

РОЛЬ ГЛУБИННЫХ ФЛЮИДОВ В ГЕНЕЗИСЕ МАНТИЙНЫХ ГЕТЕРОГЕННОСТЕЙ И ЩЕЛОЧНОГО МАГМАТИЗМА

Л.Н. Когарко

Институт геохимии и аналитической химии РАН, 117975, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия

Щелочной магматизм возник на рубеже 2,5—2,7 млрд лет и непрерывно нарастал в истории Земли. Появление щелочных пород совпало со сменой геодинамического режима нашей планеты — к тектонике плюмов присоединилась тектоника плит. Глобальные проявления тектоники плит на рубеже архей—протерозой вызвали субдукцию уже значительно окисленной океанической коры, обогащенной летучими компонентами, и начало крупномасштабного мантийного метасоматоза, ведущего к возникновению обогащенных резервуаров — источников щелочно-карбонатитового магматизма. Исследования метасоматизированного мантийного материала показали наличие следов первичных карбонатных расплавов, состав которых (по данным ионного зонда) чрезвычайно обогащен редкими элементами. Результаты позволяют предложить новую двустадийную модель генезиса богатых кальцием карбонатитов: 1) метасоматическая верлитизация и карбонатизация мантийного материала, 2) частичное плавление верлитизированной мантии, в результате чего возникают либо богатые карбонатами расплавы, либо три несмешивающиеся жидкости (при наличии достаточного количества щелочей) — силикатная, карбонатитовая и сульфидная (при высокой активности серы).

Поступление метасоматических флюидов, скорее всего, связано с активностью плюмов, поднимающихся из аномальной мантии с границы ядро—мантия.

Щелочной магматизм, карбонатиты, мантия, метасоматоз.

THE ROLE OF MANTLE FLUIDS IN THE GENESIS OF MANTLE HETEROGENEITIES AND ALKALINE MAGMATISM

L.N. Kogarko

Alkaline magmatism was generated 2.5–2.7 Ga and continuously developed throughout the Earth's history. The appearance of alkaline rocks coincided in time with change in geodynamic regime: The plume tectonics was complemented by plate tectonics. Global plate-tectonic events at the Archean-Proterozoic boundary caused the subduction of the strongly oxidized volatile-enriched oceanic crust and gave rise to large-scale mantle metasomatism, which then led to the formation of volatile-enriched reservoirs, the sources of alkaline-carbonatite magmatism. Ion microprobe studies of the metasomatized mantle material revealed impurities of primary carbonate melts highly enriched in trace elements. Based on the results obtained, a new model of the two-stage genesis of Ca-rich carbonatites is proposed: (1) metasomatic wehrlitization and carbonatization of the mantle material, (2) partial melting of the wehrlitized mantle, resulting in either carbonate-rich melts or immiscible liquids (in the excess of alkalis) — silicate, carbonatite, and sulfide (at the high activity of sulfur).

Metasomatic fluids were supplied, most likely, with plumes ascending from the core—mantle boundary.

Alkaline magmatism, carbonatites, mantle, metasomatism

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы накоплен огромный материал по мантийному метасоматозу. Работы по геохимии мантии убедительно показали, что мантийный метасоматоз — это один из важнейших процессов химической дифференциации мантии. Наиболее ярко крупномасштабный метасоматоз в мантии проявлен на примере щелочного магматизма. В качестве примера приведем наши данные [1, 2] по изотопным характеристикам крупнейших в мире щелочных магматических систем. Это гигантские щелочные интрузии и суперкрупные редкометалльные месторождения восточной части Балтийского щита — Хибинский и Ловозерский массивы (рис. 1). Из полученных данных следует, что источниками гигантских щелочных массивов Кольского п-ова и связанных с ними крупнейших в мире апатитовых и редкометалльных месторождений является обедненная мантия, причем обедненная в течение многих миллионов лет. Первичные (нормированные по возрасту) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ укладываются в интервал 0,7035—0,7038, а величины ϵ_{Nd} составляют +4,5...+5.

Возникает парадокс — наиболее обогащенные редкими элементами магматические системы формировались из обедненной редкими элементами мантии. Колоссальное концентрирование ниобия, циркония, редких земель и фосфора в щелочных породах данного региона связано, по всей вероятности, с крупномасштабными процессами мантийного метасоматоза, прошедшего в узком временном интервале (371—361 млн лет, поздний девон), иначе успели бы накопиться радиогенные изотопы и изотопные характеристики были бы другими.

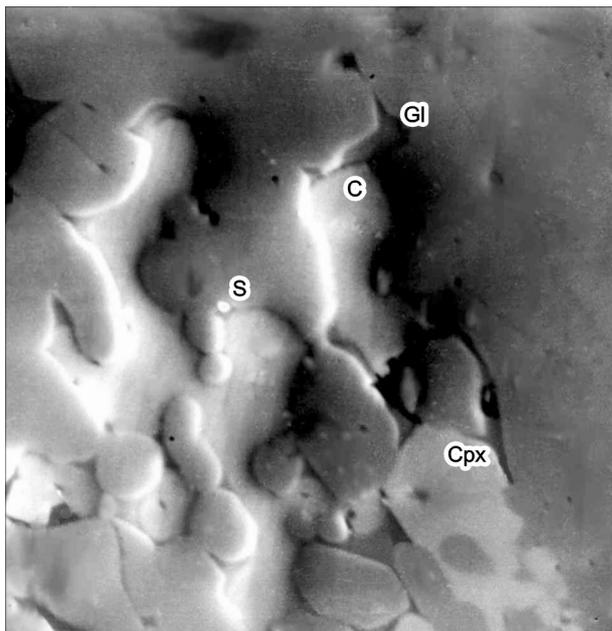
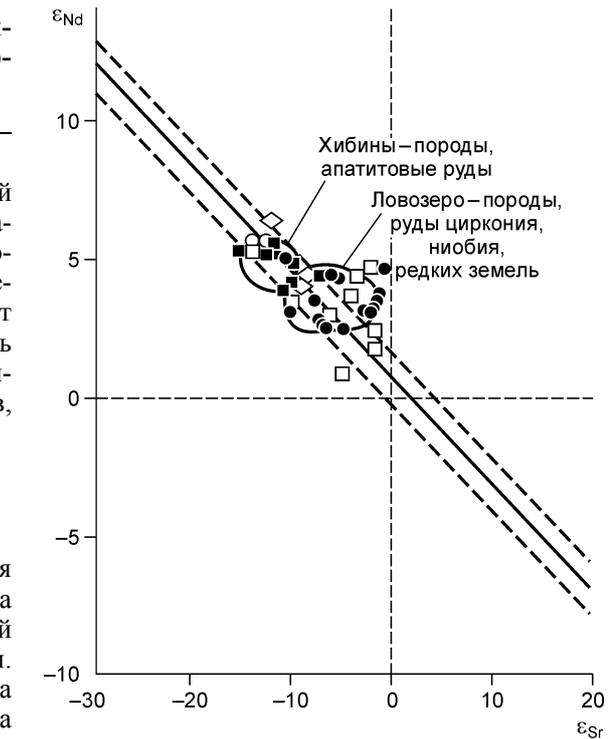
Рис. 1. Положение пород и руд Ловозерского и Хибинского массивов на диаграмме мантийной корреляции ϵ_{Nd} — ϵ_{Sr} .

Таким образом, возникновение короткоживущей неоднородности (в результате мантийного метасоматоза) в девонской мантии Кольского п-ова — необходимое условие для генерации крупнейших редкометалльных месторождений. В этой связи представляет большой интерес ряд исследований, показавших очень быструю генерацию щелочных и карбонатитовых вулканических систем — в течение нескольких десятков, а иногда менее десяти лет [3].

МАНТИЙНЫЙ КАРБОНАТНЫЙ МЕТАСОМАТОЗ ЛИТОСФЕРНОЙ ОКЕАНСКОЙ МАНТИИ

В последние годы мы вели активные исследования карбонатного метасоматоза мантии Мирового океана на примере ряда океанических островов и литосферной континентальной мантии Восточной Антарктиды. Наиболее ярким примером мантийного метасоматоза является подкорковый субстрат Канарского архипелага (о. Монтана-Клара).

Нами был изучен ряд уникальных гарцбургитовых нодулей, собранных с вулканической постройки о. Монтана-Клара (Канарский архипелаг), в которых нами впервые было обнаружено существование первичных карбонатов [4]. Один из изученных ксенолитов размером 8×6 см состоит из оливина (86 %) первой и второй генерации, ортопироксена (11 %), шпинели (<1 %), клинопироксена (2,1 %), карбоната (<1 %) и стекла (3 %). Минералы первой генерации (оливин, ортопироксен, шпинель) секутся мелкозернистыми агрегатами, состоящими из клинопироксена, стекла и карбоната (рис. 2). Карбонат в изучаемых нодулях образует обычно небольшие (10—30 мм) выделения овальной, круглой и червеобразной формы (рис. 3), которые находятся только в ассоциации со стеклом, оливином второй генерации и шпинелью, а также с клинопироксеном. Карбонат обогащен кальцием и имеет низкие концентрации магния и железа (таблица), в нем найдены крошечные кристаллы флюорита, возможно, присутствует апатит. В одном из выделений отмечена минеральная фаза округлой формы размером <1 мкм, т. е. меньше размера электронного пучка. Эта минеральная фаза содержит хром, церий и лантан; церий превалирует над лантаном. Из таких полуколичественных анализов можно предположить, что данная фаза представляет собой смесь очень мелких кристаллов карбонатов церия, лантана и хромита или же минерал, принадлежащий группе шпинели с формулой $AM_{12}O_{19}$, где А — это Ce-La и М — Cr (криштонит?).



Стекло светло-коричневого или иногда коричневого цвета образует червеобразные интерстициальные прожилки и затеки между кристаллами. Очень часто в прожилках оно находится в ассоциации с маленькими кристаллами клинопироксена, оливина второй генерации, шпинели и карбонатов. Его состав попадает в трахитовое (сиенитовое) поле с довольно высоким апатитовым коэффициентом (0,8—0,9). Очень мелкие (10 мм) глобулы

Стекло светло-коричневого или иногда коричневого цвета образует червеобразные интерстициальные прожилки и затеки между кристаллами. Очень часто в прожилках оно находится в ассоциации с маленькими кристаллами клинопироксена, оливина второй генерации, шпинели и карбонатов. Его состав попадает в трахитовое (сиенитовое) поле с довольно высоким апатитовым коэффициентом (0,8—0,9). Очень мелкие (10 мм) глобулы

Рис. 2. Фотография в отраженных электронах прожилков метасоматизированного материала, развитого по спайности ортопироксена.

С — карбонат, Crx — клинопироксен, S — сульфид, Gl — стекло, $\times 120$.

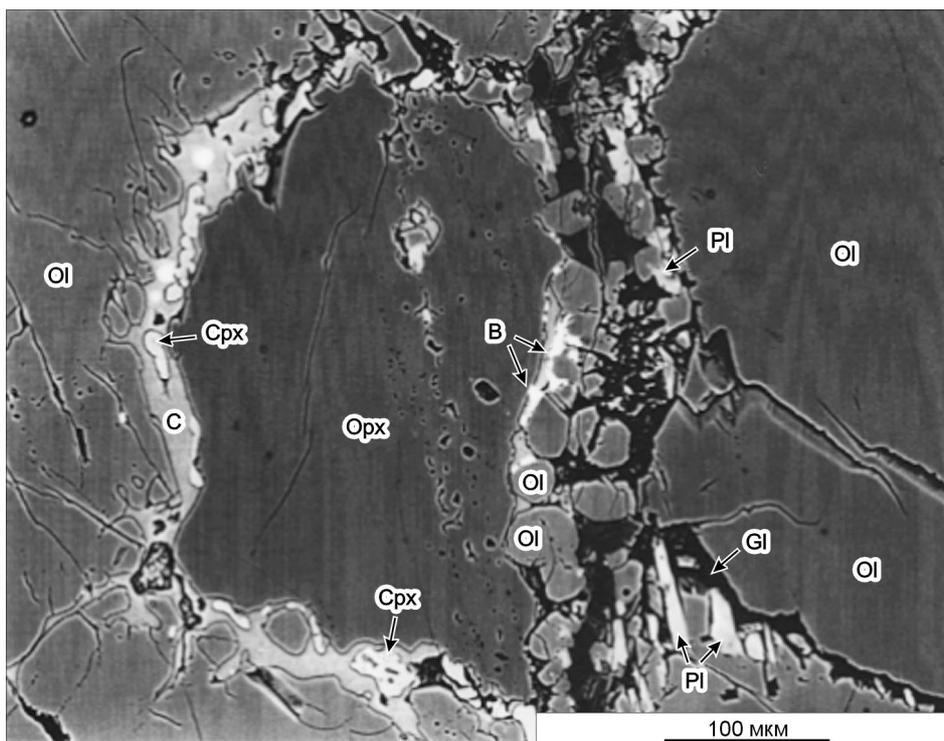


Рис. 3. Фотография в отраженных электронах реакционной зоны.

С — карбонат, G1 — стекло, В — бариевый целестин, Ol — оливин, Pl — плагиоклаз, Срх — клинопироксен, Орх — ортопироксен.

первоначально богатого сульфидами материала присутствуют в силикатном стекле, обычно очень близко к границам стекло—карбонат. Электронно-микронзондовые анализы показывают, что эти глобулы представляют собой по составу и минералогически комплекс с оксидными краями толщиной 1 мкм и ядрами, содержащими смесь сульфидов и мелкозернистых оксидных фаз Fe, Ni и Cu, включая Fe-содержащие бунзенит (NiO), треворит (с идеальной формулой $NiFe_2O_4$) и магнетит. Также был найден пироксен с

Состав (мас.%) исследованных нодулей и минералов

Компонент	Ксенолит MC-12	Оливин (I)	Шпинель		Стекло	Карбонат		Ортопироксен (I)	Оливин (II)	Клинопироксен (II)
			1	2						
SiO ₂	44,50	41,60	—	—	63,80	4,10	1,10	57,40	39,30	54,30
TiO ₂	0,03	—	0,03	—	0,70	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,88	—	30,30	25,70	16,00	1,20	0,27	1,00	—	3,00
FeO	7,70	8,60	15,40	13,90	2,00	0,59	0,28	5,20	7,30	2,60
MnO	0,13	—	—	—	—	0,09	—	0,11	0,14	0,12
Cr ₂ O ₃	0,30	—	39,50	44,70	0,06	0,14	0,18	0,50	—	0,97
NiO	—	0,31	0,10	0,10	—	—	—	0,11	0,37	—
MgO	45,60	50,10	15,40	15,00	2,50	6,80	3,10	34,60	51,10	17,90
CaO	0,75	0,07	—	—	3,80	54,30	50,80	0,21	0,20	19,80
Na ₂ O	0,11	—	—	—	6,40	0,20	0,31	—	—	1,10
K ₂ O	0,04	—	—	—	3,80	0,13	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,05	—	—	—	—	1,90	—	—	—	—
S	NA	—	—	—	—	0,24	—	—	—	—
Сумма	100,1	100,7	100,7	99,4	99,1	69,7	56,0	99,1	98,4	99,8
Mg#	0,91	0,91	0,67	0,66	0,69	0,95	0,93	0,92	0,93	0,93



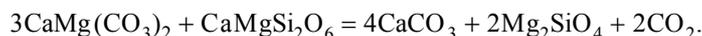
Рис. 4. Фотография в отраженных электронах карбонатизированной метасоматической зоны.

Срх — клинопироксен, Орх — ортопироксен, С — карбонат.

7,6 мас.% NiO. Подобные оксид-сульфидные смешанные фазы были описаны в офиолитовом комплексе [5]. Такое собрание фаз, по аналогии с сульфидами в других верхнемантийных нодулях [6], могло изначально сформировать несмешивающиеся богатые Fe, Ni, Cu моносульфидные глобулы, которые впоследствии распались на пентландит, пирротин и халькопирит и, в конечном счете, были изменены под действием низкой температуры и окисляющих флюидов.

В одном из шлифов (МС-12) исследуемого ксенолита мы нашли выделение карбоната в ассоциации со стеклом довольно крупного размера (250 × 150 мкм), расположенное на границе между двумя кристаллами оливина. Карбонат погружен в стекло, образует четкий мениск, его более мелкие выделения имеют круглую или овальную форму и окружены стеклом. Также существуют полости овальной формы, в которых, очевидно, был карбонат, разрушенный при полировании. Этот высококальциевый карбонат с низким содержанием магния по составу близок к карбонату из карбонатит-совита.

Текстурные характеристики исследованного нодуля и химический состав его минералов свидетельствуют о метасоматическом взаимодействии гарцбургита в мантии о. Монтана-Клара с первичным доломитовым расплав-флюидом. Последний, возможно, был доставлен с более низких зон карбонатизированной мантии в ходе ее частичного плавления. Следующие реакции — результат такого взаимодействия:



Такая ассоциация вторичных минералов, как оливин, пироксен и шпинель, означает, что имела место частичная верлитизация начального гарцбургита. Первичный карбонатный расплав мантийного материала с о. Монтана-Клара был в значительной степени обогащен натрием, так как клинопироксен в исследуемом нодуле содержит до 1,1 % Na₂O. Такое количество Na₂O, по нашим расчетам, основанным на экспериментальных данных [7], соответствует ~5 % Na₂CO₃. Следовательно, метасоматическая ассоциация вторичных минералов была в равновесии с Na-содержащим доломитовым составом. Однако исследуемый карбонат из нодуля содержит низкие концентрации Na₂O (0,1—0,3 %). Возможно, натрий был растворен поздними низкотемпературными флюидами. Их присутствие доказывается окислением и распадом сульфидов. По экспериментальным данным работы [8] можно сделать вывод о том, что ниеререйт, являющийся основным натриевым соединением в натрокарбонатитах, растворяется инконгруэнтно в условиях низкотемпературного гидротермального процесса. Натриевый карбонат входит в раствор во время реакции ниеререйта с гидротермальным флюидом, так как растворимость кальциевого карбоната

ниже на порядок. Во время реакции первичного карбонатного расплава с гарцбургитом Ca/Mg и Mg/Fe в метасоматизированном растворе изменяются. Согласно экспериментальным данным из [6], с увеличением давлений разделение Ca и Mg между расплавом и клинопироксеном сдвигается в сторону обогащения жидкости Ca, $Ca/(Ca + Mg + Fe + Na)$ в карбонатном расплаве достигает 0,92. Отношение магния к железу также увеличивается. Богатый кальцием карбонат (см. таблицу) заключен в верлитовые прожилки исследуемого нодуля и характеризуется очень высокими $Ca/(Ca + Mg + Fe + Na) = 0,84—0,91$ и $Mg/(Mg + Fe) = 0,95$. Такие отношения являются результатом реакций, протекавших при давлениях ниже 20 кбар.

Используя пироксеновый и оливиновый геобарометры [9], мы оценили нижний предел температуры и давления реакции между карбонатным расплавом и гарцбургитом, так как в данном процессе ортопироксен — нестабильная фаза. Определенные температуры попадают в интервал 1150—1075 °С, а давления — 23—27 кбар. Фугитивность кислорода была определена по оливин-шпинель-ортопироксеновому геобарометру [10] и составляет 0,76—0,06 логарифмических единиц ниже кварц-фаялит-магнетитового буфера.

Наше исследование продемонстрировало очень сложную геологическую историю мантийного материала с о. Монтана-Клара. Крайне деплетированный характер исследуемого ксенолита (см. таблицу) указывает на процессы значительного (более 25 %) плавления, в ходе которого первоначальный субстрат потерял так называемые базальтовые элементы — CaO, Al_2O_3 , TiO_2 , Na_2O и др. Вся сера, должно быть, была потеряна в ходе этого процесса благодаря низким температурам плавления мантийных сульфидов. Позднее этот деплетированный мантийный материал был пронизан метасоматизированным карбонатным расплав-флюидом, в котором превалирует доломитовая компонента и он содержит натрий и, возможно, калий, серу, легкие редкие земли, стронций и фосфор.

Во время метасоматических реакций происходила частичная верлитизация первичного гарцбургита вдоль прожилков и трещин. Позднее, в ходе очень быстрого поднятия мантийного материала (в ином случае первичный карбонат не „выжил“ бы), ассоциация верлитовых минералов, содержащая карбонат, расплавилась из-за уменьшения давления. Характер взаимоотношений между карбонатом, сульфидными глобулями и стеклом (см. рис. 2—4) доказывают процессы несмесимости карбонатного, силикатного и сульфидного расплавов. Несмесимость силикатного или сульфидного расплавов была известна. Многие авторы также докладывали о несмесимости силикатной и карбонатной жидкостей в широком диапазоне температур и давлений [11, 12] и др. Однако несмесимость в карбонатно-силикатно-сульфидной системе не была продемонстрирована. Таким образом, наши исследования впервые выявили существование несмесимости в силикатно-карбонатно-сульфидных системах в условиях верхней мантии.

Итак, исследованная ассоциация карбонат + стекло + сульфиды + клинопироксен + ортопироксен + шпинель является результатом процесса метасоматического взаимодействия деплетированной мантии с карбонатным расплав-флюидом и последующего частичного плавления, приводящего к формированию карбонатной жидкости, близкой к коровым карбонатитам. Можно заключить, что высококальциевый карбонатный расплав может формироваться в ходе частичного плавления верлитизированной мантии. В этом отношении можно отметить, что ранее нами были найдены ксенолиты карбонатного верлита с высококальциевым карбонатом, содержащим 3,52 % MgO, с о. Св. Винсента (о-ва Капе-Верди), где широко распространен карбонатитовый вулканизм.

Следовательно, изученная уникальная ассоциация минералов, включающая карбонат и стекло, может рассматриваться как мини-модель генерации карбонатитовых магм в ходе процесса частичного плавления верлитизированного и карбонатизированного мантийного субстрата. Развитие карбонатитового магматизма на Канарских о-вах, о-вах Капе-Верди, вероятно, связано с частичным плавлением карбонатизированной мантии Южной Атлантики, которое имело крупномасштабный характер.

МАНТИЙНЫЙ КАРБОНАТИТОВЫЙ МЕТАСОМАТОЗ В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Исследованное нами метасоматическое взаимодействие (доломитового) расплав-флюида с мантийным материалом целесообразно рассмотреть в свете экспериментальных данных по системам типа пиролит— CO_2 — H_2O [13—15] (рис. 5). На диаграмме выделяются поля устойчивости различных фаз, концентрирующих летучие компоненты (H_2O и CO_2). На глубинах свыше 220—300 км в мантийном лерцолите могут присутствовать высокоплотные водные магнезиальные силикаты (типа хондродита, клиногумита и т. п.) вместе с магнезитом; на тех же глубинах (в зависимости от температуры) вместе с магнезитом (+оливин, 2 пироксена, гранат и, возможно, следы флогопита) может присутствовать богатый водой пар, так как в этой области водные высокоплотные магнезиальные силикаты и амфибол не устойчивы; выше 90 км вода уходит в роговую обманку, и летучие оказываются сконцентрированными в амфиболе и магнезите, активность воды и углекислоты в газовой фазе падает. Приблизительно на той же

глубине (около 90 км при 1000 °С, на 50 км при 700 °С) происходит смена магнезита доломитом в результате протекания обменной реакции с участием двух пироксенов



На меньших глубинах развита ассоциация амфибол + доломит вплоть до достижения границы устойчивости доломита в парагенезисе лерцолитовых минералов, отвечающей реакции декарбонатизации



выше H_2O и CO_2 будут входить в состав амфибола и пара либо одного только пара.

В области более высоких температур поля лерцолита с фазами, включающими летучие, ограничиваются кривой начала плавления мантии (солидус). При наличии в системе одновременно воды и углекислоты солидус имеет сложную форму вследствие пересечения его с рядом минеральных реакций. В интервале глубин 400—100 км температуры солидуса падают с 1550 до 1000 °С. На этом интервале вплоть до пересечения солидуса с приведенной выше реакцией разложения доломита (точка Q около 80 км, см. рис. 5) в составе начальных выплавов преобладающим является доломитовый компонент, т. е. возникающая магма является не силикатным, а карбонатитовым расплав-флюидом (содержания силикатов не превышают 6 %) [16]. Доломит является преобладающим компонентом близсолидусного расплава и в тех случаях, когда плавлению подвергается магнезитсодержащий лерцолит. На меньших глубинах близсолидусный расплав приобретает силикатный характер. Содержание силикатов растет также при увеличении температуры выше солидусных и на больших глубинах. При этом карбонатитовые магмы будут сменяться расплавами типа первичных магм оливиновых мелилититов или кимберлитов [17, 18]. В равновесии с природными лерцолитами, содержащими щелочи, в состав близсолидусного карбонатного расплава на глубинах порядка 60—100 км входят заметные количества карбонатов щелочей, но доломит по-прежнему остается преобладающим компонентом [19]. При наличии аксессуарного апатита близсолидусный перидотитовый расплав будет содержать до 25 % P_2O_5 [20].

В природных мантийных перидотитах близсолидусные карбонатные расплавы содержат определенное количество воды, хотя ее роль, по-видимому, является ограниченной [13]. Флюид, который может присутствовать в равновесии с близсолидусным карбонатным расплавом при давлениях, превышающих верхний предел устойчивости амфибола, имеет высокие содержания воды и незначительные концентрации CO_2 . При давлениях выше 6—8 ГПа (глубины 180—240 км) между близсолидусным карбонатным расплавом и водным флюидом происходят критические явления [21], т. е. между этими двумя фазами могут иметь место постепенные переходы. Подобная серия надкритических фаз с вариацией составов от богатого карбонатами расплава до силикатно-водной смеси наблюдалась в виде микровключений в алмазах [22].

Как видно из рис. 5, пересечение нормальной кратонной геотермы с линией начала плавления содержащего летучие лерцолита достигается на глубинах 300 и 200 км (точки 1 и 2). В этом интервале глубин в холодной субкратонной мантии появляется небольшое количество карбонатитового расплава, который, однако, должен затвердевать с выделением богатой водой пара при его продвижении выше глубинной отметки 200 км. В случае более горячих геотерм (например субкратонная геотерма с перегибом, см. рис. 5) интервал глубин частичного плавления мантийного вещества будет значительно шире. При незначительной мощности литосферы (например, в районах срединных океанических хребтов или континентальных рифтов) геотерма может приближаться к инвариантной точке Q (около 80 км). При продвижении вверх возникших здесь карбонатитовых расплавов, состав которых близок к доло-

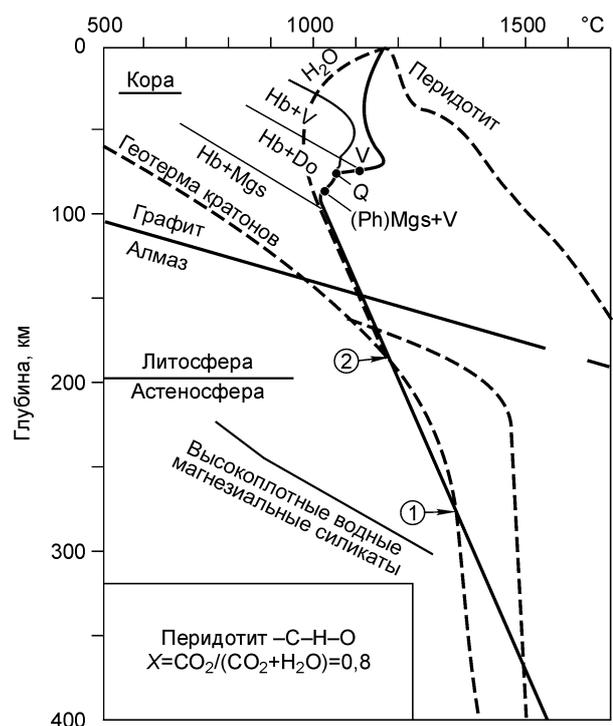


Рис. 5. Фазовая диаграмма лерцолит— CO_2 — H_2O [14, 15].

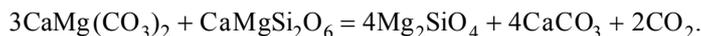
До — доломит, Hb — амфибол, Mgs — магнезит, Ph — флогопит, V — пар; Q — инвариантная точка. Цифры в кружках — пересечение геотермы кратонов с линией солидуса перидотита.

миту, они становятся неустойчивыми при взаимодействии с лерцолитовой минеральной ассоциацией, и вследствие частичной дегазации вместо доломитового появляется кальцитовый расплав. При этом вначале доломитовый расплав взаимодействует с ортопироксеном с одновременной потерей части CO_2



Именно этот процесс описан нами выше при рассмотрении мантийных нодулей Канарского архипелага (о. Монтана-Клара).

В дальнейшем после снижения доли энстатитового компонента в клинопироксене, расплав превращается из доломитового в кальцитовый. В упрощенном виде этот процесс можно представить как взаимодействие доломита с клинопироксеном, сопровождающееся дальнейшей частичной дегазацией:



В ходе подобных процессов, протекающих в зонах скопления карбонатного расплава, лерцолит замещается верлитом. В равновесии с верлитом расплав с преобладанием кальцитового компонента будет устойчив вплоть до коровых давлений.

Таким образом, в области очень больших глубин (240—180 км) мантийный флюид представлен водным карбонатно-силикатным надкритическим флюидом, на меньших глубинах (180—100 км) возрастает роль воды в мантийной газовой фазе (так как амфибол в этой области неустойчив), активность углекислоты в равновесном паре низка, так как в этих зонах устойчивы доломит и магнезит. На глубинах 80 км и выше главным компонентом мантийной газовой фазы является CO_2 .

Близосolidусные карбонатные расплавы весьма подвижны в межзерновом пространстве мантийных пород [23] и, следовательно, они могут быть активными агентами мантийного метасоматизма. Их взаимодействие с мантийными породами может инициировать кальциевый и щелочной метасоматизм.

Возникает вопрос о возможности переноса карбонатными расплавами редких и рудных элементов. Как известно, с карбонатами связаны суперкрупные месторождения ниобия и редких земель Бразилии, Канады, России, Африки и Китая. Тем не менее исследования геохимии редких элементов в карбонатизированных и метасоматизированных мантийных ксенолитах [24] показывают весьма низкую растворимость высокозарядных редких элементов (Ti, Nb, Ta, Zr) в карбонатных расплавах. В качестве примера можно привести данные по распределению редких элементов в высокощелочных карбонатных лавах Олдоньо Ленгаи [25]. На рис. 6 видны минимумы для титана, ниобия, тантала, циркония, гафния и тяжелых редких земель. Поведение ниобия меняется в водосодержащих карбонатных системах. Экспериментальные исследования системы $\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [26] показали очень высокую растворимость Nb (до 5 %) в эвтектике $\text{CaCO}_3-\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 650 °C и давлении 1 атм.

Аналогичные закономерности отмечаются и для редкоземельных элементов. Экспериментальные данные Д. Гамильтона и др. [27] показали, что в равновесиях двух несмешивающихся жидкостей карбонатного и силикатного составов, редкие земли при низких давлениях (0,8—2 кбар) концентрируются в силикатном расплаве, коэффициенты распределения REE в карбонатных жидкостях заметно ниже единицы, например $\text{La} = 0,5-0,6$. С ростом давления коэффициенты распределения возрастают, однако увеличение температуры приводит к заметному падению растворимости редких земель в карбонатных расплавах. Принципиально иная картина отмечается в системах, содержащих воду. Экспериментальные данные по системе $\text{CaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [28], исследованной при давлении 1 кбар, показали, что в эвтектическом расплаве растворимость $\text{La}(\text{OH})_2$ составляет около 20 % при температуре 610 °C. С увеличением в расплаве $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ растворимость лантана возрастает почти в 2 раза. В водосодержащих системах $\text{CaCO}_3-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{CaF}_2$ и $\text{CaCO}_3-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{BaSO}_4$ растворимость флюорита и барита чрезвычайно высока — 26 % CaF_2 и 22 % BaSO_4 [29].

Проведенные нами эксперименты по изучению растворимости серы в карбонатных магмах показали очень низкие концентрации S в карбонатной жидкости при равновесии двух несмешивающихся расплавов — карбонатного и сульфидного [30]. При увеличении

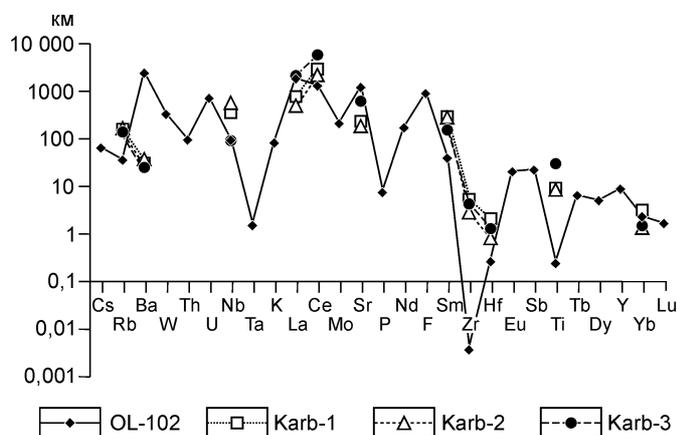


Рис. 6. Спайдер-диаграмма для щелочных карбонатитов Олдоньо Ленгаи (OL-102) и рассчитанных составов карбонатного расплав-флюида карбонатизированных мантийных нодулей Южной Патагонии (Karb-1, Karb-2, Karb-3).

концентрации щелочей в системе до 15 % растворимость серы в тех же условиях возрастает до 3,5 %. Эти результаты согласуются с очень высокими концентрациями серы (до 5,58 %) в щелочных карбонатитовых лавах вулкана Олдоньо Ленгаи, содержащими около 30 % Na_2O [25]. Проведенный обзор экспериментальных данных убедительно свидетельствует о том, что емкость метасоматических карбонатных расплавов в отношении переноса редких элементов, таких как ниобий, редкие земли, фтор и барий значительно возрастает с увеличением активности воды и щелочей. По-видимому, это связано с образованием гидроксикомплексов высокозарядных элементов, обладающих амфотерными свойствами. Данные по геохимии редких элементов в метасоматических клинопироксенах мантийных нодулей Южной Патогонии, возникших в процессах водного щелочно-карбонатного метасоматоза [31], позволили нам рассчитать концентрации редких элементов в карбонатном расплав-флюиде (см. рис. 6). Эти расчеты показали в целом большое сходство в распределении редких элементов в мантийном карбонатном расплав-флюиде и щелочно-карбонатитовой лаве вулкана Олдоньо Ленгаи. Тем не менее отмечаются заметно более высокие концентрации высокозарядных элементов (титана, ниобия, циркония) в щелочноводном карбонатном мантийном флюиде по сравнению с весьма сухими щелочными лавами Олдоньо Ленгаи.

ЩЕЛОЧНОЙ МАГМАТИЗМ — МОНИТОРИНГ ГЛУБИННОГО МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА И ГЕОХИМИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ПОДКОРОВОГО СУБСТРАТА

Эволюция магматических режимов Земли определяется прежде всего процессами глобальной дифференциации мантии как крупнейшей геоболочки нашей планеты. С одной стороны, постаккреционная история Земли связана с многократными эпизодами плавления мантии, в результате которых мантия непрерывно должна была терять легкоплавкие компоненты (CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , редкие литофильные элементы) и превращаться в резко деплетированный резервуар, из которого способны выплавляться в дальнейшем только высокомагнезиальные, обедненные редкими элементами, расплавы. Однако такой тенденции в геологическом развитии Земли не наблюдается. Напротив, появляется все большее количество фактического материала, показывающего рост обогащенности первичных мантийных магм (базальтов, пикритов) титаном, легкими редкими землями, некогерентными элементами с течением геологического времени [32].

Изотопные исследования фиксируют наличие значительно обогащенных редкими элементами резервуаров в мантии, существование которых было бы невозможно в рамках модели непрерывного глобального плавления мантии в постаккреционное время. Все это привело в последние годы к развитию идей об активном взаимодействии мантия—кора [33], в ходе которого происходит крупномасштабный обмен веществом и создаются условия для возникновения обогащенных резервуаров. Одним из важ-

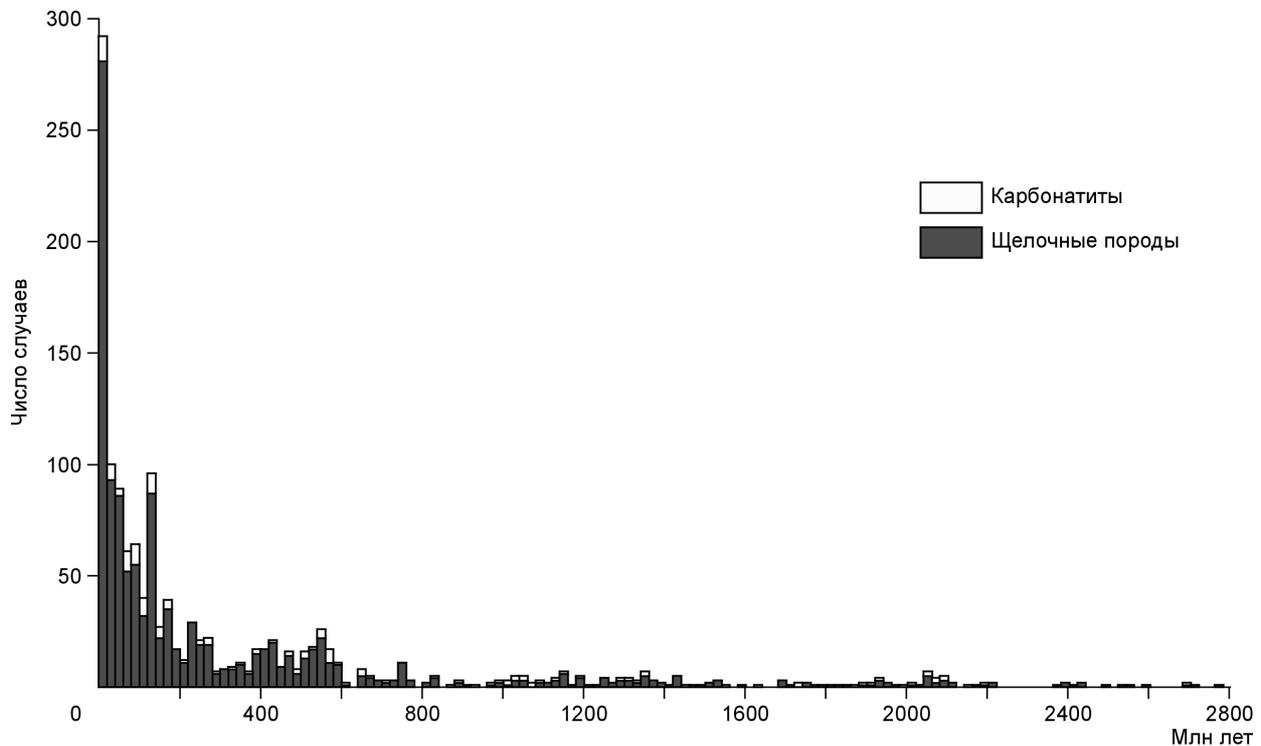


Рис. 7. Гистограмма распределения щелочных пород континентов во времени.

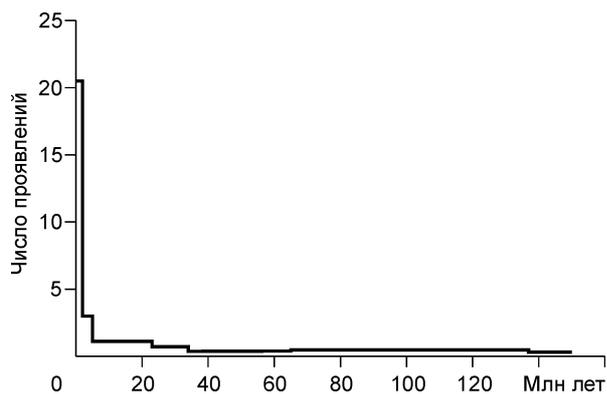


Рис. 8. Гистограмма распределения внутриплитного магматизма Атлантики во времени.

нейших геохимических следствий подобного процесса является образование обогащенных редкими элементами блоков в мантийном субстрате. Не вызывает сомнения, что появление щелочного магматизма в истории Земли, с которым связано колоссальное концентрирование редких элементов, вызвано именно генерацией подобных зон в мантии.

Обобщение обширных литературных материалов и наших данных [34] показало, что щелочной магматизм в истории Земли возник на рубеже

2,5—2,7 млрд лет. Щелочные породы старше 2,7 млрд лет отсутствуют (рис. 7). Как видно из рисунка, в процессе эволюции Земли происходит непрерывное нарастание активности щелочного магматизма, возрастает и мощность щелочных формаций в течение геологического времени. Например, общий объем молодых платофанолитов Кении составляет более 50 тыс. км³ [35], что значительно превышает мощность щелочных проявлений всех геологических эпох вместе взятых. Также В.Г. Лазаренков [36] отмечал рост масштабов щелочного магматизма во времени. Интересно отметить, что эволюция магматизма океанов имеет ту же направленность. На основании созданного нами банка данных по магматизму островов и подводных гор Атлантического океана, имеющему в основном щелочной характер, было показано, что интенсивность внутриплитного магматизма значительно нарастает в течение геологического времени (рис. 8) Появление щелочных пород на границе архей—протерозой совпало с рядом крупных глобальных событий. Эта граница — очень важная веха в истории Земли.

1. Большинство авторов именно с этим рубежом связывают смену геодинамического режима нашей планеты — к тектонике плюмов присоединилась тектоника плит [37].

2. Именно на этом рубеже сформировалась кислородная атмосфера Земли в основном за счет диссипации водорода в космос [38]. Некоторые авторы придают решающее значение в генезисе кислородсодержащей атмосферы Земли фотосинтезу в результате деятельности живых организмов [39]. Предполагается, что ранее атмосфера состояла из смеси CH₄, H₂, N₂ и CO₂ [40].

3. На границе архей—протерозой отмечался самый мощный рост континентальной коры, сформировались платформенные режимы. Под влиянием кислородсодержащей атмосферы на этом рубеже происходило образование „окисленных“ морских осадков — джеспелитов, карбонатов, произошло окисление палеопочв [39]. Интересно отметить, что архейские супергигантские осадочные месторождения уранинита и пирита (типа Витватерсранд), а также сидерита (Лабрадор) не имеют аналогов в постархейское время, так как минералы, слагающие эти руды, неустойчивы в кислородной атмосфере [39, 41].

Глобальные проявления тектоники плит на рубеже архей—протерозой вызвали субдукцию уже значительно окисленной океанической коры, содержащей повышенные концентрации летучих компонентов (в основном H₂O и CO₂), что в свою очередь привело к вовлечению в мантийные циклы этих компонентов. Активное взаимодействие кора—мантия не только способствовало увеличению содержания летучих в мантии, потерявшей эти компоненты в процессах высокотемпературной аккреции на ранних этапах развития Земли, но и вызвало окисление мантийного флюида, по-видимому, состоящего в допротерозойское время в основном из смеси метана и водорода [38].

Наши расчеты показывают, что за последние 2,5 млрд лет в результате процессов субдукции океанической коры, содержащей в среднем 2,5 % H₂O, приток воды в мантию составил 2,5·10²³ г·моль. Этого количества воды достаточно, чтобы окислить около 1/10 железа мантии и повысить окислительный потенциал до буферной системы (кварц—фаялит—магнетит), который сейчас и принимается большинством геохимиков для мантии.

В качестве геохимического следствия глобальной дегазации субдуцированного материала и высвобождения окисленного флюида (воды и углекислоты) понижается температура солидуса пиролита, возникает пленочное плавление по механизму, предложенному Рингвудом [42]. Можно предполагать, что именно расплавы низких степеней плавления, обогащенные водой и углекислотой, способные к переносу огромного количества редких несовместимых элементов и щелочей, являются главными агентами метасоматоза мантийного субстрата.

Таким образом, процессы окисления атмосферы Земли, а затем мантии на границе архей—протерозой как результат смены геодинамического режима планеты и резкой активизации взаимодействия кора—мантия привели к глобальным метасоматическим перемещениям вещества и возникновению обогащенных редкими элементами зон в подкоровом субстрате — источнике щелочного магматизма. Совпадение

по времени этих событий (окисление атмосферы и появление щелочных пород) не может быть случайным и, несомненно, указывает на фундаментальную связь этих процессов.

Тем не менее при рассмотрении взаимосвязи щелочного магматизма и мантийного метасоматоза возникает очень серьезная проблема. Наши расчеты показывают, что для генерации крупных щелочных магматических провинций, с которыми связаны гигантские редкометалльные месторождения (например, Кольской, Южно-Африканской, Бразильской), объемы плавления мантийного субстрата должны быть колоссальными. Расчеты показали, что для Хибино-Ловозерской магматической системы объем плавящейся мантии должен быть на полтора порядка выше, чем объем Сибирского суперплюма. Это противоречит геологическим данным. Выходом из этого положения может быть модель существования в мантии обогащенного редкими элементами специфического резервуара.

В последние годы работами по сейсмотомографии [43] установлено существование новой структурной гетерогенности нижней мантии, которая начинается около 1000 км и продолжается до слоя D — 2300 км. В этой области отмечается заметное замедление скорости продольных волн [43]. Эти данные предполагают не два динамических режима (верхняя и нижняя мантия) в мантийном резервуаре Земли, как это было принято ранее, а три. Выявленная неоднородность прослеживается приблизительно на 2/3 пограничного слоя нижняя мантия—ядро и составляет 20—30 % от всей мантии Земли. Гетерогенность обусловлена повышенной вязкостью и плотностью в самых низах нижней мантии.

Предположение о существовании аномального слоя в нижней мантии подтверждается моделированием теплового режима Земли [43]. Согласно этим данным, для объяснения довольно высокого теплового потока Земли необходимо допустить существование аномального слоя в мантии, содержащего около 2 г/т урана.

Общие закономерности фракционирования редких и радиоактивных элементов в мантийных резервуарах позволяют подойти к оценке распределения несовместимых элементов в аномальном слое нижней мантии. Допуская пропорциональность фракционирования несовместимых элементов в мантийных процессах, можно предположить, что их концентрации, так же как и содержание урана, будут на 2 порядка выше по сравнению с примитивной мантией. Конечно, эти оценки носят полуквантитативный характер.

Однако при этом допущении при плавлении аномального субстрата нижней мантии на 15 % (обычно допускаемая степень плавления суперплюмов в областях развития платобазальтов), привнос 5—30 % метасоматизирующего флюида может обеспечить генерацию щелочных расплавов с концентрациями редких элементов, близкими к их средним содержаниям в ультраосновных щелочных магмах, которые рассматриваются как первичные для ультраосновных щелочных формаций Полярной Сибири и Кольского п-ова. Возникает вопрос об усилении интенсивности щелочного магматизма в течение геологического времени (см. рис. 7, 8).

Как предполагают многие исследователи, в истории Земли происходило чередование периодов с господством общемантийной и двухъярусной конвекций. По-видимому, общемантийная конвекция была причиной подъема обогащенных редкими элементами суперплюмов из аномальной мантии, приводя к формированию в прошлом (например, в девоне) гигантских щелочных магматических систем и суперкрупных редкометалльных месторождений Кольского п-ова. Вследствие непрерывного остывания Земли и возрастания вязкости мантии увеличивается вероятность перехода Земли к общемантийной конвекции, что, по-видимому, и реализуется в настоящее время. Выявленное нами возрастание роли щелочного магматизма в истории Земли, особенно в современное время, может отражать постепенное вовлечение в общемантийную конвекцию и адвекцию (плюмы) все более глубоких уровней мантии Земли, захватывая аномальный сегмент нижней мантии. Данные сейсмотомографии убедительно фиксируют наличие в настоящее время суперплюмов (Великий Африканский, гигантские Гавайский и Исландский), поднимающихся с границы ядро—нижняя мантия.

Таким образом, в ходе эволюции Земли возрастает интенсивность мантийного метасоматоза (а также роль глубинных флюидов), вероятность возникновения геохимических неоднородностей в мантии и как следствие — формирование крупных щелочных провинций, обогащенных редкими элементами. Вероятный переход Земли к общемантийной конвекции также способствовал этому процессу.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Когарко Л.Н., Крамм У., Грауэрт Б.** Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива (изотопия рубидия и стронция) // Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 4, с. 970—971.
2. **Kramm U., Kogarko L.N.** Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero apaitic centres, Kola Alkaline Province, Russia // Lithos, 1994, v. 32, p. 225—242.
3. **Pyle D.M.** Decay series evidence for transfer and storage times of natrocarbonatite magma // Carbonatite volcanism: Oldonyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites / K. Bell, J. Keller (eds.), Berlin, Springer-Verlag, 1997, p. 124—134.

4. **Kogarko L.N., Henderson M., Pacheco H.** Primary Ca-rich carbonatite magma and carbonate-silicate-sulphide liquid immiscibility in the upper mantle // *Contr. Miner. Petrol.*, 1995, v. 121, p. 267—274.
5. **Tredoux M., de Wit M.J., Hart R.J. et al.** Platinum group elements in a 3.5 Ga nickel-iron occurrence: possible evidence of a deep mantle origin // *J. Geophys. Res.*, 1989, v. 94, № B1, p. 795—813.
6. **Lorand J., Conquere F.** Contribution a l'etude des sulfures dans les enclaves de lherzolite a spinelle des basaltes alcalins (Massive Central et Languedoc, France) // *Bull. Miner.*, 1983, v. 106, p. 585—605.
7. **Dalton J.A., Wood B.J.** The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reactions in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 119, p. 511—525.
8. **Dernov-Pegarev V.F., Malinin S.D.** Calcite solubility in high temperature aqueous solutions of alkaline carbonatites and problems of carbonatite formation // *Geochemie*, 1976, v. 5, p. 643—657.
9. **Brey G.P., Kohler T.** Geothermometry in four-phase lherzolites. II. New thermobarometers and practical assessment of existing thermobarometers // *J. Petrol.*, 1990, v. 31, p. 1353—1378.
10. **Wood B.J., Bryndzys L.T., Johnsen K.E.** Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation // *Science*, 1990, v. 248, p. 337—345.
11. **Koster van Groos A.F., and Wyllie P.J.** Liquid immiscibility in the system $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$ // *Amer. J. Sci.*, 1966, v. 264, p. 234—255.
12. **Koster van Groos and Wyllie P.J.** Liquid immiscibility in the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ and its bearing on the genesis of carbonatites // *Amer. J. Sci.*, 1968, v. 266, p. 932—967.
13. **Falloon T.J. and Green D.H.** The solidus of carbonated fertile peridotite // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1989, v. 94, p. 364—370.
14. **Wyllie P.J.** Experimental petrology of upper-mantle materials, process and products // *J. Geodyn.*, 1995, v. 20, № 4, p. 429—468.
15. **Wyllie P.J., Baker M.B., and White B.S.** Experimental boundaries for the origin and evolution of carbonatites // *Lithos*, 1990, v. 26, p. 3—19.
16. **Dalton J.A. and Presnall D.C.** Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$ from 3 to 7 GPa // *Contr. Miner. Petrol.*, 1998, v. 131, p. 123—135.
17. **Dalton J.A. and Presnall D.C.** The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$ at 6 GPa // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, № 11—12, p. 1953—1964.
18. **Рябчиков И.Д.** Источники вещества и механизмы формирования алмазоносных магм // *Российская Арктика — геологическая история, минерагения, геоэкология / Под ред. Д.А. Додина, В.С. Суркова.* СПб., ВНИИОкеангеология, 2002, с. 444—451.
19. **Wallace M.E. and Green D.H.** An experimental determination of primary carbonatite magma composition // *Nature*, 1988, v. 335, p. 343—346.
20. **Ryabchikov I.D. and Hamilton D.L.** Interaction of carbonate-phosphate melts with mantle peridotites at 20—35 kbar // *S. Afr. J. Geol.*, 1993, v. 96, № 3, p. 143—148.
21. **Wyllie P.J. and Ryabchikov I.D.** Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle // *J. Petrol.*, 2000, v. 41, № 7, p. 1195—1206.
22. **Schrauder M. and Navon O.** Hydrous and carbonatitic fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 761—771.
23. **Hunter R.H. and McKenzie D.** The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1989, v. 92, p. 347—356.
24. **Ionov D.A., Dupuy C., O'Reilly S.Y. et al.** Carbonated peridotite xenoliths from Spitsbergen: implications for trace element signature of mantle carbonate metasomatism // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 119, p. 283—297.
25. **Bell K., Keller J.** Carbonatite volcanism: Oldonyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites. Berlin, Springer-Verlag, 1994, 210 p.
26. **Watkinson D.H.** Experimental studies bearing on the origin of alkalic rock-carbonatite complex and niobium mineralization at Oka, Quebec // *Canad. Miner.*, 1970, v. 10, p. 350—361.
27. **Hamilton D.L., Bedson P., Esson J.** The behavior of trace elements in the evolution of carbonatites // *Carbonatites: genesis and evolution / K. Bell (ed.).* London, Unwin Hyman, 1989, p. 405—427.
28. **Jones A.P., Wyllie P.J.** Solubility of rare earth elements in carbonatite magmas, indicated by the liquidus surface in $\text{CaCO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—La(OH)}_3$ at 1 kbar pressure // *Appl. Geochem.*, 1986, v. 1, p. 95—102.
29. **Wyllie P.J., Jones A.P.** Experimental data bearing on the origin of carbonatites, with particular reference to the Mountain Pass rare earth deposit // *Applied mineralogy / W.C. Park, D.M. Hausen, R.D. Hagni (eds.).* New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1985, p. 935—949.

30. **Kogarko L.N., Slutsky A.B.** Carbonate-silicate-sulphide liquid immiscibility in the metasomatized upper mantle // LITHOS (An International Journal of Petrology, Geochemistry and Mineralogy) abstracts of the tenth International symposium on experimental mineralogy, petrology and geochemistry (Frankfurt am Main, Germany, 4—7 April). Frankfurt/Main, 2004, p. 60.
31. **Laurora A., Mazzucchelli M., Rivalenti G. et al.** Metasomatism and melting in carbonated peridotite xenoliths from the mantle wedge: the Gobernador Gregores Case (Southern Patagonia) // J. Petrol., 2001, v. 42, p. 69—87.
32. **Campbell J.H. and Griffiths R.W.** The changing nature of mantle hotspots through time: implications for the chemical evolution of the mantle // J. Geol., 1992, v. 92, p. 497—523.
33. **Hofmann A.W.** Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism // Nature, 1997, v. 385, p. 219—229.
34. **Когарко Л.Н.** Щелочной магматизм и эволюция окислительного потенциала в мантии Земли // Геохимия, 1996, № 5, с. 387—393.
35. **Логачев Н.А.** Вулканогенные и осадочные формации рифтовых зон Восточной Африки. М., Наука, 1977, 237 с.
36. **Лазаренков В.Г.** Формационный анализ щелочных пород континентов и океанов. Л., 1988, Недра, 236 с.
37. **Хаин В.Е.** Основные проблемы современной геологии. М., Наука, 1994, 190 с.
38. **Arculus R.J., Delano J.W.** Implications for the primitive atmosphere of the oxidation state of Earth's upper mantle // Nature, 1980, v. 288, p. 72—74.
39. **Holland H.** The chemical evolution of the atmosphere and ocean. Princeton, Princeton Univ. Press, 1984, 582 p.
40. **Cloud P.E.** Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth // Science, 1968, v. 160, p. 729—736.
41. **Walker J.C.** Evolution of the atmosphere. N.Y., Macmillan Publishing Co, 1977, p. 306.
42. **Ringwood A.E.** Slab-mantle interactions. 3. Petrogenesis of intraplate magmas and structure of the upper mantle // Chem. Geol., 1990, v. 82, p. 187—207.
43. **Van der Hilst R. and Karason H.** Compositional heterogeneity in the bottom 1000 kilometers of Earth's mantle: toward a hybrid convection model // Sci. March., 1999, v. 283, p. 1885—1888.

*Поступила в редакцию
16 июня 2005 г.*