-<br>200 | 200-<br>300 | 300-<br>400 | 400-<br>500 | 500-<br>600 | 600-<br>700 | 700-<br>800 | 800-<br>900 | 900-<br>1000 | 20-<br>1000 |
| <b>0-5</b>               | 1.61            | 10.17       | 14.33       | 5.80        | 0.48        | 0.09        | 0.08        | 0.04        | -           | -            | 32.60       |
| <b>5-10</b>              | 0.83            | 5.59        | 7.82        | 4.98        | 0.69        | 0.28        | 0.06        | 0.04        | -           | -            | 20.29       |
| <b>10-15</b>             | 0.89            | 3.86        | 3.68        | 2.28        | 0.57        | 0.20        | 0.02        | 0.04        | -           | -            | 11.54       |
| <b>15-20</b>             | 1.33            | 3.81        | 1.67        | 1.23        | 0.32        | 0.11        | 0.08        | 0.01        | 0.01        | -            | 8.57        |
| <b>20-25</b>             | 1.90            | 5.33        | 1.39        | 0.85        | 0.41        | 0.06        | 0.03        | 0.02        | -           | -            | 9.99        |
| <b>25-30</b>             | 0.83            | 2.36        | 0.90        | 0.67        | 0.29        | 0.10        | 0.02        | 0.01        | 0.01        | -            | 5.19        |
| <b>30-35</b>             | 0.20            | 0.87        | 1.58        | 0.89        | 0.33        | 0.13        | 0.03        | 0.01        | -           | -            | 4.04        |
| <b>35-40</b>             | 0.08            | 0.26        | 0.80        | 0.93        | 0.35        | 0.16        | 0.02        | 0.01        | -           | -            | 2.61        |
| <b>40-50</b>             | 0.01            | 0.08        | 0.22        | 0.92        | 0.34        | 0.14        | 0.02        | 0.02        | 0.01        | 0.01         | 1.77        |
| <b>45-50</b>             | 0.01            | 0.02        | 0.11        | 0.34        | 0.47        | 0.14        | 0.02        | 0.01        | -           | -            | 1.12        |
| <b>50-60</b>             | -               | 0.01        | 0.08        | 0.26        | 0.60        | 0.25        | 0.05        | 0.01        | 0.01        | -            | 1.27        |
| <b>60-70</b>             | -               | 0.01        | 0.03        | 0.08        | 0.19        | 0.34        | 0.07        | 0.02        | 0.01        | -            | 0.75        |
| <b>70-80</b>             | -               | -           | -           | 0.01        | 0.03        | 0.12        | 0.06        | 0.03        | 0.01        | -            | 0.26        |
| <b>0-80</b>              | 7.69            | 32.37       | 32.61       | 19.24       | 5.07        | 2.12        | 0.56        | 0.27        | 0.06        | 0.01         | 100.00      |

В табл. 9 по данным 18378 определений приведена частота встречаемости температур и солености гидротермальных природных

минералообразующих флюидов в интервале 20-1000°C и 0-80 мас. % экв. NaCl. Интересно отметить, что в 1980 г. их было всего 1124 и интервал температур был меньше - от 20 до 700°C [18]. Из данных табл. 9 следует, что в более половине (53%) всех определений соленость гидротермальных флюидов не превышает 10 мас. %. При консервации таких флюидов в минералах и последующем охлаждении до комнатных температур наблюдаются двухфазовые включения, состоящие из газа и жидкости. Примеры двухфазовых включений в разных минералах приведены на рис. 8. В табл. 9 подавляющее большинство определений (84%) приходится на температуры от 100 до 400°C. Несмотря на то, что в 1980 г. данных было во много раз меньше, на этот же интервал темпе-

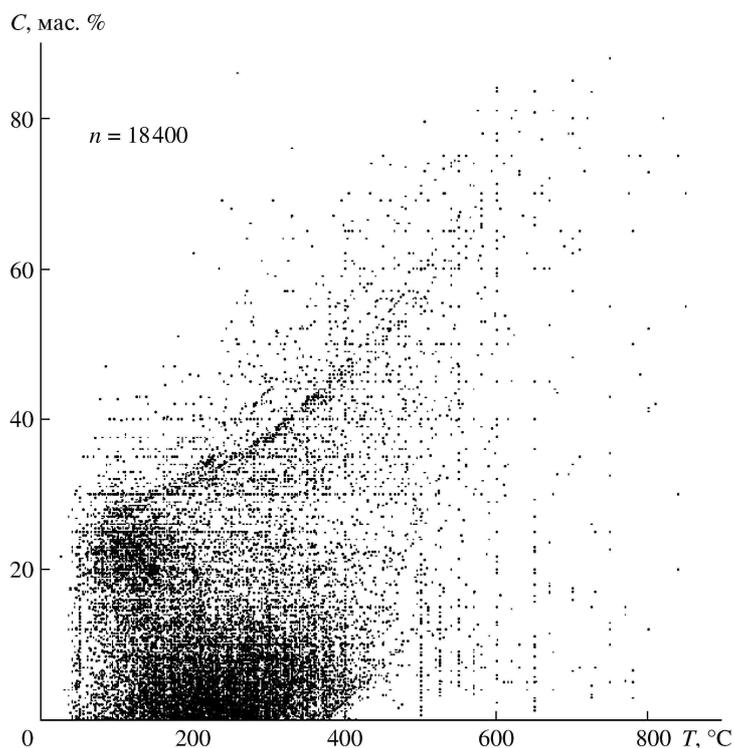


Рис. 7. Распределение температур и солености (мас. % экв. NaCl) природных минералообразующих флюидов.

ратур от 100 до 400°C приходилось ровно столько же определений, а именно 84% [18]. Отсюда следует, что количество данных, полученных разными исследователями и превышающее 1000, можно считать вполне представительными.

Включения в минералах позволяют получать количественную характеристику плотностей гидротермальных флюидов. Основой для расчета плотности двухфазовых (газ + жидкость) включений служат данные о солености раствора и о температурах гомогенизации. Основой для расчета плотности многофазовых включений (газ + жидкость + кристаллические фазы) служат уже известные (полученные экспериментально) плотности газовой, жидкой и твердой фазы при комнатной температуре. Определив

объем и плотность каждой фазы, можно рассчитать плотность флюида, захваченного в момент кристаллизации минерала. Подробно эта процедура расчета рассмотрена в работе [92]. Имеющиеся в нашей базе данных 18437 определений плотностей природных флюидов отражены на рис. 9, а частота встречаемости температур и плотностей гидротермальных минералообразующих флюидов в интервале 20-1000°C и 0.01-1.90 г/см<sup>3</sup> представлена в табл. 10. Из данных этой таблицы следует, что большинство (76%) определений приходится на плотности от 0.8 до 1.2 г/см<sup>3</sup>, т.е. большинство природных флюидов имеет очень высокую плотность. Отметим, что при обобщении имеющихся к 1980 г. 1015 определений на интервал плотностей 0.8-1.2 г/см<sup>3</sup> приходилось практически столько же определений - 75% [18].

#### **ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ**

Одним из важнейших факторов минералообразования, в познании которого существенную роль может оказать изучение флюидных включений, является химический состав растворов, из которых происходила кристаллизация минералов. Точное знание газового состава флюида позволяет, помимо прямых сведений о концентрации того или иного газового компонента и об изменении ее во времени и в пространстве, значительно расширить характеристику минералообразующего флюида с помощью аппарата термодинамики.

Первые непосредственные определения газовых компонентов во флюидных включениях в минералах относятся ко второй половине XX века (табл. 2). В 1950 г. Н.П. Ермаков [1] подробно изложил методы изучения включений в минералах, накопленные к тому времени. Выход в свет этой работы послужил стимулом к появлению новых, более совершенных методов. Наиболее широкое применение нашел метод масс-спектрометрии [93-100 и др.]. Одновременно благодаря работам [101-104] внедрялся метод газовой хроматографии. Общим для этих методов являлось то, что они представляли собой валовые методы анализа со всеми присущими им достоинствами и недостатками [99, 105, 106]. Анализ газовой фазы индивидуальных включений был начат работой И.Н. Масловой [107] и в дальнейшем совершенствовался Н.А. Шугуровой [108], но не нашел широкого применения из-за трудоемкости и малой точности. Наиболее достоверные данные могут быть получены непосредственным анализом содержимого конкретного флюидного включения. Поэтому появившаяся в 1976 г. работа [109] открыла новый этап в анализе микровключений, показав возможности и перспективы применения метода спектроскопии комбинационного рассеяния (раман-спектроскопия) при изучении индивидуальных флюидных включений без их вскрытия. Непрерывное развитие и совершенствование этого метода привело к широкому внедрению его в лаборатории всего мира [110-115 и многие другие].

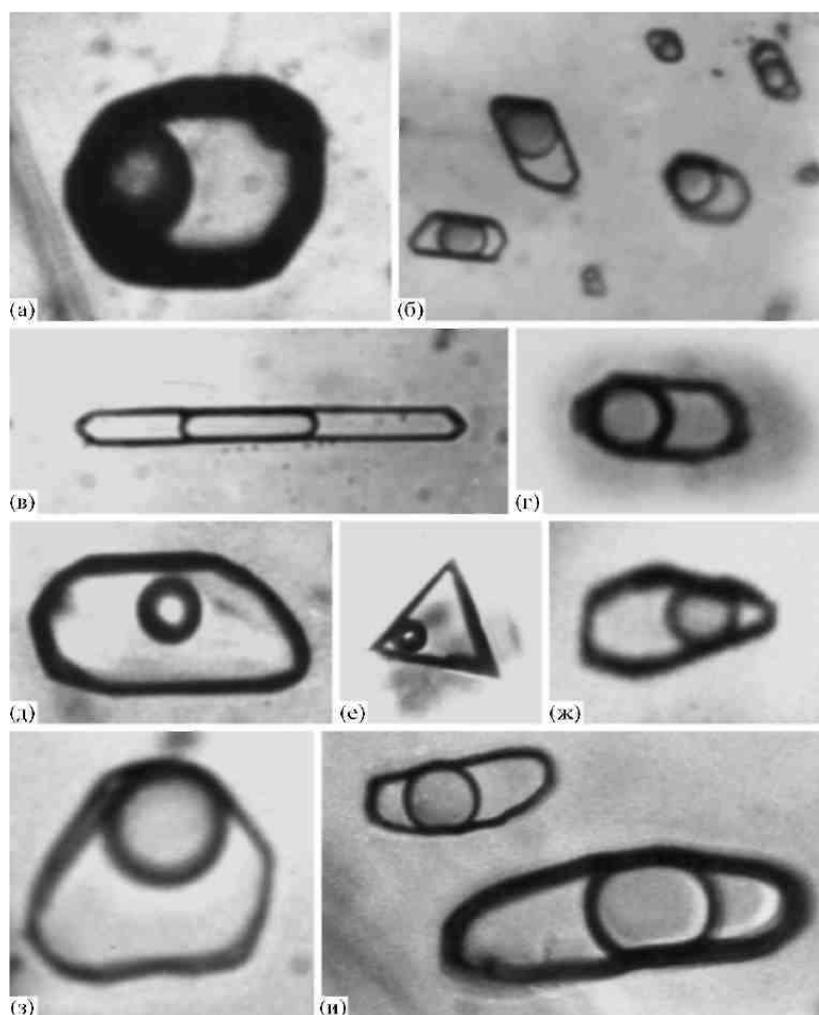


Рис. 8. Двухфазовые (газ + жидкость) флюидные включения в разных минералах.

а, б - сфалерит, а - Джидинское вольфрамитовое месторождение, Юго-Западное Забайкалье,  $T_{\text{гом}} = 239^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 9.5$  мае. % экв. NaCl [88], б - полиметаллическое месторождение Садовое, Южное Приморье,  $T_{\text{гом}} = 350^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 3.6$  мае. % экв. NaCl; в, г - топаз, в - олово-вольфрамовое месторождение Светлое, Чукотка,  $T_{\text{гом}} = 329^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 4.8$  мае. % экв. NaCl [89], г - молибден-вольфрамовое месторождение Югодзыр, Восточная Монголия,  $T_{\text{гом}} = 376^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 7.2$  мае. % экв. NaCl [90]; д - барит, флюоритовое месторождение Абагайтуй, Восточное Забайкалье,  $T_{\text{гом}} = 142^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 3.5$  мае. % экв. NaCl; е - флюорит, месторождение Ласточка, Дальний Восток, Россия,  $T_{\text{гом}} = 152^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 4.7$  мае. % экв. NaCl; ж - гюбнерит, вольфрамитовое месторождение Тумэн-Цогто, Восточная Монголия,  $T_{\text{гом}} = 272^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 7.2$  мае. % экв. NaCl [80,81]; з - кварц, Au-Ag-Pb-Zn месторождение Банска Штвявница, Центральная Словакия,  $T_{\text{гом}} = 305^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 2.7$  мае. % экв. NaCl [91]; и - касситерит, олово-вольфрамовое месторождение Светлое, Чукотка,  $T_{\text{гом}} = 330^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 4.3$  мас. % экв. NaCl [89].

Соотношение количества публикаций и определений для основных методов анализа газов природных флюидов, использованных при исследовании включений в минералах в разные периоды времени, представлено в табл. 11. Несмотря на более позднее появление, метод раман-спектроскопии уверенно опережает остальные и к настоящему времени более

60% определений получено именно этим методом. Однако валовые методы по-прежнему широко применяются, и в литературе до сих пор обсуждаются результаты, получен-

Таблица 10.

**Частота встречаемости (%) температур и плотностей гидротермальных природных минералообразующих флюидов в интервале 20-1000°C и 0.01-1.90 г/см<sup>3</sup> (по данным 18437 определений)**

| Плотность, г/см <sup>3</sup> | Температура, °С |         |         |         |         |         |         |         |         |          |         |
|------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|
|                              | 20-100          | 100-200 | 200-300 | 300-400 | 400-500 | 500-600 | 600-700 | 700-800 | 800-900 | 900-1000 | 20-1000 |
| 0.01-0.20                    | -               | -       | -       | 0.01    | 0.01    | 0.01    | -       | -       | -       | -        | 0.03    |
| 0.20-0.40                    | -               | -       | 0.03    | 0.38    | 0.07    | 0.02    | 0.01    | -       | 0.01    | -        | 0.52    |
| 0.40-0.60                    | -               | -       | -       | 1.77    | 0.90    | 0.13    | 0.04    | 0.04    | -       | -        | 2.88    |
| 0.60-0.70                    | -               | -       | 0.02    | 4.21    | 0.62    | 0.15    | 0.03    | 0.04    | -       | -        | 5.07    |
| 0.70-0.80                    | -               | -       | 6.01    | 5.69    | 0.73    | 0.20    | 0.06    | 0.02    | -       | -        | 12.71   |
| 0.80-0.90                    | -               | 2.28    | 16.41   | 2.27    | 0.58    | 0.38    | 0.11    | 0.05    | -       | -        | 22.08   |
| 0.90-1.00                    | 1.39            | 14.75   | 5.31    | 1.78    | 0.67    | 0.41    | 0.10    | 0.03    | 0.01    | -        | 24.45   |
| 1.00-1.10                    | 2.50            | 9.36    | 3.28    | 2.20    | 0.67    | 0.25    | 0.05    | 0.03    | 0.01    | -        | 18.35   |
| 1.10-1.20                    | 3.44            | 5.54    | 1.24    | 0.68    | 0.39    | 0.19    | 0.04    | 0.01    | -       | 0.01     | 11.54   |
| 1.20-1.30                    | 0.34            | 0.26    | 0.18    | 0.18    | 0.22    | 0.15    | 0.04    | 0.02    | -       | -        | 1.39    |
| 1.30-1.40                    | 0.01            | 0.01    | 0.02    | 0.06    | 0.10    | 0.10    | 0.03    | 0.01    | -       | -        | 0.34    |
| 1.40-1.50                    | -               | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.06    | 0.12    | 0.04    | 0.01    | -       | -        | 0.26    |
| 1.50-1.60                    | -               | -       | -       | -       | 0.05    | 0.08    | 0.03    | -       | -       | -        | 0.16    |
| 1.60-1.70                    | -               | -       | -       | -       | 0.02    | 0.04    | 0.03    | 0.02    | 0.01    | -        | 0.12    |
| 1.70-1.80                    | -               | -       | -       | -       | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.01    | -        | 0.05    |
| 1.80-1.90                    | -               | -       | -       | -       | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.01    | -        | 0.05    |
| 0.01-1.90                    | 7.68            | 32.21   | 32.51   | 19.24   | 5.11    | 2.25    | 0.63    | 0.30    | 0.06    | 0.01     | 100.0   |

ные при разном подходе к анализу одних и тех же образцов, и делаются выводы о преимуществах и недостатках каждого из методов [99,105,106 и др.].

Авторы многочисленных работ, в которых проводилось сравнение разных методов анализа, сходятся во мнении, что метод раман-спектроскопии является точным для определения состава конкретного включения, но может быть не представителен для среднего содержания флюида в образце. Особенно это относится к анализу включений гетерогенного фазового состава. Поэтому нелишне еще раз подчеркнуть, что анализ флюидных включений - это не рутинная процедура, а трудоемкая исследовательская работа

Таблица 11.

Основные методы анализа газов природных флюидов, использованные при исследовании включений в минералах в разные периоды времени (I - количество публикаций, II - количество определений)

| Метод                 | 1965-1990 |          |     | 1991-2007 |          |     | 1965-2007 |          |     |
|-----------------------|-----------|----------|-----|-----------|----------|-----|-----------|----------|-----|
|                       | I         | II       |     | I         | II       |     | I         | II       |     |
|                       |           | <i>n</i> | %   |           | <i>n</i> | %   |           | <i>n</i> | %   |
| Газовая хроматография | 23        | 214      | 19  | 44        | 569      | 13  | 67        | 783      | 15  |
| Масс-спектрометрия    | 22        | 184      | 17  | 31        | 740      | 18  | 53        | 924      | 17  |
| Раман-спектрометрия   | 49        | 499      | 45  | 1422      | 2550     | 61  | 171       | 3049     | 58  |
| Другие методы         | 9         | 214      | 19  | 18        | 330      | 8   | 27        | 544      | 10  |
| <b>Всего</b>          | 103       | 1111     | 100 | 215       | 4189     | 100 | 318       | 5300     | 100 |

Таблица 12.

Средний состав (мол. %) газовой фазы природных флюидов, полученный методом раман-спектроскопии

| Компонент                     | Количество определений | Интервал содержаний и среднее в этом интервале | Средний состав газовой фазы |
|-------------------------------|------------------------|--|-----------------------------|
| CO <sub>2</sub>               | 1881                   | 0.00-100(63.65)                                | 61.46                       |
| CH <sub>4</sub>               | 1835                   | 0.00-100 (19.91)                               | 19.23                       |
| N <sub>2</sub>                | 1508                   | 0.00-100 (16.76)                               | 16.18                       |
| H <sub>2</sub> S              | 463                    | 0.00-75.0 (2.25)                               | 2.17                        |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | 111                    | 0.00-12.0 (0.75)                               | 0.72                        |
| H <sub>2</sub>                | 70                     | 0.00-3.20 (0.12)                               | 0.12                        |
| CO                            | 54                     | 0.00-4.30 (0.12)                               | 0.12                        |
| SO <sub>2</sub>               | 19                     | 0.00   | 0.00                        |
| <b>Всего</b>                  | 5941                   | -  | 100.0                       |

В табл. 12 приведен средний состав газовой фазы природных минералообразующих флюидов, полученный методом раман-спектроскопии. С самого раннего периода изучения флюидных включений стало ясно, что углекислота является одним из главных газовых компонентов большинства минерало-образующих флюидов. Так, из 3049 определений газового состава флюидных включений методом раман-спектроскопии (табл 11) CO<sub>2</sub> было зафиксировано (табл. 12) в 1881 анализах (66%), причем в 223 случаях содержание CO<sub>2</sub> составляло 100%, т.е. другие газы не обнаружены. Одновременно все большее число исследователей указывает на широкое участие в природных процессах и восстановленных форм углерода в виде CH<sub>4</sub>. Впервые на это было указано в работе [93]. Из 3049

определений методом раман-спектроскопии (табл. 11) метан зафиксирован в 1835 анализах (65%), а в 71 анализе содержание метана составляло 100%. Третьим компонентом по распространенности и содержанию является азот. На это впервые обращено внимание в работе [104], что подтвердилось при последующем накоплении данных. Из 3049 определений газового состава флюидных включений (табл. 11) азот обнаружен в 1508 анализах (53%), причем в 26 случаях содержание азота составляло 100%. Соотношение содержаний различных летучих компонентов в природных минералообразующих флюидах отражено на рис. 10. В случае, например, когда анализировались основные летучие компоненты, кроме  $H_2O$  (диаграмма на рис. 10а), из 1200 точек 51% приходится на одно-

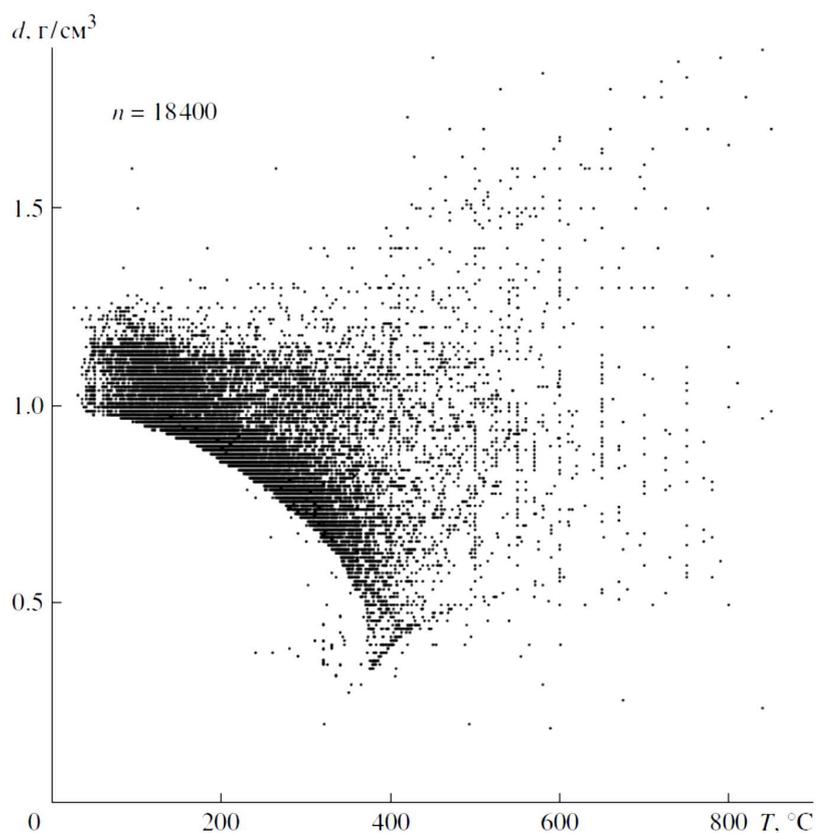


Рис. 9. Распределение температур и плотностей природных минералообразующих флюидов.

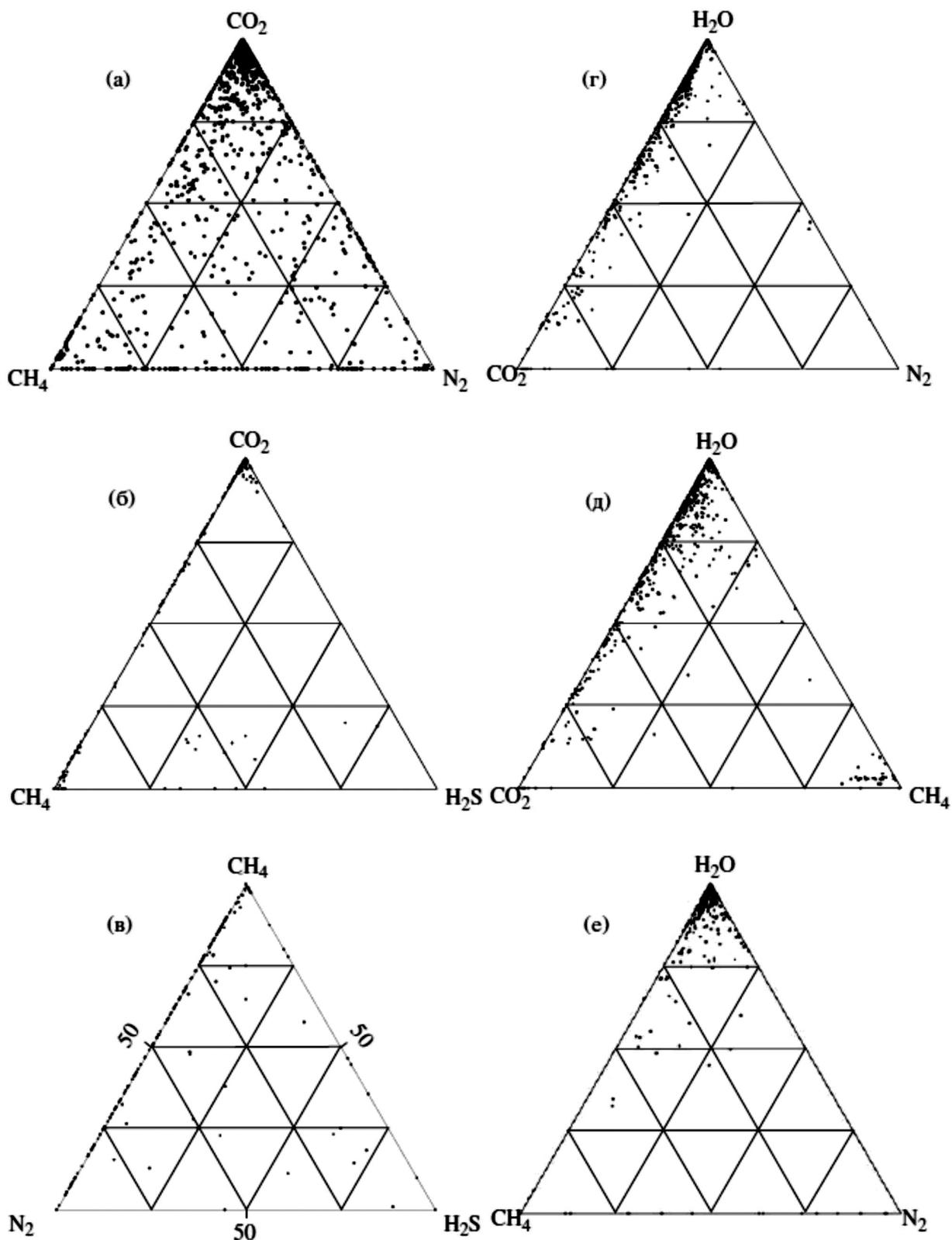


Рис. 10. Диаграммы, характеризующие соотношение газовых компонентов природных минерал образующих флюидов. Количество определений-1200 (а), 376 (б), 313 (в), 683 (г), 770 (д), 641 (е).

временное присутствие всех трех компонентов, 36% - на разные комбинации двухкомпонентных систем. Монокомпонентные системы составили 13% от всего количества анализов. Для систем с  $H_2O$  (диаграммы 10 г, д) чаще всего встречаются трехкомпонентные системы:  $H_2O-CO_2-CH_4$  (76% из 770 анализов) и  $H_2O-CO_2-N_2$  (72% из 683 анализов).

## ВЫВОДЫ

1. Создана база данных, включающая более 17500 публикаций по флюидным и расплавленным включениям в минералах. Обобщены результаты по основным физико-химическим параметрам природных минералообразующих флюидов (температура, давление, соленость и плотность гидротермальных растворов, газовый состав флюидов). Для многих минералов приведены данные о частоте встречаемости температур гомогенизации флюидных включений в разных температурных интервалах, что позволило выявить интервалы наиболее благоприятных температур их образования.

2. В диапазоне температур 20-1200°C и давлений 1-12000 бар выявлена частота встречаемости существенно водных и преимущественно безводных флюидов. Первые преобладают при температурах ниже 600°C и при давлениях ниже 4000 бар, вторые преобладают при температурах 600-1200°C и при давлениях 4000-12000 бар. Приведены некоторые примеры визуально наблюдаемой магматической воды, существующей в виде собственной высокоплотной фазы в расплавленных включениях в минералах из различных регионов мира.

3. Обращено внимание на значительное количество данных, свидетельствующих о весьма высоких, более 1000-1500 бар, давлениях при гидротермальном минералообразовании. Такие давления значительно превосходят величину не только гидростатической, но даже литостатической нагрузки вышележащих пород. Это означает, что источником избыточных давлений являются более глубинные флюиды, которые по составу могут быть как существенно углекислыми, так и существенно водными.

4. По данным более 18000 определений рассмотрена частота встречаемости температур и солености гидротермальных минералообразующих флюидов в интервале 20-1000°C и 0-80 мае. % экв. NaCl. Установлено, что в более половине (53%) всех определений соленость гидротермальных флюидов не превышает 10 мае. %, а подавляющее большинство (84%) определений для гидротермальных флюидов приходится на температуры от 100 до 400°C. Рассмотрена частота встречаемости температур и

плотностей гидротермальных минералообразующих флюидов в интервале 20-1000°C и 0.01-1.90 г/см<sup>3</sup>. Установлено, что значительная часть (76%) определений приходится на плотности от 0.8 до 1.2 г/см<sup>3</sup>, т.е. большинство природных флюидов имеет очень высокую плотность.

5. Рассмотрены основные методы анализа газов природных флюидов, использованные при исследовании включений в минералах в разные периоды времени. На основании более 3000 определений, полученных самым распространенным методом анализа индивидуальных включений (раман-спектроскопия), рассчитан средний состав газовой фазы природных флюидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-05-00497).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Ермаков Н.П.** Исследования минералообразующих растворов. Харьков: Харьковский ун-тет, 1950, 460 с.
2. **Леммлейн Г.Г.** Процесс залечивания трещины в кристалле и преобразования формы полостей вторичных жидких включений // Доклады АН СССР, 1951, т. 78, № 4, с. 685-688.
3. **Леммлейн Г.Г.** Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973, 327 с.
4. **Roedder E.** Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-field inclusions from minerals // Economic Geology, 1958, v. 53, №3, p. 235-269.
5. **Roedder E.** Fluid inclusions // Rev. Mineral, 1984, v. 12, 644 p.
6. **Калюжный В.А.** Усовершенствованная микротермокамера для анализа жидких включений // Тр. ВНИИП, 1958, т. 2, вып. 2, с. 43-47.
7. **Калюжный В.А.** Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наукова думка, 1982, 238 с.
8. **Долгов Ю.А.** Термодинамические особенности генезиса камерных пегматитов // Труды ин-та геологии и геофизики, Новосибирск, 1963, т. 15, с. 113-165.
9. **Долгов Ю.А., Томиленко А.А., Чупин В.П.** Включения солевых расплавов-рассолов в кварце анатектитов западной части Алданского щита // В сб.: Термобарогеохимия и генетическая минералогия, Новосибирск, 1975, с. 5-16.
10. **Poty B.** Inclusions solides et "Fil a plomb mineral-ogique": l'age du filon de la Gardette (Isere) // Sciences de la Terre, 1966, т. XI, № 1, p. 41-53.
11. **Poty B.P., Stalder H.A., Weisbrod A.M.** Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps // Schweiz. Min. Petr. Mitt, 1974, v. 54, №2/3, p. 717-752.
12. **Clocchiatti R.** Divers aspects des reliquats magma-tiques des phenocristaux de quartz des porphyries de la region de Bolzano (Italie) // C R. Acad. Sci., 1967, т. 265, №25, p. 1861-1863.
13. **Clocchiatti R.** Les cristaux de quartz des ponces de la vallee des Dix Mille Fumees (Katmai, Alaska) // C R. Acad. Sci., 1972, т. 274, № 23, p. 3037-3040.
14. **Bodnar R.J.** A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids // Economic Geology, 1983, v. 78, №3, p. 535-542.
15. **Bodnar R.J., Sterner S.M.** Synthetic fluid inclusions in natural quartz. II. Application to PVT studies // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, v. 49, № 9, p. 1855-1859.
16. **Соболев А.В., Наумов В.Б.** Первое прямое доказательство присутствия H<sub>2</sub>O в ультраосновном расплаве и оценка ее концентрации // Доклады АН СССР, 1985, т. 280, № 2, с. 458-461.
17. **Соболев А.В.** Включения расплавов в минералах как источник принципиальной петрологической информации // Петрология, 1996, т. 4, № 3, с. 228-239.
18. **Наумов В.Б., Наумов Г.Б.** Минералообразующие флюиды и физико-химические закономерности их эволюции // Геохимия, 1980, № 10, с. 1450-1460.
19. **Bailly L., Bouchot V., Вену С, Milesi J.-P.** Fluid inclusion study of stibnite using infrared

- microscopy: an example from the Brouzils antimony deposit (Vendee, Ar-momoric massif, France) // *Economic Geology*, 2000, v. 95, № 1, p.221-226.
20. **Hageman S.G., Luders V.** P-T-X conditions of hydrothermal fluids and precipitaruon mechanism of stibnite-gold mineralization at the Wiluna lode-gold deposits, Western Australia: conventional and infrared microthermometric constraints // *Mineralium Deposita*, 2003, v. 38, № 8, p. 936-952.
  21. **GermannK., Luders V., Banks D.A., Simon K., Hoefs J.** Late Hercynian polymetallic vein-type base-metal mineralization in the Iberian Pyrite Belt: fluid-inclusion and stable-isotope geochemistry (S-O-H-Cl) // *Mineralium Deposita*, 2003, v. 38, № 8, p. 953-967.
  22. **Campbell A.R., Robinson-Cook S.** Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz // *Economic Geology*, 1987, v. 82, № 6, p. 1640-1645.
  23. **Campbell A.R., Robinson-Cook S., Amindyas C** Observation of fluid inclusions in wolframite from Pa-nasqueira, Portugal // *Bull. Mineral.*, 1988, v. 111, № 3-4, p. 251-256.
  24. **Luders V.** Contribution of infrared microscopy to fluid inclusions studies in some opaque minerals (wolframite, stibnite, bournonite): metallogenic implications // *Economic Geology*, 1996, v. 91, p. 1462-1468.
  25. **Bailly L., Grancea L, Kouzmanov K.** Infrared microthermometry and chemistry of wolframite from the Ba-ia Sprie epithermal deposit, Romania // *Economic Geology*, 2002, v. 97, № 2, p. 415-423.
  26. **Luders V., GutzmerJ.,BeukesN.J.** Fluid inclusion studies in cogenetic hematite, hausmannite, and gangue minerals from high-grade manganese ores in the Kalahari manganese field, South Africa // *Economic Geology*, 1999, v. 94, № 4, p. 589-596.
  27. **Luders V., Romer R.L., Cabral A.R., Schmidt C, Banks D.A., Schneider J.** Genesis of itabirite-hosted Au-Pd-Pt-bearing hematite-(quartz) veins, Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil: constraints from fluid inclusion infrared microthermometry, bulk crush-leach analysis and U-Pb systematics // *Mineralium Deposita*, 2005, v. 40, № 3, p. 289-306.
  28. **Mancano D.P., Campbell A.R.** Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from the Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu-Au deposit // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, v. 59, № 19, p. 3909-3916.
  29. **Luders V., Ziemann M.** Possibilities and limits of infrared light microthermometry applied to studies of pyrite-hosted fluid inclusions // *Chemical Geology*, 1999, v. 154, № 1-4, p. 169-178.
  30. **Kouzmanov K., Baily L., Ramboz C, Rouer O., Beny J. -M.** Morphology, origin and infrared microthermometry of fluid inclusions in pyrite from the Radka epithermal copper deposit, Srednogorie zone, Bulgaria // *Mineralium Deposita*, 2002, v. 37, № 6-7, p. 599-613.
  31. **Lindaas S.E., Kulis J., Campbell A.R.** Near-infrared observation and microthermometry of pyrite-hosted fluid inclusions // *Economic Geology*, 2002, v. 97, № 3, p. 603-618.
  32. **Luders V., Pracejus B., Halbach P.** Fluid inclusion and sulfur isotope studies in probable modern analogue Kuroko-type ores from the JADE hydrothermal field (Central Okinawa Trough, Japan) // *Chemical Geology*, 2001, v. 173, № 1-3, p. 45-58.
  33. **Наумов В.Б., Каменецкий В.С.** Силикатные и солевые расплавы при формировании оловорудного месторождения Индустриальное по данным изучения включений в минералах // *Геохимия*, 2006, № 12, с. 1279-1289.
  34. **Kamenetsky V.S., Naumov V.B., Davidson P., van Achterbergh E., Ryan C.G.** Immiscibility between silicate magmas and aqueous fluids: a melt inclusion pursuit into the magmatic-hydrothermal transition in the Omsukchan granite (NE Russia) // *Chemical Geology*, 2004, v. 210, № 3-4, p. 73-90.
  35. **Наумов В.Б., Шапенко В.В.** Концентрация железа в высокотемпературных хлоридных растворах по данным изучения флюидных включений // *Геохимия*, 1980, №2, с. 231-238.

36. **Наумов В.Б., Учайейшвили Н.Е.** Термометрическое исследование включений в минералах магматических пород Тырнаузского района (Северный Кавказ) // *Геохимия*, 1977, № 4, с. 525-532.
37. **Миловский Г.А., Зленко Б.Ф., Губанов А.М.** Условия образования шеелитовых руд месторождения Чорух-Дайронского рудного поля (по результатам изучения газожидких включений) // *Геохимия*, 1978, № 1, с. 79-86.
38. **Наумов В.Б., Хакимов А.Х., Ходаковский И.Л.** Растворимость углекислоты в концентрированных растворах при высоких температурах и давлениях. // *Геохимия*. 1974. № 1. С. 45-55.
39. **Тугаринов А.И., Наумов В.Б.** Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. // *Геохимия*. 1972. № 3. С. 259-265.
40. **Наумов Т.Е., Наумов В.Б.** Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования // *Геология рудных месторождений*, 1977, № 1, с. 13-23.
41. **Наумов В.Б., Наумов Г.Е.** Минералообразующие флюиды и физико-химические закономерности их эволюции // *Геохимия*, 1980, № 10, с. 1450-1460.
42. **Соловова И.П., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Гирнис А.В., Гужова А.В.** История формирования шпинелевого лерцолита (Драйзер Вайхер, ФРГ) по данным изучения микровключений // *Геохимия*, 1990, № 10, с. 1400-1411.
43. **Наумов В.Б., Коваленко В.И.** Характеристика главных летучих компонентов природных магм и метаморфических флюидов по данным изучения включений в минералах. // *Геохимия*, 1986, № 5, с. 590-600.
44. **Бердников Н.В., Приходько В.С.** Углекислотная дегазация щелочнобазальтовых магм // *Доклады АН СССР*, 1981, т. 259, № 3, с. 708-710.
45. **Andersen T., O'Reilly S.Y., Griffin W.L.** The trapped fluid phase in upper mantle xenoliths from Victoria, Australia: implications for mantle metasomatism // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1984, v. 88, p. 72-85.
46. **Schwab R.G., Freisleben B.** Fluid CO<sub>2</sub> inclusions in olivine and pyroxene and their behaviour under high pressure and temperature conditions // *Bull. Mineral.*, 1988, v. 111, №3-4, p. 297-306.
47. **De Vivo B., Frezzotti M.L., Lima A., Trigila R.** Spinel lherzolite nodules from Oahu island (Hawaii): a fluid inclusion study // *Bull. Mineral.*, 1988, v. 111, № 3-4, p. 307-319.
48. **Andersen T., Austrheim H., Burke E.A.J.** Fluid inclusions in granulites and eclogites from the Brgen Arcs, Caledonides of W. Norway // *Mineralogical Magazine*, 1990, v. 54, p. 145-158.
49. **De Vivo B., Lima A., Scribano V.** CO<sub>2</sub> fluid inclusions in ultramafic xenoliths from the Iblean Plateau, Sicily, Italy // *Mineralogical Magazine*, 1990, v. 54, № 375. p. 183-194.
50. **Hansteen T.H., Andersen T., Neumann E.-R., Jelsma H.** Fluid and silicate glass inclusions in ultramafic and mafic xenoliths from Hierro, Canary Islands: implications for mantle metasomatism // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, v. 107, p. 242-254.
51. **Добрецов Н.Л., Ащепков И.В., Симонов В.А., Жмодик С.М.** Взаимодействие пород верхней мантии с глубинными флюидами и расплавами в Байкальской рифтовой зоне // *Геология и геофизика*, 1992, № 5, с. 3-20.
52. **Frezzotti M.L., Burke E.A.J., De Vivo B., Stefanini B., Villa I.M.** Mantle fluids in pyroxenite nodules from Salt Lake Crater (Oahu, Hawaii) // *Eur. J. Mineral.*, 1992, v.4, №5, p. 1137-1153.
53. **Schiano P., Clocchiatti R.** Worldwide occurrence of silica-rich melts in sub-continental and sub-oceanic mantle minerals // *Nature*, 1994, v. 368, p. 621-624.
54. **Schiano P., Clocchiatti R., Shimizu N., Weis D., Mattielli N.** Cogenetic silica-rich and carbonate-rich melts trapped in mantle minerals in Kerguelen ultramafic xenoliths:

- Implications for metasomatism in the oceanic upper mantle // *Earth and Planet. Sci. Let.*, 1994, v. 123, p. 167-178.
55. **Varela M.E., Bjerg E.A., Clocchiatti R., Labudia C.H., Kurat G.** Fluid inclusions in upper mantle xenoliths from Northern Patagonia, Argentina: evidence for an upper mantle diapir // *Mineralogy and Petrology*, 1997, v. 60, p. 145-164.
  56. **Hansteen T.H., Kliigel A., Schmincke H.-U.** Multi-stage magma ascent beneath the Canary Islands: evidence from fluid inclusions // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1998, v. 132, p. 48-64.
  57. **Головин А.В., Шарыгин В.В., Мальковец В.Г.** Эволюция расплава в процессе кристаллизации базанитов трубки Беле (Северо-Минусинская впадина) // *Геология и геофизика*, 2000, т. 41, № 12, с. 1760-1782.
  58. **Santosh M., Tsunogae T.** Extremely high density pure CO<sub>2</sub> fluid inclusions in a garnet granulite from southern India // *Journal of Geology*, 2003, v. 111, p. 1-16.
  59. **Santosh M., Tsunogae T., Yoshikura S.-I.** "Ultrahigh density" carbonic fluids in ultrahigh-temperature crust-al metamorphism // *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 2004, v. 99, Special Issue, p. 164-179.
  60. **Cuney M., Coulibaly Y., Boiron M.-C** High-density early CO<sub>2</sub> fluids in the ultrahigh-temperature granulites of Ihouhaouene (In Ouzzal, Algeria) // *Lithos*, 2007, v. 96, № 3-4, p. 402-414.
  61. **Наумов В.Е., Коваленко В.И.** Концентрация и давление воды в кислых магмах по данным изучения включений в минералах // *Доклады АН СССР*, 1981, т. 261, № 6, с. 1417-1420.
  62. **Бакуменко И. Т., Косухин О.Н.** Вода во включениях силикатных расплавов кислого состава // *Доклады АН СССР*, 1977, т. 234, № 1, с. 164-167.
  63. **Наумов В.Б.** Определение концентрации и давления летучих компонентов в магматических расплавах по включениям в минералах // *Геохимия*, 1979, № 7, с. 997-1007.
  64. **Наумов В.Б., Коваленко В.И., Клоккъятти Р., Соловова И.П.** Параметры кристаллизации и составы фаз расплавных включений в кварце онгориолитов // *Геохимия*, 1984, № 4, с. 451-464.
  65. **Наумов В.Б., Соловова И.П., Коваленко В.И., Рябчиков И.Д.** Состав и концентрация флюидной фазы и содержание воды в пантеллеритовых и он-гонитовых расплавах по данным изучения включений в минералах // *Доклады АН СССР*, 1987, т. 295, № 2, с. 456-459.
  66. **Наумов В.Б., Соловова И.П., Коваленкер В.А., Русинов В.Л., Кононкова Н.Н.** Первые данные о высокоплотных флюидных включениях магматической воды во вкрапленниках риолитов // *Доклады АН СССР*, 1991, т. 318, № 1, с. 187-190.
  67. **Царева Г.М., Коваленко В.И., Наумов В.Б., Еабанский А.Д., Цепин А.И.** Расплавные включения с высокоплотной водной фазой в кварце редкометальных топазовых риолитов Спор-Маунтин (США) // *Доклады АН СССР*, 1990, т. 314, № 3, с. 694-697.
  68. **Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Цепин А.И., Еабанский А.Д.** Состав и параметры кристаллизации топазовых риолитов формации Спор-Маунтин (США) по данным изучения расплавных включений // *Геохимия*, 1991, № 10, с. 1453-1462.
  69. **Наумов В.Б., Соловова И.П., Коваленкер В.А., Русинов В.Л., Кононкова Н.Н.** Магматическая вода при давлениях 15-17 кбар и ее концентрация в расплаве - первые данные изучения включений в плагиоклазах андезитов // *Доклады АН СССР*, 1992, т. 324, № 3, с. 654-658.
  70. **Frezzotti M.L.** Magmatic immiscibility and fluid phase evolution in the Mount Genis granite (southeastern Sardinia, Italy) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, p. 21-33.
  71. **Наумов В.Б., Коваленкер В.А., Русинов В.Л., Кононкова Н.Н.** Высокоплотные
-

- флюидные включения магматической воды во вкрапленниках кислых вулканитов Западных Карпат и Срединного Тянь-Шаня // Петрология, 1994, т. 2, № 5, с. 480-494.
72. **Наумов В.Б., Толстых М.Л., Коваленкер В.А., Кононкова Н.Н.** Сверхдавление флюидов при образовании андезитов Центральной Словакии: по данным изучения включений в минералах // Петрология, 1996, т. 4, № 3, с. 283-294.
73. **Davidson P., Kamenetsky V.S.** Primary aqueous fluids in rhyolitic magmas: Melt inclusion evidence for pre-and post-trapping exsolution // *Chemical Geology*, 2007, v. 237, p. 372-383.
74. **Wallier S., Rey R., Kouzmanov K., Pettke T., Heinrich C.A., Leary S., O'Connor G, Tamas C.G., Vennemann T., Ullrich T.** Magmatic fluids in the breccia-hosted epithermal Au-Ag deposit of Rosia Montana, Romania // *Economic Geology*, 2006, v. 101, № 5, p. 923-954.
75. **Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А.** Магматические летучие и их роль в формировании рудообразующих флюидов // *Геология рудных месторождений*, 1997, т. 39, № 6, с. 520-529.
76. **Наумов В.Б., Иванова Г.Ф.** О связи редкометального оруденения с кислым магматизмом по данным изучения включений в минералах // *Геология рудных месторождений*, 1980, т. 22, № 3, с. 95-103.
77. **Наумов В.Б., Иванова Г.Ф.** Геохимические критерии генетической связи редкометального оруденения с кислым магматизмом // *Геохимия*, 1984, №6, с. 791-804.
78. **Кушнарев И.П.** Глубины образования эндогенных рудных месторождений. М: Недра, 1982, 166 с.
79. **Наумов В.Б., Сафонов Ю.Г., Миронова О.Ф.** Некоторые закономерности пространственного изменения параметров флюида золоторудного месторождения Колар (Индия) // *Геология рудных месторождений*, 1988, т. 30, № 6, с. 105-109.
80. **Наумов В.Б., Иванова Г.Ф.** Баротермометрическая характеристика условий образования вольфрамитовых месторождений // *Геохимия*. 1971. №6. С. 627-641.
81. **Наумов В.Б., Иванова Г.Ф., Моторина З.М.** Условия образования вольфрамовых, олово-вольфрамовых и молибден-вольфрамовых месторождений // В сб.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования, Новосибирск, Наука, 1979, т. 2, с. 53-62.
82. **Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Иванова Г.Ф., Савельева Н.И.** Исследование флюидных включений в криолите и сидерите месторождения Ивигтут (Гренландия) // *Геохимия*, 1990, № 12, с. 1783-1788.
83. **Prokofev V.Yu., Naumov V.B., Ivanova G.F., Savel'eva N.I.** Fluid inclusion studies in cryolite and siderite of the Ivigtut deposit (Greenland) // *N. Jb. Miner. Mh.*, 1991, N. 1, p. 32-38.
84. **Наумов В.Б., Иванова Г.Ф.** Термобарические условия образования флюорита вольфрамитовых месторождений // *Геохимия*, 1975, №3, с. 387-400.
85. **Сергеева Э.И., Наумов В.Б., Ходаковский И.Л.** Условия образования сульфидов мышьяка в гидротермальных месторождениях // В сб.: Геохимия гидротермального рудообразования, М., Наука, 1971, с. 210-222.
86. **Baksheev I.A., Prokofev V.Yu., Ustinov V.I.** Genesis of metasomatic rocks and mineralized veins at the Berezovskoe deposit, Central Urals: Evidence from fluid inclusions and stable isotopes // *Geochemistry International*, 2001, v. 39, Suppl. 2, p. S129-S144.
87. **Наумов В.Б., Каменецкий В.С., Томас Р., Кононкова Н.Н., Рыженко Б.Н.** Включения силикатных и сульфатных расплавов в хромдиопсиде Ина-глинского месторождения (Якутия, Россия) // *Геохимия*, 2008, № 6, с. 603-614.
88. **Шапенко В.В.** Генетические особенности вольфрамовой минерализации Джидинского

- рудного поля (Юго-Западное Забайкалье) // Геология рудных месторождений, 1982, № 5, с. 18-29.
89. **Наумов В.Б., Науменко Б.Н.** Условия формирования олово-вольфрамового месторождения Светлое (Чукотка) // Геология рудных месторождений, 1979, № 5, с. 84-92.
90. **Иванова Г.Ф., Наумов В.Б., Карпухина В.С., Черкасова Е.В.** Геохимические особенности и физико-химические параметры формирования редкометальной (W, Mo, Sn, Be) минерализации юго-восточной Монголии // Геохимия, 2002, № 8, с. 834-845.
91. **Коваленкер В.А., Наумов В.Б., Прокофьев В.Ю., Елень С, Габер М.** Состав магматических расплавов и эволюция минералообразующих флюидов эпитептермального Au-Ag-Pb-Zn месторождения Банска Штьявница (Словакия) по данным исследования включений в минералах // Геохимия, 2006, № 2, с. 141-160.
92. **Наумов В.Б.** Возможности определения давления и плотности минералообразующих сред по включениям в минералах // В сб.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений, М.: Недра, 1982, с. 85-94.
93. **Murray R.C.** Hydrocarbon fluid inclusions in quartz. // Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1957, v. 41, № 5, p. 950-952.
94. **Goguel R.** Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite ein geschlossenen Gaz und Flussigkeiten // Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, v. 27, № 2, p.155-181.
95. **Zimmermann J.-L.** Etude par spectrometrie de masse des fluids occlus dans quelques echantillons de quartz // C R. Acad. Sci., 1966, v. 263, № 5, p. 461-464.
96. **Калюжный В.А., Сворень И.М., Платонова Э.Л.** Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического химического анализа) // Доклады АН СССР, 1974, т. 219, № 4, с. 973-976.
97. **Бонев И., Пиперов Н.Б.** Отложение руд, кипение и вертикальный интервал свинцово-цинкового оруденения в Маданском рудном районе // Geologica Balcanica, Sofia, 1977, v. 7, № 4, p. 27-42.
98. **Norman D.I., Sawkins F.J.** The Tribag breccia pipes: Pre-cambrian Cu-Mo deposits, Batchawana Bay, Ontario // Economic Geology, 1985, v. 80, № 6, p. 1593-1621.
99. **Moore J.N., Norman D.I., Kennedy B.M.** Fluid inclusion gas compositions from an active magmatic-hydrothermal system: a case study of the Geysers geothermal field, USA // Chemical Geology, 2001, v. 173, № 1-3, p. 3-30.
100. **Yang F.Q., Mao J.W., Wang Y.T., Bierlein F.P., Ye H.H., U M. W., Zhao C.H., Ye J.H.** Geology and metallogenesis of the Sawayaerdurm gold deposit in the southwestern Xinjiang, China // Resource Geology, 2007, v. 57, №1, p. 57-75
101. **Элинсон М.М.** Методика извлечения и исследования газа и жидкости из включений в минералах // В сб.: Минералогическая термометрия и барометрия, М: Наука, 1968, с. 23-31.
102. **Kvenvolden K.A., Roedder E.** Fluid inclusions in quartz crystals from South-West-Africa // Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, v. 35, p. 1209-1229.
103. **Миронова О.Ф.** Газохроматографический анализ включений в минералах // Журнал аналитической химии, 1973, т. 28, № 8, с. 1561-1564.
104. **Миронова О.Ф., Наумов В.Б., Салазкин А.Н.** Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // Геохимия, 1992, № 7, с. 979-992.
105. **Bray C.-J., Spooner E.T.C.** Fluid inclusion volatile analysis by gas chromatography with photoionization/microthermal conductivity detectors: Applications to magmatic MoS<sub>2</sub> and other H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> fluids // Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, v 56, p. 261-272.

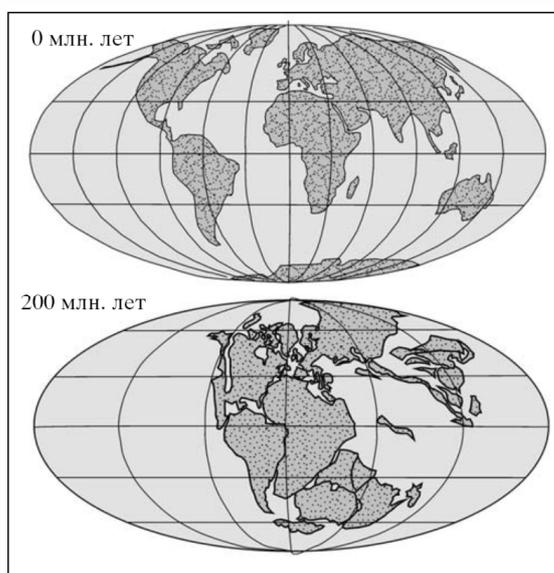
106. **Graupner T., Kempe U., Spooner E.T.C, Bray C.J., Kremenetsky A.A., Irmer G.** Microthermometric, laser Raman spectroscopic, and volatile-ion chromatographic analysis of hydrothermal fluids in the Paleozoic Muruntau Au-bearing quartz vein ore field, Uzbekistan. // *Economic Geology*, 2001, v. 96, № 1, p. 1-23.
107. **Маслова И.Н.** Ультрамикрoхимическое исследование состава жидкой и газовой фаз двухфазовых включений кварцев Волыни // *Геохимия*, 1961, № 2, с. 169-173.
108. **Долгов Ю.А., Шугурова Н.А.** Исследование состава индивидуальных газовых включений // В сб.: *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии*, Новосибирск: Наука, 1966, т. 4, с. 173-181.
109. **Rosasco G.J., Roedder E.** Application of a new laser-excited Raman spectrometer to nondestructive analysis of sulfate in individual phases in fluid inclusions in minerals // *25th Int. Geol. Cong. Abstrs.*, vol. 3, Canberra, 1976, p. 812-813.
110. **Guilhaumou N., Dhamelin court P., Touray J.-C, Barbillat J.** Analyse a la microsonde a effet Raman d'inclusions gazeuses du systeme N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> // *C. R. Acad. Sci.*, 1978, v. 287, № 15, p. 1317-1319.
111. **Dhamelin court P., Beny J-M., Dubessy J., Poty B.** Analyse d'inclusions fluids a la microsonde MOLE a effet Raman // *Bull. Mineralogie*, 1979, v. 102, № 5-6, p. 600-610.
112. **Наумов В.Б., Ахманова М.В., Соболев А.В., Дамелинкур П.** Применение лазерного раман-микро-зонда в исследованиях газовой фазы включений в минералах // *Геохимия*, 1986, № 7, с. 1027-1034.
113. **Konnerup-Madsen J., Dubessy J., Rose-Hansen J.** Combined Raman microprobe spectrometry and micro-thermometry of fluid inclusions in minerals from igneous rocks of the Cardar province (south Greenland) // *Lithos*, 1985, v. 18, № 4, p. 271-280.
114. **Nishizawa M., Sano Y., Ueno Y., Maruyama S.** Speciation and isotope ratios of nitrogen in fluid inclusions from seafloor deposits at ~3.5 Ga // *Earth Planet. Sci. Let.*, 2007, v. 254, № 3-4, p. 332-344.
115. **Борисенко А.С., Боровиков А.А., Житова Л.М., Павлова Г.Г.** Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности // *Геология и геофизика*, 2006, т. 47, № 12, с. 1308-1325.

## Современный временный суперконтинент северного полушария Земли (Северная Пангея): магматическая и геодинамическая эволюция

В. И. Коваленко, В. В. Ярмолюк, О. А. Богати́ков

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, 119017, Старомонетный пер., 35

Суперконтинентами называют пространственно объединенные континентальные ассоциации, отличающиеся от обычных континентов только размерами. К сожалению, мы не нашли в литературе четкого и обоснованного определения термина "суперконтинент", в связи с чем в данном сообщении будем пользоваться вышеупомянутым простым определением. Если это верно, то все свойства континентов, кроме их размеров, сохраняются и в суперконтинентах. Очевидно, что главным свойством таких глобальных структурных элементов Земли является наличие в них континентальной коры. Если считать, что последним по времени суперконтинентом на Земле был выделенный А. Вегенером супер континент Пангея, который на границе палеозоя и мезозоя объединял почти все главные континенты того геологического времени, то следовало бы ввести еще одно ограничение в термин "суперконтинент": именно объединение большей части континентов. Это следует из того, что в состав Пангеи по данным [1] не входили континенты Амурия, Северный и Южный Китай, Малайзия и другие более мелкие континентальные блоки, отделенные от Пангеи океанами Тетис и Палеотетис (рис. 1а). Следовательно, необходимо признать, что суперконтиненты объединяют большую часть континентальных блоков, но не обязательно все.



В современной структуре литосферной оболочки Земли значительные фрагменты Пангеи оказались так или иначе связанными между собой. Это относится к совокупности материков (рис. 1), объединяющей Евразию, Северную и Южную Америки и Африку. Отделенными от этой части Пангеи оказываются только Австралия и Антарктида. На вопрос, можно ли эти пространственно сближенные остатки Пангеи отнести к

Рис. 1. Распределение материков на современной поверхности Земли (0 млн. лет) и в строении Пангеи (200 млн. лет назад) по [1].

современному суперконтиненту, ответ лежит в первую очередь в структуре северной части Пангеи и особенно в структуре Арктики [2-6], поскольку даже упомянутые выше континентальные блоки Амурия, Северный и Южный Китай и другие, не входившие в структуру Пангеи, сомкнулись в настоящее время с Евразией.

На рис. 2 представлена карта пространственного распределения континентальной и океанической коры, а также проявлений современного вулканизма [7] на территории северного полушария. Эта карта четко фиксирует преобладание континентальной коры в этих пространственно сближенных остатках позднепалеозойской Пангеи. Океаническая кора в этом регионе сближенных континентов занимает ограниченную площадь, возможно, в районах Канадской котловины (океаническая кора здесь сформировала в мелу [8]) и Амеразийского бассейна, являющегося арктическим продолжением Атлантического океана. В связи с этим можно континентальную область северного полушария Земли рассматривать как практически сохранившуюся северную часть Пангеи, разрушаемую со стороны Атлантики (экспансия Атлантики в Арктику по терминологии Ю.М. Пуцаровского [4] и Э.В. Шепилова [6]). Однако рис. 2 также показывает, что возникновение Атлантики и ее океанической коры лишь изменило форму и структуру супер континента, так как в результате раздела Евразии и Америки в районе Атлантики эти материки объединились в районе Чукотки и Аляски. Поэтому данная часть Пангеи сохраняет до сих пор все признаки суперконтинента. Рассмотрим этот вывод более подробно в свете геодинамической и магматической эволюции северной Пангеи.

Во время формирования Пангеи арктический шельф "в результате коллизии многочисленных террейнов в основании Западной Сибири от островов Шпицбергена до восточной границы моря Лаптевых к среднему триасу консолидировался в единый континентальный блок. В эту эпоху место Арктического океана занимал обширный мелководный континентальный бассейн с много численными островами, разделенными рифтами с широким проявлением траппового вулканизма" [8]. Единственным морским бассейном с океанической корой, разделявшим Евразийскую и Североамериканскую плиты и соединявшимся с Тихим океаном, было Южно-Аньюйское море, литосфера которого субдуцировалась под восточную Евразию в раннем мелу и от которого осталась только Южно-Аньюйская сутурная зона [8].

В раннем мелу в Арктике открывается Канадская глубоководная впадина, входящая в Амеразийский бассейн, образуется крупное вулканическое плато Франца-Иосифа. Это плато во времени объединяется с огромными меловыми дайковыми поясами и вулканитами в арктических островах Канады и Гренландии, которые относятся к категории огромных изверженных провинций (LIP – large igneous province, HALIP – higharctic large igneous province) [9,10]. Реконструированный на момент до распада Гренландии, Свальбарда

и Земли Франца-Иосифа центр этих радиальных дайковых поясов намечается на северо-восточном краю о. Королевы Елизаветы и связывается с воздейст-

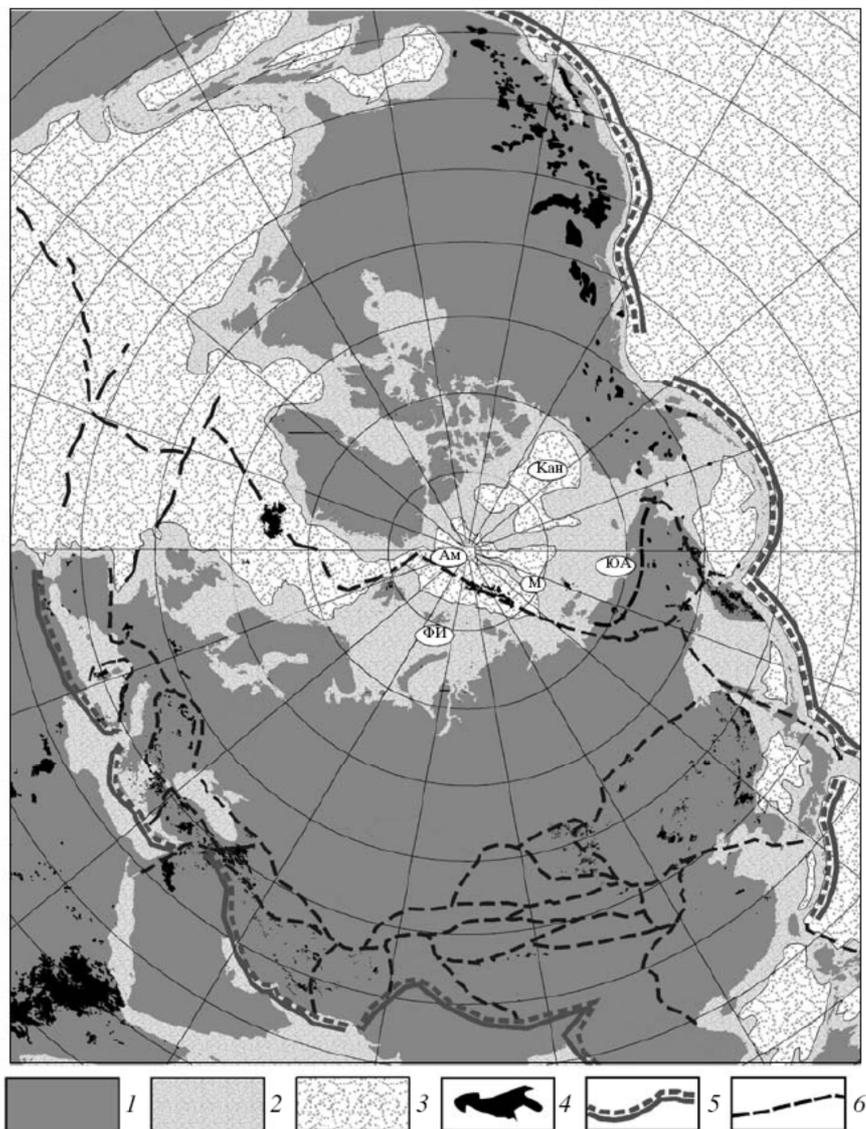


Рис 2. Схема размещения материков северного полушария (вид с полюса).

1,2 - континентальные плиты: 2 - собственно континенты, 2 - шельф континентов; 3 - океанические плиты; 4 - области позднекайнозойского магматизма; 5 - конвергентные границы плит; 6 - границы микроплит. Структуры Арктического бассейна: Кан - Канадская впадина, Ам - Амеразийский бассейн, М - впадина Макарова, ФИ - острова Франца-Иосифа, ЮА - Южно-Аньюская сутура.

вием мантийного плюма. Формирование этих дайковых поясов, по предварительным данным, растягивается на меловой и третичный периоды. Примерно в это же время [8] происходит раскрытие впадины Макарова со спредингом в осевой части и субдукцией в ее восточной части, сопровождающейся островодужным вулканизмом.

По данным Н.А. Богданова [8], в конце мела над этой зоной субдукции возникает вулканическое плато Альфа-Менделеева, а также образуются внутриплатные базиты на континентальном шельфе Евразии, Гиперборейском куполе (купол Де-Лонга [11]), в Канадском Арктическом архипелаге и в

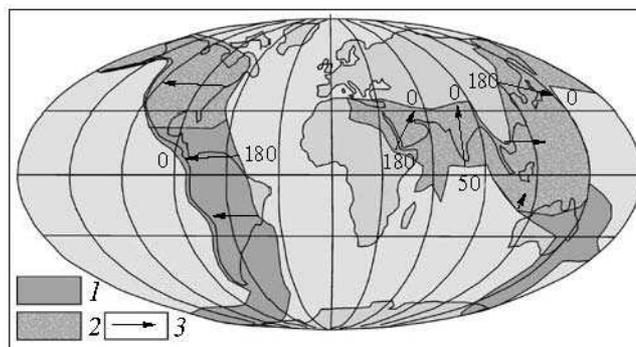


Рис.3. Расчет захоронения плит за последние 180 млн. лет по [13].

1 - субдуцированные плиты; 2 - то же, субдуцированное под Евразию; 3 - векторы и линейные размеры перемещения литосферных плит. Начало стрелок показывает край желоба при начале конвергенции, конец стрелки - современное его положение. Цифрами указан возрастной диапазон (млн. лет), за который произошли перемещения. Согласно реконструкциям, произошла миграция желобов к Тихому океану, а в районе Тетиса к северу.

районе Кейп-Вашингтон (север Гренландии). В палеоцене около 53 млн. лет назад начинается спрединг в хребте Гаккеля и открывается океанический Евразийский бассейн [12]. Этот бассейн с толеитовым базитовым вулканизмом типа СОХ расширяется с невысокой скоростью до настоящего времени.

На рис. 2 и 3 видно, что геодинамическая позиция северной Пангеи определяется двумя разнонаправленными процессами: субдукцией литосферных плит с востока (со стороны Тихого океана), с юга (со стороны Индии и Аравийского полуострова) и с юго-запада (со стороны Средиземноморья), приводящей к консолидации Лавразии, и спредингом океанических плит со стороны Атлантики, приводящим к расклиниванию суперконтинента. Для арктической части последнего субдукционные процессы не характерны и геодинамика ее активных областей ближе к процессам локального растяжения. Сравнивая северную и южную части вегенеровской Пангеи, мы должны сделать вывод о слабости процессов даже локального растяжения в северной части этого суперконтинента по сравнению с ее южной частью при эволюции от позднего палеозоя до современности (рис. 1), особенно если учесть преобладающую континентальную часть Северного Ледовитого океана сейчас. В южной части Пангеи за это время резко разделились практически все современные континенты (рис. 1 и 3). В северной части только в кайнозое на продолжении

САХ возник хр. Гаккеля в результате упомянутой "экспансии" Атлантики в Арктику, которая, по мнению некоторых исследователей, возможно, в будущем приведет к такому же, как в южной Пангее, расколу Северной Америки и Евразии. Пока же этого нет, а имеющиеся эффекты рифтогенеза в Арктике носят скорее локальный, чем глобальный характер. Это, в свидетельствует о сохранении в общих чертах суперконтинентального характера северной Пангеи, что возможно только при относительно холодной (и более тяжелой) астеносфере и вообще мантии, в области которой, как в ловушке, сохраняются литосферные плиты в течение времени от позднего палеозоя до современности. Эти области, как показано многими исследованиями, располагаются в зонах понижения поверхности геоида. В этом случае незавершенные процессы рифтогенеза в Арктике, сопровождающиеся спредингом, являются отражением локальных "прорывов" горячей мантии через преобладающую холодную. Такой "прорыв" горячей мантии в Арктику, видимо, имеет глобальные последствия только со стороны Атлантики (рис. 3), а остальные горячие плюмы мантии, вызванные субдукцией, "задавливались". В целом кайнозойская история Арктики скорее похожа на последние стадии эволюции суперконтинентов [14], а сам Северный Ледовитый океан является практически внутриконтинентальным осадочным бассейном, типичным для развитого суперконтинента [14]. Возникновение в его пределах бассейнов с океанической корой и соединение их вначале (в мелу) с Тихим, позднее с Атлантическим (в кайнозое) океанами, разделение Сев. Америки и Гренландии - признаки локального распада этого суперконтинента, не приведшего к преобладанию условий растяжения (атлантическая тенденция) над условиями сжатия (тихоокеанская тенденция). По-видимому, данные об эпизодическом проявлении процессов раскола в Арктической части суперконтинента можно

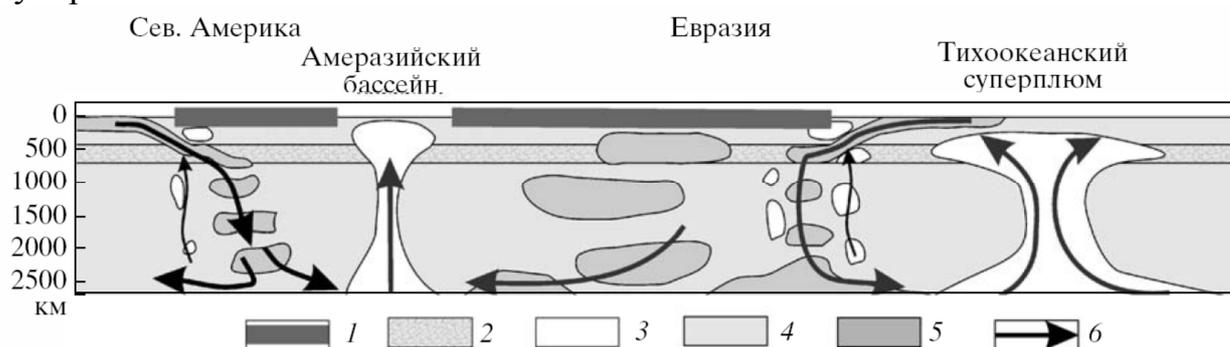


Рис. 4. Модель геодинамических процессов, приведших к формированию суперконтинента Северная Пангея.

1 - континентальная литосфера; 2 - переходный слой мантии; 3 - горячая (низкоскоростная) мантия; 4 - стандартная мантия; 5 - субдуцированная литосфера и холодная (высокоскоростная) мантия; 6 - мантийные потоки.

связать с наличием в ее основании мантийного плюма, активность которого, скорее всего, подавлялась процессами субдукции на границах Лавразии. Такое предположение следует из представлений [15], в соответствии с которыми зоны литосферных расколов формируются между мантийными плюмами. Это позволяет предполагать наличие такого Арктического плюма вблизи восточного окончания хр. Гаккеля. Весьма вероятно наличие этого плюма в районе поднятия Де-Лонга [11].

Такому представлению, в частности, не противоречит распределение новейших вулканитов повышенной щелочности в Арктике. Они располагаются в континентальных областях по обрамлению хр. Гаккеля вне сферы действия спредингового центра, равно тому, как подобные породы сформировались по обрамлению Красного моря и Аденского залива, раскрывающихся над Афарским плюмом.

В самом кратком виде модель образования новейшего вулканизма Арктики сводится к следующему (рис. 4). Субдукция литосферных плит под Евразию (и разные ее части), а также под Сев. Америку (рис. 3) привела к ее столкновению с Индией, Африкой и Аравийским континентами с образованием вдоль их границ многочисленных микроплит (рис. 2). Устойчивость процессов субдукции на протяжении сотен миллионов лет привела к накоплению под континентом большого объема холодного литосферного материала. Эти процессы порождали компенсационный вынос горячего мантийного материала вблизи конвергентных границ плит и привели к появлению в пределах зон развития конвергентных границ Евразии (на Дальнем Востоке и в пределах Альпийско-Гималайского пояса) многочисленных мантийных плюмов [7], источников базитовых и щелочных магм. Со времени распада Пангеи, процесс которого мало сказался на расположенной в северном полушарии части суперконтинента (Северная Пангея), начали формироваться морские бассейны на месте Северного Ледовитого океана, в том числе с образованием океанической коры в мелу и в кайнозое. Образование океанической коры кайнозойского Арктического бассейна, возможно, фиксирует распад суперконтинента северного полушария Земли под воздействием мантийных плюмов, развивавшихся при их последовательном движении к северу от центральной Атлантики (Исландский, Ян-Майен и вероятный Арктический голем). Но сохранится ли эта тенденция распада суперконтинента или заглохнет, как уже было неоднократно на этой территории, не ясно.

Такое длительное сохранение (более 200 млн. лет) тектонической стабильности в Лавразии и сохранение самого суперконтинентального статуса Северной Пангеи, вероятнее всего, определяется субдукционными процессами вдоль ее границ (рис. 2, 3). Эти процессы препятствуют крупным литосферным расколам в этой части Земли, так как определяют в ее пределах режим сжатия. Вдоль этих конвергентных границ происходит наращивание объема суперконтинента (рис. 4), а продолжительная устойчивая субдукция литосферных плит под Евразию и под Сев. Америку привела к накоплению холодного литосферного материала и прекращению конвекции горячей мантии в недрах региона (рис. 4). По-видимому, вследствие этих процессов была подавлена активность мантийного плюма, действовавшего в полярной

области Земли начиная с конца триаса вплоть до настоящего времени и периодически прорывавшегося к поверхности Земли. Работа поддержана проектами РФФИ (08-05-00347, 08-05-00472) и программы Президиума РАН №16.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Scotese C.R.** Paleogeographic Atlas. Arlington (TX): Univ. Texas, 1997, p. 45.
2. **Пуцаровский Ю.М., Моссаковский А.А., Руженцев С.В.** // ДАН. 1999, Т. 364, № 1, с. 88-91.
3. **Пуцаровский Ю.М., Меланхолина Е.Н., Моссаковский А.А. и др.** // ДАН. 1999, Т. 366, № 1, с. 88-99.
4. **Пуцаровский Ю.М.** Геотектоника. 2002, № 1, с. 3-12.
5. **Гра́мберг И.С.** Геотектоника. 2001, № 6, с. 3-19.
6. **Шишлов Э.И.** Геотектоника. 2008, № 2, с. 1-23.
7. Новейший вулканизм Северной Евразии: закономерности развития, вулканическая опасность, связь с глубинными процессами и изменениями природной среды и климата. Изменение окружающей среды и климата: природные и связанные с ними техногенные катастрофы. Под ред. В.И. Коваленко, В.В. Ярмолюка, О.А. Богати́кова. М.: ИГЕМ РАН, 2008, Т. 2, с. 374
8. **Богданов Н.А.** Геотектоника. 2004, № 3, с.13-30.
9. **Maher H.D., Jr.** //J. Geol. 2001, v. 109, p. 91-104.
10. **Buchan K.L., Ernst R.E.** The High Arctic Large Igneous Province (HALIP). Evidence for an Associated Giant Radiating Dyke Swarm. [www.largeigneousprovinc-es.org/LOM.html](http://www.largeigneousprovinc-es.org/LOM.html)
11. **Филатова Н.И., Хаин В.Е.** Геотектоника. 2007, № 3, с. 3-29.
12. **Глебовский В.Ю., Каминский В.Д., Минаков А.Н. и др.** Геотектоника. 2006, № 4, с. 21-42.
13. **Lithgow-Bertelloni C., Richards M.A.** // Rev. Geophys. 1998, v. 36, № 1, p. 27-78.
14. **Maruyama S.** // J. Geol. Soc. Jap. 1994, v. 100, p. 24-49.
15. **Burke K., Dewey J.F.** //J. Geol. 1973, v. 81, p. 406-433.



## К минералогии глубинных ксенолитов образец UV-92/03: трансформация породы

Похиленко Л.Н.

*Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева, 630090 Новосибирск, пр. Коптюга, 3*

Проведено детальное исследование минерального состава глубинного ксенолита из кимберлитовой трубки Удачная. Изучение методом сканирующей электронной микроскопии позволило обнаружить в графитсодержащем гранатовом ортопироксените на микроуровне минералы из различных термических и окислительных обстановок. Каймы вокруг граната состоят из глиноземистых орто- и клинопироксенов, шпинели, флогопита, содалита, кпш, апатита. Флогопит и шпинелид из каймы отличаются по составу от одноименных минералов из ортопироксеновой матрицы. Ортопироксены из каймы граната представляют весь спектр составов, переходных от граната к ортопироксену. Клинопироксены каймы имеют более узкий диапазон составов. Кпш из микротрещин, вероятно, содержит тонкие вросстки плагиоклаза. Кальцит обнаружен в ортопироксеновом включении в гранте. Оливин представлен различными морфологическими выделениями разного состава. Обнаруживается большое количество сульфидов, в том числе К-сульфиды. Впервые в мантийном ксенолите найден расвумит. Присутствие содалита и сильвина в свежем образце является прямым свидетельством участия хлора в процессах глубинного метасоматоза. Присутствие высокотемпературных сульфидов свидетельствует о глубинном происхождении исследованного ксенолита. Наличие самородного железа и графита указывает на восстановительные условия его образования. Обнаружение шпинель-клинопироксеновых микросимплектитов, мелких выделений клинопироксена и оливина наводит на мысль о трансформации данной породы: ортопироксенит → гранатовый ортопироксенит → гранат-шпинелевый лерцолит.

Использованные сокращения: ga – гранат, орх – ортопироксен, срх – клинопироксен, ol – оливин, sp – шпинель, ap – апатит, phlog – флогопит, tf-phl – тетраферрифлогопит, su – сульфид, sod – содалит, kfs – кпш, ро – пирротин, руг – пирит, рп – пентландит, mss – моносульфидный раствор, ср – халькопирит, jег – джерфишерит, gas – расвумит cat– кальцит, tr – троилит, br – бравоит, С – графит

### ВВЕДЕНИЕ

Ксенолиты глубинных пород из кимберлитовых трубок представляют собой ценный материал для изучения состава и эволюции верхней мантии. Классификации и составу мантийных ксенолитов посвящены многочисленные статьи и монографии [3,4,5,6,16 и др.]. Описаны образцы, отражающие эволюционные преобразования мантийного вещества, зафиксированные в текстурных неоднородностях, дефектах минеральных

структур [6,19]. Кимберлитовая трубка Удачная (Якутия) – это уникальный источник информации о мантийном веществе широкого спектра температур и давлений.

Графитсодержащий гранатовый ортопироксенит UV-92/03 при детальном изучении обнаруживает в своем составе два десятка минеральных фаз из различных природных обстановок, в том числе самородное железо, К-содержащие сульфиды, содалит, сильвин. Исследование их состава и взаимоотношений позволяет проследить преобразования, произошедшие с породой, сделать интересные предположения об участии щелочей в мантийных процессах.

Используемые сокращения приведены перед списком литературы.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Исследования составов минеральных фаз проводились с помощью рентгеноспектральных микроанализаторов CAMEBAX-micro (Франция) и JEOL JXA-81(Япония) в Институте геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН. Анализ проводился при напряжении 20 kV, силе тока 15-30 nA, ширине пучка 2 мкм. Точность анализа для основных компонентов находилась в пределах 2 относительных %.

В случаях, когда размер фазы был меньше 10 мкм (а таких фаз, в силу специфики исследования, оказалось немало), и микрозондовый анализ выдавал низкую сумму, определение состава дублировалось на электронном сканирующем микроскопах SEM JSM-6380LA (Япония). Использовалась функция построения карт по элементам, полученным предварительно с помощью снятых спектров. Сканирующая микроскопия использовалась также для предварительной идентификации отдельных фаз. Приводимые в работе фотографии минеральных фаз получены на указанных выше приборах.

## **СТРУКТУРА И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ**

Образец UV-92/03, размером ~3x4x2см<sup>3</sup>, не обнаруживает признаков серпентинизации. Его основу составляют крупные домены энстатита с расположенными в них изометричными или вытянутыми зернами граната, графита и флогопита, размещенными в матрице неравномерно. Примерно половина образца из-за большого количества вростков граната текстурно напоминает «еврейский камень».

Гранат здесь находится как в виде параллельно ориентированных ламелей, так и в виде изометричных или продолговатых зерен (до 500-600 мкм), расположенных параллельно ламелям, либо ориентированных под углом ~45 или 135° к ним (рис. 1 а,б). Ширина ламелей колеблется от ~10-15 мкм до ~90-100 мкм, протяженность разная. Зерна и ламели граната, как правило, окружены реакционными каймами, имеющими разную толщину: от

0 до 200 мкм и более (рис. 1d,f). Иногда кайма полностью замещает зерно граната. Изучение фазового состава этих структур, проведенное с помощью электронного сканирующего микроскопа SEM JSM-6380LA, позволило идентифицировать в них высокоглиноземистую шпинель, содалит, калиевый полевой шпат, апатит, клинопироксен, флогопит. Детальное исследование с применением микрозондирования показало, что в каймах вокруг граната присутствует целый ряд стехиометрически неравновесных фаз, промежуточных между гранатом и пироксенами.

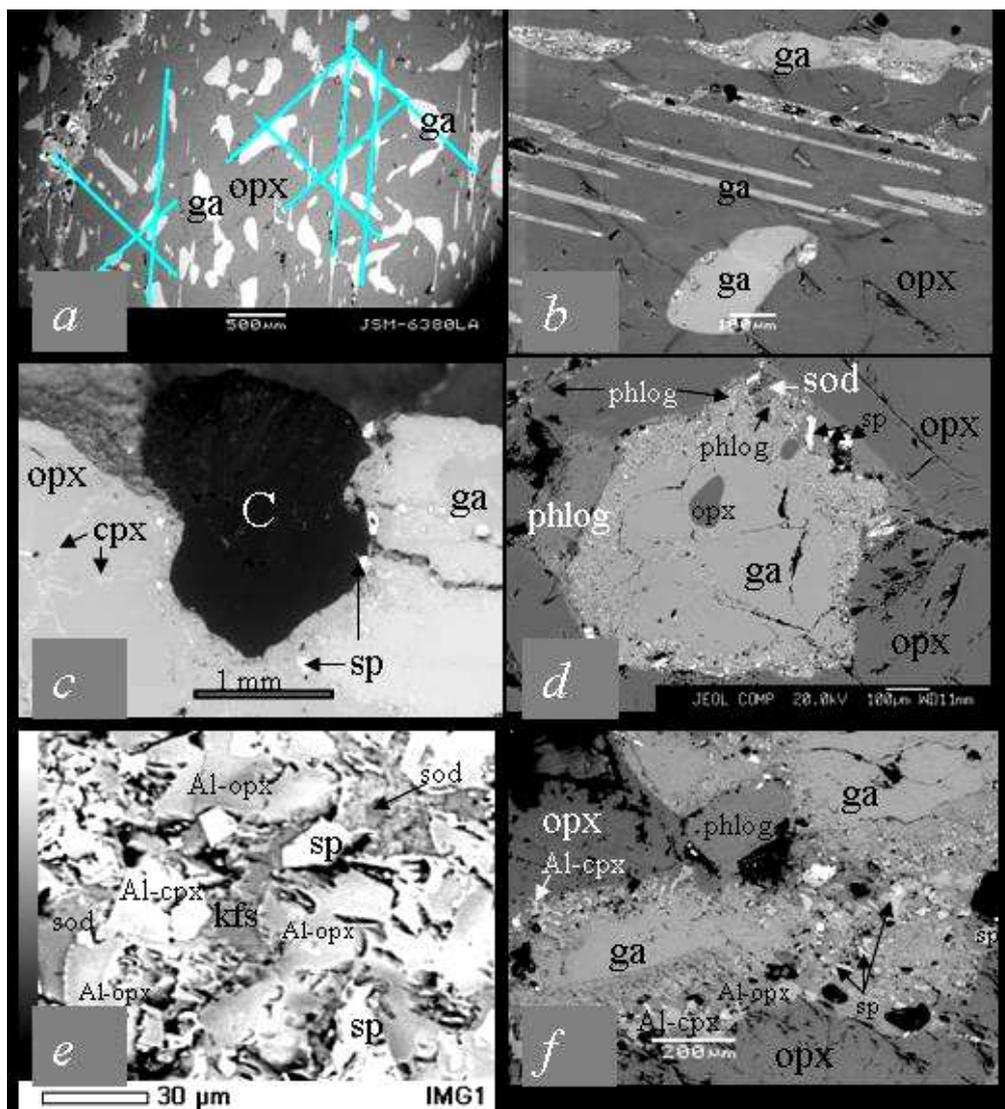


Рис.1. Выделения граната, флогопита, графита в ортопироксеновой матрице, минералы гранатовых кайм.

a, b – зерна и ламели граната в ортопироксеновой матрице, c – крупное зерно графита в пироксеновой матрице; d – выделения флогопита в ортопироксеновой матрице, в кайме граната, по трещине между ортопироксеновыми блоками; e – минералы каймы; f – хорошо видно укрупнение минералов каймы по мере отдаления от граната.

Графит встречается в виде крупных (до 2 мм) изометричных или

удлиненных зерен (рис.1с).

Флогопит отмечается в виде зерен до 1 мм в контакте с гранатом, небольших зерен или мелкозернистых масс, расположенных в межзерновом пространстве или заполняющих трещины, наблюдается и среди минералов гранатовых кайм (рис. 1d,f). С помощью электронного сканирующего микроскопа в одной из трещин на контакте с сульфидом был установлен тетраферрифлогопит.

Выделения клинопироксена с широкими вариациями формы и состава размером от первых микрон до 60-70 мкм отмечаются в каймах вокруг граната (рис. 1e, 1f), в виде микросимплектитовых сростков со *sp* (рис. 2a), между блоками орх (рис. 1с), между ортопироксеном и трещинами, заполненными мелкозернистым флогопитом, полевым шпатом, оливином. Иногда *срх* располагается по тонким слабозаметным даже под микроскопом, дислокациям в ортопироксене.

Зерна хромшпинелида, как правило, изометричные, часто квадратного, треугольного или звездчатого сечения, присутствуют в каймах вокруг граната наряду с высокоглиноземистыми неравновесными ортопироксеном и клинопироксеном (рис. 1с-f). В режиме отраженных электронов хорошо видна зональность зерен. Шпинелид присутствует также на границе между ортопироксеновыми блоками или в трещинах, заполненных кпш и флогопитом. В мелкокристаллической оливиновой массе наблюдались шпинелид-клинопироксеновые микросимплектиты (рис. 2a).

Выделения оливина, размером от первых микрон до 0.8 мм были встречены в разных частях образца: между блоками ортопироксена в срастаниях с клинопироксеном, в виде мелкозернистой массы совместно со шпинелидом и клинопироксеном (рис. 2a), в виде отдельных зерен на контакте с кальцитом и сульфидами в трещине, заполненной флогопитом и кпш.

Дважды в образце был встречен сильвин. Зерно размером ~80x40 мкм находилось в межзерновом пространстве, контактируя с зернами флогопита, ортопироксена, углерода (графита), минералами каймы граната (рис. 2b). Более мелкое изометричное зерно ~10 мкм располагалось в ортопироксеновой матрице.

Выделения апатита от 5 до 25 мкм наблюдаются среди минералов каймы вокруг граната, в виде включения во флогопите (рис. 2с) и отдельных зерен в ортопироксеновой матрице.

Среди минералов гранатовых кайм встречается кпш (рис. 1e). Иногда он заполняет микротрещины (шириной 10-20 мкм) с сульфидами или частично окаймляет зерна флогопита. Один раз минерал из микротрещины был определен как плагиоклаз.

Минерал, интерпретированный нами как содалит, отмечен в кайме вокруг граната (рис. 1e), на границе флогопита или шпинелида с другими минералами, в трещинах, заполненных кпш, флогопитом.

Несколько зерен кальцита размером примерно 15-20 мкм наблюдалось в ортопироксеновой матрице, в ортопироксеновом включении в гранате (рис. 2d,e), а также в микротрещине, заполненной кпш и флогопитом на границе с минералами гранатовой каймы.

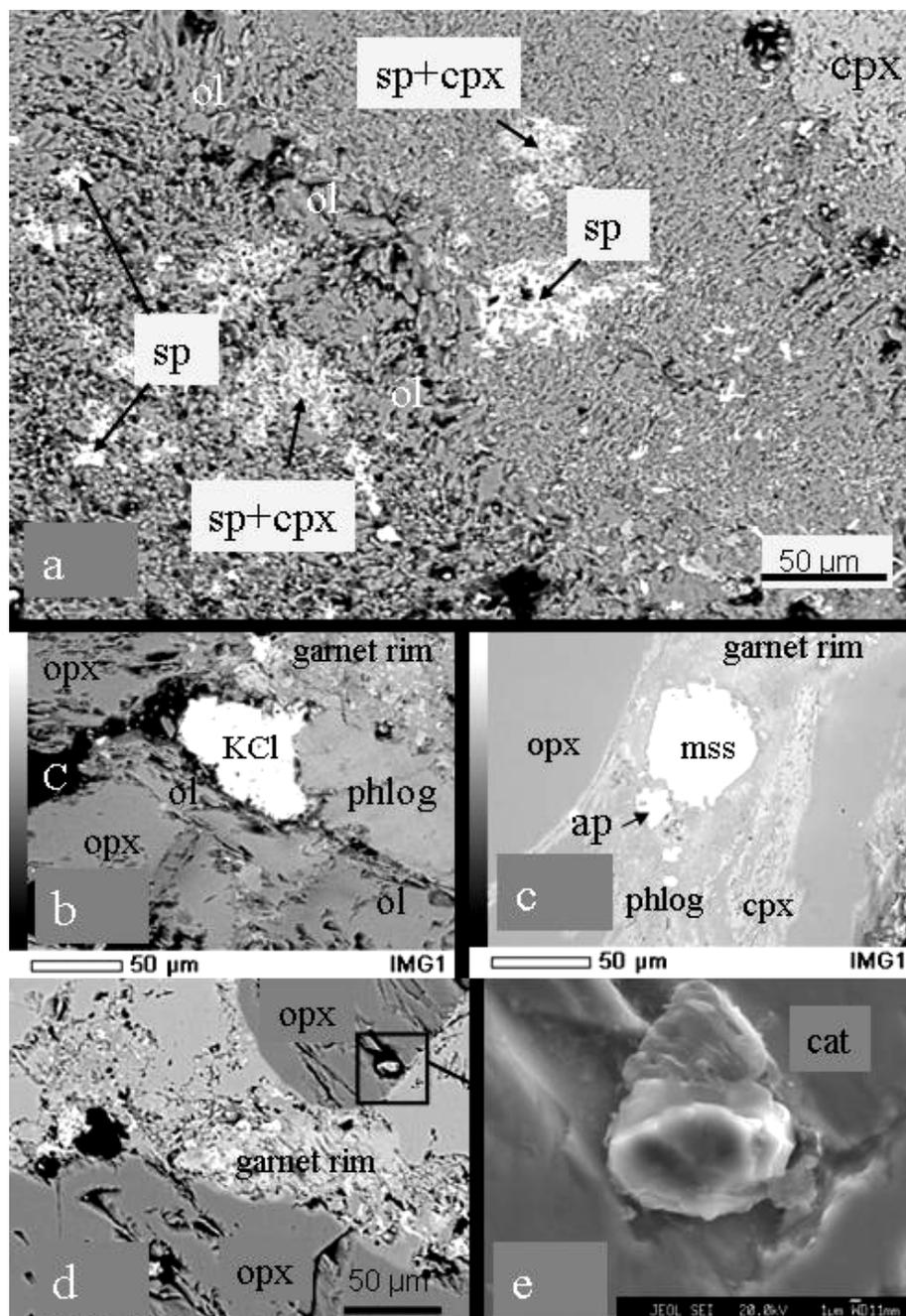


Рис.2. Выделения оливина, сльвина, апатита, кальцита.

a – sp-cpx симплектиты в мелкокристаллической ol-phlog массе; b – сльвин на границе с каймой граната; c – апатитовое включение во флогопите недалеко от каймы граната; d, e – включение кальцита в орх включении в гранате.

Сульфиды присутствуют среди минералов гранатовых кайм (рис. 3а), в

межзерновом пространстве (рис. 3b), в трещинах, заполненных флогопитом, содалитом, кпш (рис. 3с), в виде включений во флогопите (рис. 2с) и ортопироксене.

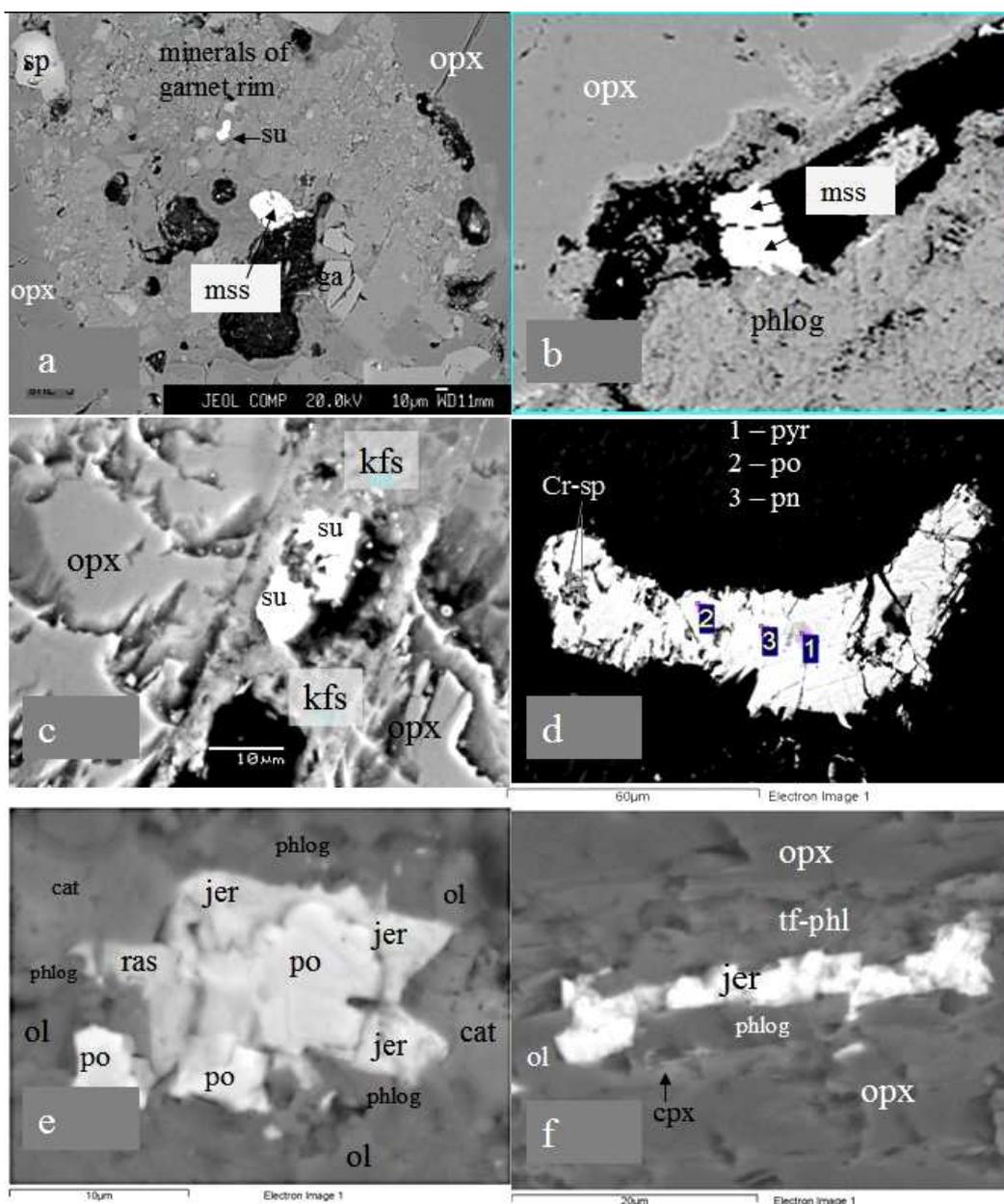


Рис.3. Сульфиды различной морфологии и состава.

а – mss и сульфид, состав которого не определялся, среди минералов каймы грната; б – mss в межзерновом пространстве; с – сульфид в трещине, заполненной kfs; д – полифазный сульфидный сросток с включениями Cr-sp; е – полифазный сросток po и К-сульфидов; ф – продолговатое выделение jer в контакте с tf-phl.

Отмечались полифазные полигональные сростки различных сульфидов (рис. 3d), тонкие срастания сульфидов (возможно, распад твердых растворов), а также вроски Cr-шпинелида в сульфиде (рис. 3d). Сульфиды

представлены пирротинном, пиритом, халькопиритом, пентландитом, моносulfидным раствором в разных вариациях. В трещине, заполненной флогопитом, оливином, кальцитом, обнаружен джерфшерит: 1) самостоятельное выделение (в форме «косточки») размером ~ 40x2-7мкм (рис. 3f), 2) в сростании с пирротинном (каемка шириной ок. 1 мкм), 3) в сростании с пирротинном и минералом, идентифицированным как расвумит (рис. 3e). Это первая находка расвумита в глубинном мантийном ксенолите.

В трещине между блоками ортопироксена с помощью сканирующего электронного микроскопа найдено несколько металлических зерен размером ~ первых микрон, идентифицированные как самородное Fe.

### **ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛОВ**

Анализ ортопироксеновой матрицы показал, что ортопироксен представлен почти чистым энстатитом (92 мол.%) с очень незначительной долей ферросилита. Однако на границе с зернами граната обнаружены составы, содержание  $Al_2O_3$  в которых составляет 3,5-3,9 мас.%. Состав включений ортопироксена в гранате полностью идентичен составу ортопироксеновой матрицы.

Зерна и ламели граната имеют идентичный состав. На стандартном графике  $Cr_2O_3$ -CaO проанализированные точки попадают в гарцбургит-дунитовое (!) поле. Расчет на миналы показал преобладание пиропового компонента (68-70 мол. %) с примесью альмандина (12-14 мол.%) и кноррингита (7-10 мол.%).

Клинопироксен, располагающийся в дислокациях и трещинах или на границе с ними, имеет в составе  $Al_2O_3$  (1,1-6,9 мас.%). CaO варьирует от 16,5 до 19,5 мас.%, количество MgO ~17 мас.%, в одном случае на границе с мелкозернистым Ol количество MgO составило 25,3мас.%.

Ортопироксены из каймы граната представляют весь спектр составов, переходных от граната к ортопироксену. Клинопироксены каймы имеют более узкий диапазон составов. Представительные микрозондовые анализы граната, ортопироксена, клинопироксена и переходных фаз приведены в таблице 1.

Флогопит из каймы граната отличается повышенными содержаниями  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Na_2O$ , FeO и пониженными содержаниями  $SiO_2$ , MgO, немного пониженным  $K_2O$  по сравнению с флогопитом из ортопироксеновой матрицы и флогопитом заполняющим трещины. Фтор и хлор присутствуют в небольших количествах. Во флогопите из ортопироксеновой матрицы наблюдается незначительное превалирование хлора над фтором, во флогопите из кайм граната и из трещин, напротив, прослеживается существенное превалирование фтора над хлором. Представительные микрозондовые анализы составов флогопитов и состав тетраферрифлогопита, полученный с использованием сканирующего микроскопа, приведены в таблице 2.

Таблица 1.

**Представительные микронзондовые анализы граната, пироксенов и переходных пироксеновых фаз из каймы граната**

| wt. %                          | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 41,30 | 47,62 | 52,68 | 54,58 | 58,18 | 48,85 | 51,63 | 54,65 | 54,28 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,05  | 0,02  | 0,02  | 0,04  | 0,02  | 0,06  | 0,15  | 0,05  | 0,11  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,51 | 12,23 | 6,48  | 3,65  | 0,48  | 8,25  | 6,94  | 0,46  | 2,02  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,40  | 3,52  | 1,21  | 0,82  | 0,34  | 3,00  | 1,08  | 0,31  | 1,31  |
| MnO                            | 0,27  | 0,28  | 0,28  | 0,24  | 0,08  | 0,27  | 0,22  | 0,04  | 0,11  |
| FeO                            | 7,15  | 7,34  | 7,28  | 6,02  | 4,49  | 4,49  | 3,66  | 1,94  | 2,92  |
| MgO                            | 21,62 | 26,85 | 30,29 | 32,28 | 35,76 | 16,10 | 16,99 | 17,44 | 17,60 |
| CaO                            | 3,82  | 1,58  | 1,26  | 1,22  | 0,24  | 17,51 | 18,03 | 23,87 | 19,63 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,05  | 0,03  | 0,08  | 0,13  | 0,15  | 0,58  | 1,14  | 0,45  | 1,07  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,00  | 0,03  | 0,00  | 0,30  | 0,00  | 0,02  | 0,00  | 0,14  | 0,16  |
| <b>Total</b>                   | 99,16 | 99,50 | 99,59 | 99,28 | 99,74 | 99,13 | 99,84 | 99,34 | 99,21 |

**Примечания:** минералы в столбцах: 1 – га; 2-4 – Al-орх из каймы граната; 5 – орх; 6-7 – Al-срх из каймы граната; 8 – среднее значение анализов срх из крупных трещин; 9 – срх из включения в га (сросток срх+орх+сп)

Хромшпинелиды, расположенные в кайме граната, отличаются по составу от хромшпинелидов, являющихся самостоятельными зернами в пироксеновой матрице, межзерновом пространстве или располагающихся в трещинах. В шпинелидах из каймы (1 группа) зональность между центральными и краевыми частями зерен по двухвалентным ( $Mg \leftrightarrow Fe^{2+}$ ) и трехвалентным ( $Al \leftrightarrow Cr$ ) катионам практически отсутствует,  $Al \gg Cr$ ,  $Fe^{3+}$  присутствует в небольших количествах, Ti – в меньших на порядок количествах. Шпинелиды, выходящие за пределы каймы, но расположенные в пограничном с ней неравновесном глиноземистом ортопироксене (2 группа), обнаруживают зональность по  $Mg \leftrightarrow Fe^{2+}$  и  $Al \leftrightarrow Cr$ , явное превалирование Al над Cr в краевых частях зерен (в центральных частях  $Al \sim Cr$ ), содержания Ti и  $Fe^{3+}$  как в 1 группе. В общем формульном виде шпинелиды 1 и 2 групп можно представить как  $(Mg,Fe)_{0,99-1}(Al,Cr,Fe)_{1,98-2}O_4$ . Хромшпинелиды из межзернового пространства и трещин, заполненных полевым шпатом и флогопитом (3 группа), имеют в составе TiO<sub>2</sub> ~2,3-3,1 мас.% (в двух предыдущих группах количество этого элемента варьирует от 0,01 до 0,8 мас.%), кроме того, в них отмечается существенное превалирование Cr над Al и заметное количество  $Fe^{3+}$ . В общем формульном виде их можно представить как  $(Mg,Fe)_{1-1,01}(Cr,Al,Fe,Ti)_{1,96-1,97}O_4$ . Представительные микронзондовые анализы шпинелидов всех трех групп и их расчетные формулы приведены в таблице 2.

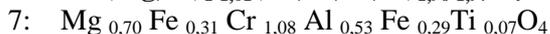
В составе оливина мелкозернистых масс и отдельных зерен отмечается явное преобладание форстеритового минала (92,7-92,9 Fo). Оливин из трещин между ортопироксеновыми блоками более железистый (90,42 Fo), содержит больше CaO и меньше NiO.

Таблица 2.

**Представительные микронзондовые анализы флогопита и хромшпинелидов и расчетные формулы хромшпинелидов**

| wt. %                          | 1     | 2     | 3     | 4*      | 5     | 6C    | 6R    | 7     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 42,85 | 39,94 | 44,43 | 42,69   | 0,16  |       |       |       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,10  | 1,45  | 0,12  |         | 0,28  | 0,54  | 0,34  | 2,77  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,41 | 15,32 | 10,02 | 17,44** | 47,51 | 28,81 | 38,70 | 14,42 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,75  | 2,33  | 0,05  |         | 17,92 | 40,19 | 30,09 | 43,64 |
| MnO                            | 0,02  | 0,04  | 0,03  |         | 0,16  | 0,10  | 0,10  | 0,31  |
| FeO                            | 2,81  | 3,95  | 3,18  |         | 13,24 | 13,26 | 12,08 | 22,82 |
| MgO                            | 25,43 | 22,66 | 27,37 | 29,21   | 19,98 | 16,59 | 17,98 | 14,94 |
| CaO                            | 0,01  | 0,03  | 0,01  |         | 0,01  |       |       |       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,16  | 0,41  | 0,10  |         | 0,01  |       |       |       |
| K <sub>2</sub> O               | 10,24 | 9,69  | 10,58 | 10,65   | 0,02  |       |       |       |
| F                              | 0,18  | 0,34  | 0,76  |         |       |       |       |       |
| Cl                             | 0,28  | 0,07  | 0,02  |         |       |       |       |       |
| NiO                            |       |       |       |         |       | 0,41  | 0,38  | 0,14  |
| <b>Total</b>                   | 95,23 | 96,23 | 96,68 | 99,99   | 99,28 | 99,91 | 99,66 | 99,04 |

**Примечание:** минералы в столбцах: 1 – phlog из орх матрицы; 2 – phlog из каймы граната; 3 – phlog из трещин; 4\* – анализ тетраферрифлогопита, выполненный на сканирующем электронном микроскопе; \*\* - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – sp из каймы граната; 6 – центр (C) и край (R) зональных зерен sp из Al-орх на границе с каймой граната; 7 – sp из интерстиций и трещин



В ортопироксеновой матрице между двух дефектов обнаружено зерно оливина(?) (3x8 мкм) необычного состава с низким MgO (44,7 мас.%), высокими Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O и CaO (2,75, 1,99 и 1,02мас.%, соответственно). Некоторый избыток кремнезема (и, как следствие, превышение суммы) может быть объяснен захватом кремнезема из соседнего ортопироксена ввиду недостаточного размера анализируемого зерна. Микронзондовые анализы всех найденных оливинов приведены в таблице 3.

В составе кпш отмечаются примеси Na<sub>2</sub>O (2-4 мас%) и CaO (0-4 мас%), низкое содержание кремнезема, обусловленное, вероятно, примесью анортита. Скорее всего, мы имеем дело с тонкими срастаниями кпш и плагиоклаза в разных пропорциях, и зачастую при анализе фиксируем промежуточные составы. Так, в одной микротрещине, пересекающей кайму граната и ортопироксеновую матрицу, мы имеем два разных состава полевых шпатов: кпш с существенной примесью CaO и плагиоклаза с примесью K<sub>2</sub>O. Микронзондовые анализы полевых шпатов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

**Представительные микронзондовые анализы оливинов, полевых шпатов, кальцита, апатита и содалита**

| wt. %                          | 1     | 2     | 3      | 4      | 5     | 6     | 7     | 8     |
|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 40,19 | 40,69 | 43,31  | 38,20  | 0,50  | 0,83  | 61,58 | 57,31 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,01  |       | 0,22   | 0,18   | 0,04  | 0,01  | 0,22  | 0,09  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,06  |       | 0,82   | 29,84  | 0,07  | 0,01  | 17,65 | 21,32 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,13  | 0,13  | 2,75   | 0,69   | 0,05  | 0,00  | 0,02  | 0,01  |
| MnO                            | 0,15  | 0,24  | 0,14   | 0,05   | 0,02  | 0,04  | 0,05  | 0,1   |
| FeO                            | 7,09  | 9,25  | 8,85   | 1,18   | 0,27  | 0,57  | 1,61  | 2,25  |
| MgO                            | 52,04 | 49,02 | 44,68  | 1,21   | 0,61  | 1,40  | 0,79  | 1,94  |
| CaO                            | 0,08  | 0,16  | 1,02   | 0,10   | 50,57 | 47,50 | 0,05  | 9,33  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,01  |       | 1,99   | 21,15  | 0,04  | 1,05  | 2,19  | 6,11  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,01  |       | 0,17   | 1,75   | 0,02  | 0,08  | 14,16 | 1,16  |
| NiO                            |       | 0,15  |        | Пик Cl |       | Пик P |       |       |
| <b>Total</b>                   | 99,77 | 99,63 | 103,95 | 94,33  | 52,19 | 51,47 | 98,3  | 99,6  |

**Примечание:** минералы в столбцах: 1 – ol из мелкозернистых масс; 2 – ol из трещин между орх-блоками; 3 – зерно ol между двумя дефектами орх-матрицы; 4 – sod из каймы граната; 5 – cat из орх-включения в гранате; 6 – ar из каймы граната; 7 – kfs, заполняющий микротрещину в орх матрице; 8 – pl из микротрещины.

Проанализированный кальцит практически не содержит примесей и является чистым CaCO<sub>3</sub>. В апатитах из ортопироксеновой матрицы и гранатовой каймы наблюдались примеси MgO (1,4 мас.%), Na<sub>2</sub>O (1,05 мас.%) (микронзондовый анализ), Cl (1,07 мас.%) (сканирующий микроскоп). Сильвин был определен качественно на электронном сканирующем микроскопе с помощью функции построения карт по элементам, позже при подготовке пластины к работе на микронзонде зерна сильвина были утеряны.

Содалит первоначально был тоже определен качественно. Проанализированное позже с помощью рентгеноспектрального микроанализатора выделение содалита среди минералов гранатовой каймы содержит примеси FeO (1,18 мас.%), MgO (1,21 мас.%), K<sub>2</sub>O (1,75 мас.%). Анализ приведен в таблице 3.

Сульфиды, обнаруженные в образце, разнообразны по формам выделения, нахождению и химическому составу. Их (нередко) мелкие размеры и отсутствие специального структурного изучения не позволяют однозначно идентифицировать проанализированные зерна mss как Ni-троилит или Ni-пирротин. Частые тонкие сростания и микровростки (возможно, структуры распада твердых растворов), не всегда заметные даже при больших увеличениях, а также широкий диапазон значений основных компонентов тоже не добавляют ясности. Нами проанализировано около пяти десятков сульфидов. Главными компонентами в них являются Fe, Ni, S. (табл. 4). В половине изученных сульфидов в большей или меньшей степени присутствует Cu (вплоть до халькопирита с примесью NiO=0,23мас.% - 0,01

формульная единица). Со отмечен в небольших количествах (до 1,76 мас.%). К-Cl-содержащие сульфиды – джерфишерит и, предположительно, расвумит – имеют слишком малые размеры (первые микроны) для качественного микрондового анализа. Эти минералы сначала были обнаружены при построении карт по элементам, затем с помощью сканирующего микроскопа сняты их спектры и сделан количественный анализ. Допустимые микрондовые анализы удалось получить для двух (из трех обнаруженных) выделений джерфишерита. Для минерала, идентифицированного по спектрам и картам, как расвумит (~2 мкм) имеется только анализ сканирующего электронного микроскопа. В его формульном пересчете наблюдается избыток Fe.

Таблица 4.

**Представительные микрондовые анализы сульфидов из ортопироксеновой матрицы, межзерновых пространств, трещин, гранатовых кайм и их расчетные формулы**

| wt.%         | po    | tr    | pn    | cp    | pyr*  | br*  | jer   | jer*  | ras*  | Пр<br>име<br>чан<br>ие:<br>* –<br>ана<br>лиз<br>про<br>изв<br>оди<br>лся<br>на<br>ска<br>нир<br>ую<br>ще<br>м<br>эле<br>ктр<br>онн<br>ом |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--|
| <b>Fe</b>    | 60,71 | 50,65 | 40,42 | 30,33 | 45,34 | 38   | 43,10 | 44,25 | 49,77 |  |
| <b>Ni</b>    | 1,32  | 8,85  | 24,35 | 0,23  | 0     | 9    | 10,71 | 10,28 | 0,00  |  |
| <b>Co</b>    | 0,11  | 0,18  | 0,32  | 0     |       |      | 0,18  | 0,00  | 0,00  |  |
| <b>Cu</b>    | 0,02  | 4,41  | 1,47  | 34,26 |       |      | 0,45  | 0,00  | 0,00  |  |
| <b>S</b>     | 36,4  | 35,89 | 33,44 | 34,95 | 54,66 | 54   | 33,42 | 34,37 | 36,30 |  |
| <b>Cl</b>    |       |       |       |       |       |      | 1,38  | 1,42  | 0,00  |  |
| <b>K</b>     |       |       |       |       |       |      | 9,34  | 9,69  | 13,93 |  |
| <b>Total</b> | 98,56 | 99,98 | 100   | 99,77 | 100   | 101  | 98,56 | 100   | 100   |  |
| <b>at%</b>   |       |       |       |       |       |      |       |       |       |  |
| <b>Fe</b>    | 48,4  | 40,3  | 32,8  | 25    | 32,3  | 27   | 33,8  | 34,0  | 37,4  |  |
| <b>Ni</b>    | 1     | 6,7   | 18,8  | 0,1   | 0     | 6,1  | 8,0   | 7,5   | 0,0   |  |
| <b>Co</b>    | 0,1   | 0,1   | 0,2   | 0     |       |      | 0,1   | 0,0   | 0,0   |  |
| <b>Cu</b>    | 0     | 3,1   | 1     | 24,8  |       |      | 0,3   | 0,0   | 0,0   |  |
| <b>S</b>     | 50,5  | 49,8  | 47,2  | 50,1  | 67,7  | 66,9 | 45,6  | 46,1  | 47,6  |  |
| <b>Cl</b>    |       |       |       |       |       |      | 1,7   | 1,7   | 0,0   |  |
| <b>K</b>     |       |       |       |       |       |      | 10,5  | 10,6  | 15    |  |
| <b>Total</b> | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  | 100   | 100   | 100   |  |

микроскопе

- |  |   |
|--|---|
| 1: Fe <sub>0,96</sub> Ni <sub>0,02</sub> S   | Me <sub>0,98</sub> S (пирротин)                               |
| 2: Fe <sub>0,81</sub> Ni <sub>0,14</sub> Cu <sub>0,06</sub> S  | Me <sub>1,01</sub> S (троилит)                                |
| 3: Fe <sub>5,55</sub> Ni <sub>3,18</sub> Cu <sub>0,18</sub> Co <sub>0,04</sub> S <sub>8</sub>  | Me <sub>8,95</sub> S <sub>8</sub> ; Ni:Fe = 0,57 (пентландит) |
| 4: Fe Cu <sub>0,99</sub> Ni <sub>0,01</sub> S <sub>2</sub>   | халькопирит   |
| 5: Fe <sub>0,96</sub> S <sub>2</sub>   | Me <sub>0,96</sub> S <sub>2</sub> (пирит)                     |
| 6: Fe <sub>0,81</sub> Ni <sub>0,18</sub> S <sub>2</sub>  | бравойт   |
| 7: K <sub>5,96</sub> (Fe <sub>19,25</sub> Ni <sub>4,55</sub> Cu <sub>0,18</sub> Co <sub>0,08</sub> ) <sub>24,05</sub> S <sub>26</sub> Cl <sub>0,97</sub> | джерфишерит   |
| 8: K <sub>6,01</sub> (Fe <sub>19,22</sub> Ni <sub>4,25</sub> ) <sub>23,47</sub> S <sub>26</sub> Cl <sub>0,97</sub>                                       | джерфишерит   |
| 9: K <sub>0,94</sub> Fe <sub>2,36</sub> S <sub>3</sub>   | расвумит  |

## РТ-ПАРАМЕТРЫ РАВНОВЕСИЯ

Пользуясь схемой Ca in cpx – Ca in орх, предложенной для лерцолитовых парагенезисов Бреем [10], мы выделили равновесные пары сrx-орх среди пироксенов гранатовых кайм (рис. 4).

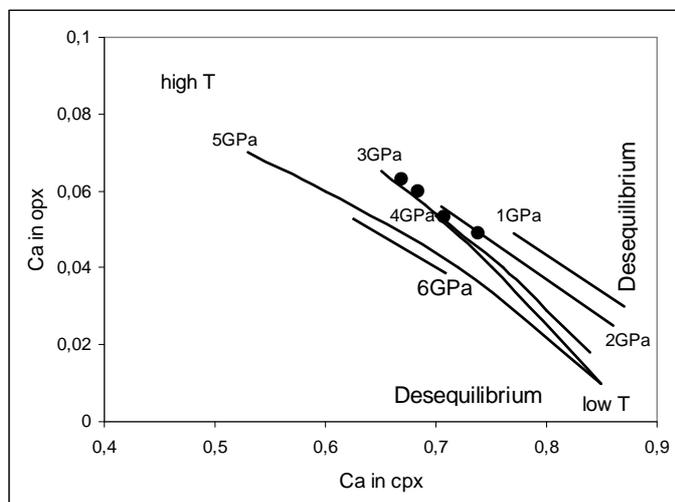


Рис.4. Диаграмма Ca в орх — Ca в сосуществующем с ним сrx.

Линии отражают композиционные тренды равновесных пироксеновых составов, полученные из экспериментов в природной системе Бреем и др. (1990) при температурах от 900°C до 1400°C и давлениях 1-6 GPa. Черные точки – равновесные составы орх и сrx каймы вокруг граната.

Температуры для них считали по двупироксеновому термометру Брея-Кёлера [11], давления – по двупироксеновому барометру Бертрана-Мерсье [9].

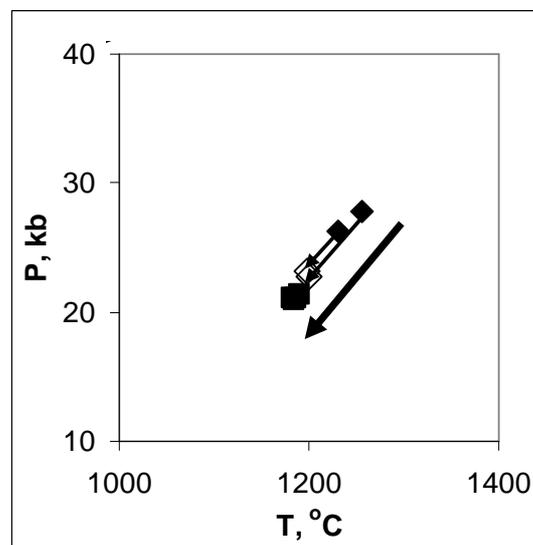
Интересно, что для сrx, укрупнившихся и вышедших за пределы каймы (такие минералы мы назвали «минералы посткаймы»), посчитанные температуры оказываются ниже на 50-100°, чем температуры сrx каймы. Примерно такие же температуры дал сrx из микротрещин (посчитаны по клинопироксеновому термометру Нимиса-Тэйлора).

Для шпинелей с  $Cr/(Cr+Al) \sim 0,07-0,69$  и  $Fe^{3+} < 0,1 \text{ ат.}\%$ , а  $Ti < 0,025 \text{ ат.}\%$  (группы 1,2) посчитали температуру по формуле из экспериментальной работы [23]. Т.к. РТ-условия, обозначенные в эксперименте составляли 1250-1450°C и 100кб, а авторы отмечали небольшую зависимость результата от давления, можно сказать, что этот расчет дает самое высокое возможное значение температуры. Необходимо отметить, что данный термометр изначально предполагает равновесие шпинели с оливином, а кайма граната оливина не содержит. Однако в одном из выделений мелкозернистого оливина наблюдались зерна шпинелида в сростании с клинопироксеном (микросимплектиты), что дает нам право использовать этот термометр. Проверенный на нескольких мантийных шпинелидсодержащих ксенолитах, он показал хорошую сходимость с другими термометрами (двупироксеновыми). Давление считали с помощью геобарометра,

базирующегося на содержании Cr в шпинели [24]. Шпинель условно предполагается в равновесии с гранатом (т.к. образуется в его кайме).

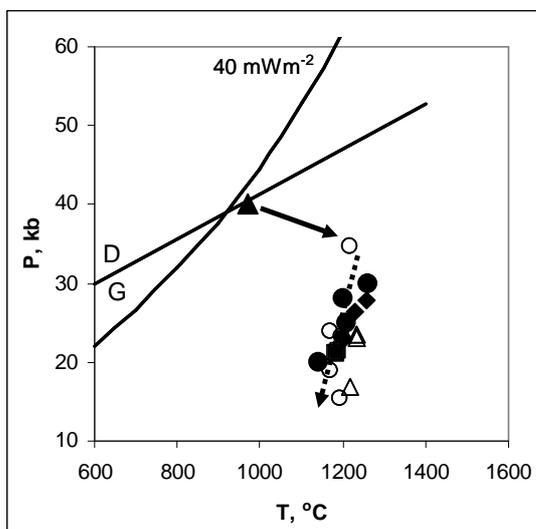
Рис.5. РТ-параметры равновесия шпинелей.

Квадраты – слабозональные шпинели из каймы вокруг граната; закрашенные ромбы – центральные части шпинелей «посткаймы»; пустые ромбы – краевые части шпинелей «посткаймы»; тонкие стрелки соединяют центр-край шпинелевых зерен; толстая стрелка показывает общее направление процесса



Слабозональные высокоглиноземистые шпинели 1,2 групп попадают на графике РТ (рис. 6) в поле пироксенов каймы, что показывает хорошую согласованность выбранных термобарометров. Не представилось возможным определить точные температуры образования

хромистых (и высоко титанистых) шпинелей 3 группы, т. к. термометры опираются на равновесие «шпинелид-оливин». В данном случае не наблюдалось ни одного контакта шпинелей 3 группы с оливином, и нет оснований считать эти минералы сингенетичными.



РТ-параметры для ор-га пары были посчитаны по термометрам и барометрам, в принципе согласующимся между собой. Результат приведен на рисунке 6. На этом же рисунке нанесены РТ-параметры для пироксенов и шпинелей из каймы и «посткаймы» граната.

Рис.6. РТ-диаграмма, отражающая процессы, приводящие к преобразованию породы.

Закрашенный треугольник – равновесие орх-га; (Т-[15], Р-[22]); пустые кружки – РТ-параметры для орх из каймы (Т-[11]; Р-[20]); пустые треугольники – РТ-параметры для срх из каймы (Т,Р-[21]); закрашенные кружки – РТ-параметры для срх-орх равновесных пар из каймы (Т-[11], Р-[9]); закрашенные квадраты и ромбы – шпинели из каймы и «посткаймы» (Т-[23], Р-[24]); сплошная стрелка – прогрев с незначительным понижением давления, формирование первых рх каймы; пунктирная стрелка – околоизотермическая декомпрессия, формирование минералов каймы.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Огромный собранный материал требует тщательного осмысления и пошагового сопоставления полученных данных по разным минералам. С учетом явного участия метасоматических агентов в непростой истории

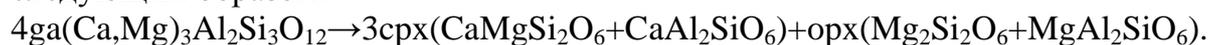
исследованной породы нельзя однозначно реконструировать ее первичный облик. Присутствие высокотемпературных сульфидов в орх матрице свидетельствует о глубинном происхождении исследованного ксенолита, но наличие в образце графита указывает на то, что формирование данной породы и более поздние процессы, ее преобразующие, проходили в области стабильности графита, т.е. на глубинах не ниже ~140 км.

Сложный мультифазовый состав образца свидетельствует о многостадийности его формирования. Первоначально это был, по-видимому, высокотемпературный графитсодержащий ортопироксенит (мегакристовая серия). Такие высоко температурные мегакристы и пироксениты описал Беккер [7], как кумуляты, кристаллизующиеся из горячих низкодифференцированных расплавов. На присутствие воды указывают зерна флогопита в ортопироксеновой матрице. Распад глубинного ортопироксена с выделением граната мог произойти при изобарическом остывании или (и) повышении давления (на рис. 6 не показано ввиду отсутствия фактических данных). Реакцию процесса можно представить следующим образом:



Дальнейшее изменение P-T-параметров (согласно рис. 6: резкий околоизобарический прогрев, вероятно, с привнесом летучих, затем околоизотермическая декомпрессия) вызывало структурно-химические преобразования в гранате с трансформацией его в пироксен, о чем свидетельствуют каймы граната, содержащие спектры составов, переходных от граната к ортопироксену и (в меньшей степени) от граната к клинопироксену.

Реакция процесса разложения граната с образованием высокоглиноземистого клинопироксена была предложена Беккером [8]:  $2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} \rightarrow 3\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 3\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ . В нашем случае аналогичную реакцию можно записать следующим образом:



Орх матрицы, граничащий с гранатом, в реакции образования новых минералов (формировании каймы вокруг граната) участия не принимал. Подтверждением служат включения орх матричного состава в центральных частях граната и в кайме. Включения имеют изометричную, часто каплевидную, форму и ровные четкие края.

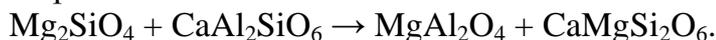
Зональность «центр-край» в гранате практически не наблюдалась, но наблюдались неоднородность по Cr, Ca, Fe и очень мелкие (первые микроны) зерна вновь образованных глиноземистых пироксенов в кайме. Это свидетельствует о больших скоростях процесса, фиксирует неравновесность, быструю закалку. Пересчет на миналы составов пироксенов каймы обнаруживает дефицит кремнезема, который может быть обусловлен наличием либо «оливиновой» молекулы ( $\text{Mg}_2\text{Si}\Delta\text{O}_6$ ), либо «шпинелевой» молекулы ( $\text{MgAl}_2\Delta\text{O}_6$ ). Присутствие среди минералов каймы зерен шпинели дает основания предположить, что шпинель образуется с участием одной из этих молекул. Процесс выпадения шпинели из высокотемпературного нестехиометричного пироксена был описан в литературе [14]. Сброс шпинелевой молекулы имеет место при понижении температуры. Суммарную реакцию можно представить следующим

образом:  $2\text{Mg}_2\text{Si}\Delta\text{O}_6 + \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + \text{MgAl}_2\text{SiO}_6 \rightarrow 2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2$ . Согласно такому сценарию, при понижении температуры в пироксенах каймы должно уменьшаться количество чермакитовых миналов и возрастет содержания Di в клинопироксене и En в ортопироксене. Эти изменения при остывании хорошо прослеживаются в составах клино- и ортопироксенов каймы:

Срх. Ca-Tsch: 17.3% → 15.6% → 14.2%, Di: 42.1% → 46.1% → 50.4%;

Орх. Mg-Tsch: 22.9% → 14.1% → 13.3%, En: 53.9% → 65.9% → 66.2%.

Формирование микросимплектитов в мелкозернистой массе оливина рядом с каймой граната могло происходить по реакции, аналогичной формированию *sr* в кайме, за счет оливина и Ca-Tsch-минала укрупненного, вышедшего за пределы каймы *срх*:



Кальцит, обнаруженный в ортопироксеновом включении в гранате и в орх матрице рядом с этим гранатом, безусловно, сингенетичен ортопироксену и образовался, видимо, даже раньше граната. В то же время, кальцит из микротрещин, заполненных кпш с сульфидами, образовался явно позже формирования кайм вокруг граната. Не исключено его формирование за счет привнесенного Ca, O<sub>2</sub>, выделяющегося в ходе реакции образования *sr* за счет неравновесного *рх*, и присутствующего в избытке C.

Влияние метасоматических агентов хорошо прослеживается на примере флогопитов разного состава. Последовательность образования их в породе не вызывает сомнения: флогопит из орх матрицы (1) → флогопит из каймы граната (2) → флогопит из микротрещин, секущих образец (3). При сравнении составов этих флогопитов (табл. 2) легко увидеть, что флогопит 2 содержит повышенные количества Fe, Al, Ti, Cr, Na. Значит, во время формирования кайм вокруг граната шло обогащение породы этими компонентами. Обогащение Na подтверждает и найденный в кайме содалит. Значительное обогащение Si и K происходило во время микрорастрескивания (может быть, во время остывания и декомпрессии) и заполнения трещин флогопитом 3. К этому же времени логично отнести появление в образце кпш (с дальнейшим выпадением из него плагиоклаза) и джерфишерита с расвумитом в срстании с *mss* (находящихся в трещине, заполненной флогопитом 3, кальцитом, оливином). Однако, привнос Si и K имел место и до образования гранатовых кайм, о чем свидетельствуют их повышенные количества во флогопите 1 по сравнению с флогопитом 2 (но ниже, чем во флогопите 3). Косвенно это подтверждает и присутствие сильвина на контакте с орх матрицей и флогопитом 1. Сильвин мог образоваться при активности K и Cl. Во флогопите 1 количество Cl преобладает над количеством F, во флогопите 3 – наоборот.

Зональные шпинелиды и содалит были описаны в основной массе кимберлита [1] и в качестве интерстиционных минералов деформированных перидотитов трубки Удачная, интерпретированных авторами как продукты инфильтрации кимберлитовой расплава [2]. В нашем случае эти минералы были найдены в реакционных каймах вокруг граната и сложных гранатовых ламелях. Это свидетельствует о том, что минералы образовались до захвата породы кимберлитом.

Присутствие содалита и сильвина в свежем образце является прямым

свидетельством участия хлора в процессах глубинного метасоматоза. Полученный результат, наряду с ранее описанными свидетельствами участия хлора в генерации протокимберлитовых расплавов и образовании определенной части алмазов [17,18], указывает на необходимость дополнительного изучения роли хлора в процессах метасоматической проработки пород литосферной мантии в целом.

Присутствие в образце одновременно  $Fe^{2+}$  (гранат, пироксены, Al-шпинель, сульфиды),  $Fe^{3+}$  (Cr-шпинель, тетраферрифлогопит),  $Fe^0$  (самородное железо) свидетельствует об изменении окислительно-восстановительных условий во время формирования породы и ее дальнейших преобразований: трансформации от мегакристового энстатитита через гранатовый ортопироксенит (орх+га) до гранташпинелевого лерцолита, начавшего образовываться в кайме гарната и «посткайме» (орх +га +срх +сп +ол).

Название «гранатовый пироксенит» (та порода, которую мы наблюдаем визуально) условно не только потому, что при детальном исследовании обнаруживаются другие фазы, но и потому, что составы га (гарцбургитовый) и орх (гарцбургитовый в матрице, ср-лерцолитовый в кайме) не отвечают составам одноименных минералов пироксенитов.

В данном случае мы имеем счастливую возможность увидеть начало процесса формирования лерцолита эволюционной природы [13]).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Головин А.В. (2004) Особенности эволюции расплавов при кристаллизации кимберлитов (трубка Удачная-Восточная, Якутия) и базанитов (трубка Беле, Хакасия) по данным изучения расплавных включений: Дис. канд. г.-м. наук. – Новосибирск – 240с.
2. Головин А.В., Шарыгин И.С., Похиленко Н.П. (2007) Минералогия ксенолитов деформированных гранатовых лерцолитов из кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия) // Материалы II международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия», Санкт-Петербург, с. 250-252.
3. Доусон Дж. (1983) Кимберлиты и ксенолиты в них. Москва, Мир, 1983, 300 с.
4. Похиленко Н.П. (1990) Мантийные парагенезисы в кимберлитах, их происхождение и поисковое значение. Диссертация на соискание ученой степени д.г.-м.н., на правах рукописи. СО АН СССР, Ин-т геологии и геофизики, Новосибирск.
5. Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Наука, Новосибирск.
6. Соловьева Л.В., Владимиров Б.М., Днепровская Л.В., Масловская М.Н., Брандт С.Б. Кимберлиты и кимберлитоподобные породы: Вещество верхней мантии под древними платформами. – Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1994. – 256 с.
7. Becker H (1996) Crustal trace element and isotopic signatures in garnet pyroxenites from garnet peridotite massifs from lower Austria. J Petrol 37: 785-810
8. Becker H. (1997) Petrological constraints on the cooling history of high-temperature garnet peridotite massifs in lower Austria Contrib Mineral Petrol 128: 272-286
9. Bertrand P., Mercier J.C.-C. (1985) The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward the absolute geothermometer for the natural system? // Earth

- Planet. Sci. Lett. v. 76, p. 122—152.
10. **Brey G.P.** (1991) Fictive conductive geotherms beneath the Kaap- vaal craton (abstract). In: 5th Int Kimberlite Conf Brazil Ex- tended Abstr. CPRM Spec Publ 2/91, Brasilia, pp 23-25
  11. **Brey GP, Kohler T** (1990) Geothermobarometry in four-phase lherzolites. II. New thermobarometers and practical assessment of existing thermobarometers. *J Petrol* 31: 1353±1378.
  12. **Brey GP, Kohler T, Nickel KG** (1990) Geothermobarometry in four-phase lherzolites. I. Experimental Results from 10 to 60 kbar. *J Petrol* 31: 1313±1352.
  13. **Dawson J.B.** (2004) A fertile harzburgite–garnet lherzolite transition: possible inferences for the roles of strain and metasomatism in upper mantle peridotites. *Lithos* 77 553 – 569
  14. **Garrison J.R.Jr., Taylor L.A.** (1981) Petrogenesis of pyroxene-oxide intergrowths from kimberlite and cumulate rocks: co-precipitation or exsolution? *American Mineralogist* 66, 723-740.
  15. **Harley S.L.** (1984) An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene. *Contrib Mineral Petrol* 86: 359-373.
  16. **Harte B.** (1977) Rock nomenclature with particular relation to deformation and recrystallisation textures in olivine bearing xenoliths // *J. Geol* 85 279-288
  17. **Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** (2001) Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. // *Earth and Planetary Science Letters* 5807 1-10.
  18. **Klien-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E.H., Navon O.** (2004) Mantle fluid evolution – a tale of one diamond // *Lithos* 77 243-253
  19. **Kuligin S. Malkovets V. Pokhilenko N. Vavilov M. Griffin W. O'Reilly S.** (2003) Mineralogical and Geochemical Characteristic of a Unique Mantle Xenolith from the Udachnaya Kimberlite Pipe // 8th International Kimberlite conference, Victoria, BC, Canada, June 22-27th, 2003: Extended Abstracts. P. FLA\_0114. - CD-ROM
  20. **MacGregor, I.D.** (1974) The system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: solubility of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions. // *American Mineralogist* 59: 110-119.
  21. **Nimis P., Taylor W.** (2000) Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer // *Contrib. Mineral. Petrol.* 139 (5): 541-554.
  22. **Ryan, C.G., Griffin, W.L. & Pearson, N.J.** (1996) Garnet geotherms: Pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. *J. Geophys. Res.* 101: 5611-5625.
  23. **Wan Zh., Coogan L.A., and Canil D.** (2008) Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *American Mineralogist* 93: 1142–1147
  24. **Webb S.A.C., Wood B.J.** (1985) Spinel pyroxene garnet relationships and their dependence on Cr/Al ratios. *Contrib. Mineral. Petrol* 92 : 471-480.

## Состав и температурные условия мантии западной части Конго-Касаи кратона по глубинным ксенокристам кимберлитовых трубок Анголы.

Ащепков И.В.<sup>1</sup>, Ротман А.Я.<sup>2</sup>, Носсико С.<sup>4</sup>, Сомов С.В.<sup>2</sup>, Шимупи Ж.<sup>5</sup>, Владыкин Н.В.<sup>3</sup>, Палесский С.В.<sup>1</sup>, Сапрыкин А.И.<sup>1</sup>, Хмельникова О.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИГМ СО РАН, Новосибирск, Россия;

<sup>2</sup>ЦНИГРИ, АЛРОСА, Мирный, Россия;

<sup>3</sup>Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия;

<sup>4</sup>Рудно-добывающая ассоциация, Катока, Ангола;

<sup>5</sup>Эндима компани. (Ангольское правительство).

Концентрат из трех кимберлитовых трубок от юга Анголы Какеле, Камитонго 1 и 2 западной части Конго-Касаи кратона обнаруживают близкий химизм минералов глубинных ксенокристаллов мантии: гранатов, клинопироксенов, ильменитов.

Геотермобарометрические расчеты на основании мономинеральной термобарометрии обнаруживают также геотермические градиенты мантийной литосферы (SCLM) в колоннах под трубками, близкие к ~37 до 39 мВтм<sup>-2</sup>, что немного выше, чем определено по гранату для мантии под самой большой кимберлитовой трубкой Мира, Катока, которая находится в той же зоне. Но это существенно заметно ниже, чем градиенты, установленные для Мезозойских и Кайнозойских трубок Южной Африки [35-36], что объясняется большей мощностью Конго-Касаи кратона (300-400) км по сравнению с Каапваальским (200-250 км).

Слоистость мантийных колонн, состоящая из нескольких (5-9) горизонтов близка для трубок Камитонго 1-2, несмотря на разный преобладающий уровень захвата включений так же, как литологии мантии, реконструированной на основании общей минералогии. Разогрев в интервале от 75 - 55 кбар характерен для мантийной литосферы под этими кимберлитовыми трубками. Разрезы мантии имеют индивидуальные геохимические характеристики минералов, предполагается непрерывный метасоматоз от нижней части мантийных колонн. Распределение TRE для клинопироксенов(CPx) в тр. Какеле обнаруживают лерцолитовые спектры с обогащением LILE - и пиками Ba, характерными для флогопитов. Клинопироксены из тр. Камитонго 1-2 обогащены Ta-Nb, вероятно, за счет взаимодействия с протокимберлитовыми расплавами и минимумом Pb. TP тренды составов ильменитов трассируют колонну от основания до границы шпинелевой фации мантии, составы эволюционируют согласно AFC от высоко Mg пикроильменитов до Fe – ильменитов с существенным обогащением TRE.

### ВВЕДЕНИЕ

Кимберлиты Африки наиболее исследованы [35], тем не менее, информация о некоторых крупных кимберлитовых районах в Анголе, довольно скудна [10 51]. Здесь расположено несколько кимберлитовых полей [16] и крупнейшая в Мире мало эродированная кимберлитовая трубка Катока [17, 41, 53]. Они представляют большой интерес не только для промышленной геологии, но для петрологии, поскольку несут представительную информацию о составе верхней мантии в Центральной

Африке [27, 53], которая изучена значительно меньше, чем в Каапваальском кратоне [18, 23, 30, 31, 34, 36] и других частях Африки континента. Конго - Касаи кратон имеет наиболее глубокие мантийные корни под Африкой, до 400 км [38], он, как и другие кратоны с мощной литосферой и глубокие корни как Невольничий [5] или Сибирском кратон [4, 40, 48] может иметь другой более низкотемпературный тепловой режим литосферной мантии.

## **ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ**

Кимберлиты Анголы [16], распространяются на обширной территории Конго – Касаи кратона. Большинство расположены в пределах СВ - ЮЗ пояса [16]. Отдельные поля и группы кимберлитов разбросаны в западной части Анголы в 50-150 км от побережья. В этой статье мы представляем предварительную информацию о кимберлитах Камитонго (8 57 '00 'S - 19 08' E) ~ 250 км из Луанды и Какеле (12 ° 7 ' 0S,-14 ° 6 ' 60E) ~ 250 ЮВ от Луанды. Крупнейшая кимберлитовая трубка Катока (10 ° 9 ' 0S-14 ° 55 ' 0E) расположена на же меридиана как предыдущая трубка в 200 км югу.

## **ОБРАЗЦЫ**

Все данные были получены при анализе глубинных минералов из концентрата латеритов в пределах трубок и керна бурения. Климатические условия в Анголе позволяют только некоторым минералам сохраняться вблизи поверхностных кимберлитов. Мы изучили вариации основных элементов составов гранатов, ильменитов и клинопироксенов и их геохимические характеристики. Зерна были взяты, главным образом, из песчаных туфов кимберлитов. Для анализов использована фракция 0.5-1 мм и некоторые более крупные зерна и сростки, микроксенолиты отобраны для определения ассоциаций. Все они имеют округлую окатанную форму и, возможно, приобрели ее в палящей тучи во время извержения.

## **АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

Из каждой трубки были отобраны 100-150 зерен каждого минерального вида. Общее число проанализированных зерен концентрата превышает 800. Дополнительно использованы анализы, полученные в компании АЛРОСА для гранатов и пироксенов тр.Катока. После определения вариаций основных компонентов по несколько представительных разновидностей были проанализированы методом LAM ICP MS. Все анализы были получены в аналитическом центре ИГМ СО РАН. ЕРМА данные из трех трубок были определены И.В. Ащепковым и О.С. Хмельниковой на рентгеновском микроанализаторе Camebax Micro при 20 mv при ускоряющем напряжении и

Таблица 1.

Состав главных и редких элементов из кимберлитовых трубок Анголы. Трубка Какеле.

| Component Mineral | caq104<br>lit. | caqD104<br>Cr-Di | caqD53<br>Cr-dBi | caqD35<br>Cr-dBi | kak94<br>Garnet | kak92<br>Garnet | cG57<br>Garnet | cG55<br>Garnet | cG56<br>Garnet | cG54<br>Garnet | cG132<br>Garnet | Zirc.  | Zirc.  |
|-------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--------|--------|
| SiO2              | 46.18          | 55.01            | 55.55            | 55.42            | 41.74           | 40.49           | 41.33          | 41.62          | 41.63          | 42.43          | 42.4            | 31.92  | 32.01  |
| TiO2              | 0.55           | 0.32             | 0.28             | 0.33             | 0.05            | 0.25            | 0.05           | 0.16           | 1.01           | 0.68           | 0.97            | 1.04   | 1.04   |
| Al2O3             | 0.44           | 3.31             | 2.18             | 2.03             | 20.39           | 12.98           | 19.4           | 18.24          | 15.85          | 20.05          | 17.78           | 0      | 0.007  |
| Cr2O3             | 45.49          | 3.24             | 3.72             | 3.61             | 5.69            | 13.31           | 5.49           | 6.34           | 7.68           | 2.78           | 6.74            | 66.09  | 66.09  |
| FeO               | 0.2            | 0                | 0                | 0                | 7.89            | 6.99            | 8.97           | 8.99           | 7.98           | 7.28           | 7.49            | 0      | 0      |
| MnO               | 6.95           | 14.3             | 17.82            | 18.13            | 0.35            | 0.24            | 0.38           | 18.02          | 17.78          | 21.25          | 0.24            | 0      | 0      |
| MgO               |                | 16.78            | 17.51            | 18.21            | 20.98           | 18.5            | 18.27          | 5.79           | 7.14           | 4.59           | 20.11           | 0.019  | 0      |
| CaO               |                | 3.89             | 1.91             | 2                | 2.95            | 6.46            | 5.37           | 0.05           | 0.1            | 0.09           | 5.06            | 0.016  | 0.038  |
| Na2O              |                | 0.03             | 0.04             | 0.03             | 0.11            | 0.11            | 0.11           | 0              | 0              | 0.01           | 0.11            | 0      | 0.39   |
| K2O               |                | 0.05             | 0.05             | 0.08             | 0.05            | 0.05            | 0.05           | 0.02           | 0.05           | 0.02           | 0.05            |        |        |
| lith.             | 100.02         | 100.01           | 100.01           | 100.96           | 100.2           | 99.38           | 99.42          | 99.23          | 99.22          | 99.18          | 99.17           | 1.29   | 99.575 |
| Ba                | 147.7          | 2154             | 2,286            | 302              | 0.677           | 0.358           | 1.834          | 0.569          | 7.284          | 1,072          | 1.03            | 26.39  | 55.05  |
| La                | 2,175          | 6,381            | 4.49             | 0.528            | 0.037           | 0.053           | 0.046          | 0.045          | 0.319          | 0.132          | 0.068           | 0.081  | 0.343  |
| Ce                | 6,366          | 23.3             | 16.81            | 1.128            | 0.294           | 0.514           | 0.327          | 0.263          | 0.39           | 0.39           | 0.52            | 0.84   | 0.688  |
| Pr                | 1,277          | 4,233            | 3,131            | 0.207            | 0.108           | 0.178           | 0.11           | 0.1            | 0.103          | 0.139          | 0.18            | 0.07   | 0.07   |
| Nd                | 6,863          | 21.44            | 16.2             | 1.466            | 1.182           | 1,772           | 1,356          | 2,304          | 1,002          | 1.37           | 1,702           | 0.505  | 0.26   |
| Sm                | 1,996          | 5,813            | 4,435            | 0.895            | 0.865           | 1,438           | 0.88           | 0.632          | 0.722          | 1,207          | 1,559           | 1,151  | 0.737  |
| Eu                | 0,593          | 1,909            | 1,246            | 0.221            | 0.463           | 0,615           | 0.404          | 0.199          | 0.363          | 0.574          | 0,673           | 0,51   | 0,191  |
| Gd                | 1,967          | 5,601            | 3,984            | 0.733            | 2,009           | 2,795           | 2,034          | 0,696          | 1,602          | 2,92           | 3,293           | 2,795  | 1,114  |
| Tb                | 0,268          | 0,715            | 0,492            | 0.115            | 0.411           | 0,541           | 0,41           | 0,089          | 0,34           | 0,627          | 0,748           | 0,738  | 0,361  |
| Dy                | 1,367          | 3,975            | 2,769            | 0,828            | 3,278           | 4,343           | 3,472          | 0,571          | 2,79           | 5,211          | 6,349           | 8,255  | 4,25   |
| Ho                | 0,219          | 0,601            | 0,39             | 0.143            | 0,723           | 0,877           | 0,731          | 0,113          | 0,614          | 1,177          | 1,405           | 2,16   | 1,306  |
| Er                | 0,482          | 1,307            | 0,874            | 0.41             | 2               | 2,486           | 2,28           | 0,366          | 1,919          | 3,685          | 4,586           | 8,217  | 5,519  |
| Tm                | 0,056          | 0,144            | 0,091            | 0,058            | 0,302           | 0,375           | 0,344          | 0,073          | 0,299          | 0,579          | 0,699           | 1,557  | 1,027  |
| Yb                | 0,268          | 0,769            | 0,44             | 0.48             | 2,101           | 2,45            | 2,203          | 0,548          | 2,011          | 3,731          | 4,807           | 13,88  | 7,409  |
| Lu                | 0,031          | 0,092            | 0,055            | 0.101            | 0,327           | 0,362           | 0,342          | 0,115          | 0,322          | 0,617          | 0,778           | 1,886  | 1,389  |
| Hf                | 1,041          | 17,02            | 3,257            | 0,226            | 1,426           | 2,614           | 1,769          | 0,618          | 1,285          | 2,578          | 3,428           | 19,26  | 6,34,6 |
| Ta                | 0,244          | 0,253            | 0,086            | 0,078            | 0,022           | 0,012           | 0,025          | 0,043          | 0,027          | 0,037          | 0,045           | 2,332  | 1,75   |
| Pb                | 1,579          | 1,2              | 1,148            | 0,554            | 0,305           | 0,378           | 0,376          | 0,592          | 0,256          | 0,696          | 0,441           | 1,22   | 2,043  |
| Th                | 0,522          | 0,601            | 0,122            | 0.144            | 0,025           | 0,008           | 0,024          | 0,047          | 0,021          | 0,018          | 0,032           | 4,456  | 3,585  |
| U                 | 0,012          | 0,219            | 0,013            | 0,356            | 0,009           | 0,007           | 0,014          | 0,073          | 0,02           | 0,01           | 0,015           | 12,69  | 8,902  |
| Sc                | 16,93          | 127              | 41,99            | 104,2            | 75,58           | 68,04           | 65,05          | 103,8          | 69,24          | 94,21          | 96,68           | 177,1  | 80,19  |
| V                 | 154,1          | 681,7            | 360,4            | 132,6            | 156,1           | 161,7           | 144,5          | 181,6          | 148,9          | 199,4          | 204,1           | 0,221  | 1,046  |
| Co                | 23,42          | 47,35            | 41,96            | 23,82            | 30,74           | 26,25           | 28,54          | 20,82          | 30             | 37,23          | 41,11           | 0,02   | 0,239  |
| Cu                | 40,2           | 14,72            | 32,86            | 23,77            | 4,627           | 5,166           | 7,318          | 9,487          | 3,635          | 6,388          | 13,01           | 5,069  | 23,12  |
| Ni                | 263,2          | 376,7            | 277,7            | 77,78            | 77,61           | 80,5            | 75,25          | 14,17          | 78,28          | 102,2          | 95,51           | 0,443  | 14,44  |
| Rb                | 0,485          | 20,96            | 0,068            | 1,544            | 0,04            | 0,042           | 0,047          | 0,118          | 0,323          | 0,058          | 0,057           | 0,221  | 0,277  |
| Sr                | 99,49          | 399,7            | 201,6            | 8,379            | 0,423           | 0,542           | 0,547          | 2,994          | 0,729          | 0,667          | 1,464           | 0,583  | 2,655  |
| Y                 | 5,448          | 13,84            | 9,217            | 3,892            | 18,46           | 23,24           | 19,2           | 2,994          | 15,23          | 29,89          | 36,06           | 54,45  | 35,81  |
| Zr                | 7,073          | 111,2            | 19,81            | 5,806            | 25,77           | 42,41           | 27,91          | 10,32          | 22,08          | 40,62          | 52,51           | 35,540 | 87,17  |
| Hb                | 1,179          | 4,81             | 0,359            | 0,776            | 0,166           | 0,096           | 0,194          | 0,077          | 0,222          | 0,249          | 0,524           | 2,356  | 2,353  |
| Cs                | 0,01           | 0,123            | 0,004            | 0,083            | 0,003           | 7E-04           | 0,004          | 0,002          | 0,009          | 0,005          | 0,004           | 0,007  | 0,011  |

Таблица 2

Состав главных и редких элементов из кимберлитовых грубок Анголы. Грубка Камитонго 1

| Component Mineral | cam1g22 Garnet | cam1g23 Garnet | cam1g24 Garnet | cam1g26 Garnet | cam1g25 Cr.dBi | cam1g26 Cr.dBi | cam1g27 Cr.dBi | cam1g28 Cr.dBi | cam1g30 Cr.dBi | cam1g31 Cr.Dj | cam1g96 Ilm | cam1g97 Ilm | cam1g98 Ilm |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| SiO2              | 41.09          | 40.64          | 41.43          | 40.97          | 53.78          | 53.52          | 54.32          | 55.25          | 54.97          | 54.75         | 50.99       | 52.96       | 49.31       |
| TiO2              | 0.23           | 0.16           | 0.06           | 0.05           | 0.10           | 0.07           | 0.22           | 0.20           | 0.18           | 0.13          | 0.32        | 0.23        | 0.39        |
| Al2O3             | 19.91          | 18.59          | 19.74          | 18.83          | 2.34           | 3.16           | 2.91           | 2.95           | 1.64           | 0.86          | 0.32        | 0.23        | 0.39        |
| Cr2O3             | 4.19           | 6.02           | 4.69           | 5.96           | 2.58           | 3.14           | 1.24           | 1.37           | 2.90           | 2.31          | 1.00        | 0.11        | 1.16        |
| FeO               | 6.86           | 7.72           | 8.82           | 8.18           | 2.55           | 2.41           | 2.77           | 2.63           | 2.13           | 3.04          | 36.79       | 36.74       | 36.56       |
| MnO               | 0.29           | 0.33           | 0.38           | 0.35           |                |                |                |                |                |               | 0.40        | 1.01        | 1.39        |
| MgO               | 20.66          | 20.13          | 18.96          | 18.76          | 15.79          | 15.61          | 15.66          | 15.61          | 15.27          | 15.05         | 9.30        | 8.18        | 10.16       |
| CaO               | 4.95           | 4.60           | 4.55           | 5.73           | 17.49          | 16.71          | 17.69          | 18.54          | 19.36          | 20.34         |             |             |             |
| Na2O              | 0.05           | 0.06           | 0.06           | 0.03           | 3.43           | 3.81           | 3.23           | 2.95           | 2.41           | 1.93          |             |             |             |
| K2O               | 0.00           | 0.00           | 0.01           | 0.00           | 0.01           | 0.01           | 0.02           | 0.00           | 0.01           | 0.03          |             |             |             |
| HfO               | 0.09           | 0.08           | 0.06           | 0.07           | 0.10           | 0.13           | 0.12           | 0.10           | 0.15           | 0.11          |             |             |             |
| Total             | 98.32          | 98.33          | 98.76          | 98.94          | 98.17          | 98.57          | 98.18          | 99.60          | 99.02          | 98.55         |             |             |             |
| Ba                | 0.017          | 0.021          | 0.026          | 0.189          | 0.203          | 0.179          | 4.188          | 1.321          | 0.716          | 0.457         |             |             | 0.08        |
| La                | 0.012          | 0.004          | 0.004          | 0.046          | 1.047          | 4.59           | 3.55           | 1.79           | 29.07          | 14.94         |             |             | 99.06       |
| Ce                | 0.084          | 0.059          | 0.047          | 0.085          | 3.56           | 12.5           | 11.1           | 5.735          | 81.27          | 43.01         |             |             | 0.184       |
| Pr                | 0.034          | 0.026          | 0.019          | 0.032          | 0.718          | 2.183          | 2.226          | 1.057          | 12.08          | 5.867         |             |             | 0.016       |
| Nd                | 0.308          | 0.29           | 0.181          | 0.339          | 3.637          | 10.57          | 11.77          | 4.876          | 52.58          | 23.2          |             |             | 0.027       |
| Sm                | 0.314          | 0.248          | 0.162          | 0.254          | 1.05           | 3.106          | 3.196          | 1.253          | 9.439          | 3.176         |             |             | 0.009       |
| Eu                | 0.176          | 0.125          | 0.078          | 0.139          | 0.322          | 0.821          | 1.002          | 0.391          | 2.585          | 0.796         |             |             | 0.004       |
| Gd                | 0.753          | 0.47           | 0.361          | 0.563          | 0.898          | 1.83           | 3.166          | 1.181          | 7.078          | 2.016         |             |             | 0.002       |
| Tb                | 0.126          | 0.098          | 0.068          | 0.107          | 0.12           | 0.112          | 0.401          | 0.148          | 0.697          | 0.22          |             |             | 0.006       |
| Dy                | 1.042          | 0.653          | 0.601          | 0.81           | 0.729          | 0.393          | 2.318          | 0.801          | 3.341          | 1.174         |             |             | 0.003       |
| Hg                | 0.232          | 0.137          | 0.142          | 0.137          | 0.102          | 0.043          | 0.359          | 0.146          | 0.429          | 0.169         |             |             | 0.0007      |
| Er                | 0.71           | 0.379          | 0.429          | 0.382          | 0.225          | 0.072          | 0.741          | 0.326          | 0.726          | 0.323         |             |             | 0.003       |
| Th                | 0.112          | 0.069          | 0.069          | 0.053          | 0.032          | 0.007          | 0.087          | 0.041          | 0.072          | 0.034         |             |             | 0.0004      |
| Yb                | 0.701          | 0.505          | 0.474          | 0.347          | 0.153          | 0.03           | 0.427          | 0.19           | 0.294          | 0.149         |             |             | 0.006       |
| Lu                | 0.125          | 0.082          | 0.066          | 0.049          | 0.016          | 0.004          | 0.046          | 0.027          | 0.031          | 0.019         |             |             | 0.002       |
| Hf                | 0.162          | 0.149          | 0.25           | 0.393          | 0.278          | 2.769          | 6.91           | 0.364          | 3.739          | 3.73          |             |             | 4.493       |
| Ta                | 0.005          | 0.008          | 0.005          | 0.006          | 0.004          | 0.03           | 0.084          | 0.016          | 0.203          | 0.012         |             |             | 27.76       |
| Pb                | 0.012          | 0.023          | 0.025          | 0.011          | 0.084          | 0.459          | 0.239          | 0.142          | 1.409          | 0.981         |             |             | 0.011       |
| Th                | 0.004          | 0.001          | 0.001          | 0.002          | 0.01           | 0.144          | 0.184          | 0.026          | 0.453          | 0.329         |             |             | 1E-04       |
| U                 | 0.007          | 0.003          | 0.002          | 0.003          | 0.002          | 0.039          | 0.029          | 0.008          | 0.056          | 0.094         |             |             | 0.013       |
| Sc                | 32.35          | 29.68          | 26.04          | 31.75          | 9.123          | 44.53          | 56.37          | 14.19          | 57.18          | 40.24         |             |             | 3.069       |
| V                 | 51.97          | 67.9           | 56.82          | 70.77          | 109.3          | 424.5          | 445.6          | 134.2          | 554.3          | 623.4         |             |             | 214         |
| Co                | 12.7           | 12.45          | 11.12          | 10.33          | 19.43          | 11.93          | 24.83          | 27.59          | 23.35          | 30.55         |             |             | 12.8        |
| Cu                | 0.247          | 0.511          | 0.32           | 0.421          | 2.382          | 0.346          | 1.096          | 3.545          | 0.379          | 1.083         |             |             | 2.272       |
| Ni                | 10.66          | 17.25          | 17.04          | 19.8           | 250.3          | 188.9          | 351.9          | 381.3          | 388.8          | 180.6         |             |             | 14.76       |
| Rb                | 0.057          | 0.053          | 0.099          | 0.022          | 0.017          | 0.033          | 0.58           | 0.059          | 0.106          | 0.081         |             |             | 0.119       |
| St                | 0.081          | 0.106          | 0.056          | 0.122          | 66.25          | 185.4          | 185.1          | 92.24          | 734.1          | 458.3         |             |             | 0.023       |
| Y                 | 6.193          | 3.982          | 3.541          | 4.131          | 2.556          | 1.028          | 8.139          | 3.302          | 9.579          | 3.482         |             |             | 0.005       |
| Zr                | 5.236          | 3.761          | 5.04           | 7.762          | 1.988          | 24.33          | 47.12          | 3.444          | 68.48          | 33.34         |             |             | 75.05       |
| Nb                | 0.036          | 0.043          | 0.033          | 0.052          | 0.079          | 0.214          | 1.212          | 0.591          | 1.312          | 0.337         |             |             | 267.1       |
| Cs                | 0.001          | 0.001          | 0.002          | 0.001          | 7E-04          | 8E-05          | 0.009          | 0.003          | 0.004          | 0.004         |             |             | 0.004       |

Таблица 3

Состав главных и редких элементов из кимберлитовых трубок Анголы. Трубка Камитонго 2.

| Component Mineral | cam23<br>Garnet | cam2<br>G4<br>Garnet | cam25<br>Garnet | cam26<br>Garnet | cam2<br>G7<br>Garnet | cam2<br>G8<br>Garnet | cam29<br>Garnet | cam21<br>Garnet | cam21<br>Cr-Di | cam22<br>Cr-Di | cam23<br>Cr-Di | cam24<br>Cr-Di | cam21<br>15<br>Ibm | cam21<br>17<br>Ibm | cam21<br>16<br>Ibm | cam21<br>Zircon | cam22<br>Zircon |
|-------------------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| SiO2              | 4198            | 4258                 | 4277            | 4172            | 4217                 | 4206                 | 4198            | 4271            | 5439           | 5436           | 5432           | 5431           | 4374               | 4584               | 4698               | 3291            | 3285            |
| TiO2              | 0.91            | 0.07                 | 0.01            | 0.5             | 0.76                 | 0.07                 | 0.31            | 0.07            | 0.47           | 0.29           | 0.28           | 0.53           | 0.74               | 0.74               | 0.15               | 0.805           | 0.485           |
| Al2O3             | 1722            | 2127                 | 2111            | 1802            | 2149                 | 1934                 | 2047            | 1903            | 3.17           | 2.5            | 2.16           | 3.22           | 3.99               | 0.4                | 1.71               | 0.004           | 0.004           |
| Cr2O3             | 7.11            | 3.18                 | 6.16            | 7.23            | 1.49                 | 6.01                 | 3.34            | 6.07            | 0.27           | 2.52           | 3.81           | 1.01           | 43.91              | 42.85              | 40                 | 65.12           | 65.24           |
| FeO               | 6.66            | 8.28                 | 6.67            | 6.76            | 8.87                 | 6.87                 | 7.1             | 6.99            | 5.93           | 2.75           | 2.43           | 3.8            | 0.32               | 0.21               | 0.5                |                 |                 |
| MnO               | 0.34            | 0.31                 | 0.31            | 0.36            | 0.27                 | 0.36                 | 0.28            | 0.4             | 0.16           | 0.11           | 0.1            | 0.12           | 6.44               | 8.93               | 11.37              | 0               | 0               |
| MgO               | 2046            | 1966                 | 21.1            | 19.91           | 21.3                 | 20.1                 | 21.37           | 20.36           | 16.22          | 14.41          | 14.37          | 17.13          |                    |                    |                    | 0.009           | 0               |
| CaO               | 5.08            | 4.67                 | 3.47            | 5.4             | 4.21                 | 5.57                 | 4.66            | 5.62            | 15.94          | 19.03          | 17.73          | 15.5           |                    |                    |                    | 0.011           | 0.017           |
| Na2O              | 0.13            | 0.06                 | 0.03            | 0.09            | 0.12                 | 0.03                 | 0.07            | 0.03            | 2.42           | 2.75           | 3.07           | 2.55           |                    |                    |                    | 0.012           | 0.074           |
| K2O               | 0.01            | 0                    | 0.02            | 0               | 0                    | 0                    | 0               | 0.01            | 0.03           | 0.01           | 0.04           | 0.02           |                    |                    |                    |                 |                 |
| NiO               | 99.89           | 99.25                | 101.65          | 99.98           | 101.68               | 100.41               | 100.58          | 101.29          | 99             | 98.73          | 98.31          | 98.19          | 0.08               | 0.08               | 0.08               | 98.871          | 98.866          |
| Total             | 1.225           | 0.048                | 0.095           | 16.9            | 0.004                | 0.008                | 0.109           | 1.774           | 0.372          | 0.109          | 0.342          | 30.53          | 98.55              | 99.05              | 100.79             | 14.17           | 0.041           |
| Ba                | 0.284           | 0.004                | 0.008           | 25.3            | 0.003                | 0.004                | 7E-05           | 0.091           | 22.5           | 2.212          | 2.371          | 26.84          | 0.015              | 0.01               | 0.133              | 0.472           | 0.006           |
| La                | 1.497           | 0.034                | 0.081           | 68.43           | 0.013                | 0.027                | 1E-04           | 0.183           | 63.25          | 8.511          | 7.619          | 79.76          | 0.046              | 0.008              | 0.135              | 17.81           | 0.836           |
| Ce                | 0.11            | 0.013                | 0.029           | 11.13           | 0.007                | 0.014                | 7E-04           | 0.035           | 10.42          | 1.949          | 1.323          | 13.79          | 0.003              | 0.005              | 0.013              | 0.361           | 0.035           |
| Pr                | 0.648           | 0.209                | 0.302           | 50.8            | 0.127                | 0.19                 | 0.002           | 0.375           | 50.14          | 11.53          | 6.888          | 86             | 0.021              | 0.011              | 0.052              | 2.428           | 0.449           |
| Nd                | 1.007           | 0.799                | 0.567           | 112.3           | 0.32                 | 0.327                | 0.059           | 0.37            | 9.738          | 3.864          | 1.744          | 13.65          | 0.024              | 0.011              | 0.019              | 1.308           | 1.269           |
| Sm                | 0.379           | 0.181                | 0.177           | 2.938           | 0.121                | 0.133                | 0.008           | 0.134           | 2.674          | 1.182          | 0.505          | 3.655          | 0.003              | 0.003              | 3E-04              | 0.453           | 0.495           |
| Eu                | 2.409           | 0.371                | 0.715           | 8.609           | 0.517                | 0.486                | 0.005           | 0.675           | 7.394          | 3.718          | 1.377          | 10.62          | 0.008              | 0.008              | 0.012              | 1.883           | 2.607           |
| Gd                | 0.669           | 0.059                | 0.166           | 1.001           | 0.091                | 0.084                | 0.002           | 0.145           | 0.93           | 0.465          | 0.172          | 1.177          | 0.001              | 0.002              | 0.002              | 0.367           | 0.705           |
| Tb                | 7.475           | 0.505                | 1.534           | 5.51            | 0.674                | 0.622                | 0.002           | 1.404           | 5.332          | 2.444          | 0.816          | 6.114          | 0.006              | 0.004              | 0.005              | 3.045           | 7.578           |
| Dy                | 1.962           | 0.125                | 0.39            | 0.824           | 0.17                 | 0.129                | 0.009           | 0.336           | 0.819          | 0.334          | 0.112          | 0.828          | 0.002              | 0.003              | 0.001              | 0.849           | 2.129           |
| Hf                | 6.94            | 0.386                | 1.258           | 2.015           | 0.569                | 0.471                | 0.006           | 1.078           | 2.128          | 0.734          | 0.219          | 1.768          | 0.004              | 0.002              | 0.005              | 2.816           | 8.796           |
| Er                | 1.244           | 0.063                | 0.176           | 0.248           | 0.106                | 0.078                | 0.004           | 0.192           | 0.273          | 0.077          | 0.025          | 0.209          | 0.002              | 0.005              | 0.008              | 0.52            | 1.609           |
| Tm                | 9.972           | 0.446                | 1.017           | 1.435           | 0.767                | 0.63                 | 0.008           | 1.263           | 1.794          | 0.366          | 0.128          | 1.071          | 0.006              | 0.011              | 0.003              | 4.859           | 15.19           |
| Yb                | 1.254           | 0.077                | 0.142           | 0.198           | 0.144                | 0.116                | 3E-04           | 0.219           | 0.258          | 0.043          | 0.015          | 0.137          | 8E-04              | 0.002              | 0.001              | 0.632           | 2.198           |
| Lu                | 3.144           | 0.232                | 0.664           | 5.414           | 0.248                | 0.275                | 0.028           | 0.345           | 3.131          | 4.689          | 0.572          | 10.09          | 2.852              | 2.633              | 6.578              | 27.98           | 22.94           |
| Hf                | 2.882           | 0.002                | 0.007           | 0.397           | 0.003                | 0.004                | 9E-04           | 0.007           | 0.429          | 0.175          | 0.014          | 0.11           | 26.16              | 87.79              | 100.2              | 0.739           | 1.585           |
| Ta                | 0.772           | 0.029                | 0.048           | 0.965           | 0.018                | 0.015                | 0.011           | 0.032           | 0.773          | 0.2            | 0.221          | 1.154          | 0.013              | 0.034              | 0.023              | 0.201           | 0.817           |
| Pb                | 7.948           | 0.002                | 0.006           | 0.475           | 0.002                | 0.002                | 0.002           | 0.012           | 0.215          | 0.027          | 0.02           | 0.59           | 7E-04              | 0.002              | 5E-04              | 1.324           | 6.092           |
| U                 | 14.49           | 0.004                | 0.011           | 0.069           | 0.002                | 0.004                | 0.0002          | 0.014           | 0.028          | 0.011          | 0.003          | 0.13           | 0.01               | 0.009              | 0.094              | 3.891           | 16.58           |
| Sc                | 285.7           | 34.86                | 26.81           | 106.8           | 29.1                 | 46.77                | 0.188           | 55.46           | 100.9          | 42.16          | 19.04          | 131.8          | 4.98               | 5.004              | 8.576              | 273.9           | 302.8           |
| Y                 | 0.466           | 11.04                | 64.89           | 470.1           | 58.31                | 77.05                | 0.134           | 83.01           | 415.3          | 396.3          | 189.1          | 548.6          | 185.1              | 235.2              | 183.7              | 3.511           | 0.112           |
| Co                | 0.443           | 0.432                | 0.501           | 0.414           | 0.077                | 0.172                | 0.009           | 0.217           | 0.406          | 1.511          | 2.633          | 0.994          | 6.302              | 3.771              | 1.809              | 1.365           | 0.277           |
| Cu                | 1.395           | 7.305                | 23.12           | 27.2            | 3.825                | 5.572                | 0.542           | 7.548           | 260.3          | 116.1          | 398.2          | 212.2          | 96.22              | 100.6              | 14.98              | 1.326           | 1.556           |
| Ni                | 0.015           | 0.034                | 0.0001          | 0.357           | 0.043                | 0.078                | 0.042           | 0.149           | 0.126          | 0.05           | 0.027          | 0.275          | 0.008              | 0.001              | 0.003              | 0.253           | 0.328           |
| Rb                | 0.491           | 0.063                | 0.153           | 688.2           | 0.036                | 0.05                 | 0.021           | 0.755           | 707.5          | 207.9          | 131.5          | 902.6          | 0.058              | 0.033              | 0.116              | 4.778           | 0.101           |
| Str               | 5.127           | 3.019                | 9.637           | 21.86           | 4.56                 | 3.986                | 0.001           | 8.904           | 22.17          | 8.193          | 2.772          | 20.16          | 0.007              | 4E-04              | 0.007              | 23.27           | 57.18           |
| Y                 | 7.2803          | 3.789                | 11.04           | 97.69           | 3.419                | 5.609                | 0.002           | 8.053           | 67.29          | 89.15          | 4.923          | 79.48          | 35.48              | 36.79              | 97.9               | 69.671          | 71.444          |
| Zr                | 3.755           | 0.247                | 0.042           | 2.556           | 0.026                | 0.025                | 0.002           | 0.099           | 1.515          | 0.796          | 0.153          | 1.716          | 179.6              | 648.9              | 802.2              | 0.897           | 1.283           |
| Nb                | 0.004           | 0.002                | 0.003           | 0.005           | 0.002                | 6E-04                | 0.002           | 0.002           | 0.002          | 6E-04          | 0.073          | 0.003          | 3E-04              | 9E-04              | 0.003              | 0.002           | 0.078           |

Примечание. Анализ выполнен в Аналитическом Центре ИГМ СО РАН. Главные компоненты определены на рентгеновском микроанализаторе CamebaxMicro (И.В. Адетков, О.С. Хмельникова). Микрокомпоненты проанализированы методом LAM ICP MS "ELEMENT" (Finngan) с лазерной приставкой UV LaserProbe (С.В. Петровский, А.И. Сапрыкин).

токе 15 та в эпоксидных полированных шашках по 300-200 зерен в каждой. LAM ICP MS определения редких элементов (TRE) были получены на масс-спектрометре Finnigan Element с лазерной Nd UV Laserprobe. Диаметр лазера не превышал 10-20 микрон, анализ осуществлялся сканированием поверхности по 30 проходов (scans) на образец. Концентрации 33 химических микроэлементов были определены с использованием 2-3 изотопов для сложных элементов (всего 48 изотопов) для сравнения и выбора лучших значений. Время сканирования для каждого зерна не превышало 3 минут. Аналитик LAM ICP MS С.В.Палесский, постановка и развитие метода в ИГМ СО РАН А.И.Сапрыкин (табл.1,2,3).

### ВАРИАЦИИ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГЛУБИННЫХ МИНЕРАЛАХ

Составы гранатов из проанализированных Ангольских трубок отличаются в среднем неистощенным составом. В основном они ложатся на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - CaO на дискриминантных диаграммах [47, 49] в пределах лерцолитового поля, что особенно характерно для тр. Какеле, достигая 14 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Это достаточно большие значения по сравнению с гранатами из трубок Чикуатите, Палуе, Галанге, Чикилонго, Виниати и др [16] из

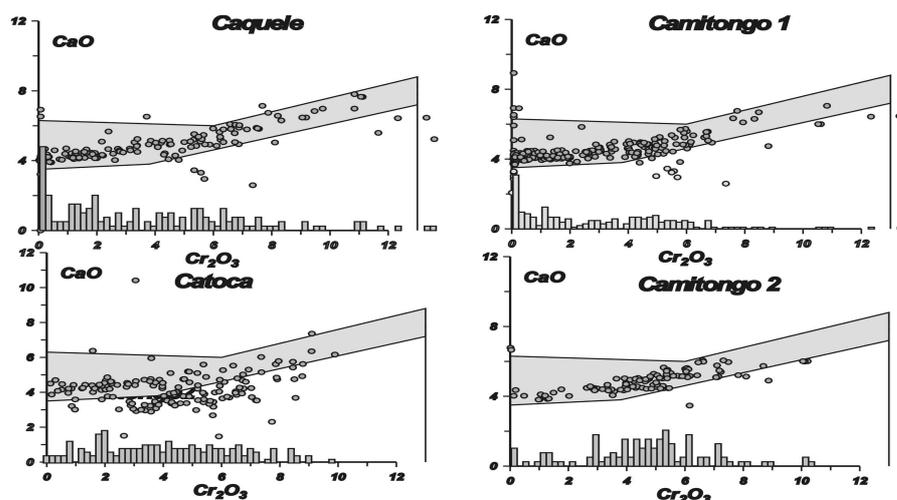


Рис. 1. Дискриминационные диаграммы для гранатов из Ангольских трубок Какеле, Камитонго 1, Камитонго 2 и Катока.

кимберлитового пояса С-В простираения. Гранаты из изученных трубок ложатся частично в гарцбургитовое поле [13, 19, 23, 47], начиная с 5 % - 7% (рис.1), а в основном с 12%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Гранаты из тр. Камитонго 1 ограничены 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Пиропы из трубки Катока отличаются большим процентом (до 50) разновидностей гарцбургит- дунитового типа.

Клинопироксены из концентрата всех изученных трубок ложатся в определенные поля, которые совпадают на вариационных диаграммах. Для Cr- диопсидов характерно расщепление на две ветви. Одна, сравнительно высокой хромистости, образует, в целом, тренд, характерный для трубок

всего мира с содержаниями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5-4%., Обогащенные Al-Na составы типичны для литосферной мантии континентального типа. Метасоматические пироксены с самыми высокими содержаниями Cr-Na-Al образуют небольшое облако составов (рис.2). Для них характерно, что

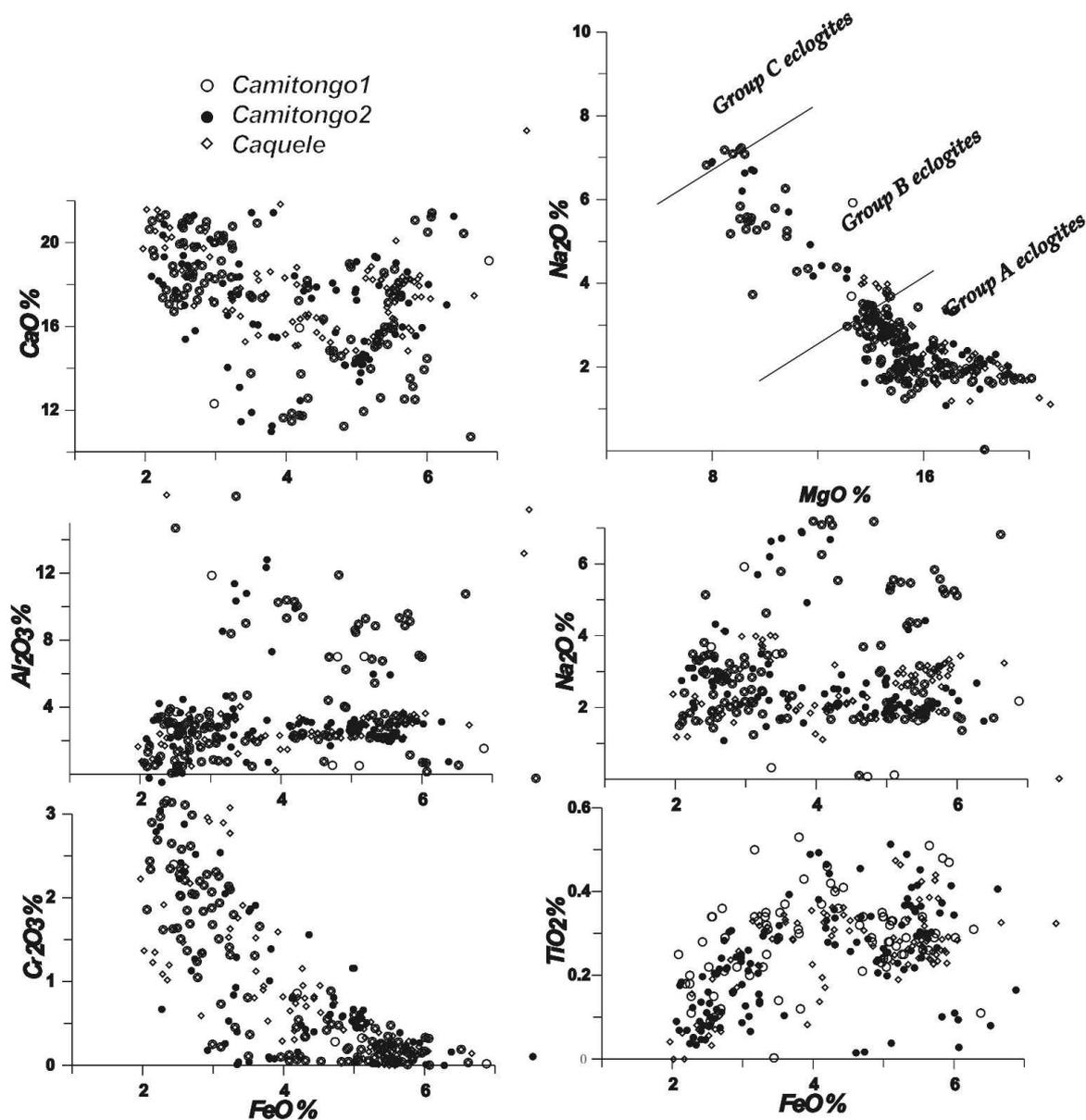


Рис.2. Вариационная диаграмма для клинопироксенов из Ангольских трубок Какеле, Камитонго 1, Камитонго 2.

концентрации  $\text{TiO}_2$  существенно растут вместе с  $\text{FeO}$ , а  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  уменьшается. Крайняя группа представлена сравнительно железистыми перидотитами, высокотемпературными деформированными перидотитами астеносферного типа 3-5%  $\text{FeO}$  [36]. Бесхромистые клинопироксены разделяются на 3 группы. Меньшая часть наиболее железистых составов с низкими концентрациями  $\text{TiO}_2$  относятся к типичным эклогитам групп В - С на

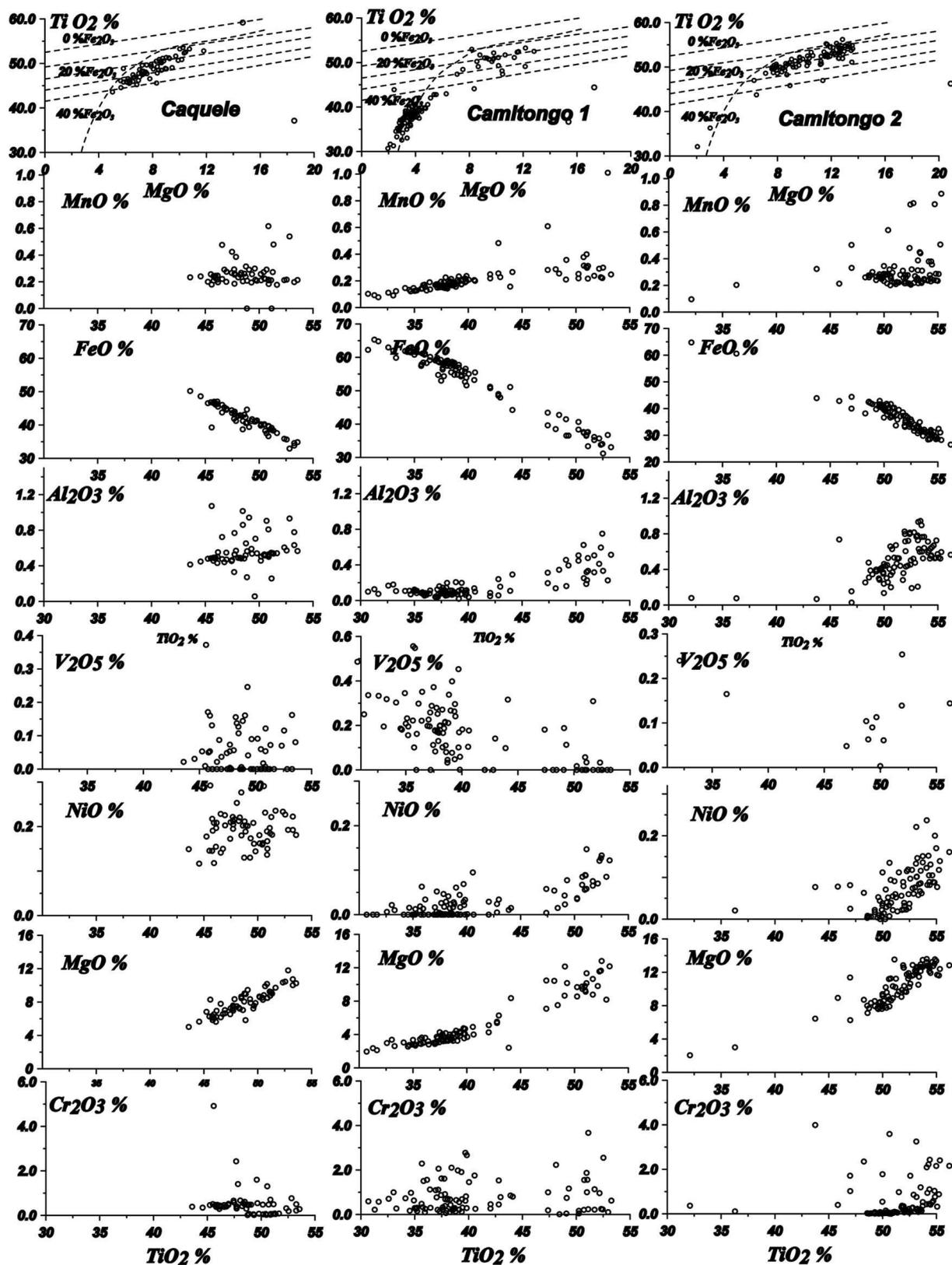


Рис. 3. Вариационная диаграмма для пикроильменитов из Ангольских трубок Какеле, Камитонго 1, Камитонго 2.

диаграмме MgO - Na<sub>2</sub>O. В омфацитах содержания достигают 7% Na<sub>2</sub>O и 10-12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В трубке Камитонго 1 встречаются бесхромистые гранаты, близкие к эклогитовым. В тр. Какеле, где практически нет омфацитов, нет и эклогитовых гранатов. Средний интервал представлен пироксенитовыми составами. Железистые (8% FeO) и низко - Cr составы с высокими содержаниями TiO<sub>2</sub> близки к пижонитам, но они сравнительно щелочные (2 - 4%) Na<sub>2</sub>O. CaO компонент уменьшается вместе с ростом FeO, что говорит о взаимодействии перидотитов с плюмовыми расплавами.

*Ильменитовые тренды* отличаются для всех трех трубок (рис.3), совпадая только в высокомагнезиальной области. Для трубки Какеле установлен тренд, который типичен для некоторых Алакитских трубок (Сытыканская, Айхал) с расщеплением по хромистости на две ветви. Трубка Камитонго 2 содержит ильмениты с большой долей магнитных разновидностей ферри - ильменитов сравнительно мало глубинного типа и разделением на две группы. Магнезиальная глубинная ветвь также характеризуется расщеплением на две ветви. Для трубки Камитонго 2 характерен короткий тренд с быстрым снижением MgO – NiO, как для тр.Накынская или Интернациональная. Протяженный ильменитовый тренд на вариационных диаграммах TiO<sub>2</sub> - MgO – FeO [46, 54], типичный для кимберлитов Южной Африки [30], обнаруживает фракционную природу [22, 30, 31]. Фракционный тренд для трубок Камитонго 1 и 2 дополняют друг друга, представляя магнезиальную и железистые части.

Ильмениты из трубки Какеле обнаруживают бимодальное распределение с пиками вблизи 55 и 40% TiO<sub>2</sub>. Изучение ильменитов тр. Катока [42] обнаружило 4 различных группы: высоко - Mg –тип типичные для кимберлиты и алмазоносных ассоциаций [39], Fe- ильмениты (с высоким гематитовым миналом), Mn- ильмениты и низко - Mg-ильмениты, как в основной массе кимберлитов [46]. Часто высоко Mg – ильмениты пористы и окружены Fe- ильменитами.

Такие сростки не обнаружены и в изученных кимберлитах, хотя составы разных групп перекрываются с вариациями ильменитов из тр.Катока.

## ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ

ТР условия были определены для клинопироксен гранатов и ильменитов из концентрата, Для Срх использован клинопироксеновый барометр [3] и термометр [33]. Для граната P(кбар) определены по [2], а T°C по [37]; для хромита и ильменита и барометр термометры опубликованы в работах [4] и [52] соответственно. Комплексование методов помогает восстанавливать литологию мантийных колонн и расшифровывать процессы, происходящие в них.

Конфигурация полученных геотерм индивидуальна для изученных мантийных колонн под кимберлитовыми трубками Анголы. Клинопироксеновые геотермы для всех изученных трубок имеют типичные

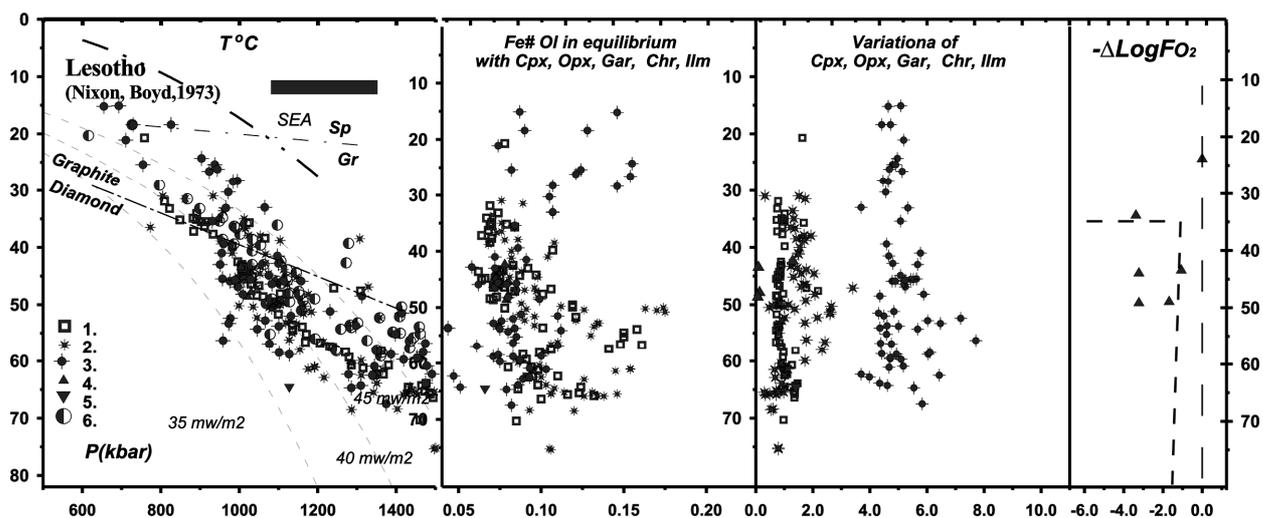


Рис. 4. РТ диаграмма с использованием данных для минералов ксенолитов из кимберлитовых трубок Лесото [35], полученных способом мономинеральной термобарометрии.

1. Ортопироксен:  $T^{\circ}\text{C}$  [12] -  $P(\text{кбар})$  [28]. 3. клинопироксен:  $T^{\circ}\text{C}$  [33] (с исправлениями) -  $P(\text{кбар})$  [3]; гранат:  $T^{\circ}\text{C}$  [26] -  $P(\text{кбар})$  [2]; 4. хромит:  $T^{\circ}\text{C}$  [37] -  $P(\text{кбар})$  [4]; 5. ильменит:  $T^{\circ}\text{C}$  [52] -  $P(\text{кбар})$  [4]; 6.  $T^{\circ}\text{C}$  и  $P(\text{кбар})$  [12].

конвективные изломы вблизи 65 кбар 1200 $^{\circ}\text{C}$ , подобные тем, которые определены для Лесото на уровне 60 кбар [36]. (Рис.4). Мы добавили для расчетов все анализы из книги П.Никсона [35] и некоторые новые данные, и получили более сложную структуру мантийной геотермы для Лесото, чем опубликованная (рис. 4). Оценки по полиминеральной [12] и мономинеральной термобарометрии дают близкие значения (рис.4). Геотермы для мантийной литосферы из Западной части Анголы в Юго-Западной части Конго – Касаи кратона свидетельствуют о более низкотемпературных условиях, по сравнению с Южной Африкой [9] и

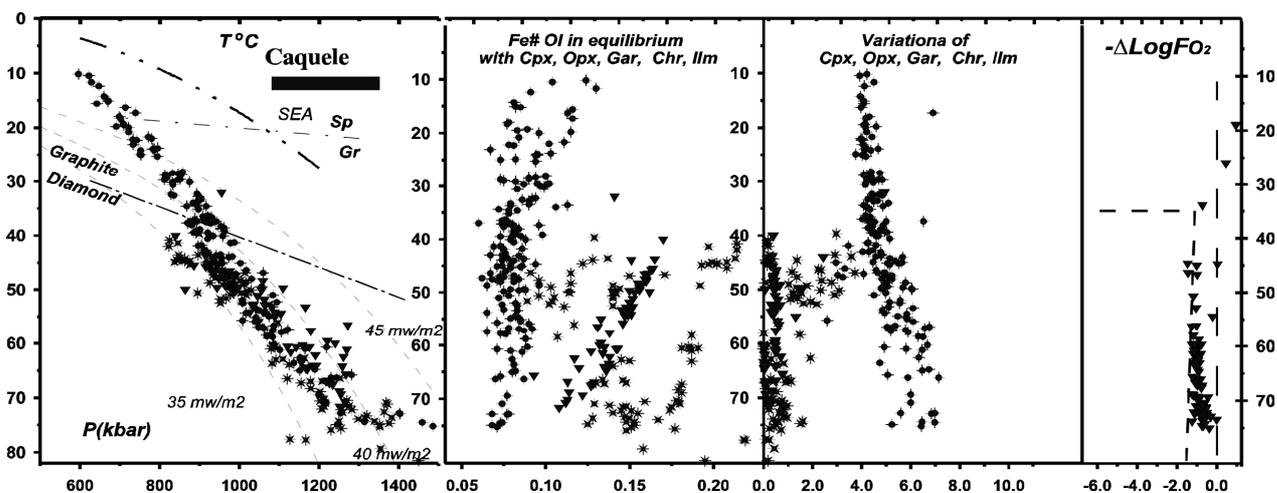


Рис.5. РТ диаграммы, построенные для мантийной литосферы под трубкой Какеле. Данные получены с использованием мономинеральной термобарометрии. Условные обозначения как на рис. 4.

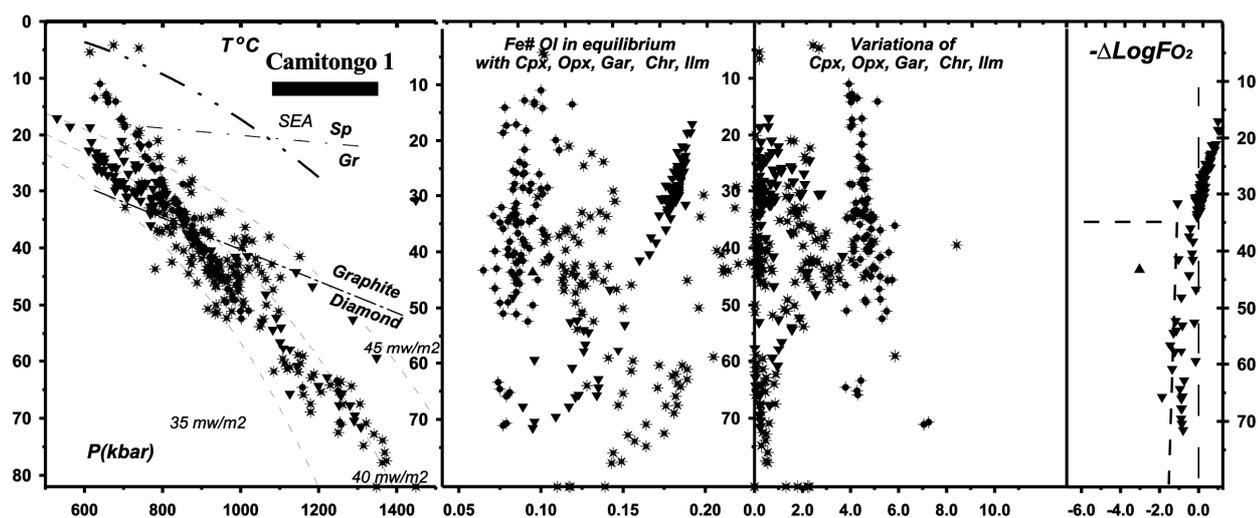


Рис. 6. РТ диаграммы, построенные для мантийной литосферы под трубкой Камитонго 1, полученные с использованием мономинеральной термобарометрии. Условные знаки как на рис. 4.

Намибией. [27]. В противовес к предыдущей версии гранатовой барометрии [20, 45], которая дает оценки для лерцолитовых гранатов вблизи 40 кбар и менее и далее для определения более точных значений и определения слоистости колонн, температуры, полученные по Ni- термометру [20] на проектируется геотерму [6], наша версия гранатового барометра [2] позволяет получать значения до 80 кбар, которые коррелируются с пироксеновой термобарометрией [3, 12, 28, 33]. Относительно холодной геотермы с градиентом несколько выше, чем субдукционная геотермы были получены как по гранатам, так и по клинопироксенам и также метасоматическим, богатым Cr ильменитам (рис.5-7). Мантийные геотермы, полученные по ксенокристам из Камитонго 1-2 и Какеле касаются 38 мВтм-2 (рис.5-7). Для SCLM трубки Катока геотерма расположена (рис.8) несколько

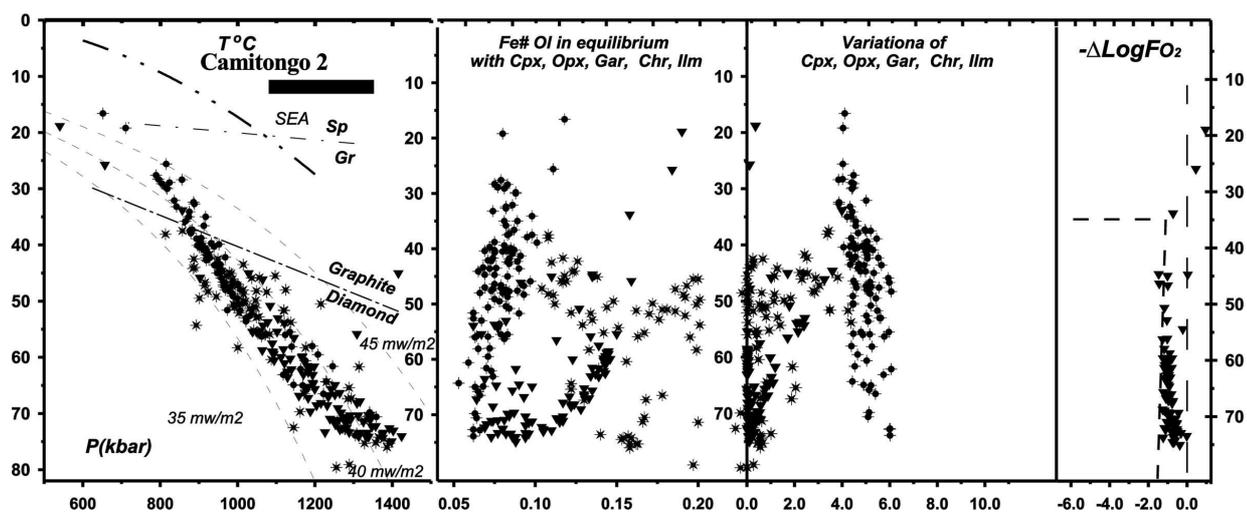


Рис. 7. РТ диаграммы, построенные для мантийной литосферы под трубкой Камитонго 2, полученные с использованием мономинеральной термобарометрии. Условные знаки как на рис. 4.

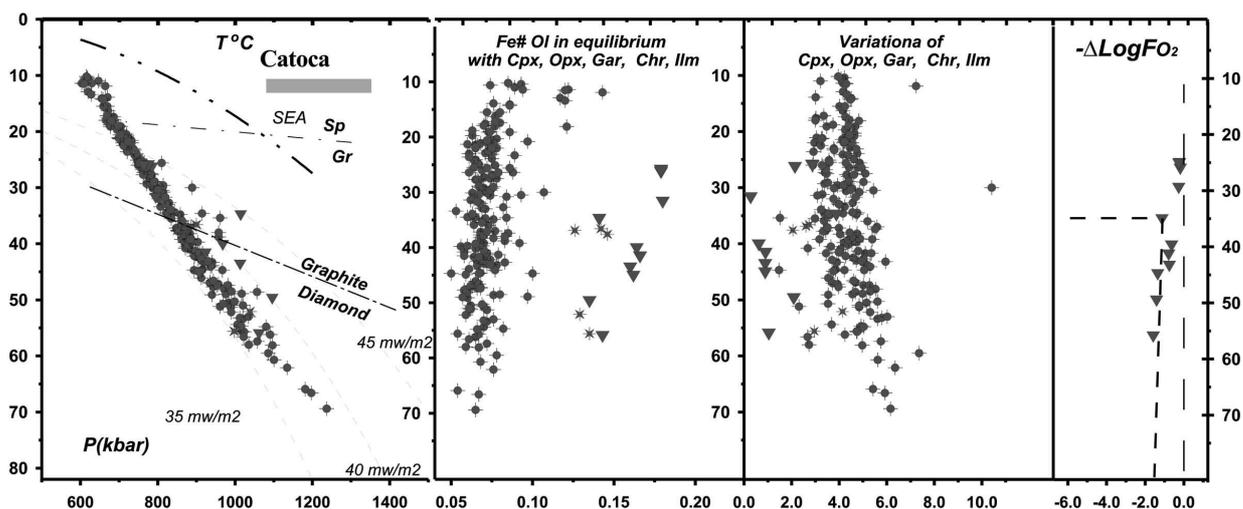


Рис. 8. РТ диаграммы, построенные для мантийной литосферы под трубкой Катока, полученные с использованием мономинеральной термобарометрии. Условные знаки как на рис. 4.

ниже, чем для указанных трубок, но выше, чем установленные мантийные градиенты для кратонов северных континентов: Сибирского [11], Невольничьего [5], Фенноскандии (см также статью о геотермобарометрии данного издания). Более низкотемпературные условия, по сравнению с оценками для гранатов, определяются, главным образом, для богатых Na пироксенов. Отсутствие четко выраженных признаков изломов и разогрева на геотермах в средней части колонны, что типично для мантийных геотерм Сибирского кратона [4], может дать заключение об отсутствии существенной пироксенитовой линзы под Ангольскими трубками.

Две трубки Камитонго 1-2 дают (рис.6-7) геотермические условия близкие к 38 мВтм<sup>-2</sup> на уровне 60-55 кбар с повышением теплового градиента

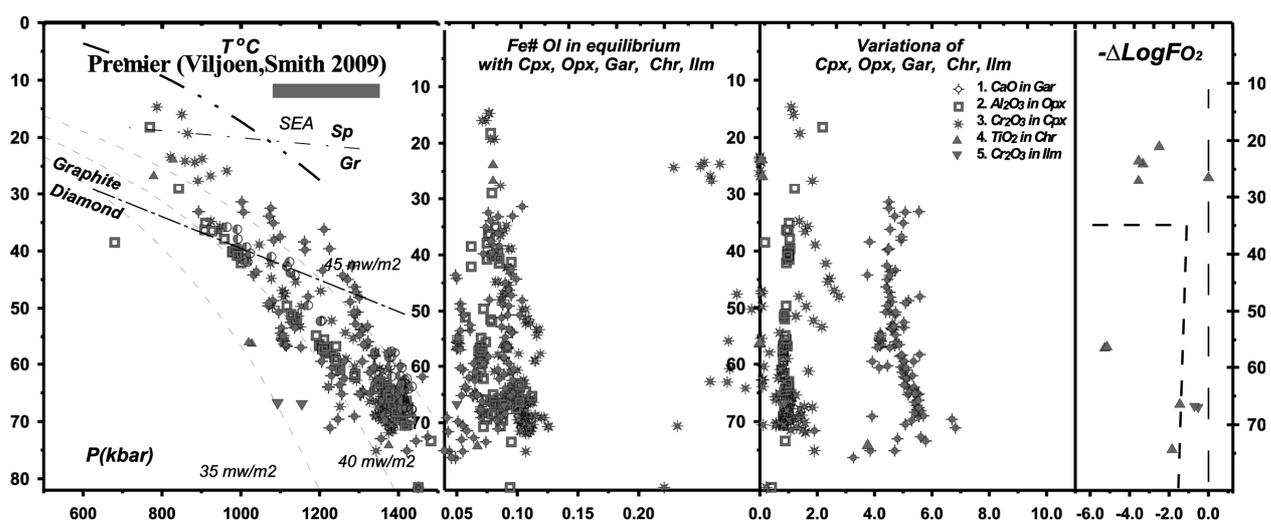


Рис. 9. РТ диаграммы, построенные для мантийной литосферы под трубкой Камитонго 1, полученные с использованием мономинеральной термобарометрии. Условные знаки как на рис. 4.

при уменьшения давления. Мантийная литосфера под этими трубками разделена на две части. Ксенокристы трубки Камитонго 1, дают главным образом, низкие давления, а давления, определенные для минералов из тр. Камитонго 2 – более высокие, а ксенокристы вынесены из нижней части литосферы. Для трубки Какеле все мегакристы дают близкие давление для гранатов, клинопироксенов и ильменитов в интервале 35-70 кбар. Гранаты и пироксены из трубки Катока позволяют определить  $TP$  условия, которые в нижней части приближаются к геотерме  $36 \text{ мВтм}^{-2}$ , и пересекает границу стабильности графит - алмаз вблизи границы [24] м вблизи 35 кбар, образуя субадиабатический тренд. Судя по частоте  $PT$  точек, лежащих в пределах поля стабильности алмазов, все изученные трубки должны быть алмазоносны. В трубке Камитонго 1 такие зерна в концентрате наиболее распространены.

Мезозойские геотермы мантии Анголы, более низкотемпературны, чем мезозойские и протерозойские [53] геотермы (рис.9) из Южной Африки.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ

Из тр. Какеле, в основном, проанализированы пироксены, представленные умеренно хромистыми разновидностями, судя по округлым пологим спектрам REE они представляют, в основном, пироксенитовые ассоциации с долей граната ~5% и соотношением гранат – клинопироксен 1:3, исходя из результатов геохимического моделирования. Один из пироксенов отвечает слобоистощенному безгранатовому перидотиту, судя по уплощенному спектру REE. Клинопироксены, в основном, кроме самого обогащенного, обеднены HFSE. У всех пироксенов Ba - пик (Rb): у одного U, у другого Th, связанный, скорее всего, с участием субдукционных расплавов (континентального типа) (рис.10). Однако, такие пики могут быть у гибридных расплавов, образовавшихся при плавлении флогопита и других минералов.

У перидотитовых гранатов, в основном, округлые спектры, у граната из высокотемпературного перидотита в MHREE части присутствует минимум. У всех гранатов заметны небольшие максимумы U, Pb, Rb, Hf и минимумы Sr. Для ильменита определен обогащенный LREE спектр (вогнутый), характерны максимумы Nb, Ta, Zr, небольшой Pb, минимум Sr. У цирконов наклонный HREE, обогащенный спектр с максимумами Ce и высокозарядных элементов.

Спектры клинопироксенов из тр. Камитонго 1 (рис.11) разнообразны – 4 из них лерцолитового типа с содержанием граната ~ 5-9 %, два других из глубинных уровней с более высоким модалным содержанием граната. Уровень REE отличается почти на 2 порядка. Спектры с  $La/Yb_n$  представляют обогащенные гранатами ассоциации до 15% граната и один ~20%. Все они имеют максимумы Th, U, Rb, Hf, минимумы Pb, Zr, это, возможно,

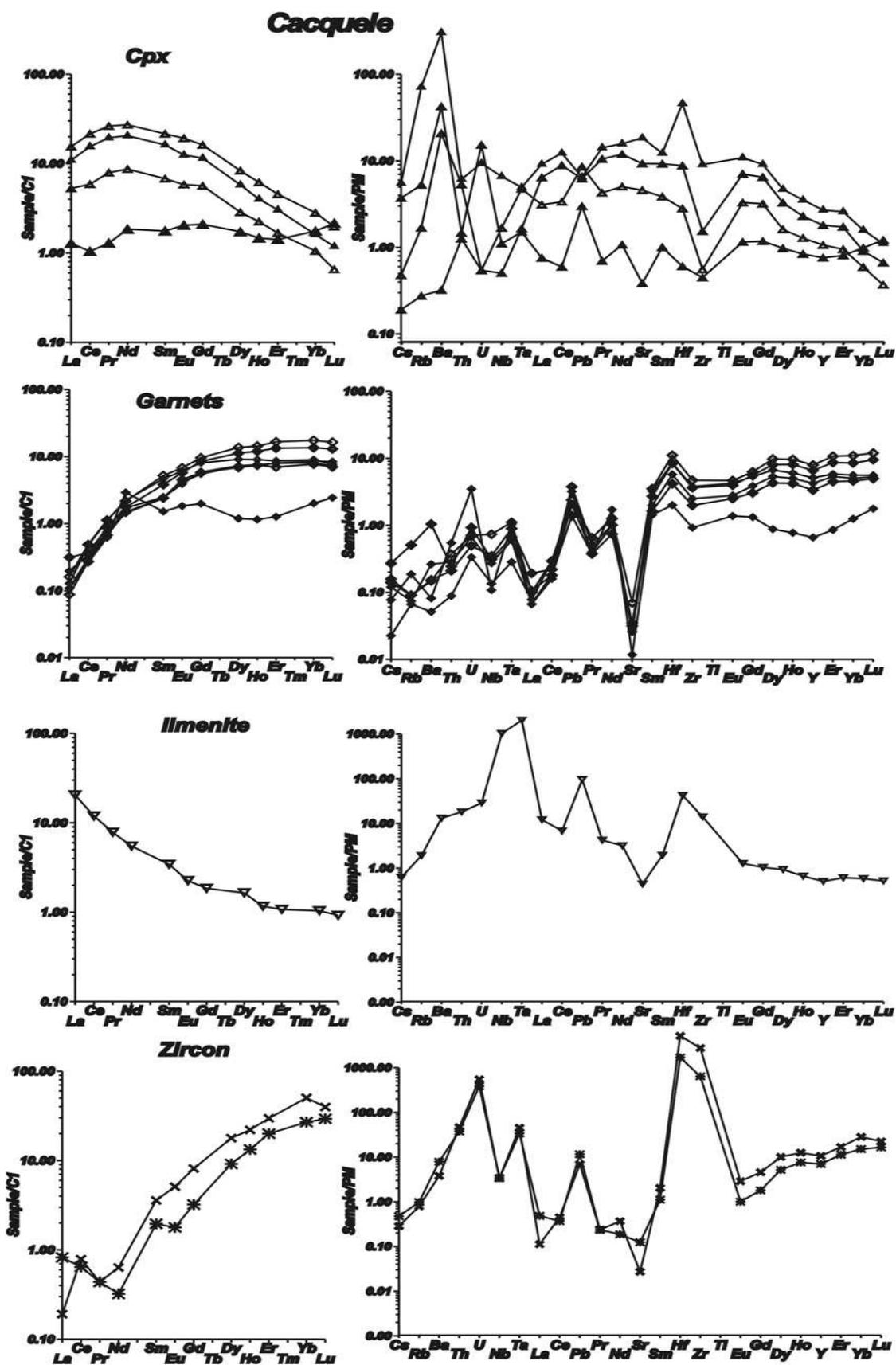


Рис. 10. Спектры редких элементов, определенные для минералов из тр. Какеле по данным анализов LAM ICP MS.

соответствует взаимодействию с карбонатитовыми расплавами или говорят об участии зрелых континентальных осадков в генерации флюидного потока. У ильменитов уровень REE  $\sim 1-0.1$ . Это слабо фракционированные спектры по REE, более заметны пики и различия HFSE, с обратной корреляцией Y, Pb.

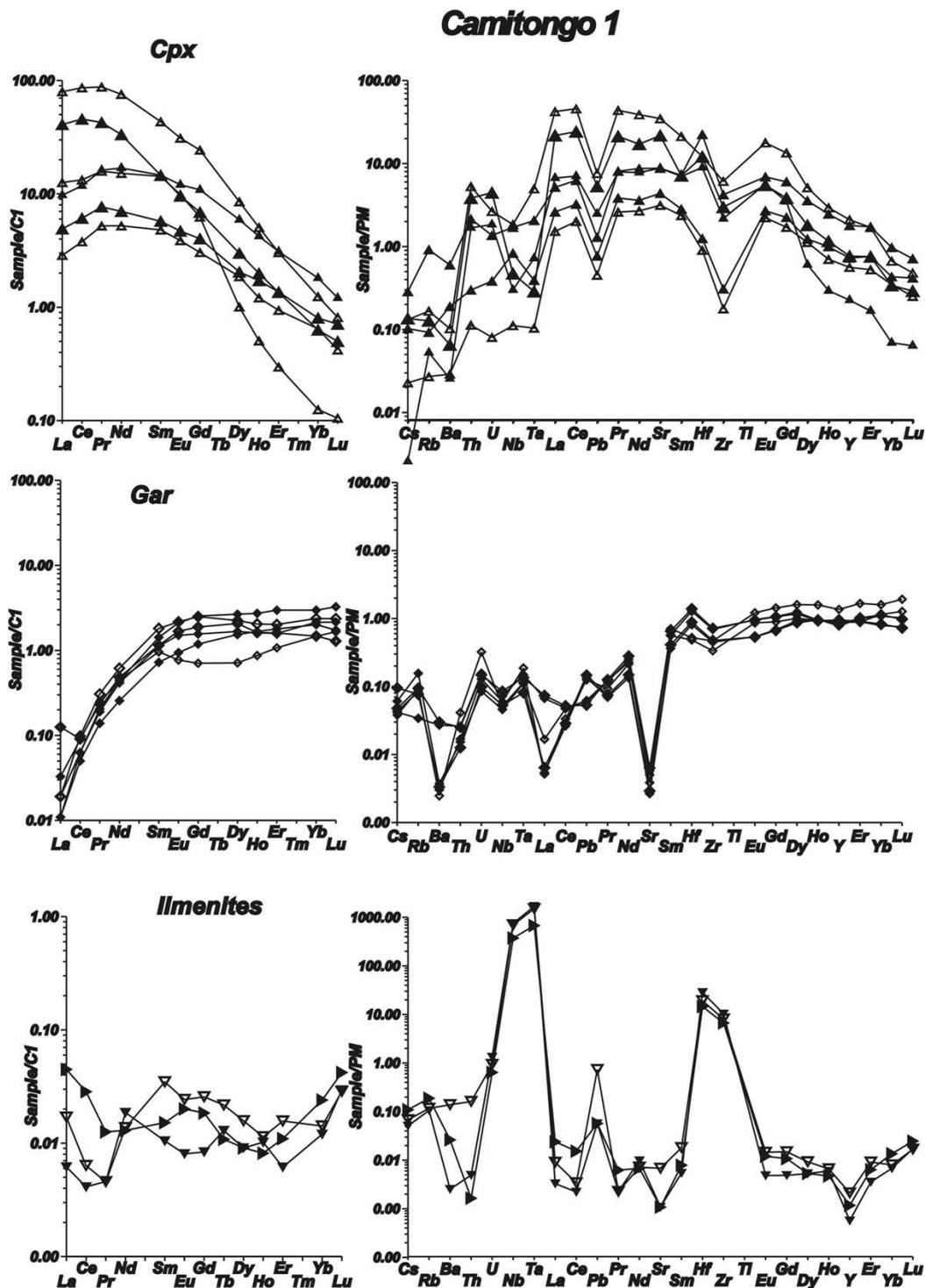


Рис. 11. Спектры редких элементов, определенные для минералов из тр. Камитонго 1 по данным анализов LAM ICP MS.

Пироксены из трубки Камитонго 2 имеет близкие спектры, глубинные обладают повышенными  $La/Yb_n$  отношениями и уровнем REE (рис.12.). У

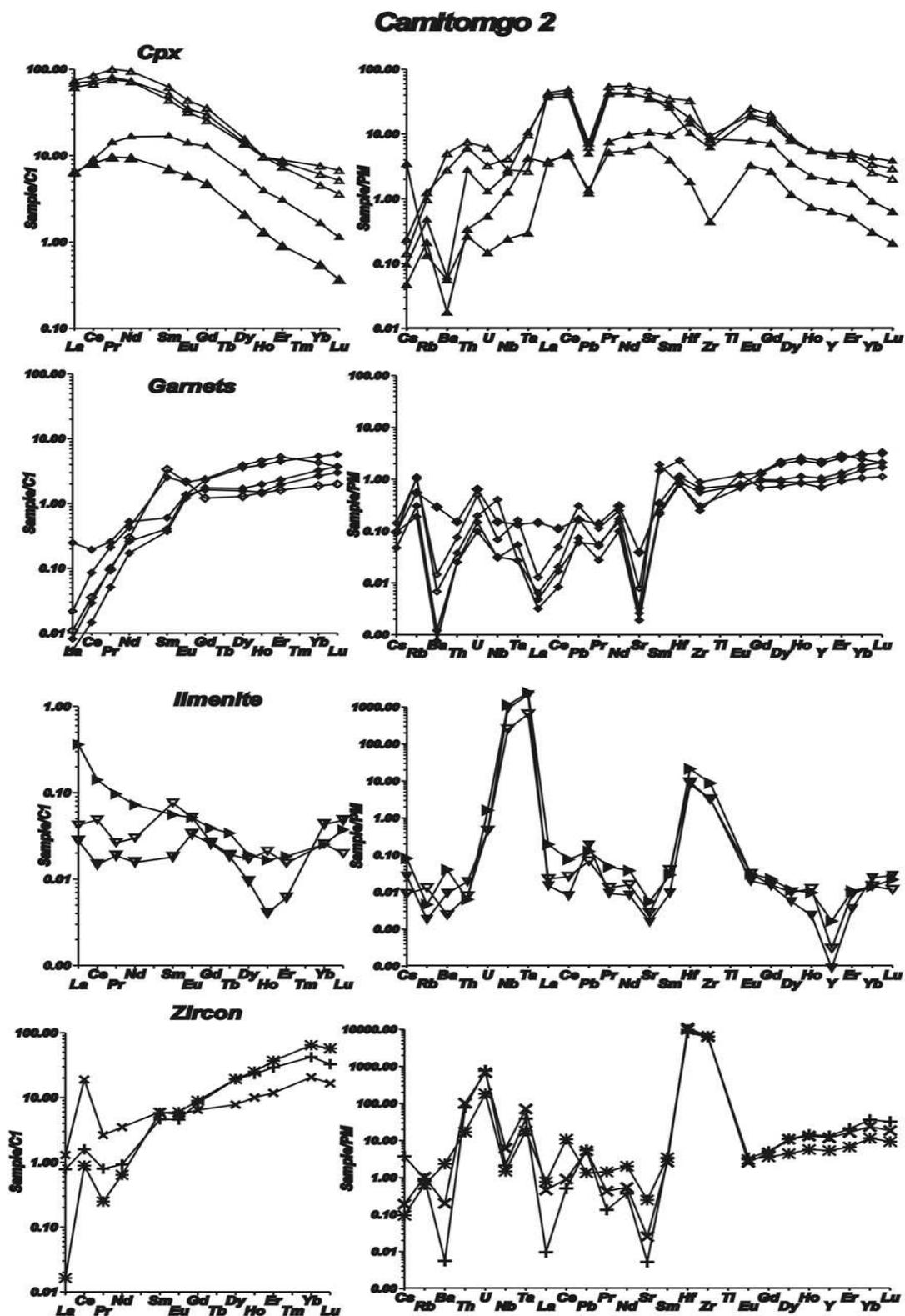


Рис. 12. Спектры редких элементов, определенные для минералов из тр. Камитонго 2 по данным анализов LAM ICP MS

них выражен небольшой пик Th, Ba, U. У менее обогащенных - наоборот минимум, наиболее глубокий для Ba. У гранатов небольшие перегибы на Eu, которые заметны и для пироксенов и, возможно, свидетельствуют о гибридизации с эклогитами, небольшой пик U, Hf, Pb, минимум Ba, Sr. Ильмениты, в основном, обнаруживают низкие содержания (1-0,1 PM) REE с W – образными спектрами, при этом уровень обогащения HFSE очень высокий, что в целом характерно для метасоматических ассоциаций.

У цирконов также фракционные спектры, Ce пик растет при увеличении LREE (рис.10-12).

Вероятно, что мантийный субстрат под всеми трубками сформирован под влиянием флюидных потоков, связанных с субдукцией блоков континентального типа, судя по содержанию LILE компонентов.

## ДИСКУССИЯ

### **Интерпретации состава мантии под западной частью кратона Конго Касаи.**

Химические и геохимические особенности минералов гранатов, пироксенов от юго - западной части Конго-Касаи кратона свидетельствуют о довольно обогащенном составе перидотитовой мантии и, в целом, не очень значительно отличаются от других кимберлитовых местонахождений глубинных ксенолитов Южной и Центральной Африки [6, 9, 10, 12, 13, 17, 26, 29, 30, 34, 35 52, 53]. Доля метасоматитов должна быть довольно высока, судя по геохимическим особенностям минералов. Это обычно и для SCLM под многими кимберлитовыми трубками Южной Африки, включая Кимберли [17]. Доля истощенных ассоциаций гораздо выше в мантийной колонне под трубы Катока, по сравнению с других изученных населенных пунктов.

### **Тепловой режим мантийной литосферы и строение мантийных колонн под кимберлитовыми трубками.**

Геотермический градиент для подавляющего большинства мантийных колонн под кимберлитами Южной Африки главным образом соответствует 40 мВтм<sup>-2</sup>, но некоторые истощенные породы, включая алмазосодержащие породы и включения в алмазы, дают TP оценки, свидетельствующие о более холодных условиях. То же определяется для некоторых из низкотемпературных эклогитов. Это означает, что литосферой Южная Африка была, вероятно, разогрета в течение верхнего протерозоя – палеозоя в результате многочисленных плюмов, вызвавших распад Родинии и Гондваны. Более мощная литосфера под кратоном Конго-Касаи, достигающая в центральных районах 400 км [38] была причиной более низкотемпературного термического состояния, определяется для мантийных колонн под изученными трубками. Диаграммы TPFХ позволяют более

достоверное определение слоистости мантии. Слоистость SCLM под трубкой Катока может определяться колебаниями Fe#. Порядка 5-6 слоев определяется в интервале 70 - 40 кбар и 3 - 4 в верхней части мантийного разреза.

Литосферой под Какеле может быть поделено сверху до 40 кбар на три интервала. Наиболее обогащенного состава были обнаружены от 40 до 50 кбар, где вероятно должны находиться пироксениты [39]. Горизонт на уровне ~ 45 кбар трассируется эклогитами. Ильменитовые тренды, оставленные протокимберлитовыми расплавами обычно останавливаются вблизи этого уровня в мантии под Якутской провинцией [4]. Два дополнительных слоя может быть локализовано в более разогретом горизонте на уровне 60-670 кбар и далее кбар 70-75, где, вероятно, присутствуют еще две эклогитовые линзы. Низкохромитые пироксены трассируют ильменитовые тренды. Слоистость под кимберлитовой тр Камитонго 1 также проще определять на P-Fe#Ol диаграмме. В верхней части от 15 до 35 кбар присутствуют два перидотитовых горизонта, верхний сверху 25 кбар, содержит ругохениты и лерцолиты. Средняя часть мантии от 50 до 35 кбар представлена существенно обогащенными пироксеном горизонтом, среди которых присутствуют как хромистые, так и бесхромистые разновидности, ассоциирующие с ильменитами также с хромом и без него магматического и метасоматического происхождения соответственно.

Нижняя часть является областью фракционирования магматической системы, которая оставила несколько трендов разной Fe#, в которой кристаллизовались ильмениты и пироксениты и присутствуют разогретые перидотиты нижней части от 75 до 55 кбар, и метасоматиты вокруг нижних магматических камер, где, в основном, образовывались бесхромитые ильмениты.

Мантийные ксенокристы из трубки Камитонго 2, главным образом, представляют нижнюю часть той же мантийной колонны. В верхней части она, вероятно, похожа на предыдущую. Горизонт, обогащенный метасоматитами, находится в пределах интервала 35-55 кбар. Низкохромитые пироксениты широко распространены в нижней части мантийного разреза, где низко - Cr - ильмениты трассируют TP пути фракционирования магматической системы, вероятно отвечающие за разогрев мантии. Обогащенные Fe -пироксениты (Fe #Ol; >0,15) должны представлять собой более тренды кристаллизации расплавов, вероятно, базальтового происхождения. Железистые эклогиты расположены в самой нижней части мантийной колонны около 75 кбар.

### **Ильменитовые тренды как индикатор фракционирования протокимберлитовой системы**

Концентрация редких компонентов (NiO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в ильменитах помимо первичных геохимических характеристик расплавов

регулируется различными фазами, сопровождающими AFC ассимиляционно фракционную кристаллизацию. Для протокимберлитовых расплавов и ильменита:  $Al_2O_3$  контролируется гранатом; NiO – оливином;  $Cr_2O_3$  – хромитом и т.д. Эти минералы могут играть роль ассимилянта или кристаллизующейся фазы. Мы предполагаем, что ильменит тренды фракционирования представляют процесс подъема протокимберлитовых расплавов в системе вертикального формирования каналов в мантии по аналогии с образованием авгитовых мегакристаллов в тенденциях щелочных базальтов [1]. Наиболее простая схема кристаллизации предлагается мантийной колонной под тр. Камитонго 2. Высокотемпературные условия (НТ и Р) соответствуют НТ метасоматитам, сформированным при взаимодействии горячего плюмового расплава с перидотитами мантийного субстрата. Продукты дифференциации представлены оливином и незначительной долей граната, а также ильменитом по результатам модельных расчетов. Однако, основная доля природных ксенолитов в трубках с мегакристаллическим ильменитом представлена, главным образом, гранатовыми пироксенитами [43]. Особенности химизма ильменита являются довольно постоянными для конкретных кимберлитовых полей и служат для их разбиения [47], но разница между популяциями близко расположенных трубок Камитонго 1 и 2 весьма существенна. Для глубинной магматической камеры под тр. Камитонго 1 хромистость ильменитов, а, следовательно, доля растворенных, богатых Cr минералов, таких как гранат, клинопироксен и хромит, в протокимберлитовой магме невелика. Разница в двух уровнях фракционирования протокимберлитового расплава в этой мантийной колонне существенна.

Глубинная высокотемпературная кристаллизация под трубкой Камитонго 2 проявлена более значительно. В средней части присутствуют, в основном, метасоматиты. В верхнем этаже на уровне границы алмазной фракции появляется новый очаг дифференциации и взаимодействия, где ильменит кристаллизуется в сопровождении оливина и граната в разных пропорциях. В средней части в мантии вероятно ветвящаяся система магматических жил, что объясняет дисперсию составов ильменита и клинопироксена.

Характерным признаком ильменитов является зональность и разница в составе материала центральных зерен и окружающих агрегатов [41]. Зональность по Cr может быть разного типа [45]. Следует отметить, что ильменит кристаллизуются в пределах и вблизи магматических каналов. Небольшие ксенокристы ильменита, вероятно, могут переноситься магмой в верхние горизонты и там может окружаться агрегатами ильменитов, богатых Fe. Спектры TRE для ильменитов из Какеле имеют метасоматические признаки (W-образная форма и низкие концентрации при высоких HFSE за счет переплавления ранних метасоматитов). При кристаллизационной дифференциации для ильменитов характерны наклонные REE спектры,

образующиеся при отсадке из LREE обогащенных расплавов, из которых кристаллизуются и гранаты с меньшими пиками Та, Nb, Hf.

Для тр. Камитонго 1-2 характерны, главным образом, метасоматиты. Водные метасоматиты распределяются, главным образом, в средней части мантийных колонн.

Изгибы графиков REE на Eu-Gd гранатов и клинопироксенов, вероятно, говорят о гибридизации расплавов при ассимиляции эклогитов.

Разница в наборе ксенокристов трубок Камитонго 1 и 2, вероятно, объясняется особенностями захвата включений. В начальный момент времени расплавы находились в основном в нижней магматической камере, вблизи которой происходил захват включений. На следующем этапе для тр. Камитонго 2 разработанная магматическая система была перенесены в более высокую часть к уровню 50 кбар и позволила переместиться расплавам в верхнюю камеру, вблизи которой происходил захват включений. А в окружающей мантии дифференцированные расплавы осуществляли метасоматоз окружающих пород.

## ВЫВОДЫ

1. Мантийная литосфера под западной частью Конго - Касаи кратона достаточно неистощенная и сопоставима с Каапвальским кратоном. Мантийные метасоматиты расположены, главным образом, в средней части разреза.

2. Мощная литосферная мантия Ю-З части Конго - Касаи кратона отвечает его более холодному ТР градиенту.

3. Разрезы мантии под трубками Камитонго 1 и 2 опробуются кимберлитами на двух этапах эволюции магматической системы с миграцией магматической камеры из нижнего горизонта 75-65 кбар на уровень 40-50 кбар, ксенолиты первого этапа захватываются на первом этапе преимущественно из нижней части мантийного разреза, а на втором - из верхней.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ashchepkov I.V. & André L. Pyroxenite xenoliths in picrite basalts (Vitim plateau): origin and differentiation of mantle melts. // Russian Geology and Geophysics, 2002, v.43/4, p.343-363.
2. Ashchepkov I.V. Empirical garnet thermobarometry for mantle peridotite. // Russian Geology and Geophysics, 2006, v.47 (10), p. 1071-1085.
3. Ashchepkov I.V. More precise equation of the Jd-Di barometer. // Herald of Earth Sciences department Russian Academy of Sciences, 2003, N1 (21). [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/CD-R/hitariada/informbul-1\\_2003/term-7e.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/CD-R/hitariada/informbul-1_2003/term-7e.pdf)
4. Ashchepkov I.V., Pokhilenko N.P., Vladykin N.V., Rotman A.Y., Afanasiev V.P., Logvinova A.M., Kostrovitsky S.I., Pokhilenko L.N., Karpenko M.A., Kuligin S.S., Malygina E.V., Stegnitsky Y.B., Alyмова N.A. & Khmelnikova O.S. Reconstruction of

- mantle sections beneath Yakutian kimberlite pipes using monomineral thermobarometry. // Geological Society of London Special Publication., 2008, v.293, p.335-352.
5. **Aulbach S., Pearson N.J., O'Reilly S.Y., & Doyle B.J.** Origins of Xenolithic Eclogites and Pyroxenites from the Central Slave Craton, Canada. *Journal of Petrology*, 2007. v.48, pp.1843 - 1873.
  6. **Batumike J.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y.** Lithospheric mantle structure and the diamond potential of kimberlites in southern D.R. Congo. // *Lithos* . 2009 v.112.
  7. **Baumgartner M., Ankar E., Grutter H.** Compositional Classification Of "Kimberlitic" And "Non-Kimberlitic Ilmenite, With Implications For Visual Selection And Discrimination. // 8th International Kimberlite Conference Long Abstract. Victoria, Canada, 2003. FLA0281.
  8. **Beard B.L., Fraracci K.N., Taylor L.A., Snyder G.A., Clayton R.N., Mayeda T.K. & Sobolev N.V.** (1996). Petrography and geochemistry of eclogites from the Mir kimberlite, Yakutia, Russia. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.125, pp.293–310.
  9. **Bell D.R., Schmitz M.D., Janney P.E.** Mesozoic thermal evolution of the southern African mantle lithosphere . *Lithos*. 2003. v. 71./ 2-4. pp. 273-287..
  10. **Boyd F.R. and Danchin R.V.**, 1980. Lherzolites, eclogites and megacrysts from some kimberlites of Angola // *American Journal of Science*, v.280A, pp.528-549.
  11. **Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Pearson D.G., Mertzman S.A., Sobolev N.V. & Finger L.W.**, 1997. Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 128, 228-246.
  12. **Brey G, Kohler T.** Geothermometry in four phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. // *J. Petrol.* 1990, v.31, v.1353-1378
  13. **Burgess S.R., Harte B.**, 1999. Tracing Lithosphere Evolution Through the Analysis of Heterogeneous G9/G10 Garnets in Peridotite Xenoliths, I: Major Element Chemistry. In: Gurney J.J., et al. (Eds.), *Proceedings of the VII th International Kimberlite Conference. Red Roof Design, Capetown, South Africa*, pp. 66-80.
  14. **Correia E.A., Laigninhas F.A.** Garnets from the Camafuca-Camazambo kimberlite (Angola). // *An Acad Bras Cienc.* 2006 v. 78(2), pp.309-15.
  15. **Dawson, J.B., Stephens, W.E.**, 1975. Statistical classification of garnets from kimberlite and associated xenoliths. // *J. Geol.* V.83, pp.589-607.
  16. **Egorov K.N., Roman'ko E.F. , Podvysotsky V.T., Sablukov S.M., Garanin V.K., D'yakonov D.B.** New data on kimberlite magmatism in southwestern Angola. *Russian // Geology and Geophysics.* 2007. v.48, pp. 323–336.
  17. **Ganga J., Rotman A.Ya., and Nosiko S.** Pipe Catoca, an example of the weakly eroded kimberlites from north-east of Angola // 8th International Kimberlite Conference Long Abstract. 2003. FLA312.
  18. **Gregoire M, Bell D.R., Le Roex A.P.** Garnet Lherzolites from the Kaapvaal Craton (South Africa): trace element evidence for a metasomatic history. // *J Petrol.* v. 2003, v.44, pp. 629–657.
  19. **Griffin W. L., Fisher N.I., Friedman J.H., O'Reilly S.Y., Ryan C.G.** Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle 2. Compositional populations and their distribution in time and space. // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2002 V 3, pp.12.
  20. **Griffin W.L, Ryan C.G.** An experimental calibration of the "nickel in garnet" geothermometer with applications, by D. Canil: discussion. // *Contrib Mineral Petrol.* 1996, v. 124, pp.216-218.
  21. **Griffin W.L., Fisher N.I., Friedman J., Ryan, C.G., O'Reilly S.Y.**, 1999. Cr–pyrope garnets in the lithospheric mantle. I. Compositional systematics and relations to tectonic setting. // *J. Petrol.* v40, pp.679–704.

22. **Griffin W.L., Moore R.O., Ryan, C.G., Gurney J.J. & Win T.T.** 1997. Geochemistry of magnesian ilmenite megacrysts from southern African kimberlites. // *Russian Geology and Geophysics*. V. 38/2, pp. 421-443.
23. **Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T., Wyatt B.A.** Harzburgite to lherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, Kimbreley, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. v.134, pp.232-250.
24. **Grutter H.S., Quadling K.E.** Can sodium in garnet be used to monitor eclogitic diamond potential? In: Gurney, J.J., Gurney, J.L., Pascoe, M.D., Richardson, S.H. (Eds.), J. B. Dawson volume, // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference, Red Roof Design, Capetown, 1999.* pp.314-320.\*
25. **Kennedy S.C., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond. *J Geophys Res* 1976, v.81, pp. 2467-2470
26. **Krogh, E.J.** The garnet-clinopyroxene Fe-Mg thermometer – a reinterpretation of existing experimental data.// *Contrib. Mineral. Petrol.* 1988. v.99, pp.44-48.
27. **Leost I., Stachel T., Brey G.P., Harris J.W., Ryabchikov I.D.** Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamonds from Namibia. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. V. 145. P. 12-24.
28. **MacGregor I.D., Carter J.L.,** 1970. The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from the Roberts Victor Mine, South Africa. // *Phys. Earth Planet. Interiors.* 1970, v.3, pp. 391-397.
29. **McCandless T.E., Gurney J.J.** Sodium in garnet and potassium in clinopyroxene: criteria for classifying mantle eclogites. // In Ross, J. (Ed), *Kimberlites and related rocks Vol 2 Their mantle/crust setting, diamonds and diamond exploration.* Blackwell, Carlton, 1989. pp. 827-832.
30. **Moore A. & Belousova E.,** 2005. Crystallization of Cr-poor and Cr-rich megacryst suites from the host kimberlite magma: implications for mantle structure and the generation of kimberlite magmas. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.49, pp.462–481.
31. **Moore R.O., Griffin W.L., Gurney J.J., Ryan C.G., Cousens D.R., Sie S.H. and Suter G.F.** Trace element geochemistry of ilmenite megacrysts from the Monastery kimberlite, South Africa. // *Lithos*, 1992. v.29, pp. 1-18.
32. **Morimoto N.** Nomenclature of pyroxenes. // *Mineral Mag .*,1988, v.52, pp.535–550.
33. **Nimis P., Taylor W.,** 2000. Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer. // *Contrib. Mineral. Petrol.* v.139 (5), vv.541-554.
34. **Nixon P.H., Rogers N.W., Gibson I.L., Grey A.** Depleted and fertile mantle xenoliths from southern African kimberlites. // *Annu Rev Earth Planet .Sci.* 1981, v. 9 pp.13 –22.
35. **Nixon P.H., / Ed.** Lesotho Kimberlites. Cape and Transvaal, Capetown, 1973, pp. 48–56.
36. **Nixon P.H., Boyd F.R.,** Petrogenesis of the granular and sheared ultrabasic nodule suite in peridotite xenoliths. // *Ext Abstrts, 5 th IKC, Cape Town, 1973.* pp. 122-126.\*
37. **O'Neill H.St.C, Wood B.J.** An experimental study of Fe-Mg- partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1979, v. 70. p. 5970.
38. **O'Reilly S.Y., Zhang M., Griffin W.L., Begg G., Hronsky J.** Ultradeep continental roots and their oceanic remnants: A solution to the geochemical “mantle reservoir” problem? // *Lithos*, 2009. v.112 , In Press,
39. **Pokhilenko, N. P., Sobolev N.V., Sobolev V.S. & Lavrentiev Y.G.** Xenoliths of diamond bearing ilmenite-pyrope lherzolites from the kimberlite pipe Udachnaya (Yakutia). // *Doklady AN SSSR.* 1976, 231, 438-442
40. **Pokhilenko N. P., Sobolev N.V., Kuligin S. S. & Shimizu N.** 2000. Peculiarities of distribution of pyroxenite paragenesis garnets in Yakutian kimberlites and some aspects of

- the evolution of the Siberian craton lithospheric mantle. Proceedings of the VII International Kimberlite Conference, The P.H. Nixon volume. 690-707.
41. **Pollack H.N., Chapman D.S.**, 1977. On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. // *Tectonophysics* 1977. v.38, pp. 279-296.
  42. **Robles-Cruz S.E., Watangua M., Isidoro L., Melgarejo J.C., Galí S., Olimpio A.** Contrasting compositions and textures of ilmenite in the Catoca kimberlite, Angola, and implications in exploration for diamond. // *Lithos*. 2009, v. 112 in press.
  43. **Rodionov A S, Amshinsky & Pokhilenko N P.** 1988. Ilmenite-Pyrope wehrlite – a new type of kimberlite xenoliths paragenesis. // *Russian Geology and Geophysics* v.19/7, pp.53-57.
  44. **Roman'ko E.F., Egorov K.N., Podvysotskii V.T., Sablukov S.M., D'yakonov D.B.**, 2005. A new diamondiferous kimberlite region in southwestern Angola. // *Dokl. Earth Sci.* v.403A (6), pp. 817–821.
  45. **Ryan C.G., Griffn W.L., Pearson N.J.** Garnet geotherms pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. // *J Geophys Res* v.101 B3, pp. 5611–5625.
  46. **Schulze D.L., Anderson P.F.N., Hearn Jr., B.C. & Hetman, C.M.**, 1995. Origin and significance of ilmenite megacrysts and macrocrysts from kimberlite. // *International Geology Review*, v.37, pp.780-812.
  47. **Sobolev N.V.** Significance of picroilmenite for the localization of kimberlite fields. // *Russian Geology and Geophysics* 1980, v. 24/5, pp.149-151.
  48. **Sobolev N.V.** Deep seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. AGU, Washington, DC. 1977. 350p.
  49. **Sobolev N.V.**, Significance of picroilmenite for locating kimberlite fields. // *Geologiya i Geofizika (Soviet Geology and Geophysics)* 1980 V.(10), pp.149–151 (127–129).
  50. **Sobolev N.V., Lavrent'yev Y.G., Pokhilenko N.P., Usova L V.** Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their paragenesis. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1973. v.40, pp.39-52.
  51. **Sobolev N.V., Mankenda A., Kaminsky F.V., Sobolev V.N.**, 1990. Garnets from kimberlites of northeastern Angola and their composition–diamond potential relationship. // *Dokl. Akad. Nauk SSSR* v.315, pp.1225–1229.
  52. **Taylor W.L., Kamperman M., Hamilton R.**, 1998. New thermometer and oxygen fugacity sensor calibration for ilmenite and Cr-spinel-bearing peridotite assemblage. // In: Gurney, J.J., 7<sup>th</sup> IKC Extended abstracts, Capetown. FLA891.
  53. **Van Achterbergh E., W. L. Griffin, and J. Stiefenhofer.** Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: Estimation of element fluxes, // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2001. v.141, pp. 397–414.
  54. **Viljoen F., Dobbe R., Smit B.** 2009 Geochemical processes in peridotite xenoliths from the Premier diamond mine, South Africa: Evidence for the depletion and refertilisation of subcratonic lithosphere. *Lithos* 2009. v. 112.
  55. **Wyatt B. A., Baumgartner M., Anckar E. & Grutter H.** Compositional classification of “kimberlitic” and “non-kimberlitic” ilmenite. // *Lithos* 2004. v.77, pp.819–840.
  56. **Zuev V.M., Khar'kiv A.D., Zinchuk N.N., Mankenda A.** Weakly eroded kimberlite pipes of Angola. // *Geologiya i Geofizika (Soviet Geology and Geophysics)*, 1988., v. 29 (3), pp. 56–62 (50–57).

## **Редкие элементы в плутонических щелочных породах океанических островов**

Асавин А.М.

*Институт Геохимии и аналитической химии им.Вернадского РАН,  
11991 Москва, ул. Косыгина, 19, E-mail: [aalex06@inbox.ru](mailto:aalex06@inbox.ru)*

Рассмотрены петрохимические и редкоэлементные составы плутонических пород выявленных на океанических островах. Условно их можно разделить на три группы – габброиды, щелочные сиениты и щелочные граниты. К редкому типу пород относятся плутонические фойдиты. Плутонические породы на островах образуют 2 примерно равно распространенные ветки - нефелин нормативные и кварц нормативные. В обеих группах невелико содержание темноцветных. Содержание нормативного пироксена обычно не превышает 3-5%. В щелочной группе отмечаются редкие разности где содержание минала пироксена доходит до 8-14%. Анализ эволюции щелочных магм на океанических островах позволяет предполагать концентрирование редких элементов в интрузивных породах завершающих этапов эволюции. Однако сопоставление полученных данным с анализами опубликованными в литературе, по составам континентальных пород того же типа, говорит об обратном. Возникает парадокс. Огромные объемы внутриплитных расплавов и активная дифференциация в щелочных океанических сериях должна потенциально концентрировать редкие элементы (Zr, Nb, TR, Th, U) на магматическом этапе. На завершающем этапе эволюции этот процесс может завершиться в виде формирования редкометальных месторождений. На примере сиенитов островов и сиенитов Ловозерского массива показано обеднение редкими элементами океанических образцов. Объяснение этого наблюдения пока не найдено.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Внутриплитный океанический магматизм, крупнейшее явление в геологической истории, однако плутонические породы, связанные с ним, достаточно редки. Вулканические процессы на островах и подводных горах преобладают. Для оценки рудоносности этого типа магматизма помимо изучения главного – вулканического этапа важно изучать скрытый, глубинный этап магматизма – формирование плутонов и связанных с ними месторождений в магматических камерах. На континентах со внутриплитными щелочными магмами связано огромное количество рудных месторождений редких элементов. Поэтому прогнозирование месторождений связанных с этим типом магм в океане и разработка геохимических моделей формирования месторождений невозможна без исследования плутонических пород океанических островов. В задачу настоящей работы входит анализ составов плутонических пород их петрохимическая классификация, оценка распространенности различных типов и их редкометальная специализация.

На ограниченном материале по океаническим островам Атлантического океана делается попытка сопоставить океанические породы с их континентальными аналогами.

## ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ

Нами разработана база данных по геохимии внутриплитного океанического магматизма **GIM** (geochemistry of the intraplate magmatism). База данных представлена на портале «Геология» (<http://Earth.jscc.ru/gim>). В ней на настоящий момент представлено около 35 тысяч записей химических анализов вулканических и плутонических пород океанических островов и подводных гор Атлантического и Индийского океана. В частности в базе данных представлено около 500 анализов на главные и редкие элементы плутонических пород океанических островов. Пользуясь этой выборкой мы оценили распространенность различных петрохимических типов интрузивных пород. На классификационной диаграмме кремнезем-сумма щелочей (Рис. 1) представлены составы пород из выборки. В общем можно выделить две группы пород. Первую представляют собой остатки мантийного вещества различной степени сохранности – ультраосновные перидотиты, верлиты. Эти мантийные нодулы представлены ксенолитами, поднятыми из области частичного плавления в мантийном источнике первичных расплавов. Вторая группа представлена широким спектром средних и кислых плутонических пород и являющимися, по-видимому, частью кумулятов сформированных при кристаллизационной дифференциации океанических расплавов. Для полноты описания следует упомянуть третью группу разнообразных субвулканических тел – дайки, штоки, силлы и т.п. тела. Фактически это полные аналоги вулканических расплавов, просто их охлаждение происходит более медленно и за счет этого степень раскристаллизованности больше. Таким образом, для оценки процессов происходящих в магматических очагах и определения потенциальной рудоносности щелочных расплавов наиболее интересны щелочные плутонические породы, попадающие во вторую группу.

Среди пород можно выделить три типа пород: 1- габброиды разной щелочности, 2 -щелочные сиениты, 3 - щелочные граниты. Единичные образцы попадают в область фойдитов– ийолитов, уртитов. Габброиды дают непрерывную серию пород нормальной щелочности без разрывов составов видимо связанную с процессом дифференциации. Наиболее интересен, тот факт, что наиболее часто встречаются интрузивные породы с высоким содержанием кремнезема. На диаграмме нормативных пересчетов (Рис.2) приведены составы этих трех групп в терминах содержания  $SiPw$  миналов. Анализ собранных данных выявил более низкое содержание темноцветных в кварц нормативных образцах по сравнению с нефелин нормативными породами. Из рисунка видно, что основная масса точек отвечает менее 10%

нормативных пироксенов и рудных (магнетит, ильменит, перовскит, гематит) в породе. Наличие таких высоко кремнеземистых расплавов доказывают, что в целом дифференциация мантийных выплавов на океанических островах проходит чрезвычайно далеко, то есть в магматических камерах реализуются условия полного фракционирования до самых последних этапов близких к точкам эвтектического состава - двуполевошатовым, нефелин-полевошатовым, кварц-полевошатовым.

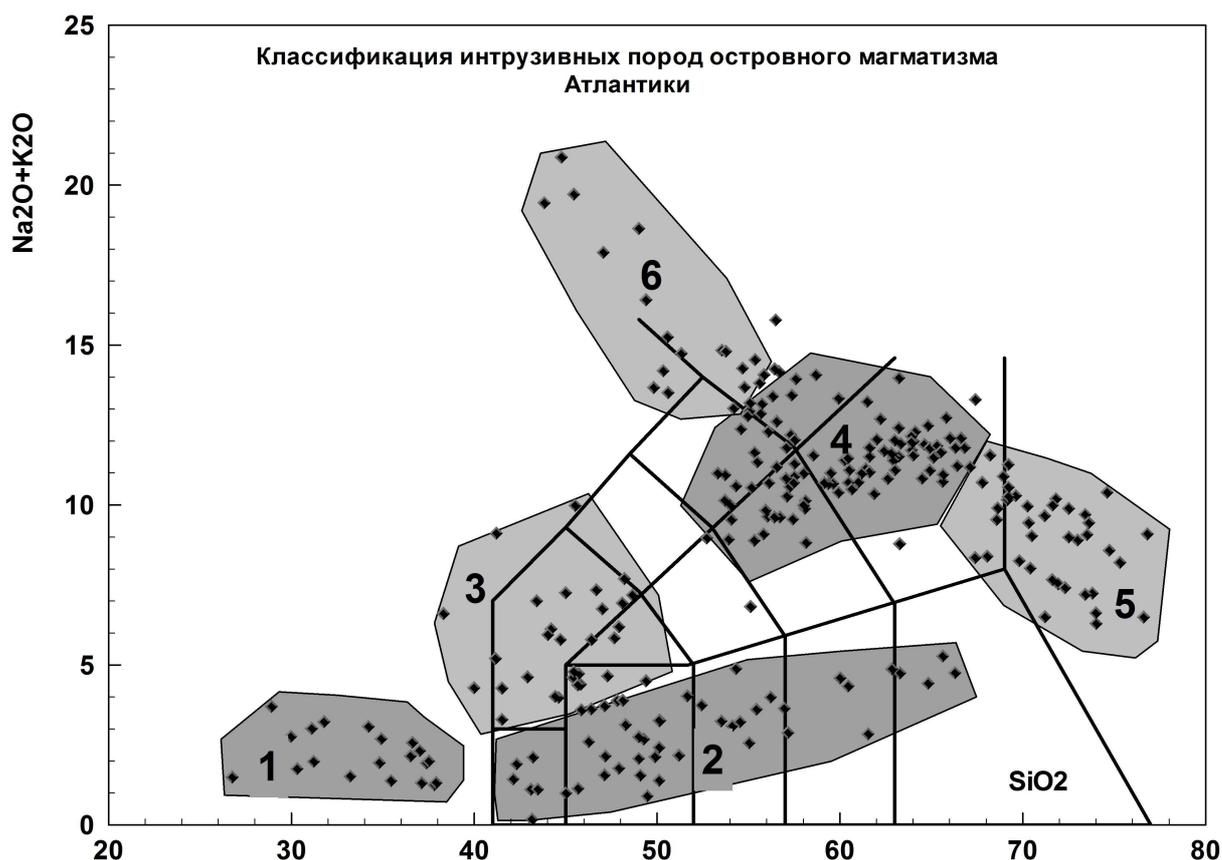


Рис. 1. Классификация плутонических пород океанических островов на диаграмме  $\text{SiO}_2$ - $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ .

На диаграмме выделены области 1 – ксенолиты, 2 – габроиды нормальной щелочности, 3 – щелочные габроиды, 4 – сиениты, 5 – щелочные граниты, 6 – субвулканические тела фонолитов и трахитов.

Это обстоятельство является благоприятным фактором для формирования рудных залежей на магматическом этапе. Потенциал рудоносности прямо пропорционально связан с объемом магматических камер, стабильностью магматического очага, возможностью осуществления процессов концентрирования рудных фаз и формирования рудных горизонтов. Как это показано в моделях формирования апатит-редкометалльных месторождений Хибинского и Ловозерского массивов, Иллимауссака, Гулинского плутона, крупнейших месторождений ниобия и тантала щелочных апогранитов

провинции Нигерии и Российских месторождения в Западного Саяна, Улуг Танзек и др.

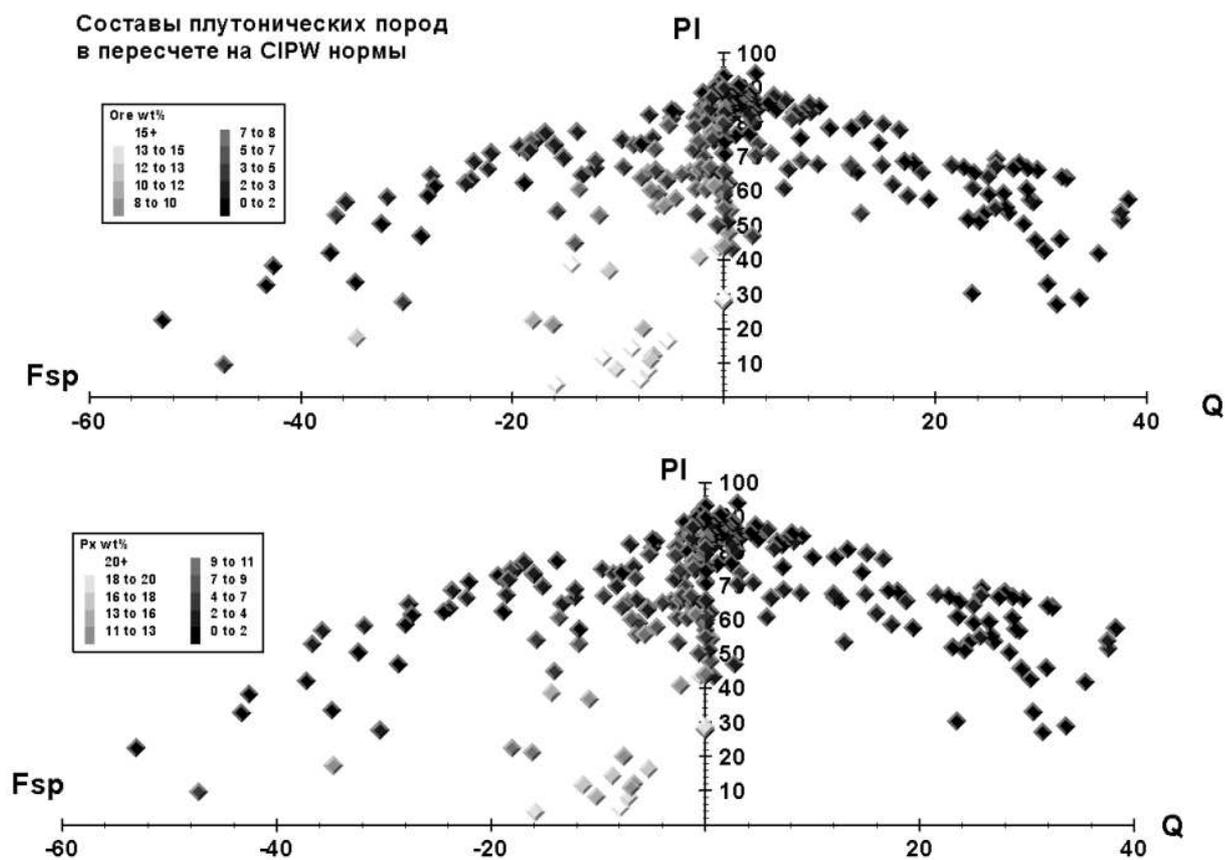


Рис. 2. Составы пород в % CIPW норм.

Кварц – Q, нефелин+ортоклаз – Fsp, сумма альбита и анортита – Pl, сумма пироксеновых миналов – Px, сумма магнетита и ильменита – Ore. Цвет значка на диаграмме по интенсивности соответствует содержанию полученному при CIPW пересчете на нормативные состав. Верхняя диаграмма – с раскраской точек по значению содержания рудных минералов в породе, нижняя – по содержанию пироксенов.

Таким образом, для макросостава плутонических пород океанических островов характерны:

- 1 преобладание лейкократовых разновидностей интрузивных комагматов вулканического процесса.
- 2 низкое содержание в них порообразующих фаз, концентрирующих редкие элементы (пироксена, ильменита, перовскита). Причем это характерно и для габброидов нормальной щелочности.

Все это позволяет ожидать, что концентрация некогерентных элементов в остаточных расплавах должна нарастать лавинообразно (нет фаз, которые при фракционировании захватывали бы редкие элементы). Учитывая общее накопление редких элементов к моменту формирования конечных дифференциатов, содержание в расплаве легко может достигнуть уровня котектического насыщения, будет кристаллизоваться рудная фаза. Таким образом, первый анализ полученных данных свидетельствует о

перспективности данного типа магматизма как источника рудных месторождений, а общие гигантские объемы магматизма позволяют ожидать, формирование крупных и очень крупных объемов рудных тел.

Для оценки уровня редкоэлементного состава мы построили усредненную характеристику по редкоземельным элементам для нефелиновых и кварцевых сиенитов (Рис 3, 4). Для сопоставления этих данных с составами континентальных щелочных плутонических пород аналогичный график был построен для сиенитов Ловозерского массива. Это крупнейший щелочной интрузив Кольского полуострова и уникальное редкометальное месторождение [Герасимовский В.И. и др. 1966]. Влияние связанной с плутоническим этапом редкометальной минерализации отражается в повышенных содержаниях редких элементов для большинства дайковых и субвулканических пород этого массива. Аномальные содержания редких элементов являются типоморфным признаком оруденения. Следует ожидать, что и перспективные проявления океанического щелочного магматизма будут характеризоваться высоким уровнем содержаний редких элементов.

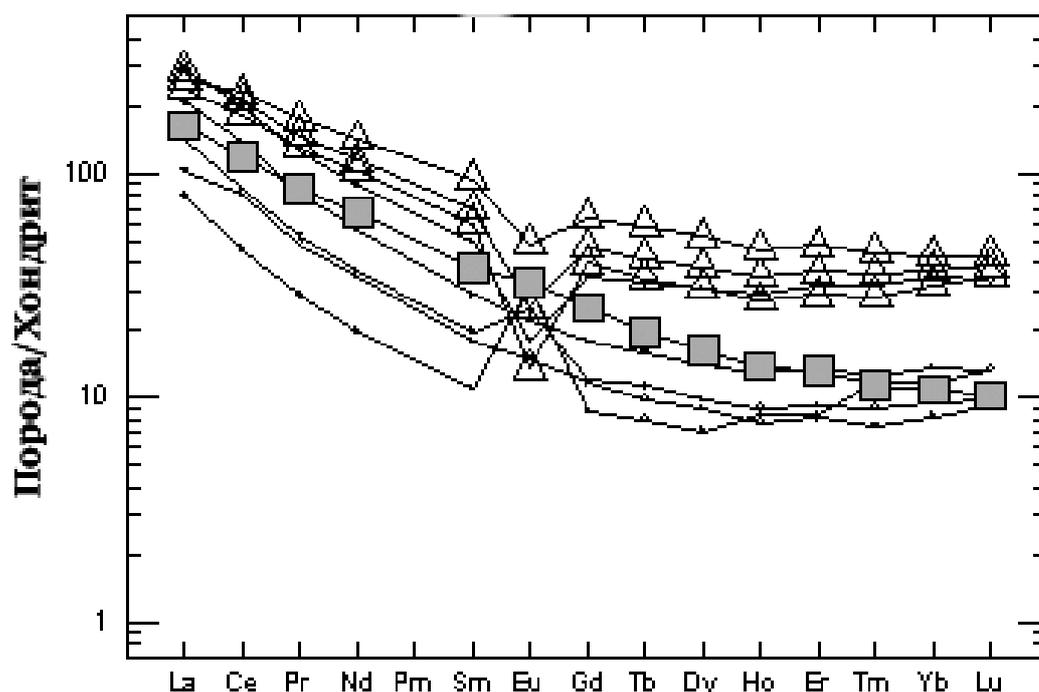


Рис. 3 Нормализованный к хондритам состав TR из нефелиновых сиенитов океанических островов (точки) и кварцевых сиенитов (треугольники не залитые) и средний состав (квадратики).

Анализ графиков распределения редкоземельных элементов выявил довольно неожиданный факт. Океанические породы оказались существенно обеднены в отношении редких элементов. То есть, несмотря на одинаковый

макро состав (и там и там сиениты) содержания редкоземельных элементов в океанических интрузивных породах почти на два порядка ниже континентальных. Это обстоятельство опровергает наш предыдущий тезис о высоком рудном потенциале океанических интрузивных систем.

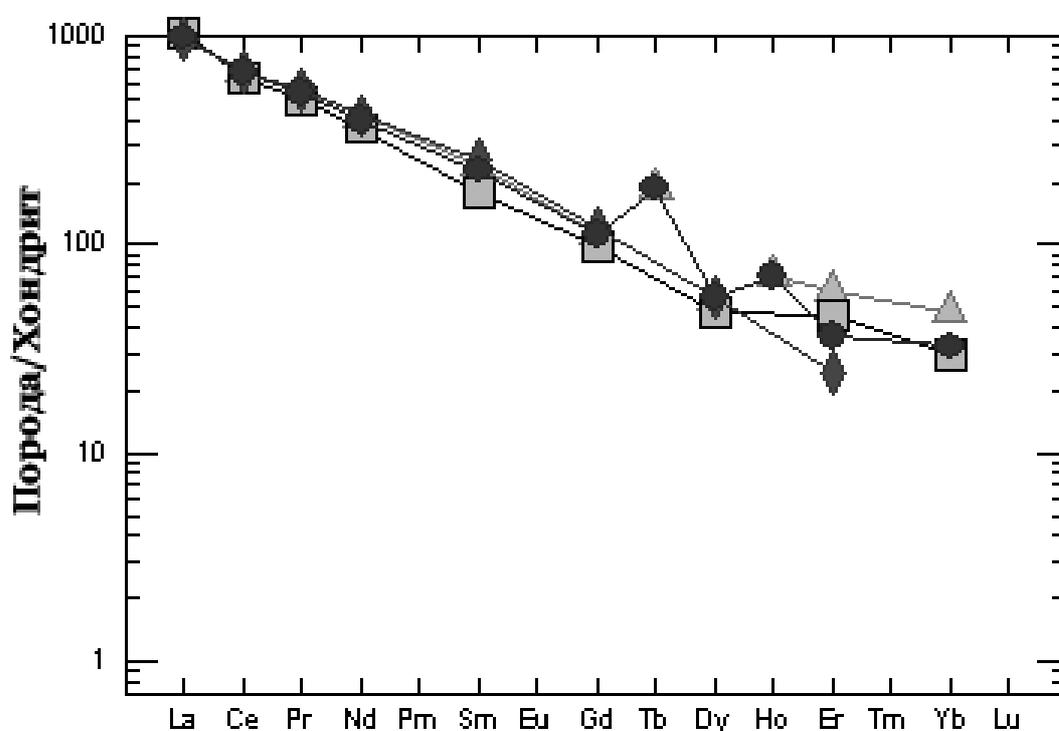


Рис. 4 Нормализованный к хондритам состав TR из нефелиновых сиенитов (квадратики) и кварцевых сиенитов (кружки) для Ловоозерской интрузии [В.И. Герасимовский и др. 1966].

Причины этого парадоксального факта определенно заслуживают пристального внимания, и чрезвычайно важны для оценки рудного потенциала щелочного магматизма в целом. В качестве рабочей гипотезы можно предположить, что существует мощный процесс, обедняющий промежуточные камеры литофильными и некогерентными элементами, таким образом, что и кумулятивные породы и эвтектические выплавки в результате обедняются редкими элементами. Возможно, таким процессом является рассеяние в щелочных расплавах редких элементов за счет их высокой емкости в отношении редких катионов, как это например реализуется в онгонитовых расплавах. Однако появления таких обогащенных расплавов неизвестно на океанических островах, хотя они известны в областях щелочного вулканизма на континентах.

Относительно не высокие содержания летучих в щелочных магмах большинства океанических островов (слабая распространенность роговых обманок и слюд в вулканиках) и процессов высокотемпературной метасоматической переработки вмещающих плутонические и вулканические

комплексы пород делает невозможным предположение об активном переносе редких элементов флюидной фазой в процессах дифференциации. Таким образом, и это объяснение не позволяет решить проблему.

В ряде островных серий выявлены проявления карбонатитового магматизма [Kogarko L.N 1993, Kai Hoernle et al 2002], однако и эти проявления не характеризуются аномально высоким уровнем содержания редких элементов.

Где же они? Куда делись огромные объемы мантийных редких элементов накопленные в течении миллионов лет дифференциации океанических расплавов и концентрирования в результате этой дифференциации рассеянных некогерентных элементов в относительно небольших по объему остаточных расплавах?

Работа выполнена при поддержке программы № 17 ОНЗ «Исследование природы Мирового океана»

## ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозерского щелочного массива, Наука, 1966, 381с.
2. Kogarko L.N. Geochemical characteristics of oceanic carbonatites from the Cape Verde Islands // S.Afr.J. Geol., 1993, 96 (3), p.119-125
3. Kai Hoernle, Tilton G., Le Bas Mike, Duggen S, Garbe-Schonberg Dieter Geochemistry of the oceanic carbonatites compared with continental carbonatites; mantle recycling of oceanic crustal carbonatite // Contrib Mineral Petrol, 2002, 142, p.520-542.

УДК 549.74+548.4+552.33

## МАГМАТИЧЕСКИЙ ФАЙРЧИЛЬДИТ $K_2Ca(CO_3)_2$ В ФОСКОРИТАХ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА ПАЛАБОРА, ЮЖНАЯ АФРИКА

Шарыгин В.В., Житова Л.М., Нигматулина Е.Н., Житов Е.Ю.

*Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, проспект Коптюга 3,  
630090 Новосибирск, Россия.*

Данная работа посвящена изучению мономинеральных и мультифазных (расплавных) включений в магнетитах из фоскоритов месторождения Люлекоп, карбонатитовый комплекс Палабора, Южная Африка. Мультифазные включения сильно варьирует по фазовому составу: от существенно карбонатных до карбонат-силикат-оксидных. Главными компонентами таких включений являются доломит, кальцит, фторапатит, пикроильменит, флогопит, магнезит и брусит. В одном мультифазном включении в центре крупного зерна магнетита был обнаружен редкий карбонат, файрчильдит  $K_2Ca(CO_3)_2$ , совместно с доломитом, пикроильменитом, флогопитом, бруситом, витеритом и галитом. Это первая находка файрчильдита в карбонатитовых комплексах и в магматических породах в целом. Состав этого минерала ( $n=5$ ,  $K_2O$  - 38.54;  $CaO$  - 23.15;  $FeO$  - 1.47;  $Na_2O$  - 0.63 мас.%) близок к идеальному составу  $K_2Ca(CO_3)_2$ . Взаимоотношения фаз в пределах включения показывают, что К-Са-карбонат кристаллизовался позже флогопита и пикроильменита, но раньше доломита. Оценки температур по парам магнетит-ильменит и доломит-кальцит указывают на то, что фоскориты начинали формироваться при  $T > 630-750^\circ C$ , а фаза  $K_2Ca(CO_3)_2$  представляет собой высокотемпературную модификацию (файрчильдит), кристаллизация которой происходила непосредственно из расплава, а не за счет твердофазных реакций. Однако не исключается, что в процессе снижения температуры он мог трансформироваться в низкотемпературную модификацию (бючлиит) при  $547^\circ C$ . Появлению файрчильдита в фоскоритах комплекса Палабора, по-видимому, способствовали чрезвычайно низкие концентрации натрия при относительно высоких содержаниях калия в исходном кальциокарбонатитовом расплаве. Обзор литературных данных показывает, что в случае преобладания  $Na_2O$  над  $K_2O$  в карбонатитовом расплаве кристаллизуется ньеререйт  $Na_2Ca(CO_3)_2$ , а калий входит в структуру этого минерала как изоморфная примесь.

**Ключевые слова:** *Файрчильдит, бючлиит, ньеререйт, фоскорит, карбонатит, Палабора.*

### ВВЕДЕНИЕ

Файрчильдит и бючлиит, высоко- и низко-температурная полиморфные модификации  $K_2Ca(CO_3)_2$ , были впервые охарактеризованы как новые минералы в 1947 году в продуктах лесных пожаров на западе США, а именно в клинкерах, образовавших при спекании пепла сгоревших хвойных деревьев [44]. В дальнейшем эти минералы были описаны в клинкерах лесных пожаров в Канаде [19], а также в шлаках месторождения Розенберг, Зап. Германия [59]. В техногенных системах файрчильдит фиксировался в

продуктах сгорания (>600°C) биомассы и отходов земледелия [40, 66], а также в синтетических стеклах и цементных клинкерах разного состава [17]. Кристаллическая структура синтетического фэйрчильдита детально изучена [56]. Таким образом, все предыдущие находки фэйрчильдита связаны с процессами горения и техногенными преобразованиями, а нахождение этого минерала в естественных магматических или метаморфических породах до сих пор не было установлено.

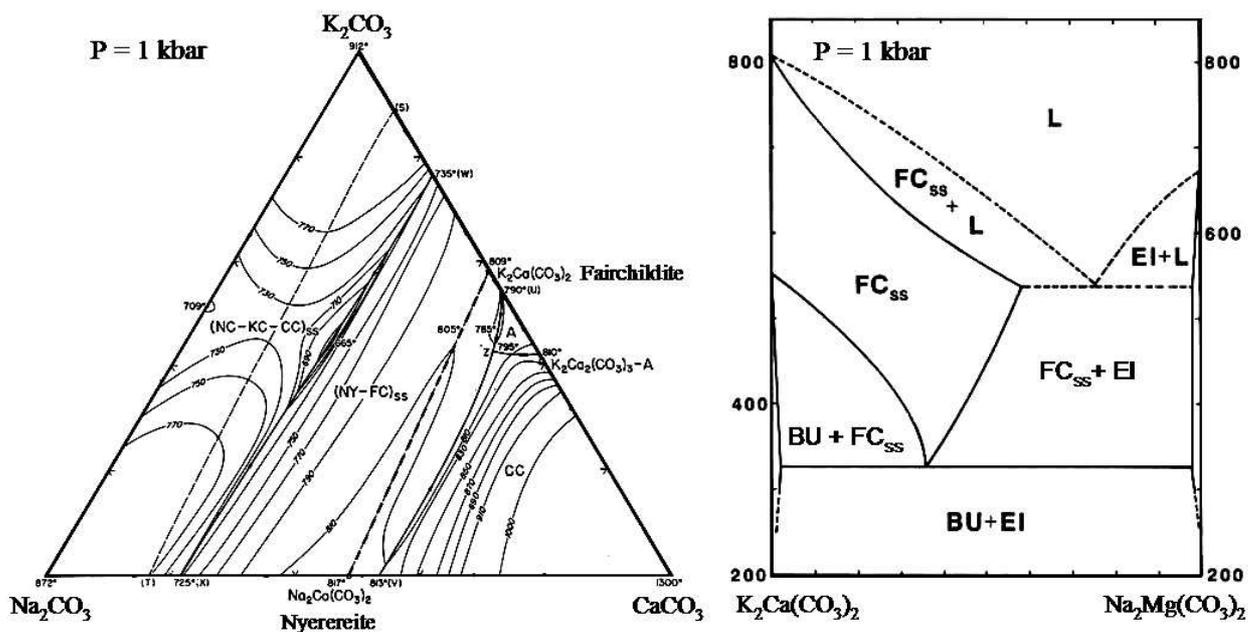


Рис. 1. Фазовые диаграммы для систем  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$  [18] и  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  [42] при 1 кб.

**Условные обозначения:** (NC-KC-CC)<sub>ss</sub> – тройной твердый раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ ; (NY-FC)<sub>ss</sub> – твердый раствор ньеререит-фэйрчильдит; А –  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ; СС –  $\text{CaCO}_3$ ; FC<sub>ss</sub> – твердый раствор фэйрчильдит-эйтелит; EI – эйтелит  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ; BU – бючлиит  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ; L – расплав.

Следует отметить, что возможность кристаллизации фэйрчильдита непосредственно из карбонатитового расплава была установлена достаточно давно в экспериментальных работах [18,42]. В частности, изучение системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$  при 1 кбар [18], основополагающей для объяснения генезиса карбонатитов разного состава, показало, что фэйрчильдит является стабильной фазой в интервале от 809°C (точка плавления) до 547°C (инверсия в бючлиит), и существуют непрерывные твердые растворы ньеререит-фэйрчильдит в этом температурном интервале (Рис. 1). Исследование системы  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  при 1 кбар [42] выявило существование твердых растворов фэйрчильдит-эйтелит в широком интервале температур (809-330°C) и составов. Однако среди всех минералов группы ньеререита (ньеререит, фэйрчильдит, натрофэйрчильдит, земкорит) в карбонатитах до сих пор были выявлены только ньеререит  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ,

обогащенный калием (до 20 мол.% фэйрчильдитового компонента) [4, 43, 45, 46, 57] и натрофэйрчильдит [6]. Наиболее яркий пример представляют собой натрокарбонатитовые лавы вулкана Олдоньюо Ленгаи в Танзании, где ньеререйт наряду с грегореитом ( $\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}$ ) $\text{CO}_3$  (группа натрита) являются главными породообразующими фазами [36, 45, 46, 57]. Эти Na-Ca-карбонаты в натрокарбонатитах очень неустойчивы под воздействием воды и воздуха и легко преобразуются в водные Na-Ca-карбонаты, кальцит и другие фазы [26, 47, 71, 72]. По-видимому, именно эфемерная природа щелочных карбонатов группы ньеререйта объясняет их редкость в интрузивных карбонатитах и ассоциирующих щелочных силикатных породах, которые могли подвергаться постмагматическим процессам. В кальциокарбонатитах и щелочных силикатных породах эти карбонаты, а именно ньеререйт, значительно чаще встречаются совместно с другими щелочными карбонатами в расплавных и твердофазных включениях в породообразующих минералах [8, 38, 39, 48, 54, 61, 63, 64, 66, 70]. Земкорит и ньеререйт также иногда фиксируются в кимберлитах в качестве второстепенных минералов основной массы [3, 5, 55]. Значительно чаще они присутствуют в хлоридно-карбонатных нодулях из кимберлитов, а также в расплавных включениях в кимберлитовом оливине [2, 5, 14, 34, 35, 60]. Таким образом, исследования включений в минералах повышают вероятность нахождения эфемерных фаз, таких как щелочные карбонаты, хлориды и сульфаты, поскольку минерал-хозяин иногда надежно бронирует их от воздействия постмагматических процессов [48, 61].

Данная работа посвящена первой находке магматического фэйрчильдита в мультифазном (расплавном ?) включении в магнетите из фоскоритов Люлекоп, щелочно-карбонатитовый комплекс Палабора (Palabora, Phalaborwa), Южная Африка, а также изучению других типов включений в магнетите. Следует отметить, что ранее термобарогеохимические исследования проводились только для прозрачных минералов из карбонатитов, фоскоритов и силикатных пород комплекса Палабора [12, 15].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В виду того, что магнетит является непрозрачным минералом, то для поиска вскрытых включений под микроскопом использовался отраженный свет. Качественная идентификация минералов во включениях проводилась по фотографиям в обратно-рассеянных электронах (BSE), энергодисперсионным спектрам (EDS) и картам распределения в характеристическом излучении элементов на сканирующем микроскопе LEO 143 OVP EDX Oxford в ИГМ СО РАН, Новосибирск. Количественный химический состав фаз включений и минерала-хозяина, а также других породообразующих минералов из фоскоритов Палаборы, был определен на микронзонде JEOL JXA 8100 в ИГМ СО РАН, Новосибирск, при 15-20 нА и 20 кВ, размер пучка зонда - 2  $\mu\text{m}$ . В качестве стандартов использовались

природные минералы и синтетические соединения близкого состава. Для анализа подбирались наиболее крупные включения размером более 20  $\mu\text{m}$ , предварительно изученные на сканирующем микроскопе. Следует отметить, что препараты для сканирующего микроскопа и микрозонда изготавливались без участия воды, чтобы предотвратить разрушение водорастворимых фаз (хлориды, щелочные карбонаты) во включениях.

## **КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСА ПАЛАБОРА**

Щелочно-карбонатитовый комплекс Палабора (северо-восточной Трансвааль, Южная Африка) является единственным карбонатитовым месторождением с промышленными запасами медной руды и значительными запасами апатита, вермикулита, магнетита, уранторианита и баддеелита [27, 53]. Он представляет собой сложную кольцевую структуру с поверхностной площадью 16,5 км<sup>2</sup>, включающую несколько трубкообразных тел, прослеженных до глубин более 5 км. Комплекс прорывает архейские породы фундамента, его возраст составляет 2012-2060 млн. лет [21, 28, 29, 30, 53]. Комплекс Палабора сформировался в результате внедрения четырех интрузивных циклов. Ранняя ультраосновная фаза внедрения (около 70%) представлена клинопироксенитами (от слюдяных пироксенитов до глиммеритов), образующих краевые зоны комплекса. За ней следует щелочная фаза, в процессе которой многочисленные тела сиенитов образовались по периферии пироксенитов и в удалении от них, формируя ореолы фенитизации в архейских гнейсах. Третья фаза внедрения, фоскориты и полосчатые карбонатиты, сформировала центральное ядро комплекса. Заключительная интрузивная фаза проявлена во внедрении трансгрессивных карбонатитов и вместе с фоскоритами и полосчатыми карбонатитами ядра комплекса образуют трубку Люлекоп (Рис. 2), которая отрабатывается карьером (самый глубокий в Ю.Африке - более 800 м) и шахтами. Фоскориты, полосчатые карбонатиты и, в особенности, трансгрессивные карбонатиты обогащены сульфидами меди, а также ассоциирующими с ними Fe-Ni-Co-сульфидами, минералами платиноидов, серебра и золота [1, 10, 16, 23, 24, 27, 41, 53, 67] и REE-минералами [1, 7]. Серия даек долеритового состава прорывает весь щелочной комплекс в ЮЗ-СВ направлении и имеет более поздний возраст ( $1880 \pm 25$  млн. лет, рис. 2) [53]. Специфической особенностью всех пород щелочного комплекса Палабора являются чрезвычайно низкие концентрации Na<sub>2</sub>O (0.1-0.3 мас.%) [25, 37].

## **МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ ФОСКОРИТОВ**

Для изучения включений в магнетитах были выбраны крупнозернистые фоскориты, которые совместно с ранними карбонатитами формируют

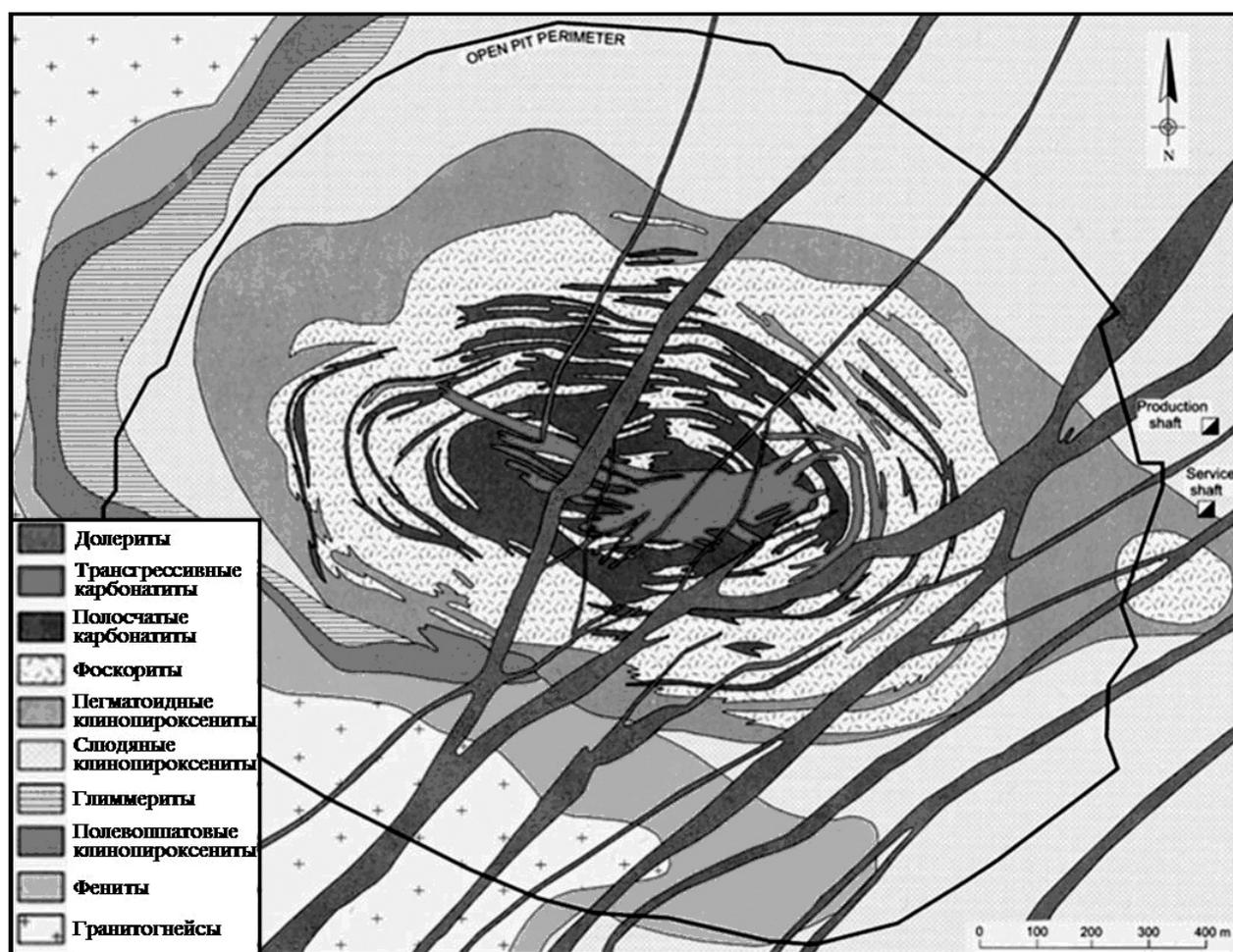


Рис. 2. Схематическая геологическая карта трубки Люлекоп, центральная часть комплекса Палабора по [68].

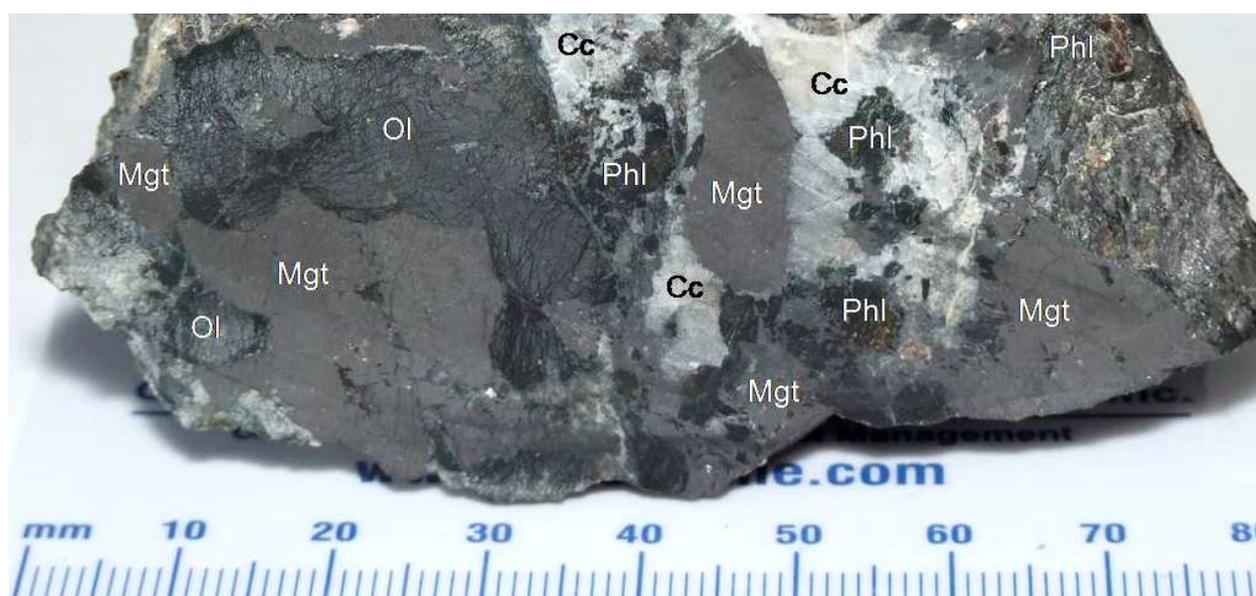


Рис. 3. Крупнозернистый фоскорит, Люлекоп, Палабора.  
Условные обозначения: Mgt - магнетит; Ol - оливин; Phl - флогопит; Cc - карбонаты (доломит + кальцит).

полосчатые рудные тела на глубоких горизонтах трубки Люлекоп [50, 53, 58]. Из-за ритмичной зональности для некоторых образцов пород иногда очень трудно сказать, является ли это карбонатитом или фоскоритом. Согласно последним классификациям [37], по преобладанию магнетита, оливина, флогопита и апатита над карбонатами все исследованные образцы следует относить к фоскоритам. Они содержат варьирующие количества крупнозернистого магнетита, частично серпентинизированного оливина (Fo<sub>80</sub>), фторапатита и флогопита (Mg# - 80-90) в мелко-, среднезернистом матрице, состоящем из Mg-кальцита и доломита (Рис. 3). В качестве второстепенных и аксессуарных фаз в породах присутствуют брусит, хондродит, бадделеит, ураноторианит, Ba-Sr-карбонаты, барит, целестин, REE-фторапатит. Сульфидная минерализация представлена халькопиритом и борнитом. Вторичные изменения проявляются в серпентинизации оливина, в замещении флогопита вермикулитом и сульфидов гидроокислами.

Магнетиты из фоскоритов образуют крупные зерна (более 2-3 см) и по химическому составу близки к идеальному составу FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с низкими концентрациями TiO<sub>2</sub> (0.9-1.7), MgO (1.2-1.7), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO (до 0.2 мас.%). В большинстве магнетитов наблюдается сложная многоступенчатая микроструктура распада твердого раствора магнетит-ильменит-ульвошпинель. Представительные анализы магнетита, а также некоторых других пороодообразующих минералов, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

**Химический состав (мас.%) некоторых пороодообразующих минералов и одиночных кристаллитов в магнетите, фоскорит Люлекоп, Палабора.**

| Минерал                        | Пороодообразующие минералы |       |       |       |        | Кристаллиты в магнетите |        |       |
|--------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|--------|-------------------------|--------|-------|
|                                | Mgt                        | Mgt   | Mgt   | Ol    | Ap     | Plm                     | Ap     | Dol   |
| <i>n</i>                       | 1                          | 1     | 1     | 1     | 3      | 3                       | 3      | 1     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 39.17 | 0.10   | 0.00                    | 0.14   | 0.00  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.95                       | 1.11  | 1.73  | 0.00  | 0.00   | 58.59                   | 0.00   | 0.00  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.10                       | 0.13  | 0.17  | 0.00  | 0.00   | 0.00                    | 0.00   | 0.00  |
| FeO                            | 90.34                      | 90.16 | 90.29 | 18.08 | 0.06   | 22.16                   | 0.65   | 1.60  |
| MnO                            | 0.16                       | 0.19  | 0.09  | 0.47  | 0.01   | 2.48                    | 0.03   | 0.10  |
| MgO                            | 1.74                       | 1.73  | 1.22  | 42.21 | 0.00   | 16.84                   | 0.01   | 21.57 |
| CaO                            | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 0.01  | 55.48  | 0.00                    | 55.53  | 29.96 |
| BaO                            | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.06   | 0.00                    | 0.08   | 0.09  |
| SrO                            | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.54   | 0.00                    | 0.23   | 0.41  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.07   | 0.00                    | 0.02   | 0.03  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 41.49  | 0.00                    | 41.44  | 0.00  |
| F                              | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 3.26   | 0.00                    | 3.24   | 0.00  |
| Cl                             | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.05   | 0.00                    | 0.05   | 0.00  |
| Сумма                          | 93.29                      | 93.32 | 93.50 | 99.94 | 101.10 | 100.07                  | 101.43 | 53.76 |
| O-(F,Cl) <sub>2</sub>          | 0.00                       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 1.38   | 0.00                    | 1.38   | 0.00  |
| Сумма                          | 93.29                      | 93.32 | 93.50 | 99.94 | 99.72  | 100.07                  | 100.05 | 53.76 |

Примечания: K<sub>2</sub>O, S - ниже пределов обнаружения. Условные обозначения: смотри рис. 3-5.

## ВКЛЮЧЕНИЯ В МАГНЕТИТАХ

Магнетиты из фоскоритов содержат многочисленные и разнообразные по минеральному составу твердофазные включения (мономинеральные и мультифазные). Мономинеральные включения (размер - 100-300  $\mu\text{m}$ ) представлены одиночными зернами фторапатита, пикроильменита, бадделиита, оливина, флогопита, кальцита и доломита, которые часто образуют срастания друг с другом (Рис. 4).

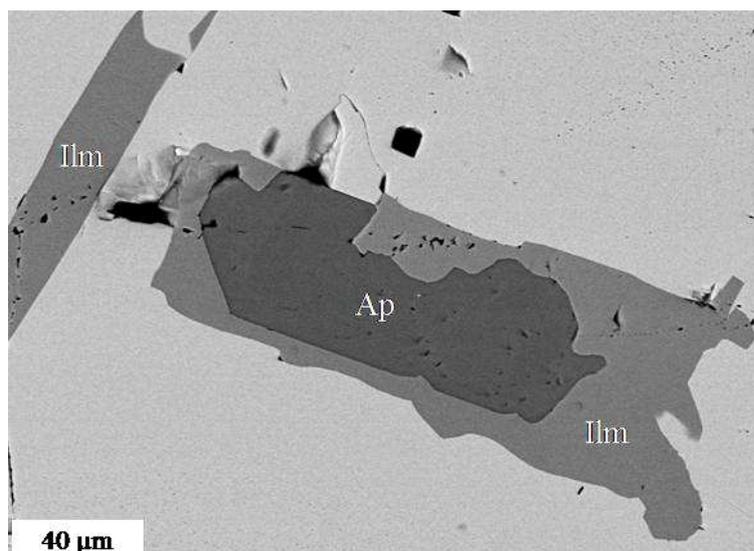


Рис. 4. Срасток фторапатита и пикроильменита в магнетите фоскоритов Люлекоп, BSE фото. Условные обозначения: Ap - фторапатит; Pm - пикроильменит.

Мультифазные включения имеют округлую или неправильную форму (размеры - 10-300  $\mu\text{m}$ ) и, возможно, являются первичными, полностью раскристаллизованными включениями расплава. Их фазовый состав сильно варьирует: от существенно карбонатных до карбонат-силикат-оксидных включений (Рис. 5). Главными компонентами таких включений являются доломит, кальцит, фторапатит, пикроильменит, флогопит, магнезит и брусит (Таб. 2). В незначительных количествах во включениях встречаются бадделеит, ураноторианит, стронцианит, витерит, барит, целестин, сидерит, Са-Ва-карбонат (альстонит, паральстонит или баритокальцит), бастнезит-(Ce), анкилит-(Ce), REE-фторапатит, галит, сфалерит, Fe-Ni-Co-Cu-сульфиды и неидентифицированный магниевый силикат. Обычно эти фазы располагаются в интерстициях между главными минералами. В существенно карбонатных включениях преобладают две фазы - доломит и кальцит, причем их соотношение обычно сильно варьирует, а кальцит содержит пертиты доломита. В целом, по минеральному составу мультифазные включения соответствуют карбонатному матриксу фоскоритов и полосчатых карбонатитов [7].

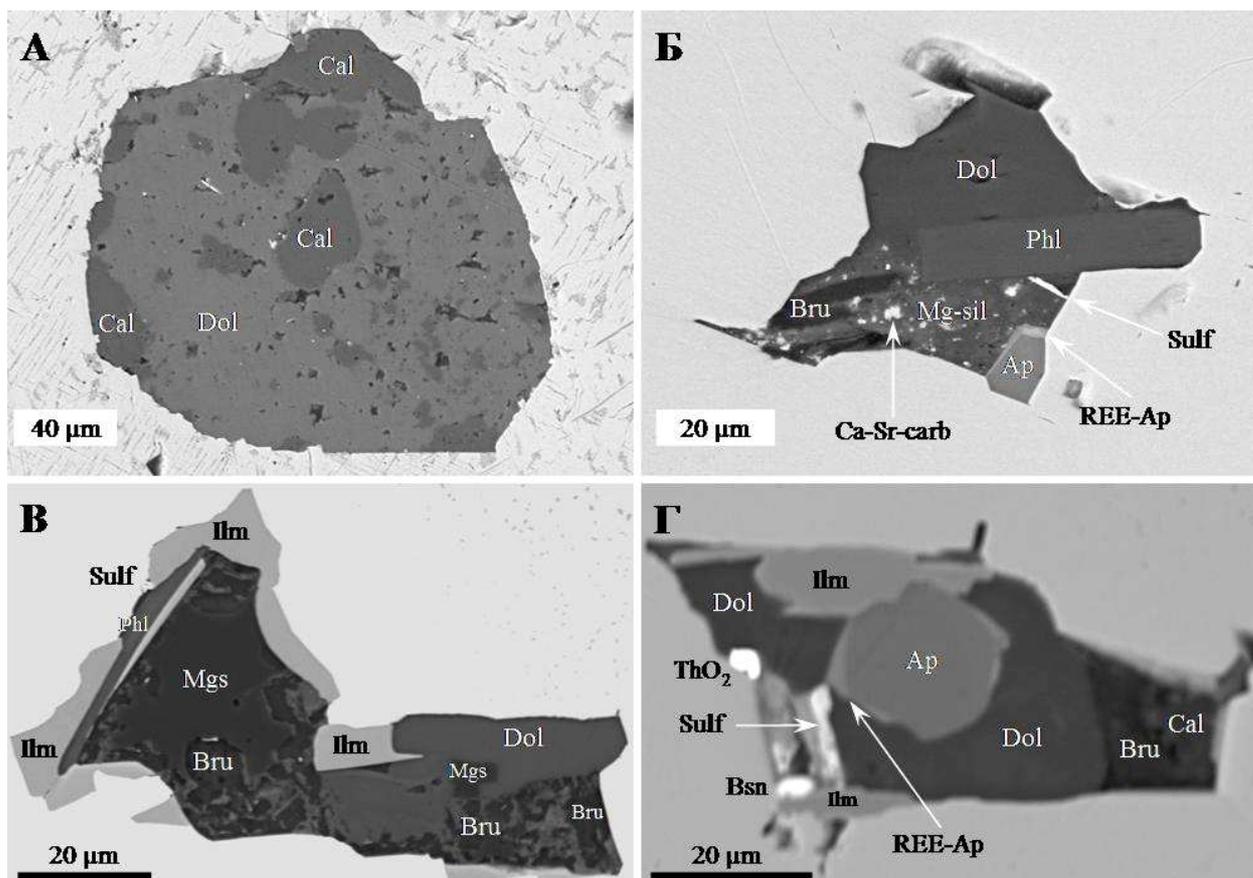


Рис. 5. Первичные мультифазные включения в магнетите фоскоритов Люлекоп, BSE фото.

**Условные обозначения:** Cal - кальцит; Dol - доломит; Mgs - магнезит; Bru - брусит; Mg-sil - силикат магния; Sulf - Cu-Fe-Ni сульфиды; Bsn - бастнезит; Ca-Sr-carb - Ca-Sr-карбонат; остальные - смотри рис. 3, 4.

Помимо первичных мультифазных включений в магнетитах присутствуют вторичные солевые включения (5-10 μm), образующие трассирующие цепочки в минерале-хозяине. Согласно данным по сканирующей микроскопии такие включения содержат галит и сильвин, реже - кальцит, пикроильменит, барит и Mg-Fe-хлориды (Рис. 6). Ранее подобные солевые включения были описаны в апатите из фоскоритов Люлекоп [12].

В центральной части одного из кристаллов магнетита нам удалось обнаружить мультифазное включение (размер - 60 μm), содержащее K-Са-карбонат  $K_2Ca(CO_3)_2$  (Рис. 7, 8). Данное включение несколько раз исследовалось на сканирующем микроскопе, на разных уровнях выведения его на поверхность. Согласно этим данным и микрозондовым анализам в составе данного включения также присутствуют доломит, пикроильменит, флогопит, брусит, витерит и галит (Табл. 3). Причем хлорид образует субмикронные зерна между остальными фазами. Взаимоотношения минералов в пределах этого включения показывают, что K-Са-карбонат

кристаллизовался после ильменита и флогопита, но раньше доломита (Рис. 7, 8).

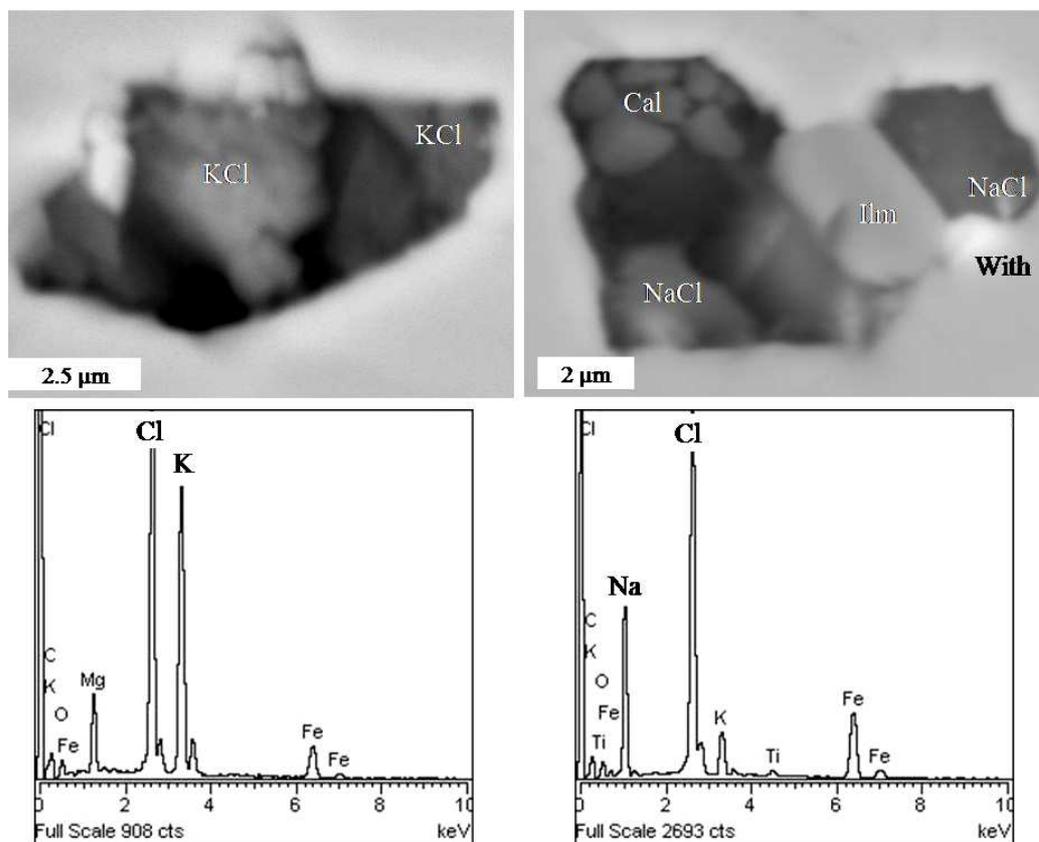


Рис. 6. Вторичные солевые включения и EDS спектры хлоридов в магнетите фоскоритов Люлекоп, BSE фото.

Условные обозначения: With - витерит; остальные-смотри рис. 3-5.

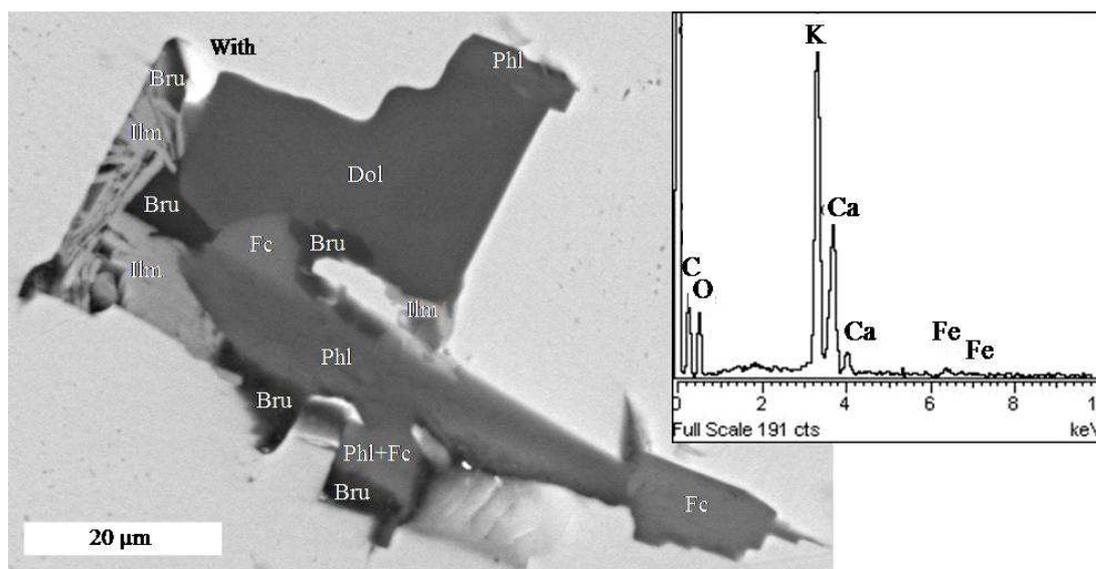


Рис. 7. Мультифазное включение с К-Са-карбонатом и EDS спектр фэйрчильдита, центральная часть магнетита, фоскорит Люлекоп, BSE фото.

Условные обозначения: Fc - фэйрчильдит, остальные - смотри рис. 3-6.

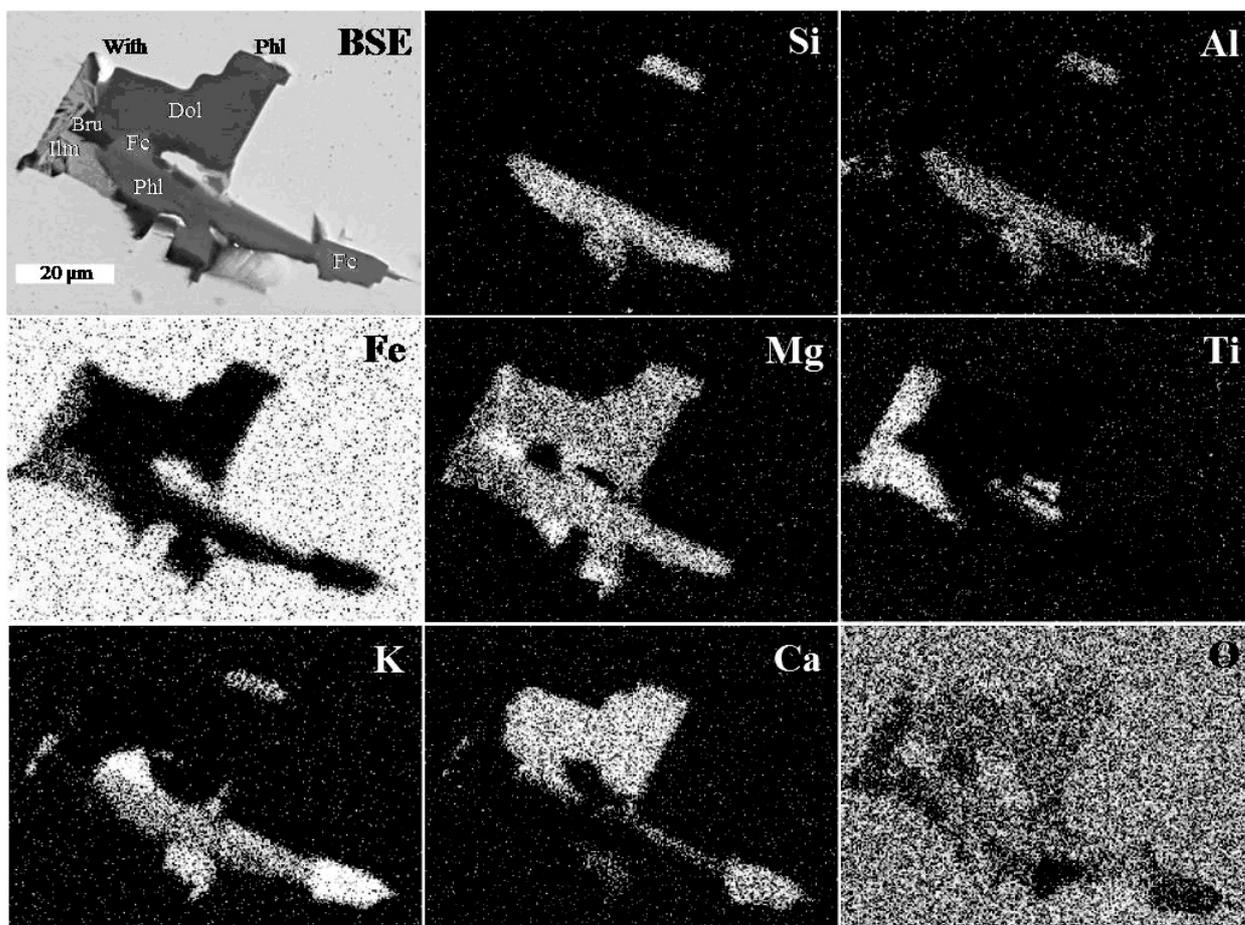


Рис. 8. Карты распределения элементов для включения, содержащего фэйрчильтит, центральная часть магнетита, фоскорит Люлекоп, сканирующая микроскопия.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛОВ В МУЛЬТИФАЗНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ

В целом, различия по химическому составу между одиночными кристаллитами и фазами мультифазных включений незначительны (Таб. 1-3). Состав пикроильменита в миналах выявляет незначительные вариации (в мол.%):  $\text{FeTiO}_3$  - 38.8-40.3;  $\text{MgTiO}_3$  - 53.4-54.9;  $\text{MnTiO}_3$  - 4.6-5.6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0.9-1.8. Используя «50% правило» этот минерал следует относить к железистым гейкелитам. Слюда представлена флогопитом ( $\text{Mg}\#$  - 85-88). Из всех карбонатов кальцит больше всего варьирует по примесным компонентам. Если крупные обособления кальцита (до 10-20  $\mu\text{m}$ ) во включениях содержат минимальные концентрации  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{SrO}$  (<0.1-0.3 мас.%), то более мелкие зерна обогащены ими (в мас.%):  $\text{MgO}$  - 0.3-0.7;  $\text{FeO}$  - 1.1-2.6;  $\text{MnO}$  - 0.3-1.0;  $\text{SrO}$  - 0.4-1.0;  $\text{Na}_2\text{O}$  - до 0.03. Такие существенные вариации, по-видимому, связаны с присутствием микропертитов доломита и других карбонатов. Состав доломита близок к идеальному  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  с незначительными концентрациями  $\text{FeO}$  и других примесей (в мол.%):  $\text{CaCO}_3$  - 48.4-49.1;  $\text{MgCO}_3$  - 48.4-49.0;  $\text{FeCO}_3$  - 1.9-2.4;  $\text{MnCO}_3$  - 0.1-0.3;  $\text{SrCO}_3$  - 0.3-

0.5;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  - <0.05. Для магнезита включений характерны относительно высокие содержания FeO (до 4.7 мас.%) и MnO (0.3 мас.%). Его состав в миналах (в мол.%):  $\text{MgCO}_3$  - 93.1;  $\text{FeCO}_3$  - 6.2;  $\text{MnCO}_3$  - 0.4;  $\text{CaCO}_3$  - 0.2;  $\text{SrCO}_3$  - 0.4;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  - <0.03. Состав К-Са-карбоната очень близок к идеальному составу  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  с незначительными примесями FeO (1.5 мас.%) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.6 мас.%). Брусит имеет высокие концентрации фтора (4.2-5.9 мас.%) и FeO (3.8-4.7 мас.%). Фторапатит во включениях иногда выявляет зональное строение: центр близок к  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  с FeO (0.7-1.2 мас.%), тогда как оторочка представлена апатитом (FeO - 1.4 мас.%), обогащенным REE, Sr и Na.

Таблица 2

**Химический состав (мас.%) фаз в мультифазных включениях в магнетите из фоскорита Люлекоп, Палабора.**

| <i>n</i>                       | 2     | 1     | 1     | 2     | 2     | 1     | 1      | 2      |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| Фаза                           | Плм   | Phl   | Mgs   | Dol   | Bru   | Плм   | Ap     | REE-Ap | Dol   |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.00  | 40.20 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00  |
| TiO <sub>2</sub>               | 58.70 | 0.40  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 58.78 | 0.00   | 0.00   | 0.00  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00  | 12.03 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00  |
| FeO                            | 22.35 | 8.06  | 4.74  | 1.48  | 2.78  | 21.90 | 1.21   | 1.36   | 1.49  |
| MnO                            | 2.77  | 0.01  | 0.32  | 0.19  | 0.11  | 2.97  | 0.00   | 0.01   | 0.10  |
| MgO                            | 16.17 | 25.59 | 39.95 | 20.86 | 63.32 | 16.20 | 0.00   | 0.00   | 21.78 |
| CaO                            | 0.00  | 0.03  | 0.11  | 29.49 | 2.53  | 0.00  | 55.54  | 49.45  | 29.93 |
| BaO                            | 0.00  | 0.00  | 0.04  | 0.09  | 0.03  | 0.00  | 0.17   | 0.03   | 0.07  |
| SrO                            | 0.00  | 0.00  | 0.05  | 0.27  | 0.32  | 0.00  | 0.16   | 0.74   | 0.58  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 0.04  | 0.01  | 0.00  | 0.03  | 0.00  | 0.00   | 0.22   | 0.02  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00  | 10.55 | 0.01  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 41.43  | 31.88  | 0.00  |
| F                              | 0.00  | 1.90  | 0.00  | 0.00  | 5.88  | 0.00  | 3.50   | 2.62   | 0.00  |
| Сумма                          | 99.99 | 98.81 | 45.22 | 52.39 | 74.99 | 99.85 | 101.82 | 86.31  | 53.97 |
| O-F <sub>2</sub>               | 0.00  | 0.80  | 0.00  | 0.00  | 2.47  | 0.00  | 1.47   | 1.10   | 0.00  |
| Сумма                          | 99.99 | 98.01 | 45.22 | 52.39 | 72.51 | 99.85 | 100.34 | 85.21  | 53.97 |

Примечания: Cl, S - ниже пределов обнаружения. REE - не определялись. Условные обозначения: смотри рис. 4-5; 1 – включение рис. 5В; 2 - включение рис. 5Г.

### **$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ - ФАЙРЧИЛДИТ ИЛИ БЮЧЛИИТ?**

К сожалению, слишком малые размеры фазы  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (< 20 μm) во включении в магнетите не позволяют провести ее точную диагностику методами Рамановской или инфракрасной спектроскопии. Однако мы уверены, что эта фаза изначально была фэйрчильдитом на основании термометрии минеральных ассоциаций и реальных взаимоотношений фаз во включениях. Так, оценки равновесной температуры по парам магнетит-ильменит и доломит-кальцит [13, 62] дают интервал 650-700°C. Ранее проведенные термометрические исследования по флюидным и солевым

включениям в апатите фоскоритов указывают на температуры гомогенизации в интервале 630-750°C [12]. Учитывая тот факт, что фаза  $K_2Ca(CO_3)_2$  кристаллизовалась раньше доломита и ее образование происходило выше температуры инверсии фэйрчильдит-бючлиит (547°C) [18], то это, несомненно, является фэйрчильдитом. Присутствие брусита и флогопита в этом мультифазном включении подразумевает присутствие небольшого количества воды в исходном карбонатитовом расплаве, что могло повлиять на температуру инверсионного перехода фэйрчильдит-бючлиит. Однако специальные эксперименты Купера с соавторами [18] показали, что ни присутствие воды, ни давление не приводят к значительному смещению температуры инверсии фэйрчильдит-бючлиит в системе  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ .

Таблица 3.

**Химический состав (мас.%) фаз во включении с фэйрчильдитом в магнетите из фоскорита Люлекоп, Палабора.**

| Фаза                           | Ильменит | Флогопит | Доломит | Брусит | Фэйрчильдит | $K_2Ca(CO_3)_2$ |
|--------------------------------|----------|----------|---------|--------|-------------|-----------------|
| <i>n</i>                       | 3        | 2        | 6       | 3      | 5           | идеальный       |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.00     | 39.57    | 0.00    | 0.00   | 0.00        |                 |
| TiO <sub>2</sub>               | 58.60    | 2.85     | 0.00    | 0.00   | 0.00        |                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00     | 12.11    | 0.00    | 0.00   | 0.00        |                 |
| FeO                            | 21.58    | 5.91     | 1.87    | 3.80   | 1.47        |                 |
| MnO                            | 2.98     | 0.13     | 0.17    | 0.22   | 0.01        |                 |
| MgO                            | 16.55    | 25.13    | 21.19   | 65.85  | 0.00        |                 |
| CaO                            | 0.00     | 0.09     | 29.48   | 0.31   | 23.15       | 23.53           |
| BaO                            | 0.00     | 0.13     | 0.07    | 0.00   | 0.00        |                 |
| SrO                            | 0.00     | 0.00     | 0.47    | 0.03   | 0.00        |                 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00     | 0.12     | 0.02    | 0.02   | 0.63        |                 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00     | 10.81    | 0.00    | 0.00   | 38.54       | 39.53           |
| F                              | 0.00     | 0.76     | 0.00    | 4.22   | 0.00        |                 |
| CO <sub>2</sub>                |          |          |         |        |             | 36.94           |
| Сумма                          | 99.71    | 97.29    | 53.28   | 74.45  | 63.80       | 100.00          |

**Примечания:** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl, S - ниже пределов обнаружения. Смотри рис. 7-8.

Фэйрчильдит может медленно преобразовываться в бючлиит при комнатной температуре и на воздухе, а затем в водные карбонаты [9, 50]. По-видимому, подобные явления распада фэйрчильдита мы наблюдали в течение месяца после вскрытия включения на поверхность.

Следует также отметить, что фтор имеет более значительное влияние, чем вода, на фазовые диаграммы в некоторых карбонатных системах. Так, присутствие 8 мас.% F в системе  $Na_2CO_3$ - $CaCO_3$  приводит к снижению минимальных температур плавления фаз и температуры ликвидуса примерно на 200°C для составов 50%  $Na_2CO_3$  - 50%  $CaCO_3$  [32, 33]. По-видимому, примерно такой же эффект фтор оказывает и на систему  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ . В мультифазных включениях в магнетите Палаборы присутствуют три минерала, содержащих фтор: флогопит (0.8-1.9 мас.% F), фторапатит (3-3.5

мас.% F) и брусит (4.2-5.9 мас.% F). Однако доля этих минералов в мультифазных включениях, и, в частности, во включении с фэйрчильдитом, невелика (Рис. 5, 7) и, соответственно, концентрации фтора в исходном кальциокарбонатитовом расплаве были относительно низкими, что несущественно влияло на температуру ликвидуса. Присутствие хлора в системе также оказывает сильное влияние на температуру кристаллизации карбонатитов [49], но его роль менее значительна, чем у фтора. В первичных мультифазных включениях в магнетите Палаборы хлор фиксируется в очень низких концентрациях в виде галита, и, следовательно, его влияние также минимально.

Согласно фазовой диаграмме  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  [18, 69] из расплава помимо фэйрчильдита может кристаллизоваться и фаза  $K_2Ca_2(CO_3)_3$  (калиевый аналог шортита  $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ , пока не обнаружен в природе), которая стабильна в температурном интервале 809-512°C. В присутствии  $CO_2$  данная фаза может превращаться в ассоциацию фэйрчильдит + известь согласно реакции  $K_2Ca_2(CO_3)_3 \leftrightarrow K_2Ca(CO_3)_2 + CaO + CO_2 \uparrow$  при 607-807°C [69], а при 512°C она распадается на кальцит + бючлиит по реакции  $K_2Ca_2(CO_3)_3 \leftrightarrow K_2Ca(CO_3)_2 + CaCO_3$  [18, 52]. В присутствии магнезия не исключается возможность реакции  $K_2Ca_2(CO_3)_3 + MgCO_3 \leftrightarrow K_2Ca(CO_3)_2 + CaMg(CO_3)_2$ . Отсутствие фазы  $K_2Ca_2(CO_3)_3$ , извести (или портландита, продукта ее гидратации), кальцита и магнезита во включении с  $K_2Ca(CO_3)_2$  является еще одним доказательством того, что эта фаза однозначно идентифицируется как фэйрчильдит и свидетельствует о его кристаллизации непосредственно из расплава, а не за счет твердофазных реакций.

## УНИКАЛЬНОСТЬ ПОЯВЛЕНИЯ ФАЙРЧИЛЬДИТА В ПОРОДАХ КОМПЛЕКСА ПАЛАБОРА

Фэйрчильдит очень редкий минерал и все его предыдущие находки в основном были связаны с процессами горения. Его появлению в пирогенных системах способствует то, что при метаморфизме горения весь натрий совместно с водой удаляется в виде флюида на ранних стадиях, тогда как практически весь калий остается в системе [11]. Именно присутствие калия и отсутствие натрия в зольном остатке при наличии  $CO_2$  и  $CaO$  приводило к образованию фэйрчильдита при лесных пожарах [19, 44].

Следует отметить, что щелочно-карбонатитовый комплекс Палабора имеет калиевую специфику, что не характерно для большинства карбонатитовых комплексов мира, где натрий преобладает над калием. Все щелочные породы комплекса Палабора (как клинопироксениты, так и фоскориты и карбонатиты) имеют чрезвычайно низкие концентрации  $Na_2O$  (0.1-0.3 мас.%) [25, 37], и как следствие не содержат минералов, существенно обогащенных Na. Весь натрий рассеивался в виде изоморфной примеси в основных породообразующих минералах: в клинопироксене (обычно до 0.1-0.2 мас.% [12, 50], реже - до 3 мас.% в краевых зонах, клинопироксениты

Guide Copper Mine [22]), в апатите (до 1100 ppm [20]) и в карбонатах (обычно до 125-630 ppm [20], реже - до 0.45 мас.% [31]). Термобарогеохимические исследования пород Палаборы показали, что формирование карбонатитов и фоскоритов происходило при 850-870°C и 4-4.5 кб, а исходный кальциокарбонатитовый расплав содержал до 7 мас.% SiO<sub>2</sub>, 11.5 мас.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.8 мас.% K<sub>2</sub>O и очень низкие концентрации Na<sub>2</sub>O (<0.1 мас.%) [12]. Следует также отметить, что в процессе эволюции силикатный и карбонатитовый расплавы постепенно немного обогащались Na. Это фиксируется по появлению поздних обогащенных Na фаз как в породах (оторочка REE-apatита вокруг фторапатита; краевые зоны клинопироксена), так и во включениях в минералах (К-цеолит с 0.15-1.3 мас.% Na<sub>2</sub>O, Na-K-амфибол, клинопироксен с 0.3-1.7 мас.% Na<sub>2</sub>O, KCl и NaCl) [12, 32, данные авторов].

На данный момент достаточно сложно сказать, с чем связаны столь низкие концентрации Na<sub>2</sub>O в породах щелочно-карбонатитового комплекса Палабора: особенности мантийного источника или отделение Na-обогащенного флюида/расплава на ранних стадиях эволюции магматической системы. Но, по-видимому, именно эта специфика (резкое преобладание К над Na) способствовала появлению фэйрчильдита в виде индивидуальной минеральной фазы в процессе кристаллизации. Обзор литературных данных по карбонатитам мира показывает, что в натрокарбонатитах и в большинстве кальциокарбонатитах (и в ассоциирующих силикатных породах) Na резко преобладает над К. И в этих условиях происходит предпочтительная кристаллизация ньеререйта, а фэйрчильдит не будет образовываться, поскольку калий будет входить структуру ньеререйта как изоморфная примесь (до 20 мол.% фэйрчильдитового компонента в натрокарбонатитах) [4, 43, 45, 46, 57].

Следует также отметить один региональный аспект. Щелочно-карбонатитовый комплекс Спицкоп (Spistkop), имеющий более молодой возраст (1342±50 млн. лет) и располагающийся близко к комплексу Палабора, характеризуется натровой специализацией и в его карбонатитах практически отсутствуют минералы калия. Изучение включений расплава в магнетите карбонатитов показало, что они имеют преимущественно щелочнокарбонатный состав и содержат ньеререйт (пирссонит ?), шортит и эйтелит [64], а также хлориды, нортупит, кальцит, флогопит, Na-карбонат, Ca-Ba-Sr-карбонат и разнообразные щелочные сульфаты и фосфаты (неопубликованные данные В.С.Каменецкого, Университет Тасмании). Таким образом, появление фэйрчильдита возможно лишь в карбонатитовых комплексах, имеющих калиевую специализацию.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Авторы крайне признательны А.Т.Титову (ИГМ СО РАН) за помощь при работе на сканирующем микроскопе.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-05-00685).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Булах А.Г., Рудашевский Н.С., Карчевский П.И. Золото, серебро, сульфиды и редкоземельные минералы в карбонатитах месторождения Люлекоп (ЮАР) // Зап. Всерос. минерал. о-ва, 1998, т. 127, № 3, с. 45-54.
2. Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П. Расплавные включения во вкрапленниках оливина из неизмененных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): некоторые аспекты эволюции кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации // Петрология, 2007, т. 15, № 2, с. 178-195.
3. Егоров К.Н., Ущиповская З.Ф., Кашаев А.А., Богданов Г.В., Сизых И.И. Земкорит - новый карбонат из кимберлитов Якутии // Докл. АН СССР, 1988, т. 301, с. 188-193.
4. Зайцев А.Н., Келлер Й., Спратт Дж., Джеффрис Т., Шарыгин В.В. Химический состав ньерерита и грегориита из натрокарбонатитов Олдоинье Ленгаи, Танзания // ЗВМО, 2008, часть 137, вып. 4, с. 101-111.
5. Каменецкий В.С., Шарыгин В.В., Каменецкая М.Б., Головин А.В. Хлоридно-карбонатные нодулы в кимберлитах трубки Удачная: альтернативный взгляд на эволюцию кимберлитовых магм // Геохимия, 2006, т. 44, № 9, с. 1006-1012.
6. Капустин Ю.Л. Минералогия карбонатитов. Москва, Наука, 1971, 288 с.
7. Карчевский П.И. Минералы Sr и REE в карбонатитах месторождения Люлекоп (Палабора, ЮАР) // Зап. Всерос. минерал. о-ва, 2000, т. 129, № 1, с. 99-109.
8. Когарко Л.Н., Турков В.А. Особенности кристаллизации ультраосновных щелочных расплавов по данным изучения включений (массив Кугда, Полярная Сибирь) // в «Щелочной магматизм Земли и его рудоносность» (отв. редактор Щербак Н.Р.). Киев, ЛОГОС, 2007, с. 116-118.
9. Липин В.А. Особенности состава твердых фаз в системе  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - (\text{CO}_3)^{2-} - \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  // Ж. прикл. химии, 2001, т. 74, № 11, с. 2729-2733.
10. Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Булах А.Г., Краснова Н.И., Рудашевский В.Н., Карчевский П.И. Минералы платины, палладия, золота и серебра в карбонатитовых рудах месторождения Люлекоп (массив Палабора, ЮАР) // Зап. Всерос. минерал. о-ва, 2001, т. 130, № 5, с. 21-35.
11. Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Из-во СО РАН, Новосибирск, 2005, 284 с.
12. Соловова И.П., Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Кононкова Н.Н. Изучение включений расплава в минералах карбонатитового комплекса Палабора (Ю.Африка) // Геохимия, 1998, т. 36, № 5, с. 435-447.
13. Таланцев А.С. Долomit-кальцитовый геологический термобарометр // Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 3, с. 701-704.
14. Шарыгин В.В., Каменецкий В.С., Каменецкая М.Б., Головин А.В. Минералогия и генезис хлоридсодержащих нодул из кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия // «Щелочной магматизм Земли и его рудоносность» (отв. редактор Щербак Н.Р.). Киев, ЛОГОС, 2007, с. 267-271.
15. Aldous R.T.H. Copper-rich fluid inclusions in pyroxenes from the Guide Copper Mine, a satellite intrusion of the Palabora igneous complex, South Africa // Economic Geology, 1986, v. 81, p. 143-155.
16. Aldous R.T.H. Ore genesis in copper-bearing carbonatites: a geochemical, mineralogical and fluid inclusion study. PhD thesis, Imperial College, London, 1980.
17. Arceo H.B., Glasser F.P. Fluxing reactions of sulfates and carbonates in cement clinkering II. The system  $\text{CaCO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  // Cement and Concrete Research, 1995, v. 25, iss. 2, p. 339-344.

18. **Cooper A.F., Gittins J., Tuttle O.F.** The system  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  at 1 kilobar and its significance in carbonatites petrogenesis // *Amer. J. Sci.*, 1975, v. 275, p. 534-560.
19. **Dawson K.R., Sabina A.P.** A Canadian occurrence of fairchildite and buetschliite, Ontario // *Can. Mineral.*, 1958, v. 6, p. 290-291.
20. **Dawson J.B., Hinton R.W.** Trace-element content and partitioning in calcite, dolomite and apatite in carbonatite, Phalaborwa, South Africa // *Mineral. Mag.*, 2003, v. 67, iss. 5, p. 921-930.
21. **Eriksson S.C.** Age of carbonatite and phoscorite magmatism in the Phalaborwa complex, South Africa // *Isotope Geoscience*, 1984, v. 2, p. 221-229.
22. **Eriksson S.C.** Oscillatory zoning in clinopyroxenes from the Guide Copper Mine, Phalaborwa, South Africa // *Am. Mineral.*, 1985, v. 70, p. 74-79.
23. **Eriksson S.C.** Phalaborwa: a saga of magmatism, metasomatism and miscibility // In: *Carbonatites: Genesis and Evolution* (ed., K.Bell). Unwin Hyman, London, 1989, p. 221-250.
24. **Forster I.F.** Paragenetical ore mineralogy of the Loolekop-Phalaborwa carbonatite complex, Eastern Transvaal // *Transactions of the Geological Society of South Africa*, 1958, v. 61, p. 359-363.
25. **Fourie P.J., De Jager D.H.** Phosphate in the Phalaborwa complex // *Mineral Deposits of Southern Africa*, II. 1986. Geological Society of South Africa, p. 2239-2253.
26. **Genge M.J., Balme M., Jones A.P.** Salt-bearing fumarole deposits in the summit crater of Oldoinyo Lengai, Northern Tanzania: interactions between natrocarbonatite lava and meteoric water // *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 2001, v. 106, p. 111-122.
27. **Groves D.I., Vielreicher N.M.** The Phalaborwa (Palabora) carbonatite-hosted magnetite-copper sulfide deposit, South Africa: an end member of the iron-oxide copper-gold-rare earth element deposit group? // *Mineralium Deposita*, 2001, v. 36, iss. 2, p. 189-194.
28. **Hanekom H.J., van Staden C.M.v.H., Smith P.J., Pike D.R.** The geology of the Palabora igneous Complex // *South Africa Geol. Survey Mem.*, 1965, v. 54, 179 p.
29. **Heaman L.M., LeCheminant A.N.** Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite ( $\text{ZrO}_2$ ) // *Chem. Geol.*, 1993, v. 110, p. 95-126.
30. **Holmes A., Cahen N.L.** Geochronologie Africaine 1956 // *Memoires de Academie Royale de Belgique Classe de Science*, 1957, v. 8 (15, 1), p. 1-169.
31. **Hornig-Kjarsgaard I.** Rare earth elements in sövitic carbonatites and their mineral phases // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, no. 11-12, p. 2105-2121.
32. **Jago B.C.** The role of fluorine in the evolution of alkali-bearing carbonatites and the crystallization of carbonatite hosted apatite and pyrochlore deposits. PhD dissertation, University of Toronto, Canada, 1991.
33. **Jago B.C., Gittins J.** The role of fluorine in carbonatite magma evolution // *Nature*, 1991, v. 349, iss. 6304, p. 56-58.
34. **Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sharygin V.V., Faure K., Golovin A.V.** Chloride and carbonate immiscible liquids at the closure of the kimberlite magma evolution (Udachnaya-East kimberlite, Siberia) // *Chem. Geol.*, 2007, v. 237, p. 384-400.
35. **Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P.** How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*, 2009, doi:10.1016/j.lithos.2009.03.032.
36. **Keller J., Krafft M.** Effusive natrocarbonatite activity of Oldoinyo Lengai, June 1988 // *Bulletin of Volcanology*, 1990, v. 52, p. 629-645.
37. **Krasnova N.I., Petrov T.G., Balaganskaya E.G., Garcia D., Moutte J., Zaitsev A.N., Wall F.** Introduction to phoscorites: occurrences, composition, nomenclature and petrogenesis // in: *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of*

- the Kola Alkaline Province (F.Wall and A.N.Zaitsev, eds.). 2004. Mineralogical Society Series, London, no. 10, p. 45-74.
38. **Kogarko L.N., Plant D.A., Henderson C.M.B., Kjarsgaard B.A.** Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, polar Siberia // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, v. 109, p. 124-129.
  39. **Le Bas M.J., Aspden J.A.** The comparability of carbonatitic fluid inclusions in ijolites with natrocarbonatite lava // *Bulletin of Volcanology*, 1981, vol. 44 (3), p. 429-438.
  40. **Llorente M.J.F., Laplaza J.M.M., Cuadrado R.E, Garcia J.E.C.** Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion // *Fuel*, 2006, v. 85. iss. 9, p. 1157-1165.
  41. **Lombaard A.F., Ward-Able N.M., Bruce R.W.** The exploration and main geological features of the copper deposit in carbonatite at Loolekop, Phalaborwa complex // In: *The Geology of some ore deposits in Southern Africa*. Geological Society of South Africa, Johannesburg, 1964, p. 315-337.
  42. **McKie D.** Subsolidus phase relations in the system  $K_2Ca(CO_3)_2 - Na_2Mg(CO_3)_2$  at 1 kbar: the fairchildite<sub>ss</sub> - buetschliite - eitelite eutectoid // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 1147-1150.
  43. **McKie D., Frankis E.J.** Nyerereite: a new volcanic carbonate mineral from Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Zeitschrift Krist.*, 1977, v. 145, p. 73-95.
  44. **Milton C., Axelrod J.** Fused wood-ash stones: fairchildite (n. sp.)  $K_2CO_3 \cdot CaCO_3$ , buetschliite (n. sp.)  $3K_2CO_3 \cdot 2CaCO_3 \cdot 6H_2O$  and calcite,  $CaCO_3$ , their essential components // *Amer. Miner.*, 1947, v. 32, p. 607-624.
  45. **Mitchell R.H.** Carbonate-carbonate immiscibility, neighborite and potassium iron sulphide in Oldoinyo Lengai natrocarbonatite // *Miner. Mag.*, 1997, v. 61, p. 779-789.
  46. **Mitchell R.H.** Sylvite and fluorite microcrysts, and fluorite-nyerereite intergrowths from natrocarbonatite, Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Miner. Mag.*, 2006a, v. 70, p. 103-114.
  47. **Mitchell R.H.** Mineralogy of stalactites formed by subaerial weathering of natrocarbonatite hornitos at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Miner. Mag.*, 2006b, v. 70, p. 437-444.
  48. **Mitchell R.H.** Peralkaline nephelinite–natrocarbonatite immiscibility and carbonatite assimilation at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2009, DOI 10.1007/s00410-009-0398-1.
  49. **Mitchell R.H, Kjarsgaard B.A.** Experimental studies of the system  $Na_2Ca(CO_3)_2 - NaCl - KCl$  at 0.1 GPa: implications for the differentiation and low temperature crystallization of natrocarbonatites // *Can. Miner.*, 2008, v. 46, p. 971-980.
  50. **Moore A.C.** Orbicular rhythmic layering in the Palabora carbonatite // *Geol. Mag.*, 1984, v. 121, iss. 1, p. 53-60.
  51. **Mrose M.E., Rose H.J., Marinenko J.W.** Synthesis and properties of fairchildite and buetschliite: their relationship in wood-ash stone formation // *GSA Special Papers*, 1968, v. 101, p. 146.
  52. **Navrotsky A., Putnam R.L., Winbo C., Rosen E.** Thermochemistry of double carbonates in the  $K_2CO_3 - CaCO_3$  system // *Amer. Miner.*, 1997, v. 82, p. 546–548.
  53. **Palabora Mining Company Limited Mine Geological and Mineralogical Staff.** The Geology and the economic deposits of copper, iron, and vermiculite in the Palabora igneous complex: a brief review // *Economic Geology*, 1976, v. 71, p. 177-192.
  54. **Panina L.I.** Multiphase carbonate-salt immiscibility in carbonatite melts: data on melt inclusions from the Krestovskiy massif minerals (Polar Siberia) // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2005, v. 150, iss. 1, p. 19-36.
  55. **Parthasarathy G., Chetty T.R.K., Haggerty, S.E.** Thermal stability and spectroscopic studies of zemkorite: a carbonate from the Venkatampalle kimberlite of southern India // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 1384-1389.

56. **Pertlik F.** Structural investigations of synthetic fairchildite,  $K_2Ca(CO_3)_2$  // *Zeitschrift für Kristallographie*, 1981, v. 157, p. 199-205.
57. **Petibon C.M., Kjarsgaard B.A., Jenner G.A., Jackson S.E.** Phase relationships of a silicate-bearing natrocarbonatite from Oldoinyo Lengai at 20 and 100 MPa // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 2137–2151.
58. **Russell H.D., Hiemstra S.A., Croeneveld D.** The mineralogy and petrology of the carbonatite at Loolekop, Eastern Transvaal // *Transactions of the Geological Society of South Africa*, 1954, v. 57, p. 197-208.
59. **Schnorrer-Kohler G., David W.** Die blei- und silberhutte braubach in ihre haldenminerale // *Lapis*, 1991, v. 16 (1), p. 38-53.
60. **Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B.** Potassium sulphides in kimberlite-hosted chloride-“nyerereite” and chloride clasts of Udachnaya-East pipe, Yakutia, Russia // *Can. Mineral.*, 2008, v. 46, p. 1079-1095.
61. **Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Zaitsev A.N., Kamenetsky M.B.** Immiscible melt inclusions in nepheline phenocrysts from nephelinite lavas, Oldoinyo Lengai: heating experiments and compositional constraints // *Geochemistry of magmatic rocks-2009. Abstracts of 26<sup>th</sup> International conference. School «Geochemistry of Alkaline rocks»*, Moscow, 2009, p. 136-138.
62. **Spencer K.J., Lindsley D.H.** A solution model for coexisting iron-titanium oxides // *Am. Mineral.*, 1981, v. 66, p. 1189-1201.
63. **Stoppa F., Jones A.P., Sharygin V.V.** Nyerereite from carbonatitic rocks at Vulture volcano: implications for mantle metasomatism and petrogenesis of alkali carbonate melts // *Central European Journal of Geosciences*, 2009, v. 1, no. 2, p. 131-151.
64. **Tailby N.D., Mavrogenes J.A.** Na-Ca-Mg carbonate melt inclusions from the Spitskop carbonatite: implications for the evolution and crystallization of carbonatite magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009 (submitted).
65. **Vamvuka D., Zografos D.** Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion // *Fuel*, 2004, v. 83, p. 2051–2057.
66. **Veksler I.V., Nielsen T.F.D., Sokolov S.V.** Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 2015-2031.
67. **Verwoerd W.J.** Mineral deposits associated with carbonatites and alkaline rocks // In: *Mineral deposits of Southern Africa* (eds. Anhaeusser C.R., Maske S.), Geological Society of South Africa, Pretoria, 1986, v. 2, p. 2173-2191.
68. **Wilson M.G.C.** Copper // In: *The mineral resources of South Africa* (eds. Wilson M.G.C., Anhaeusser C.R.). Council for Geoscience, Pretoria, 1998, Handbook 16, p. 209-227.
69. **Winbo C., Rosen E., Heim M.** Thermal analytical study of the decomposition of  $K_2Ca_2(CO_3)_3$  // *Acta Chemica Scandinavica*, 1998, v. 52, iss. 4, p. 431-434.
70. **Zaitsev A.N., Chakhmouradian A.R.** Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola Peninsula, Russia: mineralogy and possible link to carbonatite. II. Oxysalt minerals // *Can. Mineral.*, 2002, v. 40, p. 121-136.
71. **Zaitsev A.N., Keller J.** Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania // *Lithos*, 2006, v. 91, p. 191-207.
72. **Zaitsev A.N., Keller J., Spratt J., Perova E.N., Kearsley A.** Nyerereite-pirssonite-calcite-shortite relationships in altered natrocarbonatites, Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Can. Mineral.*, 2008, v. 46, p. 843-860.