

ГЕОХИМИЯ

ГАЛОГЕНЫ В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ МАНТИИ

И.Н. Бушляков, В.В. Холоднов

В настоящее время распределение галогенов в мантии может быть охарактеризовано с использованием лишь некоторых весьма приближенных или косвенных данных. Предполагается, что метеориты представляют исходное вещество протопланет земной группы. Вместе с тем, значительные вариации в их составе свидетельствуют, что метеориты, как и первичные протопланеты, прошли этап примитивной дифференциации [Маракушев, Безмен, 1983]. Среди метеоритов выделяются хондриты, железные метеориты, а также метеориты существенно силикатного состава (ахондриты).

Среднее отношение F и Cl в метеоритах является близким к 1,0 [Холоднов, Бушляков, 2002]. При этом наблюдается некоторое преобладание Cl над F в хондритах ($F/Cl = 0,3 - 1,0$) при содержаниях F – 130-195 г/т, а Cl – 126-560 г/т. Особенно обогащены Cl углеродсодержащие энстатитовые хондриты (45- 994 г/т, среднее 368 г/т). В железных метеоритах содержание F минимальное – около 0,1 г/т. В ахондритах F (4-92 г/т) несколько преобладает над Cl (8-35 г/т).

Основным хлорсодержащим минералом метеоритов является апатит [Главнейшие формации ..., 1977; Холоднов и др., 1990]. Наиболее высокие содержания хлора (5,3-5,8 %) и минимум фтора (0,1 %) наблюдаются в апатитах Fe метеоритов. В апатитах каменных метеоритов содержание Cl снижается (4,7 %), а F увеличивается (0,76 %). Содержание Cl в апатитах коррелируется с количеством в хондритах металлосульфидных фаз (камасита и троилита), при снижении содержаний силикатов (оливина и пироксена) и их железистости [Холоднов и др., 1990]. Минералами концентраторами галогенов в силикатных метеоритах являются также пироксен и амфибол.

На дальнейшее обогащение фтором внешних силикатных оболочек планет земной груп-

пы может указывать состав лунных пород. В апатитах лунных базальтов, в сравнении с апатитами метеоритов, наблюдаются уже значительно более высокие содержания фтора (2,3-2,6 %) и пониженные концентрации хлора (0,8 %).

Соотношение концентраций F и Cl в хондритах, по-видимому, может характеризовать средний состав галогенов мантии Земли: $F = 100-200$ г/т, $Cl = 200-400$ г/т, $F/Cl = 0,5-1,0$. В дальнейшем первичная базальтовая кора на Земле была полностью преобразована с формированием двух особых ее типов: океанической и континентальной.

Современная океаническая кора формируется в ходе растяжения земной коры и раздвижения (спрединга) вдоль срединных океанических хребтов с внедрением базальтов и ультраосновного вещества. Породы океанической коры имеют F/Cl отношение близкое к 1,0, т.е. сходное со средним отношением галогенов в метеоритах.

Другим источником информации о содержании галогенов в мантийном веществе Земли является соотношение F и Cl в породах и минералах, связанных с мантийным петрогенезисом. В ультрабазитах, сопровождающихся крупным хромитовым и платиноидным оруденением, преобладание Cl над F является наиболее значительным ($F = 20$ г/т, $Cl = 300$ г/т), отношение F/Cl снижается здесь до 0,1 и менее [Stueber et al., 1968]. В породах хромитоносного эпиплатформенного Сарановского массива концентрации F и Cl близки (400-500 г/т). В отличие от этого, в базит-ультрабазитах ассоциациях Урала и других регионов, сопровождающихся титаномангнетитовым оруденением [Бушляков, Холоднов, 1986], содержание F существенно преобладает над Cl. Так, в наименее измененных породах надсубдукционной дунит-клинопироксенитовой формации Урала (Кытлымский,

Верхне-Тагильский и др. массивы) содержание F составляет 800-1400 (реже до 5800 г/т), а Cl – 100-400 г/т. В процессе серпентинизации содержание Cl в ультраосновных породах резко возрастает, а F снижается. При серпентинизации дунитов и перидотитов, содержание Cl увеличивается в 5-7 раз. Установлено участие древних морских вод в серпентинизации ультрабазитов Урала [Штейнберг, Чашухин, 1977].

Другую группу мантийных пород представляют различные по составу щелочные породы, карбонатиты и кимберлиты, сопровождающиеся апатитовой, редкометальной и алмазной минерализацией. Этот тип мантийных пород характеризуется существенным ростом содержаний галогенов. Здесь наблюдается как значительное преобладание содержаний F над Cl, так и обратные соотношения [Бушляков, Холоднов, 1986], отношение F/Cl варьирует от 10 до 0,1. В щелочных породах агпаитового ряда содержания Cl выше (2800 г/т), чем миаскитового (1250 г/т). В целом, среднее содержание F в щелочных породах является наиболее высоким (1400 г/т), при вариации содержаний от 50 г/т до 12300 г/т [Комаров, 1978].

В перидотитах, образующих включения в кимберлитах, F (252 г/т) несколько преобладает над Cl (200 г/т), F/Cl=1,25. Непосредственно в самих кимберлитах содержание F возрастает до 660 г/т [Ставров, Уханов, 1971]. В карбонатитах содержание фтора увеличивается до 0,22 % [Капустин, Поляков, 1982].

В щелочных породах наблюдается обратная зависимость содержаний F от содержаний SiO₂ [Бушляков, Холоднов, 1986]. Термодинамические расчеты и эксперименты подтверждают, что отделение F от щелочного расплава возрастает с увеличением его кремнекислотности. В Ильменогорском щелочном массиве (Урал) высокие концентрации F (0,25-0,50%) свойственны наиболее меланократовым породам (сандытам, фенитам, сиенитам). В лейкократовых разностях пород (биотитовых миаскитах и др.) содержание F снижается до 0,05-0,10 %.

Максимальные содержания Cl характерны для содалитовых сиенитов Кайзерштулл (0,8-1,3 %), для содалитовых сиенитов и эвдиалитовых лувритов Ловозерского массива (0,50-0,78%) [Главнейшие провинции ..., 1977]. В породах последнего содержание Cl увеличивается от ранних фаз к поздним. В щелочных породах агпаитового ряда хорошо проявлена общая тенденция возрастания содержаний

Cl с повышением их кремнекислотности [Бушляков, Холоднов, 1986]. Накопление щелочей (особенно натрия) также препятствует удалению Cl из щелочных расплавов в виде газовой составляющей.

Состав минералов из таких образований подтверждает специализацию магм этого типа на фтор. Высокое содержание F (1,3 %) отмечено в рихтеритах из лейцитовых лампроитов Западной Австралии в магнезиокатафоритах (1-2 %) из щелочных пород Ильменогорского комплекса [Левин, 1974]. Апатиты в мантийных ксенолитах из щелочных лав Австралии, Уганды, Германии, кимберлитов Мацоку в Лесото и других, которые обычно рассматриваются как продукты фракционной кристаллизации магм кимберлитового состава в условиях верхней мантии [Exley, Smith, 1982], характеризуются низкими содержаниями Cl (0,12-0,24 %) и повышенными содержаниями F (1,3-2,55 %). Апатит в мантийных ксенолитах из щелочных базальтов характеризуется уже более высокими содержаниями Cl до 0,87 %, при содержаниях F = 0,64-2,5 %.

Содержание галогенов в базальтах, также представляющих собой мантийные образования, обнаруживает значительные колебания. Установлена [Шатков, 1975] зависимость распределения F и Cl в базальтах от их состава, геотектонической позиции, стадии развития подвижных зон и других факторов. Это отражает некоторые дополнительные особенности фракционирования галогенов в составе самых верхних оболочек мантии. Выяснено, что минимальные концентрации галогенов имеют океанические базальты ареальных излияний, при F/Cl = 1,0. Более высокой хлороносностью (F/Cl=0,3) выделяются базальты рифтовой зоны Красного моря [Альмухамедов и др., 1983]. Значительным преобладанием Cl (100-1200 г/т) над F (100-600 г/т) характеризуются базальты и андезиты, формирующиеся в составе островных дуг. Их высокую хлороносность подтверждают также наблюдаемые различия в составе современных вулканических эксгальций в океанах и островных дугах [Меняйлов и др., 1980].

Континентальные базальты имеют наиболее высокие концентрации галогенов, при значительном преобладании F над Cl. В областях автономной тектоно-магматической активизации и в континентальных рифтовых зонах концентрации галогенов, особенно F, являются максимальными: F – 200-5200 г/т, Cl – 40-800 г/т,

$F/Cl = 5,0$. С зонами эпиконтинентального рифтогенеза сопряжены наиболее крупные флюоритоносные провинции мира (Восточно-Монгольско-Приаргунская, Восточно-Африканская и др.). Предполагается генетическая связь флюоритовых месторождений с фтороносными щелочными базальтоидами [Щеглов, 1968].

Наибольшее преобладание F над Cl ($F/Cl = 7-8$), но при существенном снижении галогенов содержания, наблюдается в базальтах поздних стадий развития подвижных поясов, окраинно-материковых вулканических поясов. Траппы на платформах могут характеризоваться как преобладанием F над Cl, так и обратным соотношением. Высокие концентрации Cl характерны для траппов в восточной части Сибирской платформы [Олейников и др., 1973]: $Cl = 1300-7800$ г/т, $F = 200-1300$ г/т, $F/Cl = 0,13-0,25$.

Существенное влияние на распределение галогенов в базальтах оказывает их состав, особенно содержание щелочей. Фтор имеет четкую положительную корреляцию с калием [Aoki et. al., 1981]. Содержания фтора и калия закономерно увеличивается от толситовых к щелочным разностям базальтов на континентах и от толеитовых к нефелинитам – на Гавайях.

В амфиболах из мантийных ксенолитов, находящихся в толеитовых базальтах, кимберлитах (Южная Африка), мелилититах (Нирагонго), вайомингитах (США) [Aoki, Kanisawa, 1979; Aoki, et. al., 1981], также наблюдается корреляция содержаний фтора и калия: от наиболее бедных этими элементами паргаситов ($F = 0,01-0,04$ %) к более калиевым керсутитам ($F = 0,09-0,17$ %) и рихтеритам ($F = 0,3-0,7$ %) и сосуществующим с ними флогопитам ($F = 0,3-0,85$ %). Во вмещающих эти ксенолиты породах (толеитах, кимберлитах и др.) также происходит синхронный рост содержаний калия и фтора. Из этого может следовать вывод, что высокофтористый флогопит и калиевый рихтерит – это, по-видимому, основные источники фтора и калия в верхней мантии при генерации континентальных и островодужных базальтовых магм, а низкофтористый и бедный калием паргасит – для толеитовых магм, образующихся под срединно-океаническими хребтами при частичном плавлении перидотитов на относительно небольшой глубине.

На примере палеозойских базальтов Урала установлен существенный рост содержаний F от ранних орогенных формаций к поздним, с повышением их щелочности. В раннеострово-

дужных (красноуральской и кабанской) риолит-базальтовых формациях содержание F соответственно составляет 250-350 г/т и 500-700 г/т, и в позднестроводужных андезит-базальтовых и базальт-трахитовых формациях оно возрастает до 700-1200 г/т [Бушляков, Холоднов, 1986]. В базальтах триасовой трапповой формации Зауралья [Иванов, 1974] содержания F (1700-2800 г/т) являются максимальными. Здесь значительно возрастают содержания Cl (200-1500 г/т). Преимущественное накопление фтора в поздних базальтах Урала соответствует изменению состава минерализаторов в формациях, отвечающих различным этапам развития подвижных поясов [Шатков, 1975], характеризующим рост степени зрелости новообразованной континентальной коры и углубление зон магмогенерации.

Области автономной тектоно-магматической активизации и эпиконтинентального рифтогенеза выделяются иным направлением эволюции в составе минерализаторов. В эффузивах западного Забайкалья [Литвиновский и др., 1981] отчетливо проявлена тенденция заметного снижения содержаний F с уменьшением возраста пород: от трахибазальтов карбона (2600 г/т, $Cl = 120$ г/т) к юрским (1400 г/т, $Cl = 400$ г/т) и четвертичным (300 г/т, $Cl = 100$ г/т). На Урале близкий тип эволюции в составе галогенов наблюдается в рифейских эффузивах западного склона Южного Урала. Здесь, в раннерифейское (айская трахибазальтовая формация) и среднерифейское (машакская контрастная риолит-базальтовая формация) время, в пределах восточной окраины Русской платформы [Парначев, Титунина, 1982; Ротарь и др., 1982], происходило заложение и развитие рифтоподобных структур. С этим, по-видимому, связано наблюдаемое снижение содержаний F от 600-900 г/т в трахибазальтах айской свиты до 50-500 г/т в машакских metabазальтах. Существенная деструкция древней континентальной коры в этой части Урала сопровождалась формированием на раннем этапе богатых фтором субщелочных и щелочных пород (айская свита, габбро, граниты-рапакиви и нефелиновые сиениты в составе Бердяшского массива, месторождения флюорита суранской свиты и др.), а на завершающем этапе – бедных галогенами (особенно F) и калием толеитов Кусинско-Копанской габбровой интрузии, сопровождающейся крупными месторождениями железа и титана.

Исходя из представления о зональном строении верхней мантии Земли, эти данные

могут быть проинтерпретированы следующим образом. Верхняя мантия Земли в области генерации толеитовых, щелочно-базальтовых, щелочных и других типов мантийных магм неоднородна в отношении рассматриваемых летучих элементов-минерализаторов. Магмы, образующиеся на максимальной глубине, т.е. на глубинах 100-200 км, как результат частичного плавления гранатового перидотита, характеризуются наиболее высокими концентрациями F и его тесной ассоциацией с CO_2 . На это указывает, помимо состава самих пород (наличие карбонатитов и других богатых углекислотой пород), специфический состав минералов, например, апатитов, характеризующихся высокими концентрациями углекислоты (до 3,3 %). С этой частью мантии, особенно в условиях континентальной литосферы, связана генерация наиболее богатых фтором и углекислотой ультраосновных-щелочных и щелочных магм, кимберлитов и карбонатитов.

С учетом содержаний галогенов в мантийных ксенолитах из кимберлитов и щелочных базальтоидов, их концентраций в самих породах, может быть приблизительно оценено содержание галогенов в этой части мантии: F = 300-600 г/т (в метасоматизированных участках до 1000 г/т и более), Cl = 100-300 г/т, F/Cl = 1-5.

Вышележащие зоны мантии, представленные шпинелевыми и плагиоклазовыми перидотитами, характеризуются уже последовательным (от шпинелевой фации к плагиоклазовой) значительным снижением содержаний F в породах и минералах.

Для шпинелевой фации характерны следующие повышенные, в целом, концентрации галогенов: F = 100-300 г/т, Cl = 200-400 г/т, при некотором преобладании хлора – F/Cl = 0,25-1,0. Это подтверждают составы минералов в породах, связанных с зонами магмогенерации в диапазоне глубин 30-100 км. Так, в мантийных нодулях вулкана Шова-Царем (Монголия), представленных шпинелевым лерцолитом, апатиты имеют высокие содержания хлора 1,7-2,7 % и пониженные фтора 0,5-1,0% [Бушляков, Холоднов, 1986]. Пониженные концентрации фтора (0,3-0,4 %) и Cl (0,02 %) наблюдаются также в амфиболах из этих нодулей. Апатиты из ксенолитов, представленных шпинелевыми перидотитами [Watson, 1980], имеют содержат Cl (0,58-2,0%) и F (0,64-1,8%).

Как показывают данные по эволюции

магматизма складчатых поясов, заглупление очагов магмогенерации в этой части мантии сопровождается преимущественным ростом содержаний щелочей и галогенов (особенно фтора). Здесь в условиях относительно умеренных глубин и давлений (7-20 кбар) формируются магмы повышенной щелочности, образующие габбро-гранитные, габбро-сиенитовые серии, которые характеризуются не только повышенными содержаниями фтора, но и резким нарастанием концентраций хлора. В связи с дополнительным источником воды в зонах субдукции, такие габбро-гранитные и габбро-сиенитовые серии (Магнитогорский, Тагило-Кушвинский и другие массивы) становятся специализированными не только на магматогенное титаномагнетитовое оруденение, как это наблюдалось в ранних габброидах, но и сопровождаются крупным скарново-магнетитовым оруденением, производным постмагматических флюидов богатых хлором [Холоднов, Бушляков, 2002].

Верхняя дегазированная часть мантии как под континентами, так и в океанах является областью генерации толеитов наиболее бедных калием. В таких условиях образуются раннеостроводужные колчеданосные габбро-плагиогранитные серии и комагматичные им контрастные базальт-риолитовые вулканические формации Урала. Породы таких серий бедны галогенами. Содержание F и Cl здесь снижается до очень низких величин (50-100 г/т), при некотором преобладании Cl, F/Cl = 0,5-1,0. В составе флюидов возрастает значение других минерализаторов, в первую очередь наблюдается резкий рост количества сульфидных соединений.

Океанические толеиты также бедны галогенами, особенно фтором. В океанических базальтах содержания F коррелируются с количеством H_2O при соотношении F/ H_2O = 0,05. Предполагая, что это отношение может сохраняться и в мантии Земли, рассчитаны содержания в мантии H_2O – 330 г/т и F – 16,3 г/т [Драйбус и др., 1997]. По-видимому, эти расчеты справедливы только для самой верхней и наиболее дегазированной части мантии.

Список литературы

Альмухамедов А.И., Труфанова Л.Г., Лапидес И.Л. и др. Летучие компоненты в низкокальциевых базальтах осевой зоны Красного моря // Геохимия. 1983. № 1. С.3-15.

Бушляков И.Н., Холоднов В.В. Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов. М.: Наука, 1986. 190 с.

Главнейшие провинции и формации щелочных пород. М.: Наука, 1977. 376 с.

Драйбус Г., Ягоуц Э., Венке Х. Вода в мантии Земли // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 1. С. 269-275.

Иванов К.П. Триасовая трапповая формация Урала. М.: Наука, 1974. 153 с.

Капустин Ю.Л., Поляков А.И. Вулканогенные карбонаты Восточной Африки // Зап. Всесоюз. Мин. о-ва. 1982. Вып. 6. С. 639-655.

Комаров П.В. Поиски оруденения по петрогенным элементам, фтору и сере. М.: Наука, 1978. 146 с.

Левин В.Я. Щелочные провинции Ильменских и Вишневых гор. М.: Наука, 1974. 224 с.

Литвиновский Б.А., Каперская Ю.Н., Бушляков И.Н. Связь эволюции базитового магматизма с геодинамикой (на примере Западного Забайкалья) // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 3. С. 712-716.

Маракушев А.А., Безмен Н.И. Эволюция метеоритного вещества планет и магматических серий. М.: Наука, 1983. 184 с.

Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгаляции Большого Трещинного Толбачикского извержения. М.: Наука, 1980. 234 с.

Олейников Б.В., Савинов В.Т., Погудина М.А. Основные типы трапповых интрузивов среднепалеозойской и верхнепалеозойской – нижнемезозойской трапповых формаций зоны сочленения Тунгусской и Вилуйской синеклиз // Геология и геохимия базальтов восточной части Сибирской платформы. М., 1973. С. 4-75.

Парначев В.П., Титунина И.В. К петрологии интрузивных пород айской свиты западного склона Южного Урала // Магматические комплексы Среднего и Южного Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. С. 38-51.

Ротарь А.Ф., Ротарь З.М., Парначев В.П. Шатакский вулканический комплекс Южного Урала (средний рифей) // Магматические комплексы Среднего и Южного Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. С. 57-69.

Ставров О.Д., Уханов А.В. Щелочные элементы и фтор в породах и минералах мантии // Геохимия. 1971. №3. С. 282-293.

Холоднов В.В., Артеменко Н.А., Вилисов В.А. и др. Галогены (фтор и хлор) в апатитах хондритов Урала // Тезисы докл. XXI Всес. Метеоритной конф. М., 1990. С. 207-208.

Холоднов В.В., Бушляков И.Н. Галогены в эндогенном рудообразовании. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 392 с.

Шатков Г.А. Фтор и хлор в базальтах как возможные индикаторы металлогенической зональности // Сов. геология. 1975. № 6. С. 121-127.

Штейнберг Д.С., Чащухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977. 312 с.

Щеглов А.Д. Металлогения областей автономной активизации. Л.: Недра, 1968. 180 с.

Aoki K., Kanisawa S. Fluorine contents of some hydrous minerals derived from upper mantle and lower crust // Lithos. 1979. Vol. 12. N 3. P. 167-171.

Aoki K., Ishiwaka K., Kanisawa S. Fluorine geochemistry of basaltic rocks from continental and oceanic regions and petrogenetic application // Contrib. Miner. Petrol. 1981. Vol. 76. N 1. P.53-59.

Exley R.A., Smith I.V. The role of apatite in mantle enrichment processes and in the petrogenesis of some alkali basalt sites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. Vol. 46. N 8. P. 1375-1384.

Stueber F.M., Huang W.H., Johns W.D. Chlorine and fluorine abundances in ultramafic rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. 1968. Vol. 32. P. 353-361.

Watson E.B. Apatite and phosphorus in mantle source regions: An experimental study of apatite melt equilibria at pressure to 25 kb // Earth. Planet. Sci. Lett. 1980. Vol. 51. P. 332.