

**Российская Академия наук
Дальневосточное отделение
Дальневосточный геологический институт**

МАРТЫНОВ ЮРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

ОСНОВЫ МАГМАТИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ



**Владивосток
Дальнаука
2010**

**Российская Академия наук
Дальневосточное отделение
Дальневосточный геологический институт**

МАРТЫНОВ ЮРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

ОСНОВЫ МАГМАТИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

Учебное пособие издано при финансовой поддержке ДВО РАН

Научный редактор, академик А.И.Ханчук
Латынь и цифры выверены



**Владивосток
Дальнаука
2010**

Мартынов Ю.А. Основы магматической геохимии. – Владивосток: Дальнаука, 2010. – 228 с.: 121 рис., 14 табл.

ISBN 978-5-8044-1144-3

В монографии рассматриваются основные методы и приемы использования геохимических данных в геологических исследованиях. Вначале дается краткая характеристика современных представлений о происхождении Земли и ее внутреннем строении (глава 1). Описаны структуры основных породообразующих минералов, особенности плавления (глава 2) и кристаллизации синтетических и природных магматических систем (глава 3). Основной объем монографии посвящен характеристике основных групп используемых главных и малых элементов (глава 5), микроэлементов (глава 6), способам обработки и отображения результатов анализа, а также факторов, контролирующих геохимическую специфику магматических пород. Приведено большое количество классификационных и дискриминационных диаграмм, а также справочных таблиц. Отдельно обсуждаются вопросы изотопных исследований (радиогенные изотопы – глава 7 и стабильные изотопы – глава 8) и возможности их применения в геологических построениях. Основной акцент сделан на геохронологию и выяснение природы магматических расплавов. Учебное пособие подготовлено на основании компиляции и критического анализа большого количества отечественных и зарубежных публикаций.

Книга рассчитана на геологов, петрологов, геохимиков и представляет интерес не только для аспирантов и студентов, но и специалистов геохимического профиля.

Научный редактор: академик А.И. Ханчук

Рецензенты: д.г.-м.н. О.В. Авченко
профессор А.В. Зиньков

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Ab – альбит
An – анортит
Pl_{ss} – твердый раствор плагиоклаза
Amf - амфибол
Di – диопсид
Fo – форстерит
Ga – гранат
Mt – магнетит
Ne – нефелин
Orx – ортопироксен
Or – ортоклаз
Pig – пижонит
Sp – шпинель
Trid – тридимит
Q – кварц

ОГЛАВЛЕНИЕ

Аннотация	8
Введение	9
Глава 1. Строение Солнечной системы и Земли, основные положения плитовой тектоники	11
1.1. Происхождение Солнечной системы.....	11
1.2. Метеориты.....	13
1.3. Внутреннее строение Земли.....	14
1.4. Градиент давления.....	18
1.5. Тепловой поток.....	20
1.6. Плитовая тектоника.....	21
Глава 2. Основные породообразующие минералы и силикатные расплавы	28
2.1. Силикаты с изолированными группами.....	29
2.2. Цепочечные силикаты.....	32
2.3. Слоистые силикаты.....	37
2.4. Каркасные силикаты.....	38
2.5. Основные правила изоморфных замещений в минералах.....	41
2.6. Силикатные расплавы.....	41
Глава 3. Фазовые равновесия	44
3.1. Бинарная система без твердых растворов.....	44
3.2. Бинарная система с твердыми растворами.....	47
3.3. Бинарные системы с перитектической точкой.....	50
3.4. Трехкомпонентные системы.....	51
3.5. Влияние давления на порядок кристаллизации минералов.....	52
3.6. Состав и плавление верхней мантии.....	55
3.7. Условия мантийного плавления.....	59
3.8. Проблема экстракции расплава.....	62
Глава 4. Правила отбора и подготовки образцов к элементному анализу	65
4.1. Полевые работы и отбор образцов.....	65
4.2. Влияние неоднородности образцов на качество аналитических исследований.....	67
4.3. План опробования.....	68
4.4. Основные правила, связанные с дроблением и квартованием проб.....	68
Глава 5. Главные и малые элементы	70
5.1. Геохимическая информативность петрогенных элементов.....	71
5.2. Представление аналитических данных.....	72

5.3. Вопросы классификации магматических пород.....	74
5.4. Использование главных и малых элементов для решения вопросов магмогенезиса.....	87
5.5. Компьютерное моделирование магматических процессов.....	93
Глава 6. Микроэлементы.....	97
6.1. Классификация микроэлементов. Правила Гольдшмидта.....	97
6.2. Коэффициенты распределения элементов между мине- ралами и расплавом.....	100
6.3. Аналитические методы определения коэффициентов распределения.....	104
6.4. Зависимость коэффициента распределения от структу- ры минерала, состава расплава и термодинамических параметров.....	104
6.5. Оценка коэффициентов распределения по структурным характеристикам минералов.....	108
6.6. Математическое моделирование магматических процессов.....	109
6.7. Индикаторная роль различных групп элементов.....	126
6.8. Дискриминантные диаграммы.....	138
Глава 7. Радиогенные изотопы.....	153
7.1. Радиогенные изотопы в геохронологии.....	153
7.2. Изотопная геология.....	174
Глава 8. Стабильные изотопы.....	205
8.1. Отношение стабильных изотопов.....	205
8.2. Использование изотопов кислорода для реконструкции геологических процессов.....	207
Заключение.....	215
Приложение.....	216
Словарь терминов.....	219
Литература.....	222

Аннотация

В монографии, представляющей собой учебное пособие, рассматриваются основные методы и приемы использования геохимических данных в геологических исследованиях. Дается краткая характеристика существующих представлений о происхождении Земли и ее внутреннем строении, описаны структуры основных породообразующих минералов, дана краткая информация об особенностях плавления и кристаллизации синтетических и природных магматических систем. Большая часть монографии посвящена описанию основных групп используемых в магматической геохимии элементов, способам обработки и отображения результатов анализа, а также факторов, контролирующих геохимическую специфику магматических пород. Отдельно обсуждаются вопросы изотопных исследований и возможности их применения в геологических построениях. Основной акцент сделан на геохронологию и выяснение природы магматических расплавов. Достаточно полно охарактеризованы наиболее часто применяемые изотопные системы, показаны их выгодные стороны и слабости.

Монография подготовлена на основании компиляции и критического анализа большого количества отечественных и зарубежных публикаций, включая самые современные. Она насыщена разнообразными диаграммами, табличным справочным материалом и претендует на роль не только учебника, но и современного справочника по вопросам использования геохимических данных в геологических исследованиях.

ВВЕДЕНИЕ

Термин «геохимия» используется в качестве названия научной дисциплины применяющей химические методы при решении геологических проблем. Развитие этого направления связано с работами американских, немецких и российских исследователей конца девятнадцатого, начала двадцатого столетия – Ф.В. Кларка, В.М. Гольдшмидта, А.Е. Ферсмана, В.И. Вернадского и др. По В.И. Вернадскому (1954), «геохимия изучает химические элементы земной коры и, насколько это возможно, всей планеты. Она изучает их историю, распределение во времени и пространстве». Английский исследователь Д.Т. Гибсон (Gibson, 1949) считал, что «геохимию можно назвать естественной историей химических элементов».

Д.М. Шоу (1969) выделял несколько исторических этапов развития науки. Первый, включающий весь 19 век, связан с накоплением фактов, открытием новых элементов, изучением их форм нахождения. Геохимия на этом этапе являлась, по существу, частью химии.

С конца 19 века началась вторая фаза развития науки или период кристаллизации, в процессе которого происходило формирование новой геологической дисциплины. Формулируются основные законы поведения элементов в природе во взаимосвязи с минеральным составом и кристаллической структурой минералов. Значительную роль в этом сыграли работы В.М. Гольдшмидта.

Третий этап, начало которого относится к периоду после 2-ой мировой войны, можно назвать статистическим. Он характеризовался внедрением в производственные и научные исследования новых, относительно недорогих аналитических методов. Огромное количество данных, выполненных с невысокой точностью, требовало использования статистических методов обработки. Становилось все более ясным, что микроэлементы в природных объектах распределены не беспорядочно, а подчиняются определенным закономерностям. Выделилось два основных направления – водная геохимия и геохимия горных пород, изучающих соответственно распределение элементов в: (1) водных и электролитических растворах; (2) магматических, метаморфических и осадочных породах, металлических рудных полезных ископаемых. К этому периоду можно отнести и становление изотопной геохимии. Изотопное направление родилось на стыке геологии, геохимии, ядерной физики и радиохимии раньше, в конце 19 века, но массовый характер исследования приобрели после усовершен-

ствования в 50-х годах масс-спектрометрического метода и его массового использования для изотопных анализов природных объектов.

Современный этап, начало которого условно можно отнести к 60-м годам 20-го столетия, связан с дальнейшим усовершенствованием аналитической базы, началом эксплуатации высокоточных, дорогостоящих методов аналитических исследований минералов и горных пород. Это позволило приступить к изучению геологических процессов, включая эволюцию магматических расплавов. Особенно быстро развивается магматическая геохимия, выделившаяся в самостоятельный раздел из-за специфики методов исследования. Центральной концепцией этой науки становится коэффициент распределения микроэлемента между твердой фазой, расплавом или раствором. Такой подход позволил сравнительно простыми математическими уравнениями описать основные магматические процессы. Геохимические исследования, совместно с экспериментальными данными, дали возможность оцифровать геологическую шкалу времени, глубину, температуру зарождения и эволюцию магматических расплавов в различных геодинамических условиях, динамику мантийного вещества.

В настоящее время исследователи сталкиваются с лавинообразным накоплением информации, обобщение которой сильно запаздывает во времени. Данная работа представляет собой учебное пособие для студентов и молодых специалистов, в которой кратко суммированы наиболее значимые положения магматической геохимии.

ГЛАВА 1

СТРОЕНИЕ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ И ЗЕМЛИ.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПЛИТОВОЙ ТЕКТониКИ

Все процессы, происходящие на поверхности Земли и изучаемые геологией, в значительной степени определяются особенностями функционирования глубинных геосфер планеты, недоступных непосредственному наблюдению и опробованию. Их изучают преимущественно дистанционными геофизическими методами, используя при интерпретации экспериментальные и геохимические данные, а также результаты, полученные в смежных областях наук. Например, астрономические исследования, космогонические построения и изучение метеоритов позволяют получить информацию о составе нашей планеты на начальных этапах развития.

1.1. Происхождение Солнечной системы

Земля одна из планет Солнечной системы и ее формирование во многом связано с особенностями развития последней.

В настоящее время общепринято рассматривать формирование Солнечной системы как единый процесс дифференциации первично однородного вещества. В пользу этого свидетельствует ряд ее особенностей:

1. орбиты всех планет располагаются в одной плоскости;
2. все планеты движутся по орбитам в одном направлении с запада на восток;
3. планеты и Солнце вращаются вокруг своей оси также с запада на восток;
4. расстояние планет от Солнца, измеряемое в астрономических единицах (одна астрономическая единица равна среднему расстоянию между Землей и Солнцем), приближенно описываются правилом Титуса–Боде:

$$R = 0.4 + 0.3 \cdot 2^n;$$

где $n = -\infty$ для Меркурия, 0 – для Венеры, 1 – для Земли, 2 – для Марса, 3 – для пояса астероидов, 4 – для Юпитера и т.д.;

5. среди планет выделяются две группы – (1) «земного» типа или внутренние (от Меркурия до Марса), и (2) «большие» или внешние. Внешние планеты имеют огромную массу, но меньшую плотность. Если плотность внутренних планет приближается к средней плотности Земли (Земля – 5.52 г/т, Венера – 5.1 г/т, Марс – 4.1 г/т), то, например, для Сатурна она составляет 0.7 г/т. Низкая плот-

ность внешних планет связана с высоким содержанием в них легких элементов.

Первичное газо-пылевое облако или солнечная небула, состояло в основном из молекулярного водорода, некоторого количества гелия, Ве и Li. Остальные 2% составляли тяжелые элементы, включая другие газы и пылевидные частицы, возможно созданные в результате ядерного синтеза ранее существовавших звезд. В результате гравитационного взаимодействия компонентов, газо-пылевое облако, вращаясь, постепенно сжималось, принимая форму диска с концентрацией большей части массы в центре (рис. 1.1). На удалении от центра образовывались небольшие, от метра до километра в диаметре, тела, которые в дальнейшем объединялись, в результате столкновений в более крупные образования – планетезимали. Дальнейшая аккреция планетарного вещества происходила в условиях сильного температурного и гравитационного градиента, создаваемого формирующимся Солнцем. Тугоплавкие элементы, такие как Al_2O_3 , CaO, TiO_2 , концентрировались во внутренней части, формируя внутренние планеты солнечной системы. Fe–Ni металлический сплав, Fe–Mg–Ni силикаты, щелочные металлы и силикаты, сульфиды, водные силикаты, H_2O , твердые частицы аммония, метана и др., выносились и прогрессивно накапливались во внешних зонах, образуя газовые гиганты, например, Юпитер.

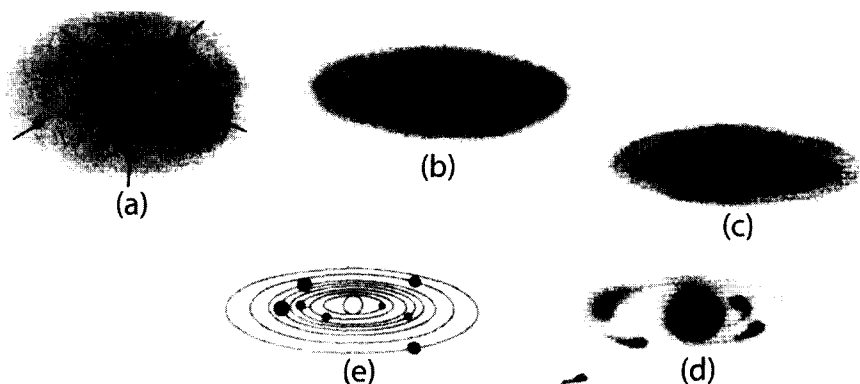


Рисунок 1.1. Модель формирования Солнечной системы из газо-пылевого облака. (a) – конденсация солнечной небулы из межзвездного вещества; (b) – начало вращения газо-пылевого облака в процессе сжатия с уплощением; (c) – появление первоначального Солнца, вследствие концентрации основной массы газо-пылевого облака в центре; (d) и (e) – конденсация внешних твердых частиц с формированием планет.

После первичной аккреции, дальнейшее развитие Земли связано с гравитационной дифференциацией первично однородной массы с концентрацией наиболее плотных компонентов в центре. Гравитационное сжатие и радиоактивное тепло привело к разогреву и плавлению как внутренних глубинных, так и, возможно, внешних малоглубинных уровней планеты, за исключением оболочки. С началом плавления миграция вещества и расслоение Земли усиливались, что, в конечном счете, привело к формированию современных геосфер.

Описанная выше модель, несмотря на кажущуюся описательность, является логически непротиворечивой по отношению к основным физическим законам небесной механики, гравитации и ядерного синтеза.

1.2. Метеориты

Хотя на расстоянии $n = 3$ закона Титуса–Боде не существует планетарного образования, здесь сосредоточен пояс малых тел, астероидов, которые рассматриваются как обломки одной или нескольких протопланет. Более мелкие твердые тела, двигающиеся по орбитам вокруг Солнца и падающие время от времени на Землю, называются метеоритами. Их изучению уделяется особое внимание, поскольку состав этих космических образований несет дополнительную информацию об особенностях формирования Солнечной системы в целом и Земли, в частности.

Метеориты подразделяются на две большие группы – «железные» и «каменные». Первые состоят преимущественно из металлического железа с примесями никеля и некоторых других металлов. Все *железные* метеориты рассматриваются как дифференцированные образования, обломки более крупных тел, испытавших определенную степень преобразования.

Каменные метеориты сложены, главным образом, силикатами магния и железа и, в свою очередь, подразделяются на хондриты и ахондриты в зависимости от содержания в них *хондр* – мелких округлых зерен силикатов магния, образовавшихся, по-видимому, при кристаллизации мелких капель расплава. Хондриты и ахондриты варьируют по составу. Например, иногда встречаются «углеродистые» хондриты, состоящие преимущественно из гидросиликатов, оливина, карбонатов и сульфатов магния и кальция, окислов железа с небольшой примесью (несколько процентов) углеродистых соединений.

Наибольший интерес для геохимиков представляют хондритовые

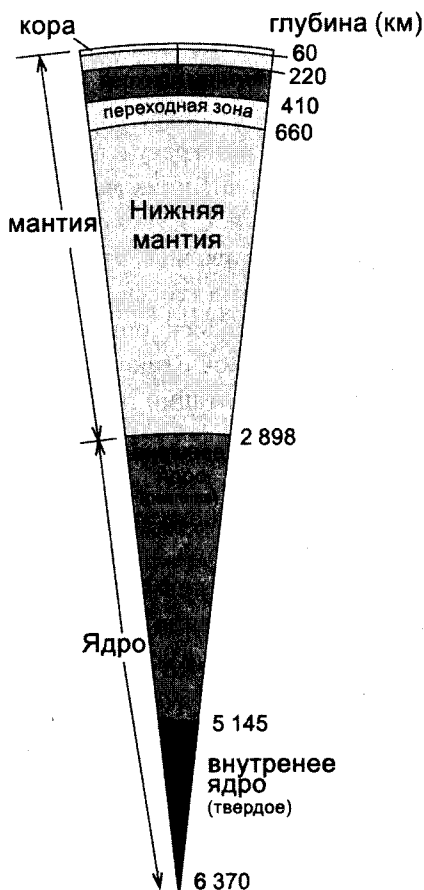


Рисунок 1.2. Схематический разрез Земли.

чением некоторых важных различий. Наша планета, например, более плотная и имеет более высокое Fe/Si отношение, чем хондриты. Вариации химического состава планет лучше объясняет модель, предполагающая вариацию температуры конденсации в зависимости от расстояния до Солнца.

1.3. Внутреннее строение Земли

Из-за высоких температур и давлений во внутренних частях нашей планеты прямому наблюдению доступна только ее внешняя оболочка. Максимальная глубина сверхглубоких скважин, пробуренных в США

метеориты, которые, как предполагается, являются образцами первичного недифференцированного протопланетного вещества. Такое представление основано на том, что тепло, требуемое для плавления и дифференциации планеты, разрушило бы (раскристаллизовало) стекловатое вещество. Кроме того, небольшой размер хондр указывает на быстрое остывание, что соответствует сравнительно низким температурам начальных этапов дифференциации солнечной небулы. Хондритовые метеориты формировались, возможно, после конденсации, но перед началом образования планетезималей и их состав, вероятно, в наибольшей степени соответствует составу первичной солнечной небулы. Предполагается, что все внутренние планеты земной группы формировались из материала близкого к среднему составу хондритов. Такая модель хорошо описывает содержание большинства элементов Земли за исключением

и СССР во второй половине 20 столетия, не превышает 12 300 м (Кольская скважина – 12 262; скважина Maersk Oil BD-04A – 12 290). С учетом этого, наше понимание внутреннего строения Земли основано, в значительной мере, на анализе *сейсмической информации*.

Крупные землетрясения генерируют мощные сейсмические волны S (поперечные) и P (продольные) типов. Их информативность связана не только с различной скоростью распространения в средах с различной плотностью, но и с затуханием S-волн в жидкой субстанции – расплавах. Важную дополнительную информацию дает изучение ксенолитов (обломков глубинных пород, выносимых на поверхность некоторыми типами лав), метеоритов, а также экспериментальные данные. Космогонические представления позволяют рассчитать первоначальный состав нашей планеты.

В соответствии с особенностями распространения сейсмических волн (рис. 1.2, 1.3), а также их скоростей, выделяются три основные структурные единицы Земли – *кора, мантия и ядро*.

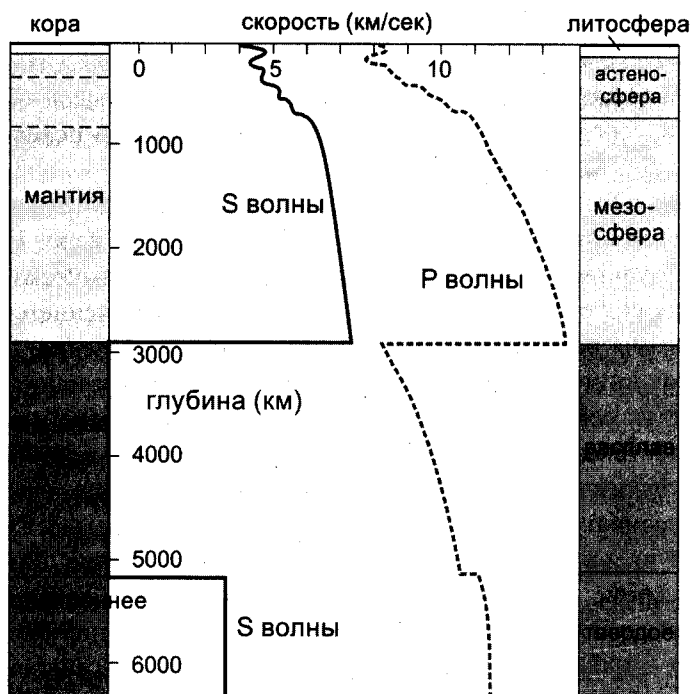


Рисунок 1.3. Вариации скоростей P и S волн с глубиной.

Кора. В настоящее время выделяются два основных типа коры – океаническая и континентальная. Океаническая кора сравнительно маломощная (около 10 км) и преимущественно базальтовая по составу. Континентальная кора, средняя мощность которой составляет приблизительно 35 км, по составу близка к гранодиориту. Содержания щелочных элементов и кремния в континентальной коре достаточно высокие для формирования собственных минеральных фаз, например кварца и полевых шпатов. Высокие концентрации характерны также для микроэлементов, не способных входить в структуру породообразующих минералов – урана, тория, циркония и др. Некоторые из этих элементов радиоактивны и генерируют тепло. Увеличение скорости прохождения сейсмических волн, дает основание предполагать присутствие в нижних частях континентальной коры пород с более высокими концентрациями железа и магния, возможно базальтового состава.

Раздел Мохоровича (Мохо или М) рассматривается как верхняя граница мантии, мощность которой составляет 3 000 км, объем – 83% от объема всей Земли. Резкое увеличение скоростей сейсмических волн ниже раздела М в настоящее время связывают с исчезновением полевого шпата. *Мантийные породы состоят в основном из оливина и пироксена, в меньшем количестве шпинели и граната, соответствуя по составу перидотиту.* Подтверждают этот вывод обломки глубинных пород (ксенолитов), выносимых на земную поверхность лавами некоторых эксплозивных вулканов.

Граница ядро–мантия выделяется по исчезновению S-волн, что указывает на присутствие жидкой фазы во внешнем ядре. Именно здесь, в результате конвективных перемещений магматической жидкости, генерируется магнитное поле Земли. С увеличением глубины и давления расплав претерпевает фазовые превращения, формируя твердое внутреннее ядро. Граница внешнего и внутреннего ядра представляет собой основание гигантской магматической камеры, которая постепенно перемещается вверх по мере потери Землей тепловой энергии. Сейсмические скорости во внутреннем ядре выше по направлению север-юг, чем запад-восток, что указывает на его структурную и/или кристаллографическую анизотропию. Внутреннее ядро, кроме того, вращается быстрее мантии, что также может играть определенную роль в генерировании магнитного поля планеты.

Наряду с тремя основными сейсмическими зонами, современная сейсмология, выделяет ряд границ более низкого уровня. Методами сейсмической томографии, основанной на трехмерном описании рас-

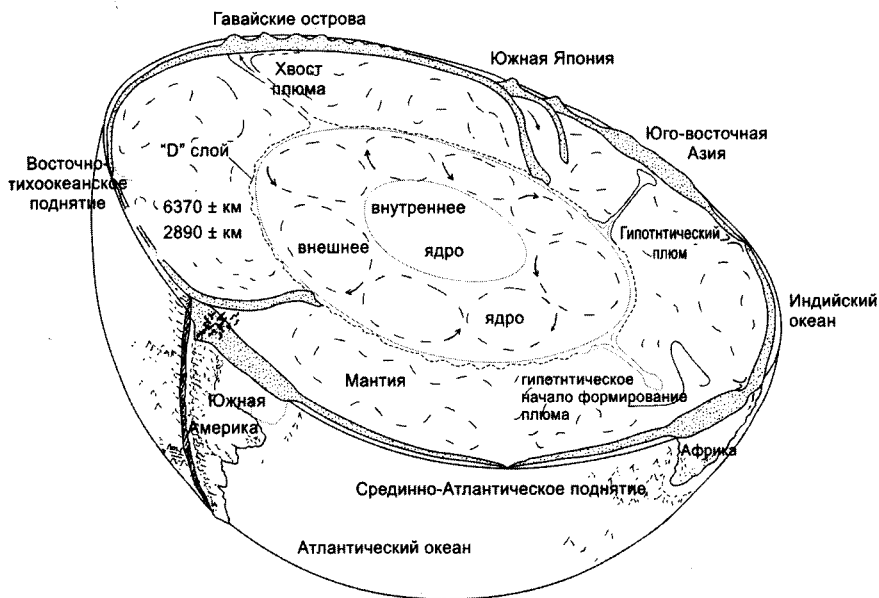


Рисунок 1.4. Схематический разрез Земли по экватору.

пределения скоростей сейсмических волн, установлена значительная комплексность внутреннего строения Земли. Особую важность для петрологии и тектоники плит представляет зона, протягивающаяся приблизительно на глубинах от 70 до 250 км, в пределах которой наблюдается затухание поперечных сейсмических волн (рис. 1.3). Эта зона низких сейсмических скоростей называется астеносферой и рассматривается как частично расплавленное (менее 10% массы) мантийное вещество. Перекрывающие породы, более высокоскоростные и, следовательно, плотные, включающие в себя кору и часть верхней мантии, называются литосферой. Астеносфера является важным источником магматических расплавов и «смазкой», облегчающей скольжение литосферных плит.

Между 410 и 660 км скорости сейсмических волн растут очень быстро, отражая существование двух сейсмических границ. Первая, на глубине 410 км, соответствует экспериментально установленной смене оливиновой кристаллической структуры на шпинелевую. Вторая, на глубине 660 км, отмечает переход большинства силикатных минералов в более плотную ассоциацию перовскита и магнезиевюстита ($[\text{Mg}, \text{Fe}]\text{O}$).

Ниже 660 км и до границы мантия-ядро скорость сейсмических волн медленно и закономерно возрастает. Эта область, известная

как нижняя мантия, составляет 56% объема планеты. О ее составе известно немного. Томографические исследования обнаруживают значительные латеральные вариации скоростей сейсмических волн, что, возможно, отражает вариации температуры или состава пород.

Нижняя мантия отделена от ядра гетерогенной термохимической границей мощностью 200-350 км, известной как зона D" (рис. 1.4.). В ее пределах происходит падение градиента скорости сейсмических волн с глубиной и поляризация поперечных волн. Последнее свидетельствует о присутствии либо анизотропного кристаллического вещества, либо магматических камер. В основании зоны D" наблюдается 5-40 км зона ультранизких скоростей, которая, с высокой долей вероятности, соответствует зоне плавления.

D" слой, возможно, играет важную роль в динамике и эволюции нашей планеты. Сейсмические скорости здесь обычно ниже под поверхностью «горячих точек», например Гавайской, и выше — под зонами субдукции. Такая закономерность, возможно, связана с присутствием относительно горячих и холодных областей в пределах мантии, которые, в свою очередь, зависят от особенностей передачи тепла от ядра через D" слой в мантию. Хотя химический состав D" слоя не ясен, предполагается, что он может представлять собой: (1) резервуар древнего материала, образовавшегося при аккреции планеты, (2) «кладбище» субдукционных слэбов, (3) химическую реакционную зону перехода между ядром и мантией.

Ядро Земли должно быть сложено веществом с высокой плотностью, чтобы компенсировать низкую плотность пород внешних оболочек планеты. Например, средняя плотность пород, развитых на поверхности Земли не превышает 3 г/см³, в то время как суммарная плотность Земли близка к 5.52 г/см³. По современным представлениям, опирающимися на экспериментальные данные, вещество, слагающее ядро, представляет собой обогащенный железом сплав с небольшими примесями Ni, S, Si, O и других элементов. Состав внутреннего и внешнего ядра возможно сходен с железными метеоритами.

1.4. Градиент давления

Изменение литостатического давления с глубиной рассчитывается по формуле:

$$P = \rho gh,$$

где P — давление, ρ — плотность, h — высота колонны налегающих пород.

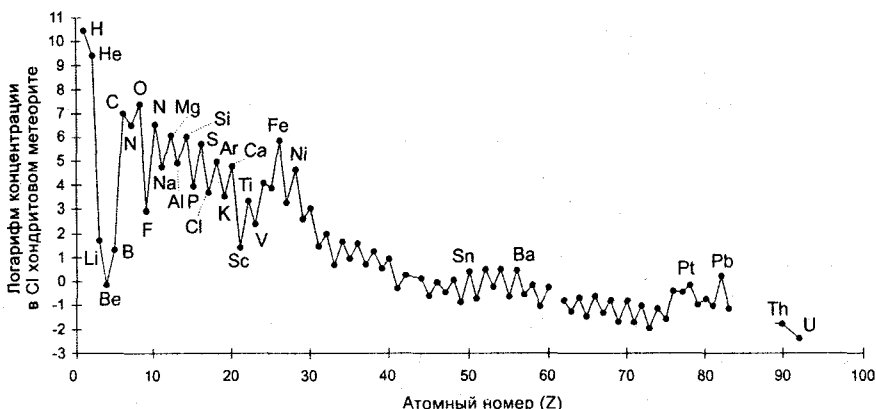


Рисунок 1.5. Рассчитанные концентрации элементов в солнечной небуле. Все элементы, за исключением He, синтезируются внутри Солнца и их количества уменьшаются с ростом атомного номера элемента. Пилообразный характер графика отражает правило Оддо-Харкинса – атомы с четным номером более стабильны, чем с нечетным.

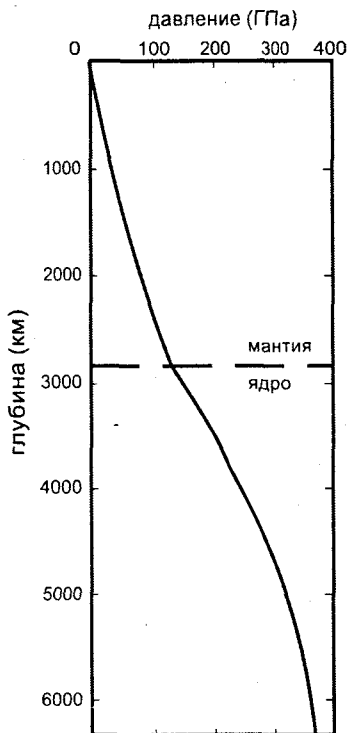


Рисунок 1.6. Вариации давления с глубиной.

Плотность рассчитывается по геофизическим данным, ρ меняется с глубиной незначительно. При этом давление считается гидростатическим, т.е. одинаковым во всех направлениях. Вблизи поверхности это условие может не соблюдаться и, например, горизонтальное давление может превышать вертикальное, в результате чего возникает складчатость. С глубиной, однако, породы становятся более пластичными, приобретая способность к течению, что уменьшает возможность анизотропии давления.

Согласно расчетным данным, в основании средней коры давление приблизительно равно 1 ГПа (рис. 1.6). В мантии изменение давления происходит по линейному закону с градиентом ~ 30 ГПа/км. В ядре давление растет быстрее, поскольку металлические сплавы являются более плотными, чем силикатные минералы.

1.5. Тепловой поток

Геотермальный градиент, т.е. вариации температуры с глубиной, корректно рассчитать достаточно сложно из-за отсутствия простой физической модели. Тем не менее, ряд моделей, основанных на определенных механизмах теплопереноса, достаточно хорошо описывают данные по изменению теплового потока вблизи поверхности, в глубоких скважинах и горных выработках.

Существуют два принципиальных источника тепла:

- остаточное тепло, связанное с аккреции и гравитационной дифференциацией на ранних этапах формирования Земли;
- тепло, генерируемое в результате распада радиоактивных изотопов. Влияние этого фактора может быть значительным для конти-

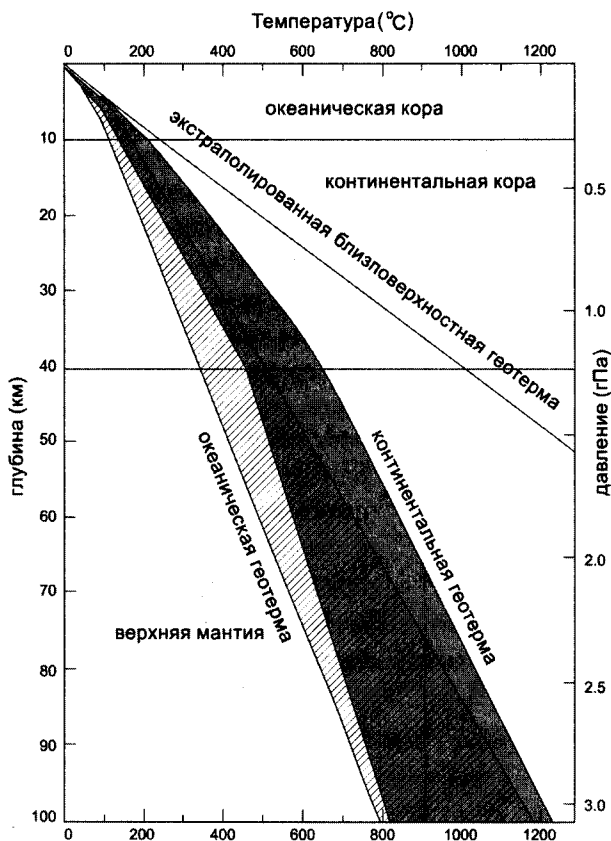


Рисунок 1.7. Оценки вариаций температур с давлением до глубины 100 км, приблизительно соответствующей основанию литосферы.

континентальной коры, где концентрируется большая часть радиоактивных элементов.

Генерируемое тепло перераспределяется в зависимости от физической природы пород посредством четырех процессов:

- *излучение* – движение частиц или волн, например света или солнечного тепла, через окружающую среду. Такой тип переноса тепла невозможен в твердых породах, за исключением случаев, когда силикатные минералы становятся настолько горячими, что начинают излучать тепло;

- *кондуктивный перенос* – передача кинетической энергии (в основном вибрации) от горячих атомов к холодным. Такой тип передачи тепла очень эффективный для металлов, где электроны могут свободно мигрировать;

- *конвекция* – движение жидкого или пластичного материала в результате различия в плотностях при термальных или химических вариациях. Пример – циркуляция горячего воздуха в помещении;

- *адвекция* – перенос тепла при перемещении материала, вызванного внешними силами. Пример – подъем глубинного разогретого вещества в результате тектонических процессов.

Конвекция – может играть важную роль при передаче тепла в жидком ядре или флюидо-насыщенной астеносфере и, вероятно, ответственна за высокий тепловой поток, регистрируемый в срединно-океанических хребтах и гидротермальных системах. В остальных случаях главную роль в передаче тепла в глубинах нашей планеты, по-видимому, играет *кондуктивный перенос* и *адвекция*. Математическая модель, намного более сложная, чем рассмотренная в отношении давления, основана на кондуктивном механизме и удовлетворительно описывает эмпирические данные по тепловому потоку, регистрируемому вблизи поверхности Земли (рис. 1.7). Учитывая концентрацию радиоактивных элементов в континентальной коре, ожидается, что континентальная геотерма круче океанической, хотя предполагается их сближение на мантийном уровне. Температурный градиент становится более крутым с глубиной, переходя практически к вертикальному в ядре, где термальная кондуктивность и конвекция возрастает.

1.6. Плитовая тектоника

Научные дисциплины, связанные с изучением природных явлений, иногда иронически называют «коллекционированием марок». В какой-то степени это справедливо, поскольку все они проходят

через этап накопления и систематизации фактов. Чем сложнее объект исследования, тем больше продолжительность начального этапа. В химии он закончился в середине 19-го века после создания Д.И. Менделеевым периодической таблицы, в геологии – во второй половине 20-го столетия, после формирования основных положений концепции плитовой тектоники. Плитовая тектоника – это первая геологическая гипотеза, логически увязывающая и объясняющая факты, полученные различными дисциплинами – тектоникой, геофизикой, геохимией, вулканологией, седиментологией и др.

История становления плитовой тектоники детально рассмотрена в многочисленных литературных источниках, например в коллективной монографии М.И. Кузьмина с соавторами (2000). Отметим только некоторые важнейшие этапы.

Тектоника литосферных плит в своем современном виде была сформулирована в конце 60-х годов двадцатого столетия, хотя первые, в той или иной мере, обоснованные представления о возможностях дрейфа материков были высказаны в 19-ом и начале 20-го столетий А. Снайдером, О. Фишером, Ф. Тейлором, А. Вегенером. Интерес к плитовой тектонике значительно усилился после составления карты океанического ложа в 40-50-х годах 20-го столетия, благодаря широкому использованию судовых эхолотов. Стало ясно, что океаны – это не просто погруженные части суши, а особые геологические структуры, важнейшим элементом которых являются срединно-океанические хребты. Предложенная концепция спрединга или расширения морского дна в 1963 году была подтверждена открытием полосовых магнитных аномалий океанических пород. Магматические расплавы, содержащие ферромагнитных минералы, при излиянии на поверхность намагничиваются в соответствии с существующим магнитным полем Земли и в дальнейшем сохраняют вектор намагниченности неизменным на протяжении всего времени своего существования. Из-за инверсии магнитного поля, разновозрастные породы могут отличаться различными векторами намагниченности.

Как оказалось, спектры намагниченности океанических пород зеркальны и субпараллельны осевой зоне срединно-океанически хребтов (рис. 1.8.). Единственно непротиворечивым объяснением этого факта является предположение о формировании новой океанической литосферы в пределах срединно-океанических хребтов в результате растяжения и последовательного внедрения вдоль осевой части все новых и новых порций магматических расплавов. Полосовые магнит-

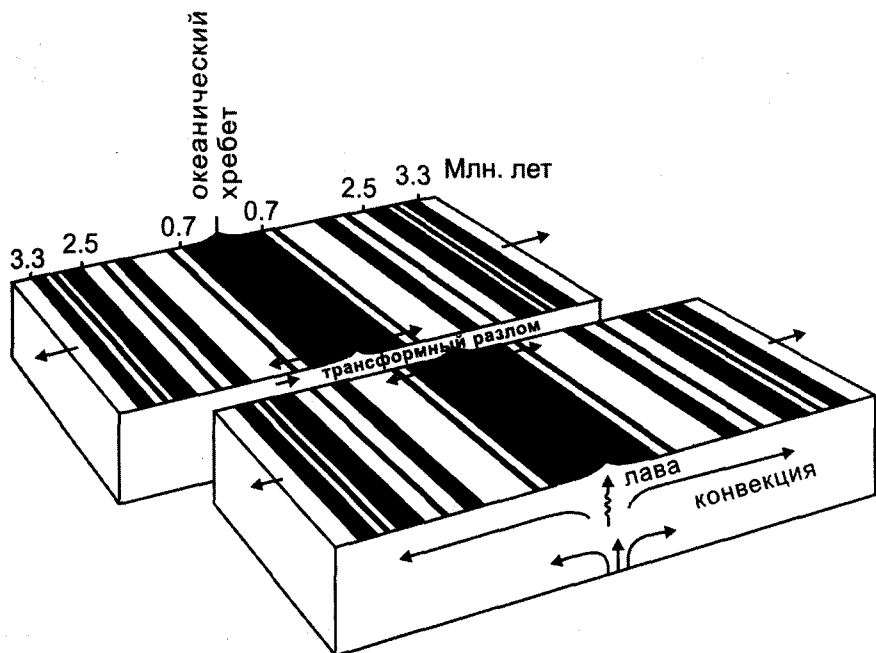


Рисунок 1.8. Схематический разрез океанической литосферы вблизи срединно-океанических хребтов и полосовые магнитные аномалии.

ные аномалии позволяют определить линейные скорости и величину перемещений участков океанического дна, их возраст.

Дальнейшее развитие плитовой тектоники было связано с комплексным изучением различных ее аспектов, детализации механизмов. В настоящее время предполагается, что поверхность Земли разделена на 10 главных литосферных плит и несколько более мелких. Каждая плита движется относительно других плит как цельное образование. При расхождении плит, пространство между ними заполняется новым магматическим материалом с образованием океанов. Вдоль срединно-океанических хребтов, которые рассматриваются как *дивергентные* или *конструктивные границы* литосферных плит, образуются базальтовые магмы в результате декомпрессии и плавления поднимающейся астеносферы (рис. 1.9). Изливаясь на поверхность, внедряясь в виде дайковых тел и магматических интрузий, магматические расплавы формируют новую литосферу, «горячую» и относительно маломощную. При движении от океанического хребта, благодаря кондуктивной отдаче тепла и циркуляции холодных оке-

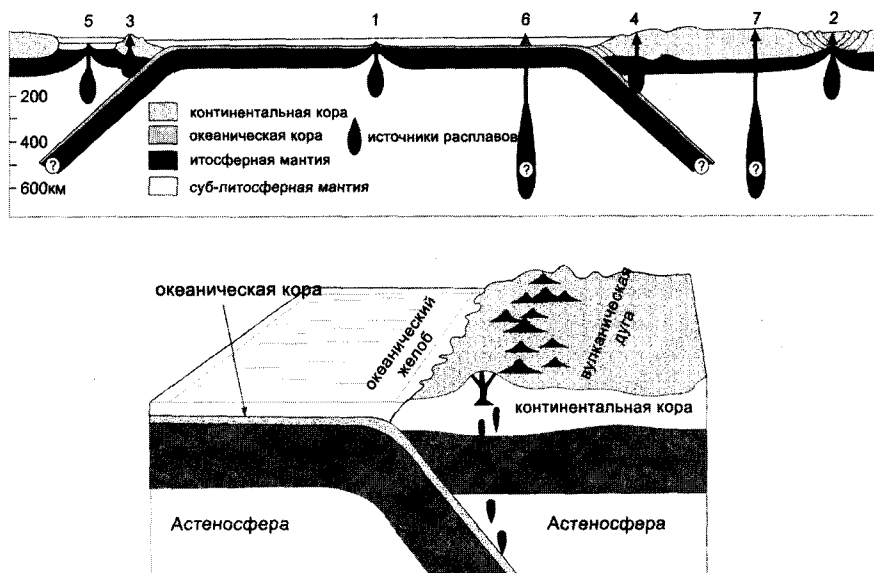


Рисунок 1.9. Генерализованная схема, иллюстрирующая магмогенезис в пределах ключевых структур плитовой тектоники, с более детальным разрезом зоны субдукции. Цифры на диаграмме: 1 – срединно-океанические хребты (Срединно-Атлантический хребет); 2 – внутриконтинентальные рифты (Восточно-Африканская зона); 3 – островные дуги (Курило-Камчатская, Японская, Марианская); 4 – активные континентальные окраины (Андская окраина); 5 – задуговые бассейны (Охотское и Японское моря); 6 – океанические острова (Исландия, Гавайи, Св. Елены и мн. др.); 7 – разнообразные проявления внутриконтинентального магматизма (карбонатиты, кимберлиты, анортозиты).

анических вод, температура литосферы падает, а мощность растет. Происходит «просаживание» литосферы в астеносферу, с закономерным возрастанием глубины океана (рис. 1.10). Взаимодействие с морской водой приводит к гидротермальному изменению магматических пород, что имеет важнейший эффект в зонах погружения океанической плиты.

Если мы принимаем, что размеры Земли постоянны, то формирование новой океанической литосферы должно сопровождаться постоянным поглощением материала в мантию. Такой процесс происходит в пределах *конвергентных* или *деструктивных* границ литосферных плит, в зонах субдукции (см. рис. 1.9). Здесь погружение холодной океанической плиты в астеносферу меняет температурный режим мантии и приводит к появлению низкотемпературных, но вы-

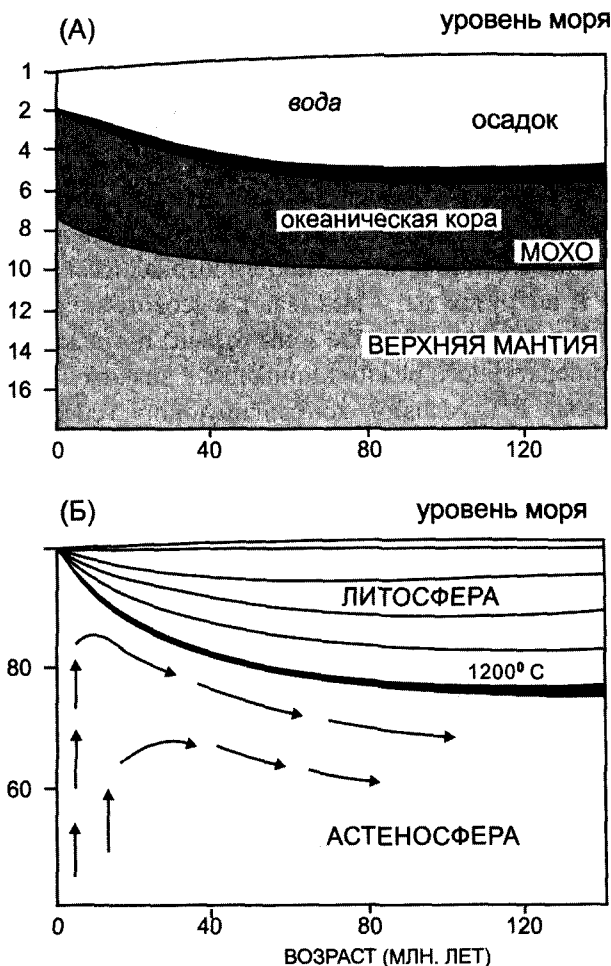


Рисунок 1.10. Изменение глубины океана и мощности литосферы с увеличением ее возраста и расстояния от срединно-океанического хребта.

сокобарических метаморфических пород. Метаморфизм освобождает H_2O и CO_2 , которые, поднимаясь в вышележащий надсубдукционный мантийный клин, понижают температуру плавления, приводя к появлению базальтовых и андезитовых магм. Из-за меньшей плотности первичные расплавы «всплывают» к основанию континентальной коры, формируя промежуточные магматические очаги. Здесь, остывая, мантийные выплавки дифференцируются и взаимодействуют с коровым материалом, в результате чего происходит изменение их состава. Подъем магматических расплавов из периферических

очагов к поверхности приводит к росту температур окружающих пород, их высокотемпературному и высокobarическому метаморфизму, иногда даже плавлению. Если базальтовые породы в основании коры метаморфизуются в более плотную минеральную ассоциацию, это может привести к их отрыву (*detach* или *delaminate*) и погружению в мантию. Горячая астеносфера, замещающая погружающуюся субдукционную плиту, вызывает подъем изотермы, приводя в некоторых случаях к плавлению и появлению высококалийевых магм. Подъем изотермы и интрузия магм вызывают высокотемпературный метаморфизм низких давлений выше зоны отрыва погруженной плиты. Вариации температурного режима приводят к значительным колебаниям возможных Р-Т условий, контролирующих генерацию пород и состав магм.

Конструктивные и деструктивные границы литосферных плит являются зонами наивысшей (примерно 95%) магматической активности нашей планеты. Наряду с ними существует, так называемый, внутриплитный магматизм, формирующий океанические острова (Гавайи и др.) и внутриконтинентальные вулканические провинции, иногда огромных размеров (например, сибирские и деканские траппы). Происхождение океанических островов рассматривается как результат подъема в верхние мантийные горизонты горячих, геохимически и изотопно-обогащенных нижнемантийных «струй» или плюмов. Их зарождение, как предполагается, происходило на границе ядра и мантии (см. рис. 1.4), а подъем приводил к существенному повышению температурного фона и плавлению деплетированной океанической литосферы. Смещением деплетированного и обогащенного магматических источников объясняются значительные вариации составов вулканитов океанических островов от низкокалийевых до щелочных базальтов.

Происхождение внутриконтинентальных лав менее ясное. Некоторые из них также, возможно, имеют плюмовую природу. Для других такой вывод не столь очевиден. Например, для описания происхождения сравнительно молодых базальтов плато Колорадо и Снейк Ривер, разнообразных по составу вулканитов Йеллоустонского супервулкана (запад США) в настоящее время используется нейтральный термин «горячая точка», изначально не предполагающий нижнемантийную природу магматических расплавов.

Особый тип магматической активности связан с границами скольжения океанических и континентальных литосферных плит (Хан-

чук и др., 1997, 2010). Поскольку океаническая литосфера постоянно формируется в срединно-океанических хребтах, в тех случаях, когда ее субдукция невозможна, происходит скольжение континентальной и океанической плит друг относительно друга. Ранее трансформные границы считались амагматичными, но на самом деле это не так. Латеральные перемещения сопровождаются разрывом древней субдукционной пластины и внедрением в субконтинентальную литосферу горячей океанической астеносферы. Кроме этих двух источников в магматизм может быть вовлечена океаническая литосфера, что, в конечном счете, приводит к появлению очень пестрой гаммы пород с варьирующими геохимическими признаками островодужных и внутриплитных магм.

ОСНОВНЫЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ И СИЛИКАТНЫЕ РАСПЛАВЫ

В магматической геохимии поведение элементов рассматривается в системе минерал-расплав. Составы минералов, их ассоциации, порядок кристаллизации и способность к фракционированию, в значительной степени определяют содержание того или иного элемента в остаточной магматической жидкости. С учетом этого, в двух последующих главах будут кратко рассмотрены основные породообразующие минералы магматических пород, правила изоморфных замещений, особенности и порядок кристаллизации при различных температурах и давлениях.

Химические составы коры и мантии Земли таковы, что среди слагающих их минеральных соединений наибольшим распространением пользуются силикаты. Фундаментальной особенностью всех силикатных структур является четверная координация кремния по отношению к кислороду. Атом кремния и окружающие его четыре атома кислорода образуют прочно связанную группу SiO_4^{4-} , обычно изображаемую в виде простого тетраэдра (рис. 2.1), вершины которого приходятся на атомы кислорода.

Хотя в некоторых силикатах имеются изолированные тетраэдры, чаще всего группы SiO_4^{2-} связаны друг с другом общими вершинными атомами кислорода (рис. 2.1), образуя скелет кристалла, в промежутках которого располагаются катионы. Гибкость в заполнении катионных позиций зависит от расположения тетраэдров и определяет способность к формированию твердых растворов.

В простейших силикатных твердых растворах тетраэдры SiO_4^{4-} остаются устойчивыми, а колебание составов происходит за счет замещений в катионных позициях. Благодаря своему размеру Al^{3+} может замещать Si^{4+} в тетраэдре, причем во многих структурах силикатов наблюдается более или менее случайное распределение этих элементов. Однако, из-за разности зарядов двух ионов, их взаимозамещение

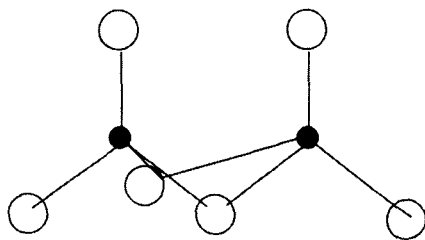


Рисунок 2.1. Схематическое изображение кремнекислородных тетраэдров, связанных между собой двумя мостиковыми ионами кислорода.

Залитые кружки — ионы Si^{4+} , незалитые — O^{2-} .

должно сопровождаться компенсирующим замещением в катионной части (парное замещение), для сохранения электрической нейтральности. Таким образом, распределение Si и Al и распределение катионов становится взаимозависимыми.

2.1. Силикаты с изолированными группами

Оливины являются простейшими разновидностями этой группы, в которой изолированные кремнекислородные тетраэдры связаны между собой только катионами (рис. 2.2).

В проекции вдоль оси элементарной ячейки (рис. 2.2) тетраэдры поочередно направлены вершинами вверх и вниз. Имеются две неэквивалентные катионные позиции. Первая расположена между основаниями тетраэдров – это позиция M1; вторая – между вершиной и основанием – позиция M2. Хотя в обеих позициях катионы находятся в шестерной координации по отношению к атомам кислорода, геометрически эти позиции различаются.

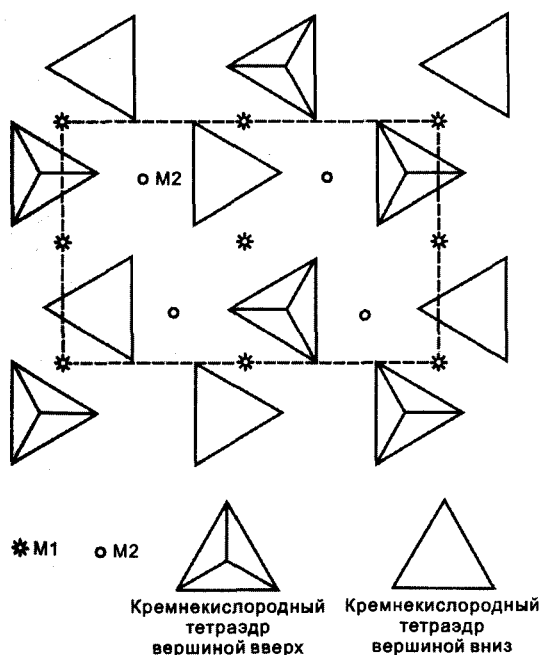


Рисунок 2.2. Структура оливина; показано положение октаэдрических позиций M1 и M2 между изолированными тетраэдрами SiO_4^{4-} . По Патнис, Мак-Коннелл (1983), с небольшими изменениями.

При повышении температуры размеры позиций M1 и M2 значительно увеличиваются, но кремнекислородные тетраэдры остаются практически неизменными, что связано с более сильными связями Si–O по сравнению со связями других катионов с кислородом.

В большинстве природных оливинах катионные позиции заняты Fe^{2+} , Mg^{2+} или Ca^{2+} . Эти составы можно изобразить на оливиновой трапедии (рис. 2.3) с конечными членами форстерит Mg_2SiO_4 , фаялит Fe_2SiO_4 , монтичеллит CaMgSiO_4 и кирштей-

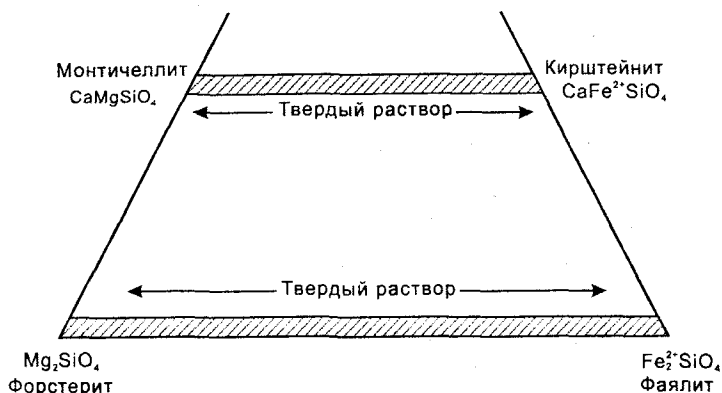


Рисунок 2.3. Оливиновая трапеция Ca-Mg-Fe²⁺, на которой изображены две серии твердых растворов. По Патнис, Мак-Коннелл (1983), с небольшими изменениями.

нит CaFeSiO₄. Разделение на две серии твердых растворов происходит потому, что ион Ca²⁺ (ионный радиус 0.99Å) значительно, более чем на 15%, крупнее иона Mg²⁺ (0.66Å) или иона Fe²⁺ (0.74Å). Помещение в эту позицию более крупного иона Ca²⁺ вызывает напряжение и искажение тетраэдров SiO₂. Такая структура становится энергетически неустойчивой и, поэтому, даже при высоких температурах твердые растворы между Fe-Mg и Ca-содержащими оливинами образуются лишь в ограниченном интервале. В кальцийсодержащих оливинах ионы Ca²⁺ занимают позиции M2, тогда как Mg²⁺ и Fe²⁺ случайным образом распределены по позициям M1. Эти два иона остаются разупорядоченными. Твердый раствор между фаялитом и форстеритом часто упоминается как идеальный в том отношении, что здесь, по-видимому, не наблюдается признаков упорядочения или распада твердых растворов. Хотя последние исследования показали, что у ионов Fe²⁺ существует некоторая предпочтительность к позициям M1, поэтому распределение Fe²⁺ и Mg²⁺ не может полностью быть случайным при более низких температурах. Это упорядочение проявляется, однако, в слабой степени.

Гранаты представляют собой многокомпонентный твердый раствор, общую формулу которого можно записать в виде A₃²⁺B₂³⁺Si₃O₁₂, где A²⁺ – это Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ или Mn²⁺, а B³⁺ – Al³⁺, Fe³⁺ или Cr³⁺. Более крупные ионы A находятся в восьмерной координации по отношению к кислороду, а меньшие ионы B – в шестерной. В гранате тетраэдры SiO₄⁴⁻ связаны между собой через октаэдры BO₆, тогда как позиции с восьмерной координацией распределены между этими многогранниками (рис. 2.4).

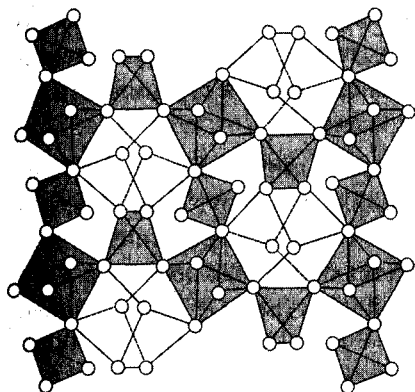


Рисунок 2.4. Элементарная ячейка структуры граната. Показаны связи между тетраэдрами SiO_4 и октаэдрами VO_6 . По Патнис, Мак-Коннелл (1983), с небольшими изменениями.

Наиболее часто встречаемые разновидности природных гранатов подразделяются на две группы, в первой $A = \text{Ca}$, во второй $A \neq \text{Ca}$, $B = \text{Al}$. В таблице 2.1 приведены конечные члены групп и размеры их элементарных ячеек в ангстремах:

Таблица 2.1

Конечные члены твердых растворов гранатов
и размер элементарных ячеек

Конечные члены групп	Формула	Размер элементарной ячейки	Конечные члены групп	Формула	Размер элементарной ячейки
Пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.46	Уваровит	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	12.02
Альмандин	$\text{Fe}_3^{2+}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.53	Гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.85
Спессартин	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.62	Андрадит	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$	12.05

Несмотря на сложность структуры, можно обнаружить линейную зависимость между размерами элементарной ячейки и радиусами катионов A и B . Логично предположить, что внутри каждой из двух серий твердые растворы развиты широко, но между ними смесимость ограничена. Если в оливине взаимообмен Fe^{2+} и Mg^{2+} в позициях с шестерной координацией происходит сравнительно легко и сопровождается лишь небольшими отклонениями от идеальности, то в гранатах размер иона Mg^{2+} слишком большой для позиций с восьмерной координацией, что проявляется в *нестабильности пиропы при низких давлениях*. Наоборот, большой размер восьмерной позиции в гранате по сравнению с оливином делает возможным вхождение Ca^{2+} в железомagneзиальные гранаты при высоких температурах. Хотя восьмерная позиция тоже маловата для Ca^{2+} , такое замещение вызывает в структуре граната меньшее напряжение, чем в оливинах.

Таким образом, гранаты служат еще одним примером широкого развития твердых растворов при высоких температурах. При падении температуры диапазон их существования становится ограниченным.

2.2. Цепочечные силикаты

В двух обширных группах минералов – пироксенах и амфиболах, кремнекислородные тетраэдры соединяются друг с другом, образуя бесконечные цепи. Если каждый из тетраэдров соединен с другими двумя атомами кислорода, образуется одинарная цепь (рис. 2.5), типичная для пироксенов. Формула такой цепи $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, где n – число тетраэдров в цепи.

В двойной цепи тетраэдры соединены между собой то двумя, то тремя атомами кислорода поочередно (см. рис. 2.7). Из таких цепочек построены амфиболы. И в пироксенах и амфиболах параллельные цепочки связаны между собой катионами, обеспечивающими электростатическую нейтральность структуры.

Пироксены. Главные черты структуры пироксена показаны на рис. 2.5, на котором кремнекислородные цепи видны в проекции с торцов. Каждая цепь имеет переднюю (вершины тетраэдра) и заднюю (основания) стороны, с чем связано образование между ними двух типов пространств. Пространства между основаниями соседних тетраэдров имеют большие размеры и относятся к позиции M2, меньшие полости – к позиции M1.

Вариации химического состава пироксенов обусловлены набором катионов, которые могут занимать эти два типа катионных позиций. Структурные вариации связаны с тем, что сами цепочки могут укорачиваться и удлиняться за счет вращения отдельных тетраэдров. Более того, цепочки могут испытывать продольные смещения относительно друг друга, а также скручивание. Поскольку химические и структурные вариации взаимосвязаны, тип цепочки определяется природой катионов.

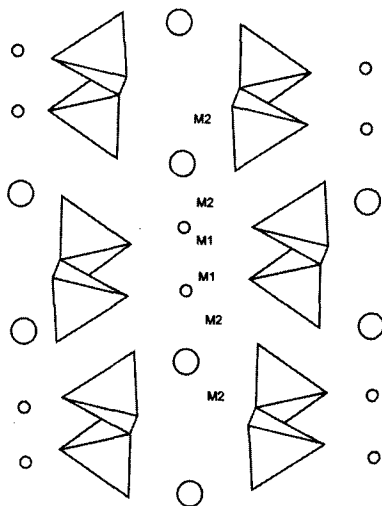


Рисунок 2.5. Структура пироксена с одинарными силикатными цепочками, изображенными с торца.

Показано приблизительное положение позиций M1 и M2. По Патнис, Мак-Коннелл (1983), с небольшими изменениями.

При изменении температуры от комнатных до $\sim 1\ 000^\circ\text{C}$, размер кремнекислородных тетраэдров остается неизменным, также как это имеет место в оливинах и, вероятно гранатах. Позиции же M1 и M2 значительно увеличиваются в размере, при этом обычно быстрее расширяется позиция M2. Поскольку инертные тетраэдры должны согласовываться с расширением M-позиций, возникает структурное несоответствие, которое компенсируется растяжением силикатных цепочек или отклонением тетраэдров от первоначальной плоскости. Таким образом, при высоких температурах цепочки становятся более выпрямленными, а катионные позиции более крупными, чем при низких. Эта связь между скручиванием цепочек и размером позиций налагает некоторые ограничения на величину возможного скручивания, когда сравнительно большой катион, например Ca^{2+} или Na^+ занимает более крупную позицию M2. Присутствие Ca^{2+} является значительной помехой для сокращения цепочек при снижении температуры. Увеличение степени скрученности цепочек приводит к уменьшению числа атомов кислорода, окружающих катион в позиции M2. Когда позицию M2 занимает Ca^{2+} , он окружен восемью атомами кислорода, если же эту позицию занимает меньший ион Fe^{2+} , координационное число даже при высоких температурах снижается до шести. В позиции M1 катион всегда окружен шестью атомами кислорода.

Структуру, изображенную на рис. 2.5 с практически прямыми цепочками, можно рассматривать как типовую, из которой скручиванием или перемещением цепочек выводятся структуры других пироксенов. Типовую структуру имеет диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ с ионами Ca^{2+} в позиции M2 с восьмерной координацией и Mg^{2+} в позиции M1 с шестерной координацией. Диопсид обладает моноклинной элементарной ячейкой и пироксены, производные этой структуры, известны как клинопироксены. В пироксенах, содержащих в позициях M1 и M2 катионы малого размера, при низких температурах возможна более радикальная реорганизация. Взаимное расположение цепочек может изменяться за счет их продольного смещения друг относительно друга. Новая элементарная ячейка является ромбической. Пироксены такого типа, например гиперстен $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, известны как ортопироксены.

Общую формулу пироксена можно записать XYZ_2O_6 , где X обозначает Na, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg и Li в позиции M2, Y обозначает M_n^{2+} , Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Al, Cr^{3+} , Ti^{4+} в позиции M1. Z обозначает Si и Al в тетраэдрах. Составы некоторых из наиболее распространенных пироксенов обычно делятся на две группы: лежащие в пределах «пироксе-

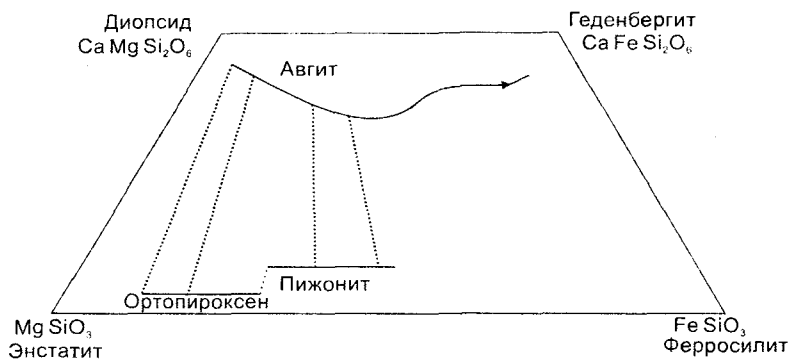


Рисунок 2.6. Пироксеновая трапеция. Сплошные линии -- тренды кристаллизации богатого и бедного Са пироксенов в толеитовых магм. Точечные соединительные линии показывают составы совместно кристаллизующихся фаз. По Патнис, Мак-Коннелл (1983), с небольшими изменениями.

новой трапеции» (рис. 2.6) и омфацитовые пироксены. Ниже кратко рассмотрены только первые, наиболее распространенные в магматических породах низкой и нормальной щелочности.

Большинство пироксенов изверженных пород имеют составы, грубо укладывающиеся в пределы трапеции с широким развитием твердых растворов между конечными членами со сходной структурой при высоких температурах. Для Са-клинопироксенов конечными членами являются диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, между которыми возможен полный ряд твердых растворов. Са в обоих конечных членах находится в более крупной позиции М2 в восьмерной координации, тогда как Mg и Fe распределяются по позициям М1. В авгитовом твердом растворе вхождение Al^{3+} в кремнекислородные тетраэдры открывает доступ в позиции М1, как для двухвалентных, так и для трехвалентных катионов. При этом происходит парное замещение вида $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) + \text{Si}^{4+} \rightarrow (\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) + \text{Al}^{3+}$, которое приводит к тому, что Al присутствует одновременно в тетраэдрах и в позиции М1. Колебания химического состава авгитов могут быть велики как по соотношению Mg^{2+} и Fe^{2+} , так и благодаря присутствию значительного количества других катионов, например Ti^{4+} .

Пижонитовая серия при высоких температурах очень близка к авгитовой, но из-за недостаточного количества ионов Ca^{2+} в позициях М2 при низких температурах, структура пижонита претерпевает искажение, выраженное в скручивании цепочек. Тем не менее, эта структура продолжает оставаться моноклинной.

В ортопироксенах конечные члены энстатит MgSiO_3 и ферросилит FeSiO_3 имеют Mg^{2+} и Fe^{2+} в обеих позициях M1 и M2. Между ними существует полный ряд твердых растворов, но при понижении температуры Mg^{2+} и Fe^{2+} разделяются, причем Fe^{2+} отчетливо предпочитает более крупную позицию M2.

Пироксены, образующиеся на ранних стадиях кристаллизации базальтовых магм, обычно представлены богатыми Mg авгитами и ортопироксенами. В ходе дальнейшей кристаллизации минералы обогащаются железом и вместо ортопироксенов начинают кристаллизоваться пижониты. На рис. 2.6 изменения состава сосуществующих пироксенов показаны точечными линиями.

Амфиболы по своей структуре и поведению имеют много общего с пироксенами, хотя влияние сдвоенных цепочек кремнекислородных тетраэдров (рис. 2.7) приводит к увеличению числа различ-

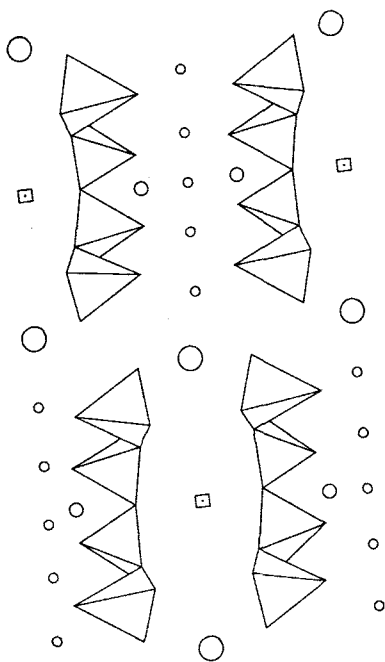


Рисунок 2.7. Структура амфибола с двойными силикатными цепочками, изображенными с торцов. Показаны приблизительные положения катионных позиций и OH^- . По Патнис, Мак-Коннелл (1983), с небольшими изменениями.

ных катионных позиций и, следовательно, к усложнению соотношений между различными минералами этой группы.

Полости между основаниями тетраэдров соседних цепочек амфиболов называются позициями M4 (сравните с позициями M2 в пироксенах), а меньшие позиции между вершинами противоположных тетраэдров обозначаются как M1, M2, M3 (сравните с позициями M1 в пироксенах). Как и в пироксенах, если позиция M4 занята таким крупным катионом как Ca^{2+} , она окружена восемью атомами кислорода, а если ее занимает меньший катион, например Fe^{2+} , то эта позиция имеет шестерную координацию. Позиции M1, M2, M3 являются октаэдрическими, т.е. имеют шестерную координацию.

Сдвоенность цепочек порождает катионную позицию третьего типа, которая располагается между коль-

цами, образованными противолежащими основаниями тетраэдров в цепочках. Эта большая позиция обозначается как А и может быть вакантной или в некоторых амфиболах частично или полностью заполненной Na и/или Ca. В центрах гексоганальных колец на уровне вершин тетраэдров располагаются анионы (ОН)⁻ или F⁻.

Как и в пироксенах, колебания в химизме и структуре амфиболов обусловлены заполнением катионных позиций и способностью цепочек тетраэдров удлиняться и сокращаться под влиянием температуры. При растяжении и сокращении цепочек, кремнекислородные тетраэдры остаются неизменными, а вариации объема происходят за счет катионных позиций. Следствием этого является широкое развитие твердых растворов при высоких температурах, даже с участием катионов разных размеров. Сокращение размера катионных позиций при охлаждении вызывает сужение области существования твердых растворов, приводя к реакциям их распада. Последнее сопровождается постепенным сокращением длины цепочек, которое ограничивается размером катиона. Так если позиция М4 занята небольшим катионом Mg²⁺, то структурные изменения при охлаждении, включающие сжатие позиции М4, возможны, а в богатых Ca амфиболах – нет.

Различия между клиноамфиболами и ортоамфиболами аналогичны таковым в пироксенах. Схематическая структура, изображенная на рис. 2.7, с практически прямыми цепочками – это структура клиноамфиболов. Такую структуру имеет тремолит с ионами Ca в позиции М4 и ионами Mg, распределенными по позициям М1, М2, М3. Структуры других амфиболов могут быть получены с помощью катионных замещений и скручивания цепочек. Ортоамфиболы образуются при низких температурах и при малом размере катионов путем более основательной перестройки двойных цепочек. В этом случае цепочки изменяют взаимное положение за счет продольных смещений друг относительно друга.

Химизм амфиболов можно описать общей формулой $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH, F)_2$. W представляет содержание большой позиции А, которая может быть или вакантной, либо содержать переменные количества Na и Ca. X – содержимое позиции М4, которое в большинстве обычных амфиболов представлено Ca, Na, Fe²⁺ или Mg. Y представляет Fe²⁺, Mg, Fe³⁺ или Al в позициях М1, М2, М3, а Z – Si и Al тетраэдрах. Разнообразие катионов и парных замещений приводят к сложному химизму, что затрудняет классификацию данных минералов.

Между двумя Са-содержащими клиноамфиболами, тремолитом и ферроактинолитом, существуют непрерывные твердые растворы. В бескальциевых амфиболах конечные члены твердых растворов представлены антофиллитом и грюнеритом.

Важнейшим из амфиболов является роговая обманка, представляющая собой сложный твердый раствор. Ее состав можно описать с помощью конечных членов, выведенных из тремолита путем парных замещений. В позицию А может входить Na, уравновешенный замещением Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах, в результате чего получается $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$. Кроме того, происходит замещение Mg трехвалентным ионом, таким как Al в позиции M1, M2 и M3, опять же уравновешенное замещением Si на Al в тетраэдрах, что приводит к формуле $\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_7\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Сочетание обоих замещений, т.е. MgS_2 и NaAl_3 , дает состав $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ который можно считать конечным членом серии роговой обманки. Составы большинства роговых обманок лежат между этим конечным членом и тремолитом, куда еще добавляется замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} .

При охлаждении таких сложных растворов общий характер поведения близок к таковому в пироксенах. Структурные изменения в цепочках зависят от размеров катионов в позиции M4, а процессы распада твердых растворов происходят, главным образом, между богатыми и бедными кальцием членами. В других по составу сериях отсутствие смесимости при низких температурах может охватывать все катионные позиции, кроме M4.

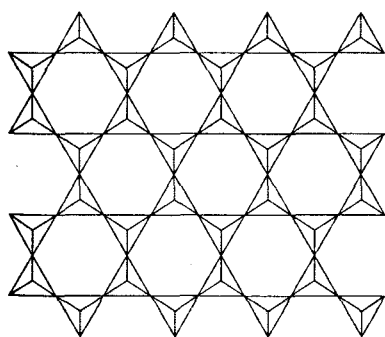
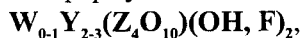


Рисунок 2.8. Структура листового силиката образованная тетраэдрами, соединенными между собой тремя вершинами. По Патнис, Мак-Коннелл (1983), с небольшими изменениями.

2.3. Слоистые силикаты

В слоистых силикатах каждый тетраэдр тремя своими вершинами соединен с тремя другими тетраэдрами, образуя непрерывный двумерный лист (рис. 2.8) Формула такого листа $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n}$. Эти листы складываются в слои различным образом и связываются друг с другом с помощью разных катионов, приводя к значительному разнообразию структур.

Общая формула слюд:



где W – катионы, лежащие между

Таблица 2.2

Конечные члены и группы элементов,
занимающие катионные позиции в слюдах

Название	W	Y	Z
Мусковит	K	Al ₂	AlSi ₃
Парагонит	Na	Al ₂	AlSi ₃
Маргарит	Ca	Al ₂	Al ₂ Si ₂
Флогопит	K	Mg ₃	AlSi ₃
Аннит	K	Fe ₃ ²⁺	AlSi ₃
Лепидолизит	K	Li ₂ Al	Si ₄

трехслойными пакетами, Y – катионы, образующие октаэдрический слой, Z – Si или Al тетраэдров. Формула некоторых конечных членов слюд дана в табл. 2.2.

Поскольку внешняя симметрия слюдяного пакета гексагональная или близкая к таковой, дальнейшие структурные вариации возможны за счет изменения способа укладки пакетов. В большинстве мусковитов последние повторяются через два, но в других через один или три. Неупорядоченное расположение пакетов встречается в низкотемпературных осадочных слюдах. Этот беспорядок укладки, в сочетании с широким диапазоном возможных катионных замещений, создает много проблем для идентификации и классификации слюд.

2.4. Каркасные силикаты

В каркасных силикатах все тетраэдры соединены друг с другом общими вершинными атомами кислорода, образуя жесткую трехмерную структуру. Если Si не замещается другими ионами, весь каркас имеет состав SiO₂ и для соединения с интерстициальными катионами не остается свободных связей. Таким образом, формируются минералы кремнезема, которые для геохимии не представляют большого интереса.

Полевые шпаты, относящиеся к группе каркасных силикатов, являются важнейшими минералами земной коры. В них 25-50% тетраэдрических позиций заняты Al³⁺ вместо Si⁴⁺, что требует присутствия в каркасе интерстициальных катионов, прежде всего Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, для сохранения баланса заряда. Основой конструкции каркаса полевых шпатов являются кольца из четырех тетраэдров, направленных вершинами в противоположные стороны. Эти кольца затем соединяются в слои (рис. 2.9).

Наглядно представить такую структуру можно в виде цепочек,

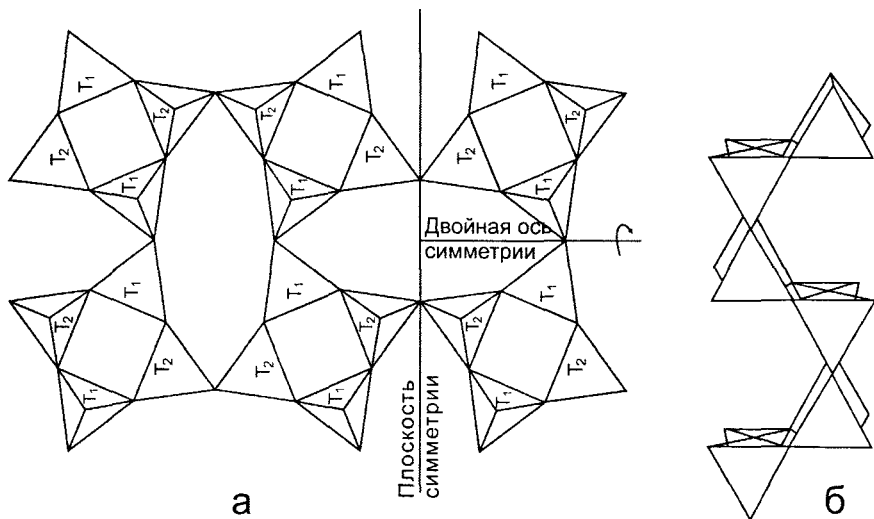


Рисунок 2.9. а – идеализированная каркасная структура полевых шпатов из тетраэдров SiO_4 ; б – проекция полевошпатовой структуры, перпендикулярная к а, на которой видны цепочки тетраэдров, напоминающие коленчатый вал. По Патнис, Мак-Коннелл (1983), с небольшими изменениями.

напоминающих коленчатый вал. Они протягиваются вдоль оси *a* и соединяются с соседними цепочками вершинами тетраэдров. Туннели между соединенными цепочками служат позициями для катионов. На каждые четыре тетраэдра приходится одна интерстициальная катионная позиция, которая всегда полностью занята. Таким образом, идеальной формулой полевых шпатов является MT_4O_8 . Когда позиция **М** представлена Na^+ или K^+ , одним из атомов **Т** является **Al**, а если $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ или Ba^{2+} , то в позиции **Т** имеются два атома **Al**. Исходя из этого, конечные члены высокотемпературной полевошпатовой серии представлены санидином KAlSi_3O_8 , альбитом $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анортитом $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Область твердых растворов между ними показана на рис. 2.10.

Влияние высоких температур на основной каркас проявляется в расширении цепочек-коленчатых валов, делая возможным существование непрерывного твердого раствора между Na- и K-конечными членами, а также между Na- и Ca-конечными членами. Между K-полевыми шпатами и Ca-полевыми шпатами возможно лишь частичное смешение, определяющее существование двух главных серий минерала – щелочные полевые шпаты и плагиоклазы. Ионы меньшего размера, такие как Fe, Mg, Cr и др., которые обычно входят в состав

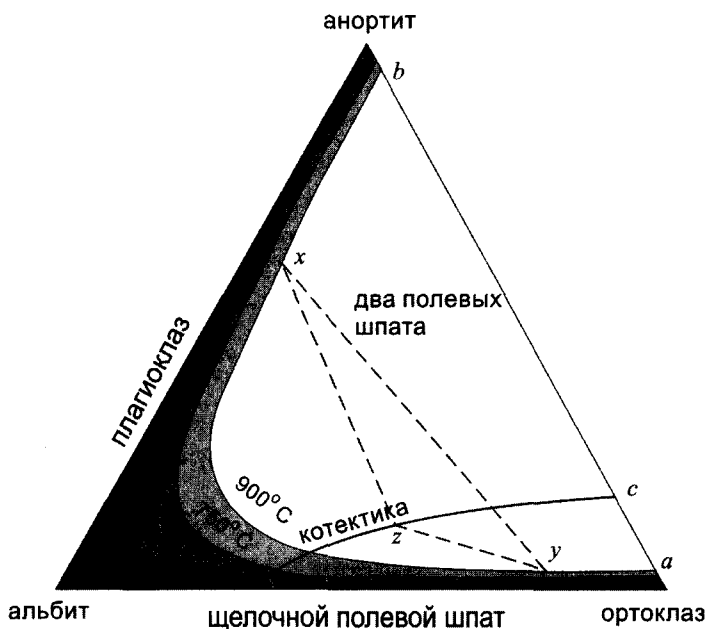


Рисунок 2.10. Область существования твердых растворов в полевых шпатах. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

цепочечных и слоистых силикатов, для полевых шпатов не характерны из-за слишком больших размеров катионных позиций – каркас не может сомкнуться вокруг маленьких ионов. Катионы K и Ba, благодаря своим большим размерам, способны удерживать каркас от сжатия при охлаждении структуры. Полевые шпаты, содержащие меньшие ионы Na и Ca, при охлаждении испытывают сжатие структуры вокруг катионных позиций. Механизм, с помощью которого структура полевых шпатов реагирует на нагревание и охлаждение, близок к таковому для других силикатов – тетраэдры остаются жесткими, а расширение и сжатие происходит за счет изменения размеров катионных позиций. Таким образом, при охлаждении каркас искажается с изменением симметрии на более низкую за счет сжатия вокруг сравнительно небольших катионов Na и Ca.

Второй аспект поведения полевых шпатов при охлаждении связан с областью существования твердых растворов между конечными членами по мере сокращения размеров катионных позиций. Учитывая различия размеров K^+ и Na^+ , твердый раствор между санидином и альбитом не может сохраняться до низких температур – каркас бо-

гатым натрием полевых шпатов сжимается вокруг меньшего иона Na^+ , что сужает возможность структуры принимать в твердый раствор ион кальция с большим размером с падением температуры.

Поскольку ионные радиусы Na и Ca очень близки, то твердый раствор плагиоклаза во всем интервале его существования должен одинаково реагировать на понижение температуры, по крайней мере, в отношении распределения Na и Ca. Однако в природных минералах ситуация осложняется тем обстоятельством, что конечные члены альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ имеют различное отношение Al/Si. Для сохранения баланса заряда местами в структуре должны существовать связи Na–Si и Ca–Al. Ионы кальция и натрия, таким образом, не могут свободно перемещаться по тетраэдрическому каркасу, так как их поведение тесно связано с поведением атомов Si и Al в тетраэдрах. Поведение этих двух элементов в полевых шпатах управляется двумя факторами. Первый, известный как принцип разобщения алюминия, заключается в том, что каждый тетраэдр, содержащий Al, стремится быть окружен тетраэдрами, содержащими Si, так чтобы в каркасе не возникало связей типа Al–O–Al. Другими словами, ионы Al и Si стремятся к упорядочению. Второй фактор состоит в том, что любая миграция Al и Si в структуре, которая могла бы привести к такому упорядочению, сильно заторможена кинетическими факторами.

2.5. Основные правила изоморфных замещений в минералах

Катионные замещения в минералах определяются двумя основными правилами: сходством зарядов и близостью ионных радиусов. Сходство заряда связано с необходимостью сохранения минералом электронейтральности; сходство размеров – энергетической целесообразностью, поскольку внедрение в структуру более мелких и более крупных катионов приводит к искажению структуры минерала, что энергетически не выгодно.

Рост температуры вызывает повышение энергии минеральной системы, что увеличивает амплитуду колебаний атомов каркаса и вызывает вращение кремнекислородных тетраэдров. Это явление приводит к увеличению размеров катионных позиций, способствующее вхождению в минерал более крупных катионов. При снижении температуры, высокотемпературные твердые растворы могут распадаться.

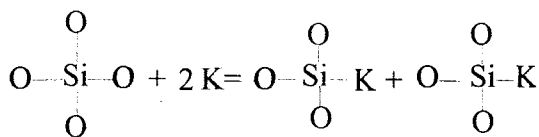
2.6. Силикатные расплавы

Исчерпывающее знание структуры силикатного расплава должно оказывать существенную помощь в глубоком понимании законо-

мерностей геохимических процессов, включая разделение элементов и последовательность кристаллизации минералов. Но наши знания все еще сильно ограничены. В настоящее время можно лишь полуквантитативно описать силикатный расплав с точки зрения его кремнекислородного мотива и, вероятно, координационного числа катионов, но и в этом случае описание опирается скорее на экспериментальный материал, чем на теоретические модели.

Существуют большое число данных, подтверждающих предположение, что элементы структуры расплава похожи на структуру соответствующего кристаллического вещества. Например низкий энтропийный эффект плавления высокотемпературного кристобалита указывает на то, что его кристаллическая структура должна быть близка к структуре расплава кремнезема. Кроме того, структурные исследования кварцевого стекла указывают на то, что длина связи Si—O (1.62 Å) и координационное число каждого атома кремния (около 4.3) близки к таковым в кристобалите. О близости структуры расплава и структуры соответствующего кристаллического вещества свидетельствует и изучение дифракции рентгеновских лучей, рассеяния тепловых нейтронов, а так же исследования природных вулканических стекол. Обогащенные кремнеземом стекла являются квазикристаллическими, причем основной их структурной единицей, так же как и минералов, являются тетраэдры SiO_4^{4-} . Важно, что такая картина сохраняется в большом диапазоне составов, хотя структура расплава при этом существенно варьирует. Если взять расплав чистого кремнезема, то он обладает значительной вязкостью или полимеризацией, что свидетельствует о мостиковой природе большинства атомов кислорода.

Низкая электропроводность расплавов свидетельствует о преимущественно ковалентном характере кремнекислородных связей. Добавление к расплаву чистого кремнезема даже небольших количеств оксидов металлов обычно приводит к заметному понижению вязкости и резкому повышению проводимости, что указывает на деполимеризацию расплава за счет разрыва мостиковых кислородных связей по типу:



Снижение вязкости может быть тысячекратным, в зависимости от вида металлических ионов и их количества. Некоторые ионы, например K и Ca, оказывают более существенное деполимеризирующее воздействие, чем другие.

Особым является поведение глинозема. Как и в минералах, этот элемент либо замещает кремний в тетраэдрах (AlO_4)⁵⁻, либо, или одновременно с этим, может занимать позиции вне тетраэдров. Вхождение в тетраэдры происходит при невысоких давлениях в водосодержащих и сухих системах; в шестерную координацию – при повышенных содержаниях ионов кислорода. При увеличении давления происходит переход Al^{3+} из четверной в шестерную координацию с уменьшением вязкости. Это уменьшение невелико, но достаточно для того, чтобы в верхней мантии скорости оседания кристаллов были выше.

Вышеизложенные факты свидетельствуют о том, что в расплаве петрогенные элементы ведут себя по разному. Si и Al, благодаря их склонности к образованию сеточных структур, получили название *сеткообразователи*. К сеткообразователям следует отнести и такой малый элемент как фосфор. Более крупные катионы, такие как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ называются *элементами модификаторами*, поскольку они обычно разрушают, модифицируют и перестраивают каркас. Как и на примере с алюминием, разделение элементов на эти две группы достаточно условно.

Наряду с катионами, значительный деполимеризующий эффект оказывает добавление воды в магматическую систему.

Эмпирической константой степени деполимеризации расплава является отношение $R = \text{O} / \text{Si} + \text{Al} + \text{P}$, удобное для описания ряда характеристик расплава, например его вязкости. Чем больше константа R, тем меньше вязкость.

ГЛАВА 3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Ассоциация и состав минеральных фаз магматической породы зависят от ее состава и физико-химических условий кристаллизации (температура, давление, содержание летучих компонентов). Информацию об этих процессах мы получаем из экспериментальных данных по кристаллизации и плавлению синтетических и природных силикатных жидкостей.

3.1. Бинарная система без твердых растворов

Не останавливаясь на сравнительно простых однокомпонентных системах, малоинформативных для задач магматической геохимии, рассмотрим особенности плавления и кристаллизации простых двухкомпонентных смесей не образующих твердые растворы.

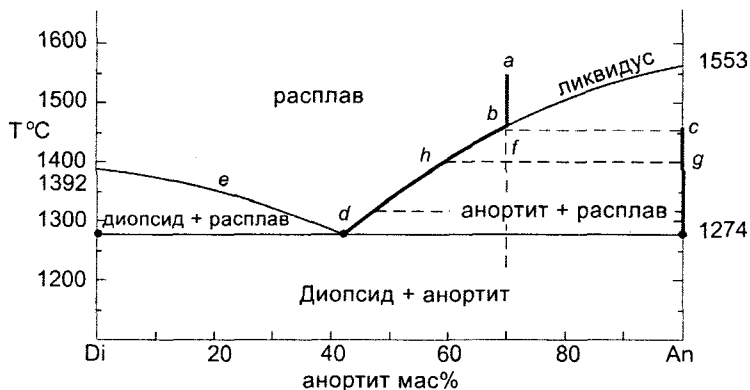


Рисунок 3.1. Фазовые равновесия в системе диопсид (Di) – анортит (An) при атмосферном давлении. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

На (рис. 3.1) показана T - X фазовая диаграмма диопсид (Di) – анортит (An) при атмосферном давлении, которая в грубом приближении может рассматриваться как простейший аналог базальтовой системы. Диопсид и анортит относятся к различным группам силикатов (цепочечным и каркасным соответственно), не образующими между собой твердые растворы. Особенностью данной бинарной системы является *эвтектическая точка* (d), характеризующая состав наиболее низкотемпературного расплава при заданном давлении. Такой расплав образуется на конечной стадии кристаллизации или на начальных этапах плавления.

Прежде всего, рассмотрим *равновесную кристаллизацию*, под которой понимается эволюция магматической системы, при которой расплав и кристаллизующиеся минералы, химически взаимодействуя между собой, остаются в равновесии на протяжении всего процесса. Допустим, что первоначальный расплав содержит 70% An и 30% Di (точка *a*). При температуре выше 1450° С система представлена только расплавом. Точка *b* ($T = 1450^{\circ} \text{C}$) расположена на *ликвидусе*, граничной линии, характеризующий появление первых кристаллов, в данном случае анортита. При дальнейшем охлаждении, состав расплава меняется вдоль кривой ликвидуса от точки *b* до точки *d*, в то время как твердая фаза будет оставаться чистым анортитом. Изменение отношения анортита и расплава при каждой конкретной температуре, можно оценить с помощью правила рычага (рис. 3.1). Содержание анортита в процентах равно отношению:

$$\frac{fh}{hg} \cdot 100\%.$$

При 1274° С, наряду с анортитом начинает кристаллизоваться диопсид. В этой инвариантной точке температура и состав расплава полностью определены и остаются постоянными до полного исчезновения жидкой фазы. Меняются только объемные доли кристаллов и расплава.

Если первичный состав расположен левее точки эвтектики, то характер равновесной кристаллизации будет аналогичен процессу описанному ранее, но первым кристаллизуется диопсид (Di).

Таким образом, при равновесной кристаллизации образуется магматическая порода, состав которой аналогичен составу начального расплава.

При *фракционной кристаллизации* минеральные фазы, кристаллизуясь, удаляются из системы, не взаимодействуя с остаточной силикатной жидкостью. Путь кристаллизации во многом сходен с таковым при рассмотренном ранее равновесном процессе, но в результате формируется серия пород, представляющая собой закристаллизованные в различных пропорциях смеси кристаллов и остаточной магматической жидкости. Состав ее последних порций будут соответствовать эвтектике (точка *d*).

Таким образом, при кристаллизации бинарной системы без твердых растворов:

1. заключительные порции расплава по составу всегда будут соответствовать эвтектике, а минеральная ассоциация представлена

смесью конечных твердых фаз. Исключение представляет случай, когда валовый состав системы соответствует чистому компоненту (в нашем случае D_i и An);

2. существует определенный температурный интервал совместного существования расплава и кристаллов;

3. количество кристаллизующихся минералов растёт с падением температуры;

4. порядок кристаллизации минералов зависит от валового состава системы.

Равновесное плавление представляет собой процесс противоположный равновесной кристаллизации. Любая смесь диопсида и анортита начинает плавиться при $1274^{\circ}C$ и состав первых порций расплава всегда будет эвтектическим (точка d на диаграмме). Как только плавление началось, система становится инвариантной. Состав расплава и температура будут сохраняться постоянными, до тех пор, пока не израсходуется одна из твердых фаз. Какая твердая фаза первой перейдет в расплав зависит от валового состава системы. После исчезновения одной из кристаллических фаз, при продолжающемся росте температуры, состав расплава, в результате реакционного взаимодействия с кристаллами, меняется вдоль кривой ликвидуса, постепенно обогащаясь компонентами оставшейся кристаллической фазы. Плавление заканчивается тогда, когда состав расплава будет соответствовать валовому составу системы (точка b в нашем случае).

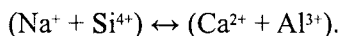
Под *фракционным плавлением* подразумевается процесс, при котором образующиеся мельчайшие порции расплава мгновенно удаляются от кристаллической матрицы, исключая их дальнейшее взаимодействие. Как и в случае равновесного плавления, первые выплавки по составу будут эвтектическими, и оставаться таковыми до полного расходования одной из кристаллических фаз. Температура плавления при этом также не меняется. После того как одна из кристаллических фаз полностью переходит в расплав, система становится однокомпонентной. Поскольку расплав постоянно удаляется из магматической системы, не реагируя с остаточной минеральной ассоциацией, плавление кристаллического рестита прекращается и возобновляется только после значительного, на несколько сотен градусов, повышения температуры. Новый расплав по составу будет соответствовать составу оставшейся кристаллической фазы. В природных условиях такой скачок температур вряд ли возможен. *После исчезновения одной из кристаллических фаз фракционное плавление и, следо-*

вательно, магматическая активность должны прекратиться и возобновиться только после смены геодинамических условий магмообразования, связанного с повышением температуры и/или содержания флюидной фазы.

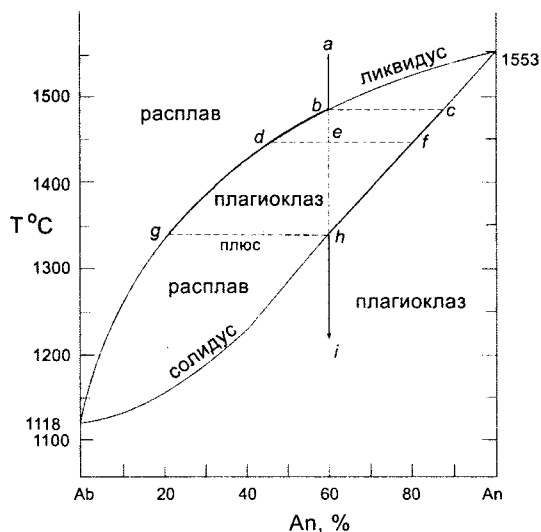
Важно также отметить, что усложнение компонентного состава системы значительно понижает начальную температуру плавления. Если плавление чистого анортита происходит при 1553°C , то в условиях присутствия даже минимального количества диопсида, температура появления первых порций расплава падает почти на 300°C — до 1274°C .

3.2. Бинарная система с твердыми растворами

В качестве примера рассмотрим плагиоклазовую систему с двумя конечными членами — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит) и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортит), образующими практически идеальные твердые растворы. Напомним, что для сохранения электронейтральности, замещение Na^+ на Ca^{2+} в плагиоклазах требует парного замещения Si^{4+} на Al^{3+} в кремнекислородном тетраэдре:



На обоих концах горизонтальной оси рис. 3.2 мы имеем однокомпонентные системы, представленные чистым альбитом и анортитом с тем-



пературами кристаллизации соответственно 1118°C и 1553°C . Добавление альбита к чистому анортиту и анортита к чистому альбиту понижает температуру плавления, приводя к эффекту, аналогичному таковому в ранее рассмотренной двухкомпонентной системе без твердых растворов.

Наряду с линией ликвидуса на этой диаграмме показана линия солидуса, характеризующая изменение состава

Рисунок 3.2. Кристаллизация двухкомпонентной плагиоклазовой системы при атмосферном давлении. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

ва кристаллической фазы, находящейся в равновесии с силикатной жидкостью.

Рассмотрим *равновесную кристаллизацию* смеси, содержащей 40% альбита и 60% анортита. При температуре превышающей ликвидус, например при 1600° С, единственная фаза системы представлена расплавом. После охлаждения до 1475° С (точка *b* на рис. 3.2), начинает кристаллизоваться плагиоклаз с содержанием анортита (точка *c* на солидусе), значительно более высоким (An_{87}), чем в первоначальном расплаве (An_{60}). При дальнейшем понижении температуры в результате обменных реакций состав расплава и кристаллической фазы закономерно меняются, обогащаясь низкотемпературным альбитовым компонентом:

$$\text{расплав}_1 + \text{плагиоклаз}_1 = \text{расплав}_2 + \text{плагиоклаз}_2.$$

Состав силикатной жидкости следует линии ликвидуса (от точки *b* до точки *g*), состав плагиоклаза – линии солидуса (до точки *h*). Соотношение расплав/плагиоклаз при данной температуре определяется правилом рычага. Например, при температуре 1450° С, оно будет равно:

$$\text{Количество расплава} = ef/df * 100\%.$$

При достижении системой температуры 1340° С (точка *h* на солидусе) состав плагиоклаза соответствует валовому составу системы, а последние капли расплава – точке *g* на ликвидусе (An_{22}). При падении температуры ниже солидуса, всякие изменения в системе прекращаются.

При *фракционной кристаллизации*, вследствие физической сепарации твердой фазы и расплава, их конечные составы значительно сдвигаются в натриевую область диаграммы, вплоть до кристаллизации чистого альбита. *Фракционная кристаллизация приводит к формированию серии остаточных расплавов, а при их кристаллизации – серии магматических пород, значительно различающихся по составу.*

Равновесное плавление – процесс противоположный равновесной кристаллизации. Нагревание твердого раствора плагиоклаза состава An_{60} до температуры 1340° С (точка *h* на линии солидуса) приводит к началу плавления. Первые капли расплава имеют состав An_{22} (точка *g* на ликвидусе). При дальнейшем нагревании, в результате обменных реакций, состав расплава меняется вдоль линии ликвидуса, а плагиоклаза – вдоль линии солидуса до полного исчезновения твердой фазы. Поскольку Са более «тугоплавкий» элемент по сравнению с Na,

то его концентрация в кристаллической фазе всегда будет более высокая, чем в равновесном расплаве.

Фракционное плавление подразумевает полное удаление образующихся капель расплава из системы. При плавлении плагиоклаза состава An_{60} , первые порции расплава будут соответствовать точке g на ликвидусе. Их удаление приводит к прогрессивному обогащению остаточной твердой фазы высокотемпературным анортитовым компонентом. Поскольку реститовая кристаллическая фаза становится новым валовым составом, последующие порции расплава смещены в сторону анортита более значительно, чем это происходит при равновесном плавлении.

В природных условиях процесс плавления может протекать по промежуточному сценарию – расплав отделяется от кристаллического рестита не мгновенно, а на определенном этапе, после достижения им определенного критического объема. Такое плавление называется *парциальным*. Допустим, мы равновесно плавим плагиоклаз состава An_{60} до температуры $1445^{\circ}C$, при которой 65% расплава, по составу соответствующего точки g (An_{49}), отделяется от остаточной (реститовой) кристаллической фазы, поднимается в малоглубинный магматический очаг и кристаллизуется. Состав образующейся породы будет соответствовать An_{49} , т.е. являться более низкотемпературным по сравнению начальным составом. Таким образом, парциальное плавление увеличивает концентрацию низкоплавкого компонента в расплаве (An_{49} вместо An_{60}), а высокотемпературного – в кристаллическом рестите (точка f , An_{82}).

Рассмотренный выше процесс позволяет понять эволюцию магматического источника. Предположим, что парциальное плавление мантии приводит к появлению базальтового расплава. При его удалении из системы, мантийный источник обогащается высокотемпературными компонентами, прогрессивно истощаясь легкоплавкими. Такой процесс называется *деплетацией*. *Повторное плавление деплетированного источника требует более высоких температур.*

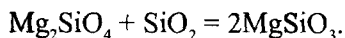
Фракционное плавление и фракционная кристаллизация являются теми механизмами, которые приводят к появлению *магматических серий* – *совмещенных во времени и пространстве ассоциаций пород различного состава, происхождение которых связано с эволюцией одного источника.*

Композиционная зональность минеральных фаз также является следствием неравновесных процессов, связанных, главным образом,

с кинетическими явлениями. Ранее образованные минералы из-за низкой скорости диффузионных процессов не способны полностью прореагировать с расплавом, в результате чего образуются оболочкой иного состава. Это, в конечном счете, приводит к формированию зональных кристаллов, типичных для быстро остывающих вулканических пород. Особенно отчетливо композиционная зональность проявлена в плагиоклазах, изменение состава которых затруднено кинетическими процессами парного замещения элементов в катионной и в тетраэдрической позициях.

3.3. Бинарные системы без твердых растворов с перитектической точкой

В качестве примера рассмотрим систему форстерит-кварц (рис. 3.3). Ее важной особенностью является присутствие наряду с эвтектикой (*c*) перитектической точки (*i*), в которой одна из кристаллических фаз (в данном случае форстерит), реагируя с расплавом, исчезает, приводя к кристаллизации другой кристаллической фазы (в данном случае энстатита):



Такая реакция возможна в том случае, если состав расплава располагается между составами форстерита и энстатита.

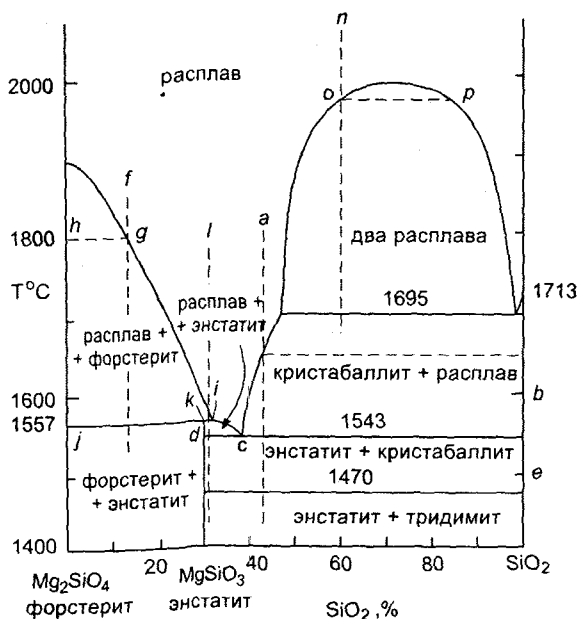


Рисунок 3.3. Система форстерит-кварц с перитектической точкой при атмосферном давлении. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Экспериментальные данные по синтетической системе Mg_2SiO_4 – SiO_2 , объясняют хорошо известный феномен реакционных взаимоотношений оливина и ортопироксена в магматических породах. Эти два минерала если и встречаются совместно, то только в эффузивных породах, при высокой скорости кристаллизации и неполном протекании реакции. Реакционные взаимоотношения двух минералов, в этом случае, выражаются в ортопироксеновой «короне», агрегате мелких кристаллов ортопироксена вокруг более ранних кристаллов оливина.

Плавление в перетектической точке называется инконтруэнтным.

3.4. Трехкомпонентные системы

На рис. 3.4 в качестве примера приведена изобарическая диаграмма синтетической системы диопсид-анортит-форстерит при атмосферном давлении. Допустим, что первичный расплав соответствует точке *a*. При достижении ликвидуса при температуре 1700°C , первым кристаллизуется форстерит (Fo). Состав расплава будет меняться вдоль линии *ab* до достижения границы полей диопсид + расплав и форстерит + расплав. Линия, вдоль которой происходит кристаллизация двух или нескольких минеральных фаз, в данном случае Fo и Di, называется *котектикой*. Последняя порция расплава кристаллизуется в эвтектической точке M.

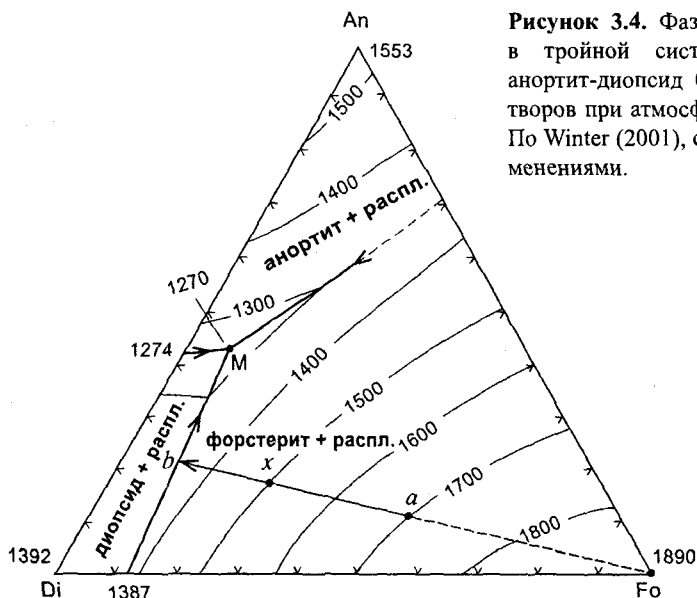


Рисунок 3.4. Фазовые равновесия в тройной системе форстерит-анортит-диопсид без твердых растворов при атмосферном давлении. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

3.5. Влияние давления на порядок кристаллизации минералов

Вариации физико-химических условий плавления и кристаллизации магм оказывают влияние на поведение элементов, прежде всего через состав, порядок кристаллизации и плавление минералов. Понятно, например, что степень накопления кремнезема в расплаве будет различной, при фракционировании магнетита (практически не содержащего SiO_2), оливина (около 40% SiO_2) или пироксена (50-52% SiO_2).

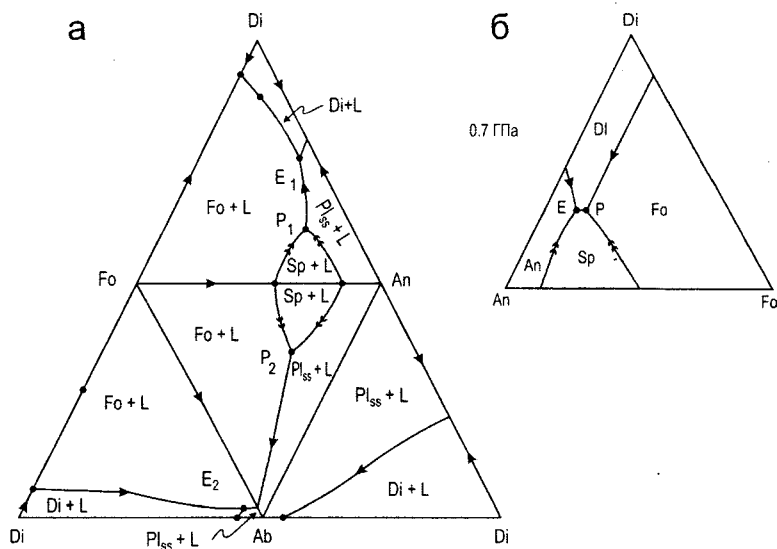


Рисунок 3.5. Система диопсид-альбит-анортит-форстерит при атмосферном давлении (а) и давлении 0.7 ГПа (б). По Ragland (1989), с небольшими изменениями.

На рис. 3.5 представлена гаглобазальтовая система Ab–An–Di–Fo, которую можно рассматривать как безжелезистый аналог толеитовых базальтов. При атмосферном давлении (рис. 3.5а) система представлена четырьмя минеральными фазами (твёрдый раствор альбит-анортит, форстерит, диопсид и шпинель), находящимися в равновесии с расплавом. Четверная эвтектика отсутствует, но есть две тройные эвтектики. Важной особенностью Ab–An–Di–Fo системы является большое по размерам поле форстерита и форстерит-плагноклазовая котектика, вдоль которой происходит совместная кристаллизация оливина и плагноклаза.

На рис. 3.5б показана та же система при давлении 0.7 ГПа. Видно, что возрастание давления существенно меняет взаимоотношения

минеральных фаз. Растворимость шпинели и особенно диопсида падает, в то время как форстерита и анортита – растет. Это приводит к увеличению размеров полей Sr -расплав и Di -расплав и исчезновению $Fo-Pl$ котектики. Следовательно, меняется порядок кристаллизации минералов – при высоком давлении плагиоклаз и оливин никогда не кристаллизуются совместно, а клинопироксен часто выделяется раньше плагиоклаза и оливина.

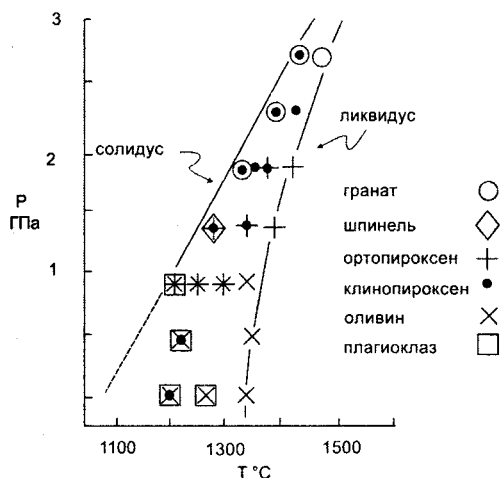


Рисунок 3.6. Результаты экспериментов по плавлению оливинового толеита. По Green, Ringwood (1967), с небольшими изменениями.

Подобные закономерности подтверждаются экспериментами с природными системами. На рис. 3.6 графически показаны результаты опытов по плавлению оливинового толеита при различных давлениях в сухих условиях. Чтобы лучше понять эту диаграмму напомним, что подошва континентальной коры расположена на глубине 30-45 км (около 1-1.5 ГПа), а океанической – 10-12 км (0.3-0.4 ГПа).

Прежде всего, обращает на себя внимание положительный наклон кривых ликвидуса и солидуса, что свидетельствует о возрастании температур кристаллизации расплава с ростом давления. При 0.5 ГПа и меньше (менее 15 км) на ликвидусе присутствует только ОI и продолжает оставаться единственной минеральной фазой в течение продолжительного температурного интервала. В дальнейшем из расплава выделяется либо Pl, либо ассоциация Pl и Сrx (авгит).

При 0.9 ГПа (около 27 км, глубоко в континентальной коре) ОI все еще кристаллизуется первым, но в дальнейшем к нему присоединяется не Pl и Сrx, а Орх. Позднее, вблизи солидуса появляется Сrx (субкальциевый авгит) и Pl.

При давлении 1.35 ГПа (около 40 км), вблизи континентальной границы Мохо, в кристаллизующейся минеральной ассоциации отсутствует как ОI, так и РI. Ликвидусным минералом является Орх, к которому, при дальнейшем охлаждении, присоединяется субкальциевый авгит и на солидусе — шпинель.

При давлении 1.8 ГПа (около 54 км, верхняя мантия) ситуация напоминает предыдущую, но на солидусе кристаллизуется не шпинель, а гранат. Орх реагирует с расплавом с образованием Срх.

При 2.25 ГПа (около 68 км) Орх уже больше не кристаллизуется; на ликвидусе присутствует только Срх. За ним, при понижении температуры, следует гранат.

И наконец, при 2.7 ГПа (около 81 км) на ликвидусе присутствует только гранат, за которым, при понижении температуры, следует Срх.

Основываясь на этих экспериментальных данных, Грин и Рингвуд (Green, Ringwood, 1967) сделали заключение о 4-х различных трендах дифференциации оливинового толеита в зависимости от давления:

< 15 км — ранний оливиновый контроль, за которым следует плагиоклазовый и клинопироксеновый;

15-35 км — ранний оливиновый контроль, за которым следует ортопироксеновый, а затем клинопироксеновый;

35-70 км — ранний ортопироксеновый контроль, затем клинопироксеновый;

70-100 км — ранний клинопироксеновый контроль, затем гранатовый или гранат-, клинопироксеновый.

В петрологической литературе часто используются термины низкобарическое и высокобарическое фракционирование, причем под первым понимается кристаллизация в пределах континентальной коры на глубине менее 35 км. Вышеприведенные данные свидетельствуют об упрощенности такой классификации. Разительные отличия в порядке фракционирования фаз будут наблюдаться и на интервалах 35-70 и 70-100 км из-за смены на ликвидусе ортопироксена на клинопироксен, а затем гранат.

Практическая значимость описанных выше закономерностей заключается в возможностях оценки глубины кристаллизации расплавов по петрографическим и геохимическим данным. Например, если в природных магматических породах существуют петрографические признаки кристаллизации плагиоклаза и оливина на начальных этапах охлаждения расплава, то это косвенно свидетельствует в пользу низкобарического процесса. Если же первыми выделяются оливин,

клинопироксен или шпинель, то кристаллизация, возможно, происходила при более высоких давлениях, в нижних частях коры или в верхней мантии.

Породообразующие минералы концентрируют различные микроэлементы. Гранат, например, накапливает тяжелые лантаноиды, а плагиоклаз – стронций. Следовательно, изучая поведение этих элементов, мы можем получить информацию о минеральных ассоциациях плавящегося субстрата и, следовательно, о глубине расположения магматического очага.

3.6. Состав и плавление верхней мантии

Сейсмические данные, результаты изучения офиолитов¹ и драгированных образцов из разломных зон океана, глубинных ксенолитов в эффузивных породах и кимберлитах, каменных метеоритов свидетельствуют о преобладании в верхней мантии мафических минералов, главным образом оливина и пироксенов, что свидетельствует об ее преимущественно ультраосновном, лерцолитовом составе (рис. 3.7). Среди лерцолитов особая роль принадлежит шпинелевым

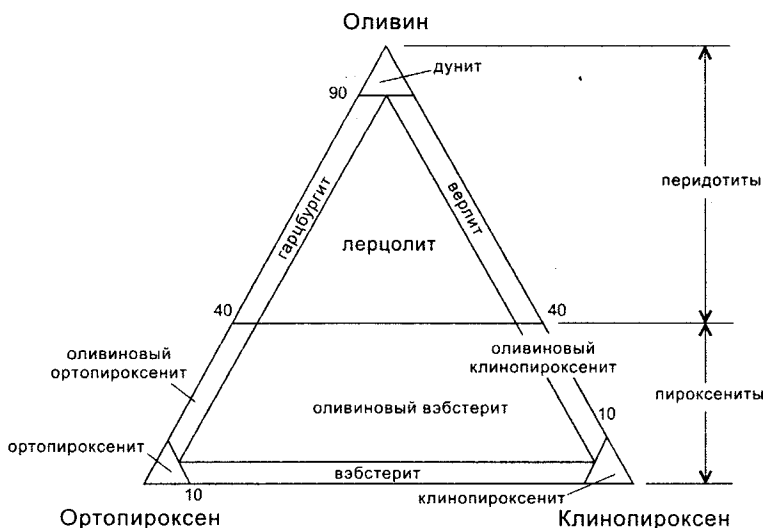


Рисунок 3.7. Классификационная диаграмма ультраосновных пород. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

¹ Офиолиты – пояса осадочных, основных и ультраосновных пород, происхождение которых связывают с закрытием древних океанов. Представляют собой разрез океанической коры и верхней мантии.

и гранатовым разностям, обогащенным кальцием, алюминием, титаном и натрием, частичное плавление которых может приводить к появлению базальтовых расплавов. Учитывая это, шпинелевые и гранатовые лерцолиты рассматриваются в качестве первичного мантийного материала. Менее глубокие горизонты мантии могут быть сложены дунитами и гарцбургитами.

Взаимоотношение между различными типами перидотитов и толеитовых базальтов, показано на рис. 3.8. Все они располагаются на одной линии, причем лерцолиты занимают промежуточное положение между базальтами, дунитами и гарцбургитами. Это свидетельствует о возможности происхождения толеитовых базальтов в результате частичного плавления лерцолитовой мантии, с образованием кристаллического остатка, представленного безглиноземистыми дунитами и гарцбургитами. Согласно правилу рычага, степень плавления лерцолита должна достигать 20-25%. Некоторые дунитовые

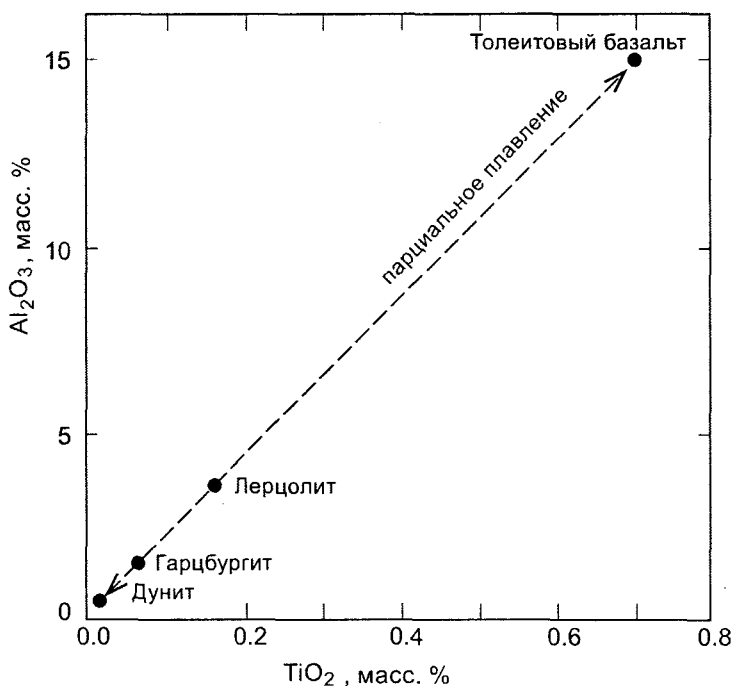


Рисунок 3.8. Диаграмма Al_2O_3 – TiO_2 для основных и ультраосновных пород. По Winter (2001), с небольшими упрощениями.

Линейные взаимоотношения между различными типами магматитов дают основание предполагать их образование в результате парциального плавления лерцолита.

и гарцбургитовые образцы, действительно, отличаются кумулатными структурами, хотя такие структуры могут образоваться и в результате аккумуляции ортопироксена и оливина в периферических камерах при низкобарическом фракционировании базальтового расплава.

В таблице 3.1 приведены минералогия и химический состав ксенолитов шпинелевых и гранатовых лерцолитов из кимберлитов, наиболее глубоких (~ 200 км) пород, доступных непосредственному наблюдению. Для сравнения здесь также приводится состав пиролита, модельного аналога первичной мантии, предложенного и синтезированного А. Рингвудом (Ringwood, 1966). Обращает на себя внимание значительное сходство, практически идентичность содержаний петрогенных элементов в двух типах лерцолитовых пород, что дает основание связывать их минералогические различия с физико-химическими условиями. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод (рис. 3.9). Плагноклаз является низкобарической минеральной фазой, стабильной на глубинах менее 30 км. Шпинель устойчива в ин-

Таблица 3.1

Минералогия (об. %) и химический (масс. %) состав
шпинелевого и гранатового лерцолитов.
По Winter (2001), с небольшими упрощениями.

Минералы	Шпинелевый лерцолит		Гранатовый лерцолит		Пиролит
	интервал	среднее	интервал	среднее	
Оливин	55-90	67	55-80	63	56
Ортопироксен	5-35	24	20-40	25	26
Клинопироксен	3-14	8	0-10	2	16
Шпинель	0.2-3	2			
Гранат			3-15	10	
Окислы					
SiO ₂	42.3-45.3	44.2	43.8-46.6	45.9	42.7
TiO ₂	0.05-0.18	0.13	0.7-0.18	0.09	0.47
Al ₂ O ₃	0.43-3.23	2.05	0.82-3.09	1.57	3.30
Cr ₂ O ₃	0.23-0.45	0.44	0.22-0.44	0.32	0.45
FeO*	6.52-8.90	8.29	6.44-8.66	6.91	7.92
MnO	0.09-0.14	0.13	0.11-0.14	0.11	0.13
NiO	0.18-0.42	0.28	0.23-0.38	0.29	0.42
MgO	39.5-48.3	42.2	39.4-44.5	43.5	41.4
CaO	0.44-2.70	1.92	0.82-3.06	1.16	2.11
Na ₂ O	0.08-0.35	0.27	0.10-0.24	0.16	0.49
K ₂ O	0.01-0.06	0.06	0.03-0.14	0.12	0.18

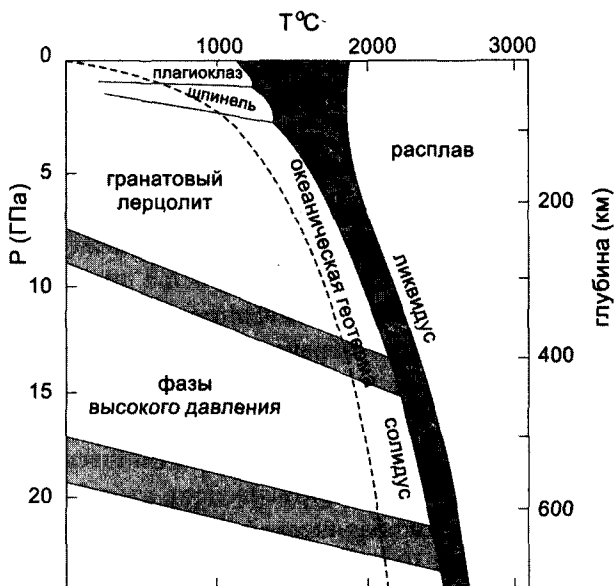


Рисунок 3.9. Фазовая диаграмма перцолитов с субсолидусными реакциями, интервалом плавления и положением океанической геотермы. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

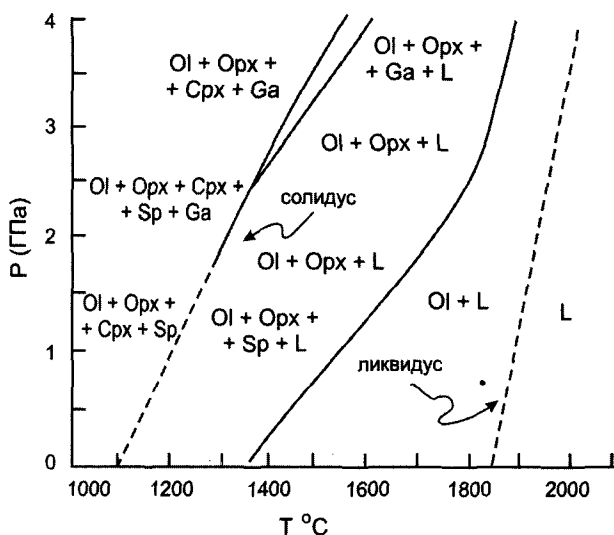
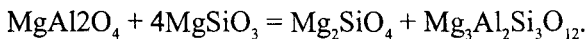


Рисунок 3.10. Результаты экспериментов в сухих условиях по плавлению перидотита. По Ito, Kennedy (1967), с небольшими изменениями.

тервале 30-80 км, гранат – 80-400 км. На больших глубинах их замещают фазы высоких давлений. Граница, соответствующая ~ 600 км, является верхним пределом существования Si в IV координации. Ниже структура силикатов, видимо, близка к перовскитовой с кремнеземом в VI координации. Переход от плагиоклазового к шпинелловому и далее к гранатовому перидотиту можно описать реакциями:



На рис. 3.10 приведены данные по плавлению лерцолита (Ito, Kennedy, 1967). Обращает внимание закономерные возрастания температур солидуса и ликвидуса с ростом давлением. Температура ликвидуса ультрабазита значительно выше таковой толеитовых базальтов, хотя при низком давлении различия не столь значительны.

Рассмотрим плавление шпинелевого перидотита на глубине менее 60 км. Субсолидусная ассоциация представлена Ol + Орх + Срх + Sp. На начальных этапах плавления в расплав первыми переходят Срх, а затем шпинель, обогащая его базальтовыми компонентами – SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , TiO_2 и щелочами. В рестите остаются Ol и Орх – типичная минеральная ассоциация дунитов и гарцбургитов.

При давлениях, соответствующих глубинам 90-120 км, плавящиеся породы представлены гранатовым лерцолитом. При плавлении в расплав первым переходит опять клинопироксен а, затем, гранат, оставляя в остатке гарцбургитовую реститовую минеральную ассоциацию.

На рис. 3.11 показаны экспериментальные данные по плавлению деплетированного и обогащенного (фертильного) лерцолитов. Крутые пунктирные линии показывают степень плавления. Сильно изогнутые контуры – содержание нормативного оливина в расплаве. Кварцевые толеиты могут генерироваться в результате 10-40% парциального плавления как деплетированного, так и обогащенного источников на глубине 30-40 км. Происхождение щелочных базальтов может быть связано с 5-20% парциальным плавлением обогащенного лерцолита. Выплавление щелочных базальтов из деплетированной мантии вряд ли возможно при любых условиях.

Экспериментальные данные хорошо согласуются с природными наблюдениями, свидетельствующими о положительной корреляции щелочности с глубиной и низкой степенью парциального плавления.

3.7. Условия мантийного плавления

Учитывая, что глубинные геосферы Земли, включая верхнюю мантию, преимущественно находятся в твердом состоянии (см. гл. 1), для возникновения расплава требуются дополнительные условия: (1) локальный нагрев, (2) снижение давления, (3) повышение концентраций летучих компонентов.

Локальный нагрев (рис. 3.12) в принципе возможен за счет тепла, выделяемого при распаде природных радиоактивных элементов

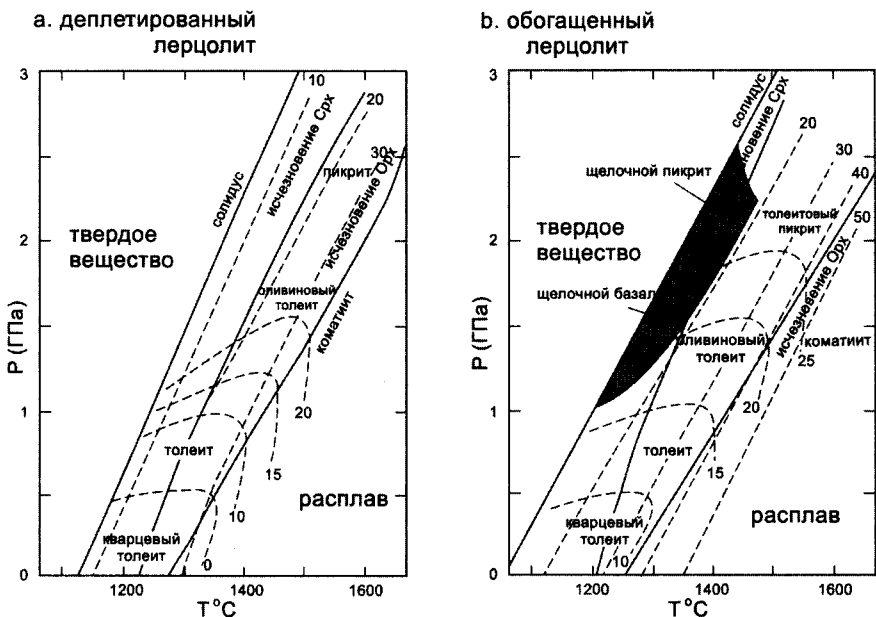


Рисунок 3.11. Результаты экспериментов в сухих условиях по плавлению деплетированного и обогащенного перцолита. По Winter (2001), с небольшими упрощениями.

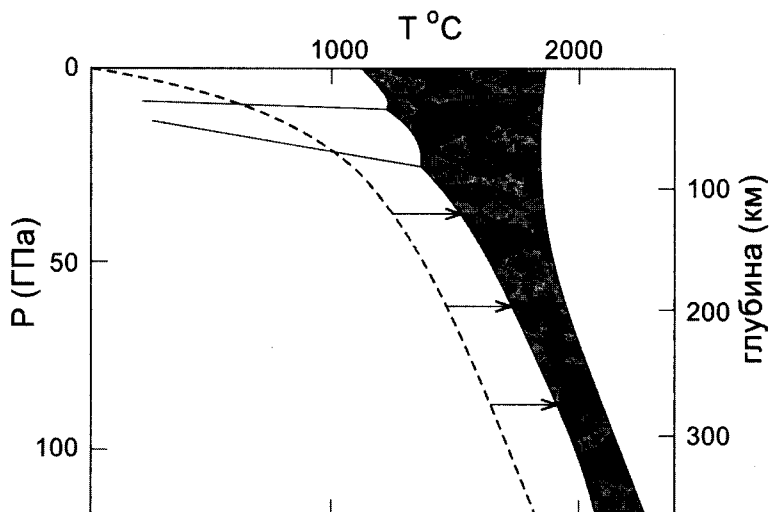


Рисунок 3.12. Схематическая диаграмма, демонстрирующая плавление мантии в результате локального нагрева. Повышение температурного фона сдвигает океаническую геотерму в область температур, превышающих солидус мантийного перцолита. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

(K, U, Th). Но такие элементы концентрируются преимущественно в континентальной коре, тогда как мантия ими обеднена. Поэтому плавление мантийных магм по этому механизму возможно только в так называемых «горячих точках», локальных долгоживущих зонах проникновения разогретого вещества в верхние горизонты мантии, (рис. 1.4). Существование таких точек предполагается, например, под Гавайскими островами или Йеллоустонским суперквulkanом.

Понижение давления. Поскольку на P–T диаграммах «сухой» перидотитовый солидус характеризуется положительным наклоном, плавление мантийного вещества может быть связано с адиабатическим подъемом мантийного диапира (рис. 3.13). Такой процесс, как предполагается, играет важную роль в магмогенезисе на дивергентных границах литосферных плит. Согласно расчетам в срединно-океанических хребтах в результате адиабатического диапиризма может плавиться до 20-30% мантийного вещества, формируя базальтовые магмы новой океанической литосферы.

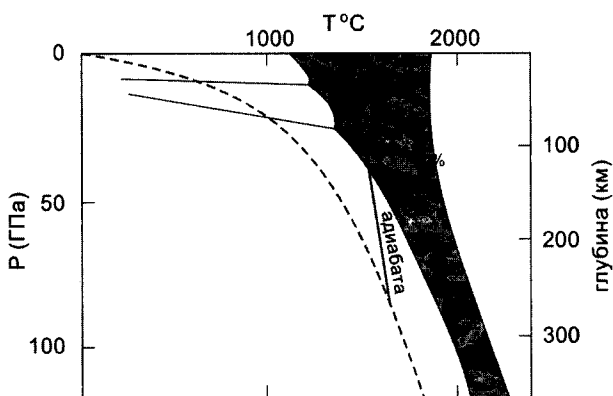
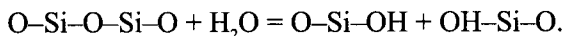


Рисунок 3.13. Схематическая диаграмма плавления мантийного вещества в результате адиабатического подъема в пределах срединно-океанических хребтов. Пунктирные линии и цифры на диаграмме показывают степень плавления. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Роль летучих компонентов. Механизм воздействия воды на расплав заключается в разрушении кремнекислородного порядка, что приводит к понижению его вязкости, температур ликвидуса и солидуса:



Роль воды в мантийном магмогенезисе продолжает оставаться предметом дискуссии. В некоторых глубинных ксенолитах в неболь-

ших количествах присутствуют флогопит и амфибол, а безводные минералы содержат микроскопические водосодержащие флюидные включения. Согласно некоторым оценкам, в мантии может присутствовать до 0.1 масс. % воды.

Из-за низкого содержания воды, невелико и количество образующегося расплава. С этим процессом может быть связано появление небольшого количества магматической жидкости в астеносфере.

Эффект влияния летучих (рис. 3.14), видимо, более значителен в зонах субдукции. Дегидратация погружающейся океанической коры с добавлением воды в надсубдукционный мантийный клин, по мнению многих исследователей, является тем «спусковым крючком», который приводит к плавлению надсубдукционной мантии и формированию островодужных магм.

3.8. Проблема экстракции расплава

Поведение элементов, способность к формированию серий магматических пород зависит от механизма отделения магматической жидкости от реститовой минеральной ассоциации. Если такое отделение затруднено, то процесс плавления будет происходить по равновесному сценарию с умеренным изменением концентраций элементов-примесей. Фракционное плавление, с интенсивным перераспреде-

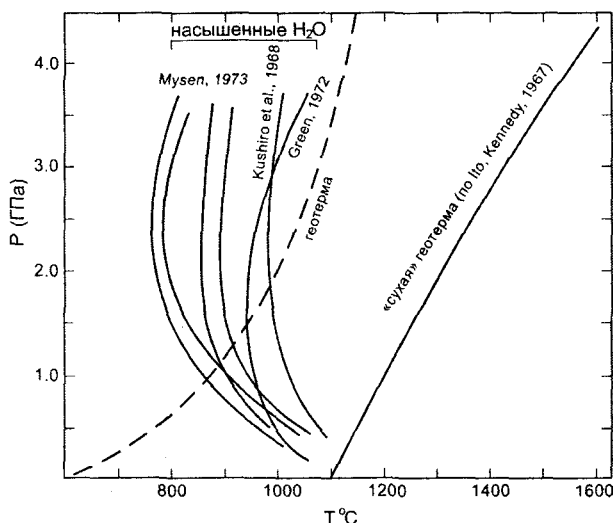


Рисунок 3.14. Положение базальтового солидуса в координатах Т-Р в сухих и насыщенных водой условиях по экспериментальным данным. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

нием микроэлементов и возникновением серий магматических пород, возможно в случае удаления из зоны плавления небольших порций расплава.

В настоящее время ясно, что механизм плавления, в конечном счете, определяется соотношениями поверхностных энергий в системе расплав–кристаллы.

Если мы определим γ_{ss} как поверхностную энергию двух твердых фаз, а γ_{sm} – поверхностную энергию на контакте твердой фазы и расплава, то угол (θ), формируемый карманом расплава в области соприкосновения трех граней кристаллов, определяется как отношение этих двух типов поверхностной энергии:

$$\cos \theta/2 = \gamma_{ss}/\gamma_{sm}.$$

В зависимости от значения θ , могут реализовываться три различных сценария (рис. 3.15). Первый (а), когда поверхностная энергия между двумя твердыми фазами в два раза превышает поверхностную энергию между расплавом и твердыми фазами. В этом случае $\theta \approx 0$ и расплав формирует тонкую пленку, покрывающую все кристаллические грани.

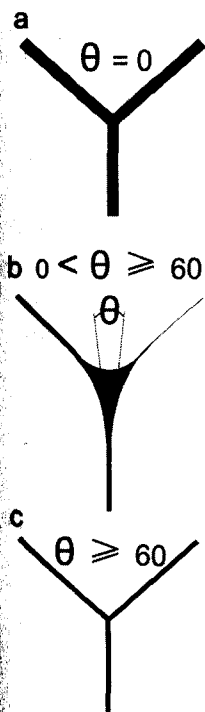


Рисунок 3.15. Зависимость между величиной угла θ и распределением расплава в точке схождения трех граней кристаллов. В случае (а) $\theta = 0$ и расплав (серое) распределяется вдоль граней кристаллов, а также в точке их тройного схождения. В случае (б), расплав формирует связанную между собой сеть областей тройного схождения граней. Если θ больше 60° , расплав присутствует только в области сочленения четырех граней. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Во втором случае (b) $2\gamma_{sm} > \gamma_{ss} > 1.73\gamma_{sm}$, что соответствует $0 < \theta < 60^\circ$. Расплав формирует канал в области схождения трех граней, но отсутствует на поверхностях граней. В первом и втором случаях расплавы могут физически отделяться от кристаллического рестита при очень низкой степени плавления.

Третий случай соответствует условию $\gamma_{ss} > 1.73 \gamma_{sm}$ и $\theta > 60^\circ$, при котором расплав формирует изолированные «карманы» в областях сочленения 4 и более граней, но отсутствует во всех остальных частях системы. Такие карманы соединяются только при относительно высокой фракции плавления (несколько процентов).

В базальтовых расплавах, находящихся в равновесии с мантийным оливином, θ варьирует между 25° и 50° . В случае с пироксеном он больше 60° . Поскольку мантия более чем на 60% состоит из оливина, можно сделать вывод, что образующийся расплав обладает высокой подвижностью, причем добавление воды значительно уменьшает вязкость и величину θ . Следовательно, образующаяся силикатная жидкость может быстро экстрагироваться небольшими, возможно менее 0.1%, фракциями. *Таким образом, модель фракционного плавления достаточно реалистична и может рассматриваться при петрогенетических построениях.*

Иная картина наблюдается при образовании кислых магм. В этом случае θ варьирует в интервале $12-18^\circ$, указывая на высокое отношение γ_{ss}/γ_{sm} . Однако скорость миграции кислого расплава зависит также от вязкости, которая для водного гранитного расплава в четыре раза выше, чем базальтового. Следовательно, и в этом случае отделение гранитного расплава от рестита возможно при степени плавления источника менее 10%.

Следует учитывать, что рассмотренный выше механизм экстракции магмы от реститового остатка в значительной степени идеализирован. Тем не менее, особенности поведения микроэлементов, в частности, фракционирование высоконеконгерентных элементов (см. гл. 6) подтверждают возможность фракционной модели плавления в природных условиях.

ПРАВИЛА ОТБОРА И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ К ЭЛЕМЕНТНОМУ АНАЛИЗУ

Качество геохимических исследований во многом зависит от правильного выбора геологических объектов, тщательного планирования полевых исследований, корректного отбора и подготовки проб к аналитическим работам.

4.1. Полевые работы и отбор образцов

Выбор и особенности опробования геологических объектов напрямую зависят от задач исследования.

Площадное опробование необходимо для получения информации о геохимической однородности объекта исследования. Его представительность во многом определяется статистическими критериями, прежде всего случайностью выбора мест взятия образцов. Нельзя ориентироваться на удобство и доступность площадей. Отбирая пробы в долинах рек, например, можно получить характеристику лишь определенного стратиграфического горизонта. Места опробования должны быть выбраны случайным образом, например по искусственной сетке.

Изучение зональности – другой важный элемент площадных геохимических исследований, позволяющий решать многие важные вопросы магмогенезиса, включая геодинамический режим, роль и тип дифференциации, коровой контаминации, гетерогенности источника. Линейные и протяженные вулканические структуры с поперечной и продольной геохимической зональностью являются важным критерием субдукционного магматизма. Отбор образцов в этом случае следует проводить по профилям, уделяя особое внимание возрастным привязкам изучаемых объектов, чтобы исключить попадание разновозрастных пород в одну выборку. При высокой аналитической погрешности, для расчета статистически значимых средних значений требуется относительно большая (не менее 8) выборка проб.

Геохимическое опробование разрезов первый и важный шаг в решении вопросов геологической эволюции. Для магматической геохимии это сравнительно новое направление исследований, которое стало возможным после внедрения в практику высокоточных аналитических методов, включая масс-спектрометрию. Проведение такого типа опробования требует тщательного выбора представительных разрезов, хорошо обнаженных, с максимально возможным количеством слоев кластического или лавового материала. При опробовании необходимо соблюдать определенные правила, связанные с особенностями

формирования лавовых толщ. Лавовые потоки, как правило, неоднородны. Верхние и нижние их части могут быть представлены пористыми разностями, образованными при выделении газовых компонентов как из самой магмы, так и из подстилающих толщ. Эти части потоков часто, в той или иной степени, изменены вторичными процессами, включая отложение в пустотах и трещинах низкотемпературных минеральных ассоциаций, например цеолитовой. С учетом этого, отбор образцов предпочтительнее производить либо из массивных центральных частей потоков, либо из краевых стекловатых закаленных корок. Вулканическое стекло легко разлагается при любом виде вторичного воздействия, содержит минимальное количество вкрапленников и, следовательно, лучше всего отражает состав магматической жидкости.

Туфовые образования очень редко используются для геохимических исследований, поскольку, в силу своего образования (отложение эксплозивного материала в водоемах), могут содержать обломки чужеродного материала. Наибольший интерес в этой связи представляют пепловые прослои, поскольку пепел это частицы вулканического стекла. В тоже время пеплы легко подвержены вторичным изменениям.

При геохимическом опробовании невозможно обойтись без геологических карт и разрезов. Намечая план опробования необходимо хорошо себе представлять особенности геологического картирования, роль субъективных и объективных факторов в оконтуривании геологических границ, разломных зон, выделение стратифицированных подразделений. Вулканические породы, как правило, плохо стратифицированы и локально распространены, что затрудняет их изучение. Поэтому, перед началом полевых работ необходимо, если это возможно, изучить фактическую документацию геологических отчетов, например документацию горных выработок и описания разрезов коренных пород. Последние представляют собой наилучший объект для опробования, особенно если для них установлена надежная возрастная привязка.

При геологической съемке для возрастного расчленения стратифицируемых образований часто используют палеонтологические методы, надежность которых определяется представительностью коллекции ископаемой флоры или фауны. Необходимо с большой осторожностью подходить и к массовым К-Аг датировкам 60-70-х годов, часто выполненных без корректного отбора образцов и с недостаточной аналитической точностью.

4.2. Влияние неоднородности образцов на качество аналитических исследований

Качество аналитических данных во многом зависит от качества отобранных образцов. Основные требования к пробам это отсутствие признаков вторичной переработки, минимальная степень выветривания, отсутствие прожилков и чужеродных включений (ксенолитов). Как уже отмечалось, при изучении магматических процессов, предпочтительнее опробовать стекловатые или мелкозернистые породы с небольшим количеством порфировых выделений. На рис. 4.1 схематически показана вулканическая порода, состоящая из крупных кристаллов полевого шпата, погруженных в мелкозернистую основную массу. Из этой породы взяты образцы А, Б и В. Первый будет представлен только полевым шпатом, второй – основной массой и третий – смесью первого и второго типов. Очевидно, что анализы этих проб дадут совершенно разные результаты.

Для представительного анализа образца с крупными минералами требуется большая по объему проба. Математически данная проблема рассматривалась в ряде работ. П. Лафит (Laffitte, 1957; цитирование по Shaw, 2006), например, предложил использовать следующее уравнение:

$$s^2 = [p_1(x_1 - X)^2 + p_2(x_2 - X)^2 + \dots + p_j(x_j - X)^2]/n,$$

где s – вариации, связанные с определением концентрации элемента в образце; p_1, p_2, p_3 и т.д. – пропорции различных минералов в образце; X – концентрация элемента во всем объеме породы; x_j – концентрация того же элемента в зерне j ; n – число зерен в отобранном образце.

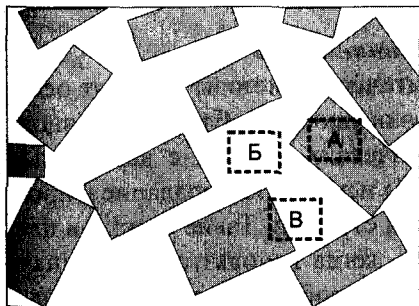


Рисунок 4.1. Схематическое изображение крупнозернистой полевошпатовой магматической породы с отбором проб из крупного вкрапленника (А), основной массы (Б), смеси того и другого (В).

Если гранодиорит с концентрацией 2.4 масс. % CaO , содержит 40% плагиоклаза, с концентрацией 6 масс. % CaO , и 60% других минералов (кварц, слюда, ортоклаз), содержащих 0 масс. % CaO , то:

$$s^2 = [0.4(6.0 - 2.4)^2 + 0.6(0.0 - 2.4)^2]/n = 9.1/n.$$

Допустим, что выбрано 100 зерен породы с размером 1 мм³,

вес которых составляет 0.28 г. Если стандартное отклонение $\approx 0.3\%$, то с 95% вероятностью, точность анализа СаО в этом образце будет лежать в интервале $2.4 \pm 2 \cdot 0.3$, или от 1.8 до 3.0%.

В настоящее время подобного рода вычисления не выполняются. Исследователи руководствуются простым правилом – чем больше количество и размер кристаллов в породе, тем больший должен быть объем пробы для аналитических исследований.

4.3. План опробования

Схема опробования геологического объекта зависит от задачи исследования. Перед началом полевых исследований, необходимо собрать как можно более полную информацию о (1) предшествующих работах и (2) особенностях геологического строения территории. С учетом представлений о генезисе изучаемых пород планируется и тип опробования. Для вулканитов, формирующих протяженные линейные структуры, например субдукционных, необходимо изучение поперечной и продольной геохимической зональности. Для интрузивных пород и лав, формирование которых связано с активностью плюмового источника, важны площадные исследования, позволяющие получить информацию о концентрической геохимической зональности массивов или лавовых полей.

Изучение и опробование разрезов – важнейший элемент исследования стратифицируемых толщ любой геодинамической принадлежности. На основании этих данных исследователи получают информацию об эволюции геологических процессов, что облегчает задачу их реконструкции.

4.4. Основные правила, связанные с дроблением и квартованием проб

Современные высокоточные аналитические методы требуют особой чистоты на всех этапах подготовки проб. Дробление образцов лучше всего производить в цилиндрических ступках с вертикальным движением поршня-пестика, чтобы исключить попадание в пробу большого количества металлической стружки. Такие ступки в нашей стране довольно редки. В случае, когда используется обычная ступка с коническим сечением, дробить пробу необходимо небольшими порциями и мелкими кусками, которые способны поместиться на дне, что будет минимизировать соприкосновение материала образца со стенками и, следовательно, уменьшать возможность срывания стружки скользящими движениями при дроблении.

Перед началом дробления следующей пробы, необходима тщательная очистка инструмента. Это легче сделать для сравнительно небольших ступок. При использовании механических дробилок, для уменьшения вероятности контаминации пробы чужеродным материалом, объем проб необходимо увеличить.

Хотя при дроблении и последующем истирании происходит механическое перемешивание материала, его однородность может быть нарушена при длительном хранении. Перемещение пакетов с пробами, их вынужденная тряска приводят к гравитационной сортировке частиц с разной удельной плотностью. Поэтому при отборе части материала дробленной породы используют метод квартования – порошок пробы делят на сектора, из которых небольшими порциями отбирают количество необходимое для анализа.

ГЛАВА 5

ГЛАВНЫЕ И МАЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В магматической геохимии элементы классифицируются по их концентрациям в преобладающих типах пород и минералов. К *главным* относятся элементы, содержание которых превышает 1 масс. %, к *малым* – 0.1-1.0 масс. %, к *микроэлементам* – менее 0.1 масс. %. Главные (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O) и малые (TiO_2 , MnO , K_2O , P_2O_5) элементы часто объединяются в группу *петрогенных* элементов.

Хотя граничные значения концентраций при выделении групп, в какой то мере условны, главные, малые и микроэлементы существенно различаются между собой по особенностям поведения в системе минерал-расплав¹. *Главные элементы*, из-за высоких содержаний, контролируют минералогический состав пород (табл. 5.1), определяют основные свойства магматических расплавов, например вязкость и плотность. *Малые элементы*, в основном, замещают главные элементы в породообразующих минералах, но могут формировать и самостоятельные акцессорные фазы, например рутил, Fe–Ti окислы, апатит и др. *Микроэлементы*, отличающиеся крайне низкими концентрациями, играют роль примесей, замещающих главные и малые элементы в минеральных фазах.

Таблица 5.1

Средние содержания главных элементов
в основных породообразующих минералах позднечетвертичных базальтов
Восточного Сихотэ-Алиня (Мартынов, 1999)

	Ol (FeMg)SiO ₄	Pl NaAlSi ₃ O ₈ - -CaAl ₂ Si ₂ O ₈	OPX (FeMg)Si ₂ O ₆	Cpx Ca(MgFe)Si ₂ O ₆	Gr
SiO ₂	41.7	58	55	52	42
TiO ₂	0.05	0	0.11	0.5	0.24
Al ₂ O ₃	0.56	26	1.61	4.2	21
FeO	4.1	0.3	8	7	8
MnO	0.23	0	0.2	0.12	1
MgO	54	0.04	32	18	21
CaO	0.13	8.01	1.5	17	5.5
Na ₂ O	0.01	6.5	0	0.96	
K ₂ O	0.001	0.46	0	0.07	

¹ Как уже упоминалось ранее, в магматической геохимии поведение элементов рассматривается как процесс обменных реакций между кристаллическими фазами и расплавом.

5.1. Геохимическая информативность главных и малых элементов

Главные и малые элементы используются, главным образом, для классификации магматических пород, реконструкции химической эволюции магм, оценки физико-химических условий кристаллизации. Они практически не пригодны для оценки состава магматических источников, поскольку их содержания в расплавах контролируется главным образом котектическими и эвтектическими соотношениями, зависящими, в свою очередь, от термодинамических параметров процессов плавления и кристаллизации. Состав плавящегося вещества определяет, в основном, объем образующейся магматической жидкости (см. гл. 3).

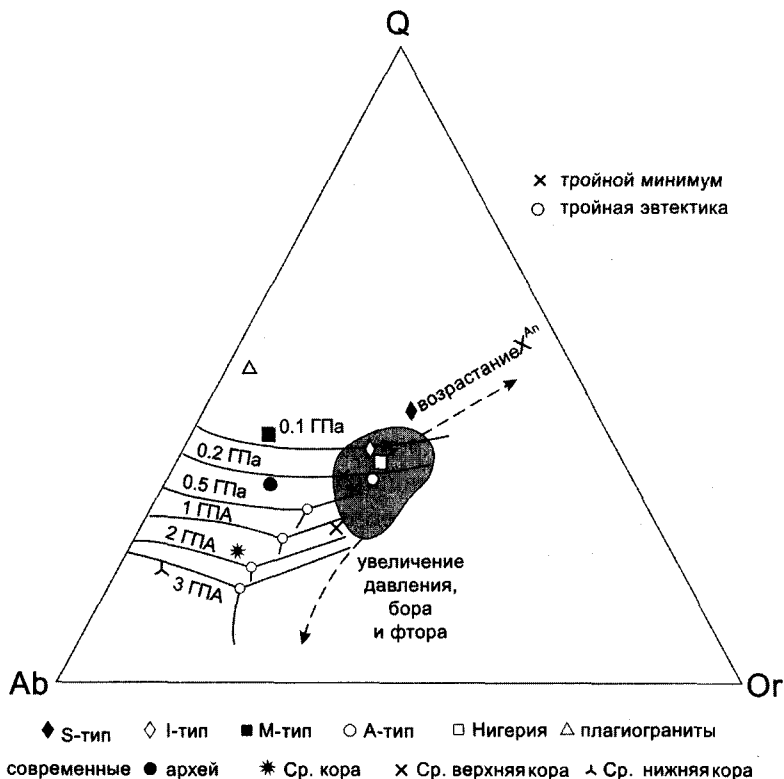


Рисунок 5.1. Система альбит–ортоклаз–кварц (Ab–Or–Q) с тройными котектиками и эвтектическими минимумами при давлениях 0.1–3 ГПа. На рисунке также показано поле преобладающих составов гранитов Земли (серое), а также некоторых их типов. По Winter (2001), с некоторыми дополнениями.

В качестве примера можно привести гранитную проблему, активно обсуждавшуюся геологами в середине двадцатого столетия. Огромные по площади гранитные батолиты широко распространены в пределах активных континентальных окраин, например в северной Америке. Магматическая модель их происхождения сталкивается с проблемой пространства — исчезновения громадных объемов вмещающих пород, поскольку из-за энергетических особенностей магматического процесса они не могут быть полностью ассимилированы. В связи с этим, было высказано предположение о метасоматической природе кислых интрузивных пород, их образованию в результате процесса гидротермального замещения первично неоднородных осадочных, древних магматических или метаморфических толщ компонентами минерализованных термальных растворов. В некоторых случаях осадочные слои как будто бы прослеживались через контакты в интрузивные тела. Гранитная дискуссия завершилась после того, как пересчитанные на нормативные минералы составы разновозрастных гранитов Земли нанесли на экспериментальную диаграмму кварц–ортоклаз–альбит, где они сформировали компактный ареал вблизи эвтектических составов (рис. 5.1).

Для оценки состава мантийного магматического источника иногда используются малые элементы (TiO_2 , K_2O , Na_2O). В мантийных перидотитах они характеризуются крайне низкими содержаниями и при плавлении ведут себя как микроэлементы.

5.2. Представление аналитических данных

Хотя в настоящее время главные и малые элементы в породах и минералах определяются преимущественно инструментальными методами, их содержания традиционно выражаются в массовых процентах оксидов на 100 грамм образца (1 масс. %). Эта практика идет от времени, когда основным аналитическим методом служила «мокрая» химия. Поскольку большинство катионов на Земле связано с кислородом, запись результатов анализа в оксидной форме имеет определенный смысл. Но весовые проценты отличают и существенные недостатки. Для геохимиков важно понимание динамики перераспределения атомов или ионов. Такая информация напрямую связана с атомными или молекулярными пропорциями, которые в случае весовых процентов напрямую не выражены. Поэтому первым шагом при геохимических расчетах, как правило, является перевод весовых процентов в атомные. Пример такого пересчета приведен в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Пример перевода весовых процентов в атомные.
По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Оксиды	Масс. %	Молекулярный вес	Атомные пропорции	Атомные, %
SiO ₂	49.2	60.09	0.82	15.11
TiO ₂	2.03	95.9	0.02	0.39
Al ₂ O ₃	16.1	101.96	0.32	5.82
Fe ₂ O ₃	2.72	159.7	0.03	0.63
FeO	7.77	71.85	0.11	2.00
MnO	0.18	70.94	0.00	0.05
MgO	6.44	40.31	0.16	2.95
CaO	10.5	56.08	0.19	3.44
Na ₂ O	3.01	61.98	0.10	1.79
K ₂ O	0.14	94.2	0.00	0.05
P ₂ O ₅	0.23	141.94	0.00	0.06
H ₂ O ⁺	0.70	18.02	0.08	1.43
H ₂ O ⁻	0.95	18.02	0.11	1.95
(O)			3.49	64.32
Total	99.92		5.42	100.00
г/т (ppm)		г/т (ppm)		
Ba	5	137.33	0.04	0.67
Co	32	58.93	0.54	10.02
Cr	220	52	4.23	78.08
Ni	87	58.7	1.48	27.35
Pb	1.29	207.2	0.01	0.11
Rb	1.14	85.47	0.01	0.25
Sr	190	87.62	2.17	40.02
Th	0.15	232.04	0.00	0.01
U	0.16	238.03	0.00	0.01
V	280	50.94	5.5	101.44
Zr	160	91.22	1.75	32.37

Микроэлементы выражаются в граммах на тонну (г/т или ppm в английской аббревиатуре), мерой, в основе которой лежит тот же весовой базис. Один грамм на тонну соответствует количеству элемента в граммах на миллион грамм образца. 1 масс. % = 10000 г/т.

Вода является наиболее распространенным летучим компонентом, в том или ином количестве присутствующим в большинстве типов пород и минералов. В анализах она представлена в виде H₂O⁺ или H₂O⁻. Плюсовая или структурная вода в виде OH⁻-иона входит в водные минералы, например амфибол или биотит. H₂O⁻ или адсорбированная,

захваченная вода, располагается вдоль минеральных граней. Минусовая вода может быть удалена в результате нагревания до 100° С и тертого до пудры образца. В этом случае ее содержание определяется в виде весовой потери процесса прокаливания.

Потери при прокаливании (п.п.п. или LOI в английской аббревиатуре) представляют собой потери веса измельченного до пудры образца при его нагревании до 800° С. При такой температуре реализуются все остающиеся летучие, включая структурные (H_2O , CO_2 и др.). Если потери при прокаливании определяются без предварительного анализа H_2O^- , то значение п.п.п. включает в себя как структурную, так и адсорбированную воду.

Анализ пород считается хорошим, если сумма главных элементов колеблется в пределах 99.8-100.2%. Высокое значение п.п.п. косвенно указывает на вторичные изменения образца, что нежелательно при традиционных геохимических исследованиях.

5.3. Вопросы классификации магматических пород

В настоящее время существуют различные подходы к классификации магматических пород, разобраться в которых достаточно сложно даже опытному специалисту. Главные и малые элементы используются для выделения: (1) магматических типов, (2) магматических серий, (3) формаций, (4) реконструкции геодинамических обстановок формирования.

Выделение магматических типов

В девятнадцатом и начале двадцатого столетия для классификации магматических пород использовался, главным образом, петрографический метод, который давал лучшие результаты для хорошо раскристаллизованных интрузивных пород, чем для стекловатых лав. Поэтому с развитием аналитических методов в качестве дискриминантов стали использовать главные и малые элементы. Химическая классификация также связана с определенными сложностями, поскольку распространенные на Земле магматические породы существенно варьируют по составу, образуя практически непрерывный спектр без четких границ на компонентных диаграммах.

Нормативные минералы

Расчеты на нормативные минералы представляют собой наиболее раннюю попытку классификации магматических пород с использованием химических параметров. Недостаточная петрографическая информативность тонкозернистых или стекловатых вулканитов в этом

случае компенсируется пересчетом химического состава на идеализированный минералогический. Эта процедура, кроме того, позволяет нивелировать влияние на ассоциацию минералов физико-химических условий кристаллизации, включая различное содержание воды в системе. Ограниченный спектр нормативных минералов отражает только состав породы.

Одна из наиболее популярных методик нормативных пересчетов была разработана тремя петрологами (Cross, Iddings, Pirsson) и геохимиком (Washington) в начале 20-го столетия и получила название CIPW нормы. Она предполагает расчет на минералы, типичные для расплавов, кристаллизующихся в безводных условиях и при низком давлении. В настоящее время эта процедура оцифрована и нет необходимости описывать ее детально. Достаточно воспользоваться, например программой «Newpet», разработанной под DOS более двадцати лет назад, или более современной «Igpct», чтобы получить искомый результат. Остановимся только на двух важных и широко используемых терминах, непосредственно связанных с пересчетом на нормативные минералы – «пересыщенные» и «недосыщенные» кремнеземом породы. К «пересыщенным» относят магматиты, содержащие нормативный кварц; к «недосыщенным» – оливин и нефелин. Степень насыщения кремнеземом в основном зависит от содержания SiO_2 в породе. Но роль содержания других элементов, конкурирующих за кремнезем при формировании силикатных минералов, также значительна. Например, если гипотетическая порода содержит 100 масс. % SiO_2 , то при пересчете мы получим только нормативный кварц. При добавлении в систему даже небольших количеств Mg, в нормативном составе будет присутствовать энстатит (MgSiO_3). Любая порода с содержанием SiO_2 более 60 масс. % (фракция кремнезема в энстатите) будет содержать нормативный кварц. Если же мы добавим Na_2O и Al_2O_3 , то часть кремнезема будет уходить в нормативный альбит. При недостаточном количестве этого элемента, вместо альбита в нормативном составе будет рассчитываться нефелин.

Современные компьютерные программы, моделирующие магматические процессы, например «Комагмат» и «Adiabat», позволяют рассчитывать более реалистичные ассоциации и составы минералов, соответствующие различным температурам и давлениям. В этом отношении они более информативны, чем CIPW-нормы, но для классификационных целей это не имеет большого значения.

Классификационные диаграммы

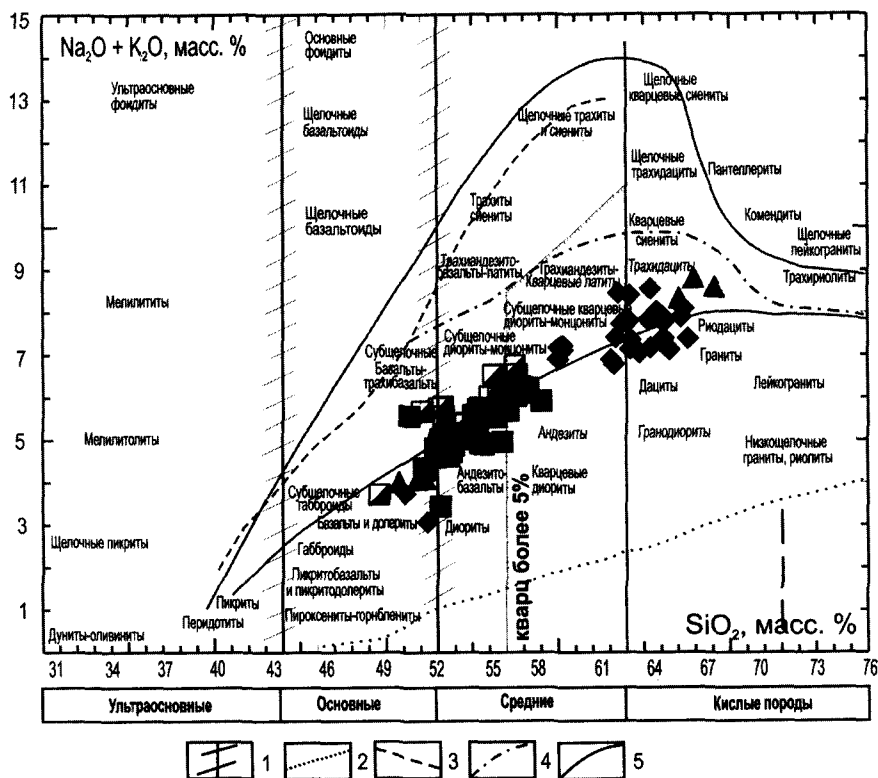


Рисунок 5.2. Классификационная диаграмма для вулканических пород в. Горелый, Камчатка.

1-5 – пограничные линии между группами магматических пород (Классификация..., 1981): 1 – границы разделения пород на группы по кремнезему; 2 – область распространения магматических пород Земли; 3 – нижняя граница поля щелочных пород, содержащих фельдшпатоиды; 4 – нижняя граница поля щелочных пород, содержащих щелочные пироксены и амфиболы; 5 – область распространения субщелочных пород. Составы пород пересчитаны на безводное основание.

Полный отход от петрографических классификационных методов связан с началом использования петрохимических диаграмм. Хотя существуют множество их вариантов, чаще всего в основу положено соотношение элементов сетко-образователей (главным образом SiO_2) и сетко-модификаторов (преимущественно Na_2O и K_2O), определяющее структуру и физические свойства магматических расплавов, способность их к дифференциации.

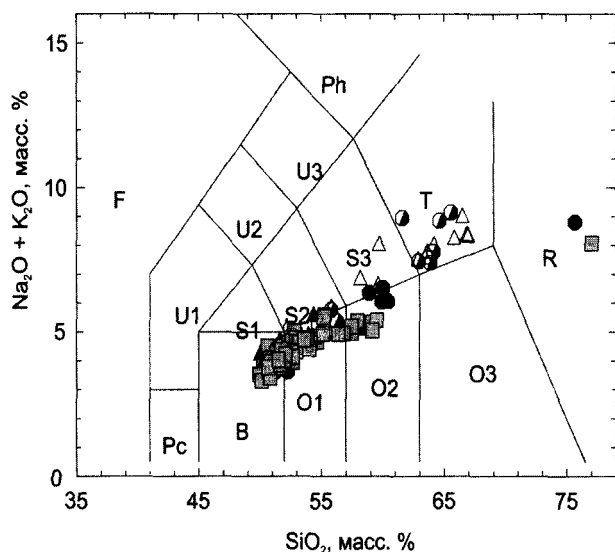


Рисунок 5.3. Классификационная диаграмма (A Classification of Igneous..., 1989) для вулканитов Толмачева Дола, Южная Камчатка.

F – фондит; Pc – базанит; U1 – тефрит; U2 – фонотефрит; U3 – тефрифолит; Ph – фолит; B – базальт; S1 – трахибазальт; S2 – базальтовый трахиандезит; S3 – трахиандезит; T – трахит ($Q < 20\%$), трахидацил ($Q > 20\%$); O1 – базальтовый андезит; O2 – андезит; O3 – дацит; R – риолит.

При выборе классификационных диаграмм необходимо, прежде всего, учитывать их распространенность. Для корректного сопоставления данных важно, чтобы различные авторы присваивали одним и тем же породам одинаковые названия. В России чаще всего используется диаграмма $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (см. рис. 5.2), разработанная и принятая Терминологической Комиссией Петрографического Комитета СССР (Классификация..., 1981). За рубежом широко используется диаграмма $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, построенная французскими исследователями (рис. 5.3), при обобщении данных по составу 24 000 свежих вулканитов.

Серийная классификация магматических пород

Даже в пределах локальных геологических структур или отдельных вулканических сооружений состав магматических пород может существенно варьировать. На классификационных диаграммах их фигуративные точки образуют не дискретные петрохимические совокупности, а выстраиваются в четкие последовательности, формируя хорошо выраженные сублинейные тренды (рис. 5.4). Такие

тренды называются *петрохимическими*, а их существование наводит на мысль о генетических связях и определенных механизмах диверсификации магм. Для сравнения на рис. 5.5. показаны вариационные диаграммы для четвертичных лав северных Курил, точки составов которых образуют беспорядочный рой, свидетельствующий о комплексности магматических процессов.

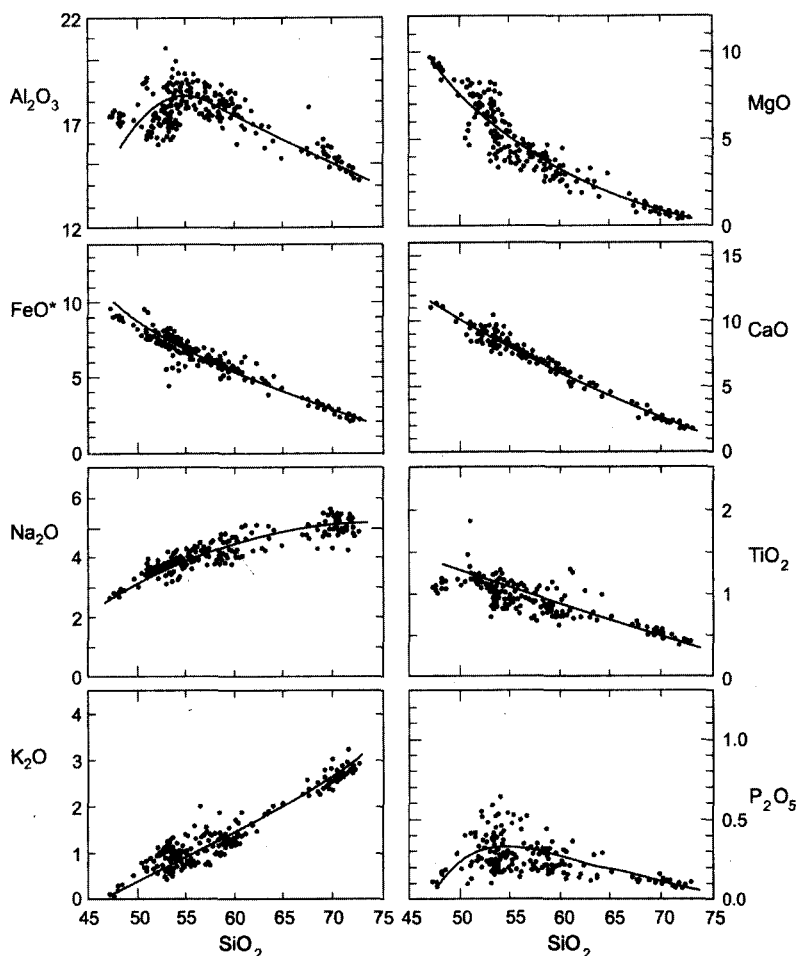


Рисунок 5.4. Вариационные диаграммы Харкера для вулканических пород Кратер Лэйк (гора Мазаме), Орегон, Каскадные горы США. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Хорошо выраженные тренды позволяют предполагать формирование петрохимической совокупности пород в результате кристаллизационного фракционирования одной исходной магмы.

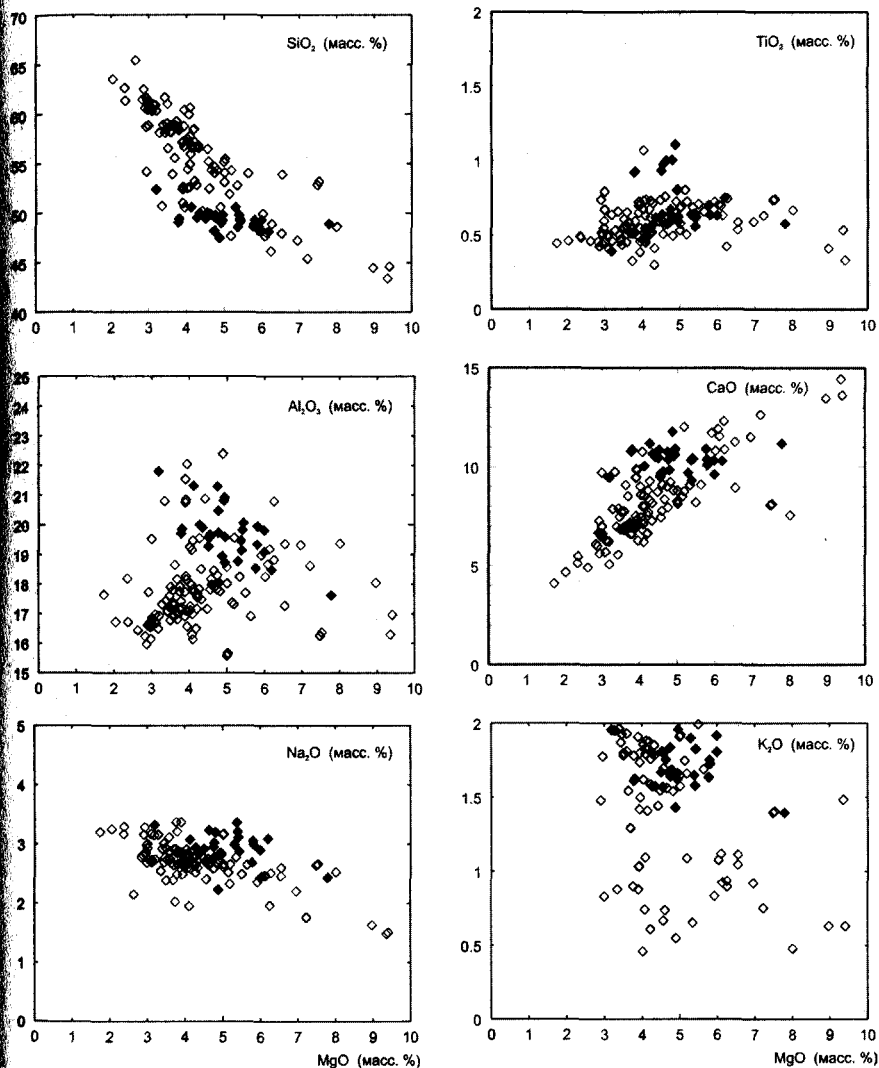


Рисунок 5.5. Вариационные диаграммы для четвертичных вулканитов северных островов Курильской гряды (Мартынов и др., 2010). Беспорядочный рой вариационных точек свидетельствует о комплексности магматических процессов.

Обобщение природных наблюдений в трудах Харкера, Иддингса и Дэли привело к формированию нового для петрографии понятия *генетической общности пород*, что послужило первым шагом в переходе от петрографии, преимущественно описательной науки, к петроло-

гии, науке о происхождении горных пород. Позднее, благодаря классической работе Н. Боуэна «*Эволюция изверженных пород*», опубликованной в 1928 г., был введен термин *магматическая дифференциация*. Автором были сформулированы главные положения концепции кристаллизационной дифференциации, которые стали основой развития петрологии на несколько десятилетий вперед. Здесь впервые упоминается *магматическая серия*, как совокупность пород, сформировавшихся из общего источника под действием однотипных кристаллизационных процессов.

Происхождение различных магматических серий связано с эволюцией различных первичных магм, выделение которых превратилось в приоритетную задачу петрологов и геохимиков. Эксперименты, выполненные Г. Йодером и К. Тилли (1965), позволили доказать, что расплавы с нормативным кварцем и нефелином не могут быть связаны между собой процессами кристаллизационного фракционирования из-за существования низкобарического термального барьера, разделяющего систему нефелин-кварц на две независимые эвтектические подсистемы Ne–Ab и Ab–Q (рис. 5.6). Нефелин- и кварц-нормативные породы стали рассматриваться в качестве производных различных типов первичных магм, формирующих различные серии – щелочную и субщелочную.

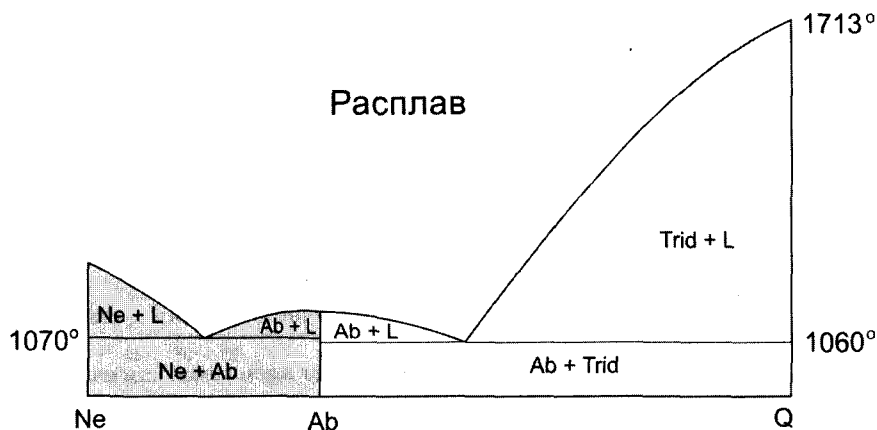


Рисунок 5.6. Экспериментальная диаграмма нефелин-кварц. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Диаграмма представляет собой, по существу, две совмещенные эвтектические системы, разделенные термальным барьером.

Субщелочные магматические породы, широко распространенные в различных геодинамических обстановках, в настоящее время принято разделять на *толеитовую* и *известково-щелочную серии*. Хотя породы этих двух петрохимических групп теоретически возможно получить в результате кристаллизационной дифференциации одной родоначальной магмы, на классификационных диаграммах они формируют самостоятельные тренды и, более того, часто отличаются тектоническими условиями формирования. Для идентификации толеитовых и известково-щелочных интрузивных и вулканических пород чаще всего используют, так называемую, AFM диаграмму ($A = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; $M = \text{MgO}$; $F = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Для толеитовой серии характерно накопление железа в процессе эволюции или «феннеровский» тип дифференциации (рис. 5.7). Эволюция известково-щелочных магм сопровождается преимущественным накоплением кремнезема. Эти различия рассматриваются как следствие различной активности кислорода. При высокой активности кислорода железо связывается в магнетит, а кремнезем накапливается в остаточной жидкости. При низкой активности кислорода ранними кристаллизующимися фазами являются железо-магнезиальные силикаты, прежде всего оливин. Поскольку Fe/Mg отношение в оливинах ниже, чем в сосуществующем расплаве, в остаточной жидкости преимущественно накапливается железо.

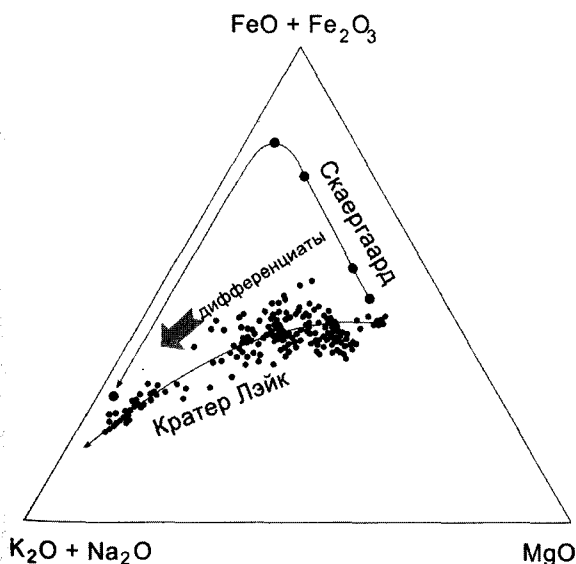


Рисунок 5.7. Диаграмма AFM с отчетливыми трендами дифференциации толеитовой (Скаергаард) и известково-щелочной (Кратер Лэйк) серий. Для толеитовой серии характерно накопление железа на начальных этапах эволюции. По Winter (2001), с небольшими упрощениями.

Подчеркнем еще раз, что толситовая и известково-щелочная серии различаются между собой трендами эволюции, а не экспериментально доказанными различными составами первичных магм, как это имело место при выделении субщелочных и щелочных типов пород.

Известково-щелочные породы, в свою очередь подразделяется на серии более низкого ранга в зависимости от содержания K_2O (рис. 5.8). Калий не входит в состав минералов мантийных ультрабазитов и, поэтому, существенные вариации его концентраций, при близкой магнезиальности или кремнекислотности пород, невозможно объяснить особенностями кристаллизационного фракционирования.

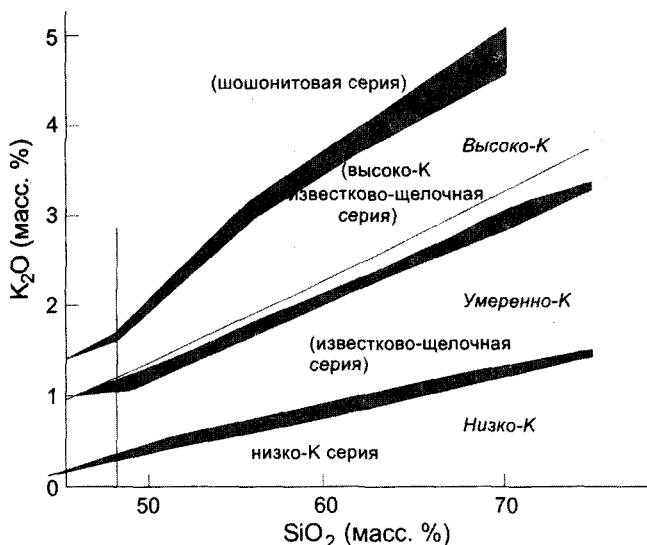


Рисунок 5.8. Классификационная диаграмма SiO_2 - K_2O для выделения подтипов известково-щелочных магм. По Rollinson (1993), с небольшими изменениями.

В заключении следует заметить, что число серий, упоминаемых в современной литературе, гораздо больше описанных в данном разделе. Выделяют, например, коматиит-базальтовую, бонинитовую и адакитовую серии. Последние две являются членами известково-щелочной серии. Таким образом, один и тот же термин «серия» присваивается подразделениям различного ранга, что запутывает классификацию. Несомненно, необходима дальнейшая работа над структурированием сериальной классификации с прояснением терминов.

Классификация по геодинамическим обстановкам магматизма

В советской литературе в 60-80-е годы широко использовался

формационная классификация магматических пород. Впервые термин *магматическая формация* употребил Ф.Ю. Левинсон-Лессинг в конце 19-го века при описании олонекских диабазов в Южной Карелии. Несколько десятилетий магматическую формацию использовали в геологической литературе как синоним *ассоциации изверженных пород*, т.е. совокупности пород, связанных общим местом и временем образования.

Позднее смысловая нагрузка термина была расширена и магматические формации стали рассматриваться как частный случай геологических формаций, занимающих определенное геологическое положение и приуроченных к конкретной геотектонической обстановке. Таким образом, понятие формации включает пространственно-временные и композиционные характеристики, что позволяет ей занять особое место в иерархии геологических объектов. Особая роль в развитии учения о *магматических формациях* принадлежит Ю.А. Кузнецову и его последователям, представлявших новосибирскую школу геологов. Формационный анализ включал в себя (1) *выделение формаций* при полевых исследованиях; (2) *типизацию выделенных формаций* по вещественному составу; (3) *классификация формационных типов* с учетом их геотектонического положения.

Поскольку геология становится все более специализированной наукой, в настоящее время формационный анализ, требующий комплексных исследований специалистов разного профиля, трансформировался в идентификацию магматических ассоциаций различных геодинамических обстановок с использованием для решения этой задачи только петрологических критериев.

Напомним, что в настоящее время выделяют четыре основные геодинамические обстановки:

1. дивергентные границы литосферных плит, к которым, прежде всего, относят срединно-океанические хребты. Здесь в результате интенсивной магматической деятельности формируется новая океаническая литосфера;
2. конвергентные границы литосферных плит, связанные с погружением (субдукцией) океанической плиты под континентальную или другую океаническую плиту. Среди конвергентных геодинамических обстановок дополнительно выделяются островные дуги и активные континентальные окраины;
3. трансформные или границы скольжения литосферных плит;
4. внутриплитные обстановки.

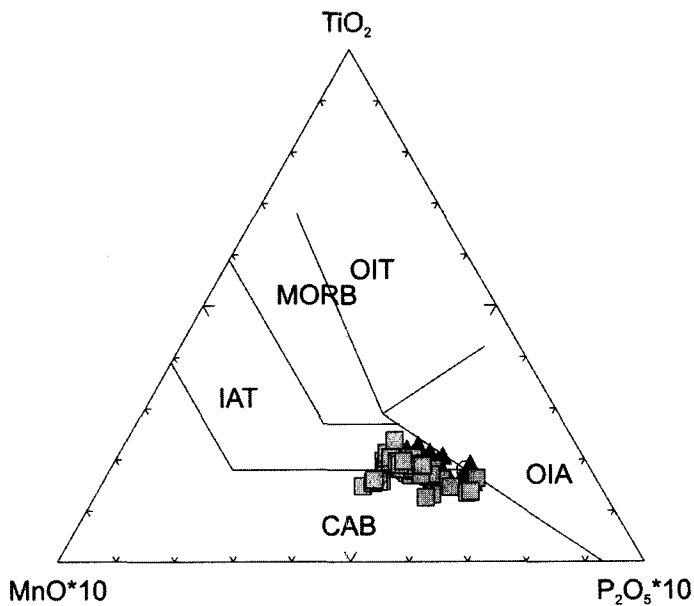


Рисунок 5.9. Классификационная диаграмма (Mullen, 1983) для пород Толмачева Дола Южная Камчатка (неопубликованные данные А.Б. Перепелова).

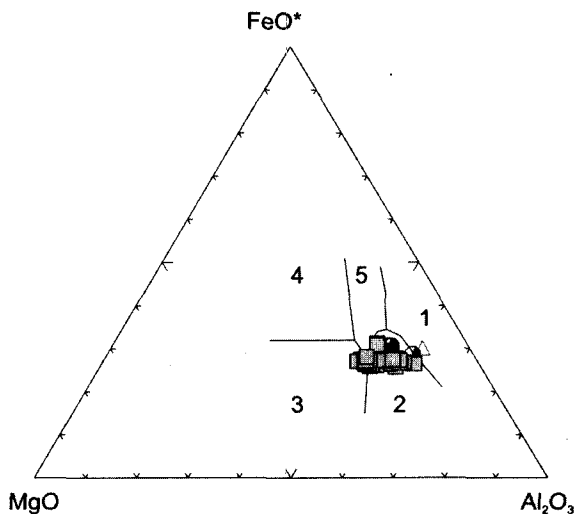


Рисунок 5.10. Классификационная диаграмма (Pearce et al., 1977) для пород Толмачева Дола Южная Камчатка (неопубликованные данные А.Б. Перепелова).

Породы: 1 – островов над спрединговыми центрами; 2 – орогенных поясов; 3 – океанического ложа и срединно-океанических хребтов; 4 – океанических островов; 5 – континентов.

Разработано большое число классификационных геодинамических диаграмм, которые мало используются в настоящее время, поскольку петрохимические критерии недостаточно надежны для решения такой задачи из-за сравнительно небольших вариаций содержания главных и малых элементов, а, следовательно, значительного перекрытия точек пород различных тектонических обстановок (рис. 5.9, 5.10).

Базальтоидные ассоциации субдукционных зон надежно выделяются по величине минералогической глиноземистости (Мартынов, 1994). Графическим выражением этой величины может служить диаграмма $(\Sigma \text{Fe} + \text{Mg}) - \text{Ca} - [\text{Al} - (\text{Na} + \text{K})]$ (рис. 5.11). Заметим, что фракционирование большинства породообразующих минералов

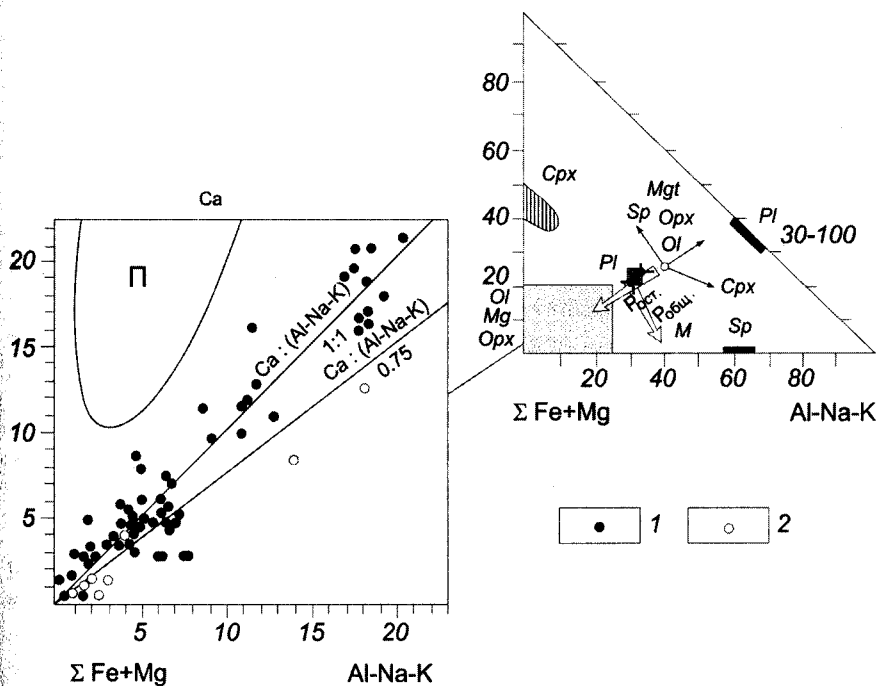


Рисунок 5.11. Диаграмма $(\Sigma \text{Fe} + \text{Mg}) - [\text{Ca} - (\text{Al} - \text{Na} - \text{K})]$ для различных типов ультраосновных пород Земли (1) и глубинных ксенолитов, связанных с кимберлитами (2). Π – поле пироксенитов. На врезке показаны тренды изменения составов базальтовых жидкостей при фракционировании главных породообразующих минералов (Ol – оливин; Mt – магнетит; Орх – ортопироксен; Pl – плагиоклаз; Срх – клинопироксен; Sp – глиноземистая шпинель), увеличение общего давления в зоне генерации магм (P) и влияние метасоматических процессов (M) по экспериментальным данным. По Мартынову (1994).

основных эффузивов (за исключением клинопироксена и глиноземистой шпинели), а также вариации общего давления не должны оказывать значительное влияние на величину $\text{Ca}/[\text{Al} - (\text{Na} + \text{K})]$ отношения (рис. 5.11). Следовательно, в генетически родственных магматических сериях оно должно оставаться постоянным, отражая в первом приближении состав магнезиализующего субстрата.

Базальты различных геодинамических обстановок (океанические, внутриплитные, островодужные, активные континентальные окраины) формируют на диаграммах самостоятельные поля, вне зависимости от степени дифференциации и щелочности. В расположении полей базальтов различных геодинамических обстановок наблюдается ряд закономерностей. Фигуративные точки океанических и внутриплитных эффузивов группируются вдоль линии постоянного $\text{Ca}/[\text{Al} - (\text{Na} + \text{K})]$ отношения, близкого к хондритовому (1:1). Такое соотношение типично для большинства ультраосновных магм Земли, включая мантийные ксенолиты (рис. 5.11). Следовательно, происхождение двух геохимических классов базальтовых магм можно связывать с плавлением единого мантийного вещества, а смещение внутриплитных эффузивов в сторону высокого содержания железомagneзиального компонента, видимо, отражает более высокое общее давление в зонах магнезиализации. Эти выводы вполне согласуются с существующими представлениями и подтверждаются многочисленными аналитическими и экспериментальными данными.

Поля высокоглиноземистых базальтов островных дуг и активных континентальных окраин также располагаются на диаграмме вблизи линии постоянного, но заметно более низкого $\text{Ca}/[\text{Al} - (\text{Na} + \text{K})]$ отношения (0.75). Сходными значениями минералогической глиноземистости характеризуются некоторые типы глубинных ксенолитов, связанных с кимберлитами и испытывавшими влияние мантийного метасоматоза. Относительно высокая глиноземистость субдукционных базальтов, так же, по-видимому, является следствием значительной метасоматической переработки надсубдукционного мантийного клина перед началом его плавления. Подвижность кальция, калия и натрия – элементов-модификаторов, в этом случае значительно выше, чем глинозема – элемента сеткообразователя.

Важная роль мантийного метасоматоза в происхождении субдукционных лав подчеркивалось многими авторами. Наши данные лишь подтверждают существующие представления. Относительно высокое содержание железо-магнезиальных компонентов в базальтах актив-

ных континентальных окраин может свидетельствовать о более высоком давлении в зонах магмогенерации, что не противоречит ряду других косвенных признаков, например, характеру распределения микроэлементов.

Способность предлагаемой классификационной диаграммы адекватно отражать геохимические характеристики основных эффузивов хорошо иллюстрируют данные по плиоцен-плейстоценовым базальтам Восточного Сихотэ-Алиня. По геологическим характеристикам и особенностям составов эти породы являются типичными представителями внутриплитных магматических серий, но отличаются от последних заметно более низкой величиной $Ca/[(Al - Na - K)]$ отношения. На диаграмме (рис. 5.12) они формируют самостоятельное поле, положение которого позволяет предполагать:

- 1) более глубинные условия генерации по сравнению с более ранними глиноземистыми базальтами региона;
- 2) существенную роль субдукционного компонента в их происхождении, что подтверждается и геохимическими данными (Мартынов и др., 2002).

Описанная дискриминантная диаграмма имеет ряд положительных моментов. Прежде всего, она базируется на ясных теоретических посылах и не требует сложных пересчетов. Кроме того, она достаточно надежна в выделении существующих геодинамических типов магматических пород.

5.4. Использование главных и малых элементов для решения вопросов магмогенезиса

Реконструкция составов магматических источников

Как отмечалось ранее, главные элементы малоинформативны для решения проблем, связанных с составом магматического источника, поскольку их содержание в расплавах контролируется, преимущественно, физико-химическими условиями плавления. Иногда для этих целей используются малые элементы, прежде всего Na_2O , K_2O , TiO_2 , которые характеризуются низкими концентрациями в ультрабазитовом источнике и не входят в минералы мантийных пород.

Теоретическое обоснование применения диаграммы Na_2O-FeO^* (рис. 5.13) для базальтов океанических хребтов было дано в работе (Klein, Langmuir, 1987). Для континентальных и островодужных серий она использовалась С. Тернером с соавторами (Turner et al., 1997). Чтобы исключить влияние кристаллизационной дифференциации,

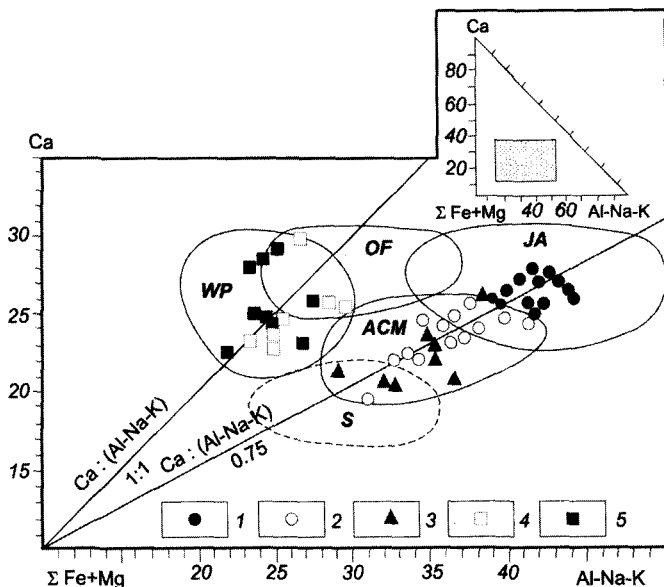


Рисунок 5.12. Диаграмма $(\Sigma Fe + Mg) - [Ca - (Al - Na - K)]$ для базальтов различных геодинамических обстановок.

1-3 – субдукционные высокоглиноземистые базальты Алеутской островной дуги (1), Охотско-Чукотского (2) и Восточно Сихотэ-Алинского (3) вулканических поясов; 4, 5 – толеитовые (4) и щелочные (5) базальты вулкана Халеакала (Гавайские острова). Полями на диаграмме околнурены внутриплитные базальты (WP), базальты океанического ложа (OF), островодужные основные вулканы (JA), базальты активных континентальных окраин (ACM). S – поле внутриплитных базальтов Совгаванского плато Восточного Сихотэ-Алия с субдукционными метками из-за вовлечение в плавление участков мантии, метасоматической переработанной древними субдукционными процессами (по Мартынов, 1994).

содержание двух элементов нормализуется к содержанию MgO в породе равному 8 масс. %. Для пересчета используются образцы с содержанием MgO > 5 масс. %, поскольку при более низких концентрациях петрохимические тренды часто отклоняются от линейного вида (см. рис. 5.4), что усложняет нормализацию. Методика расчета приведена в Приложении.

Натрий входит в состав плагиоклаза, но появление этого минерала в лерцолитах ограничено очень низкими давлениями (см. гл. 3). В мантийных условиях содержания Na_2O связаны со степенью плавления и составом источника, а при сравнительно высоких степенях плавления – только составом источника. Вариации содержания железа определяется глубиной формирования расплава.

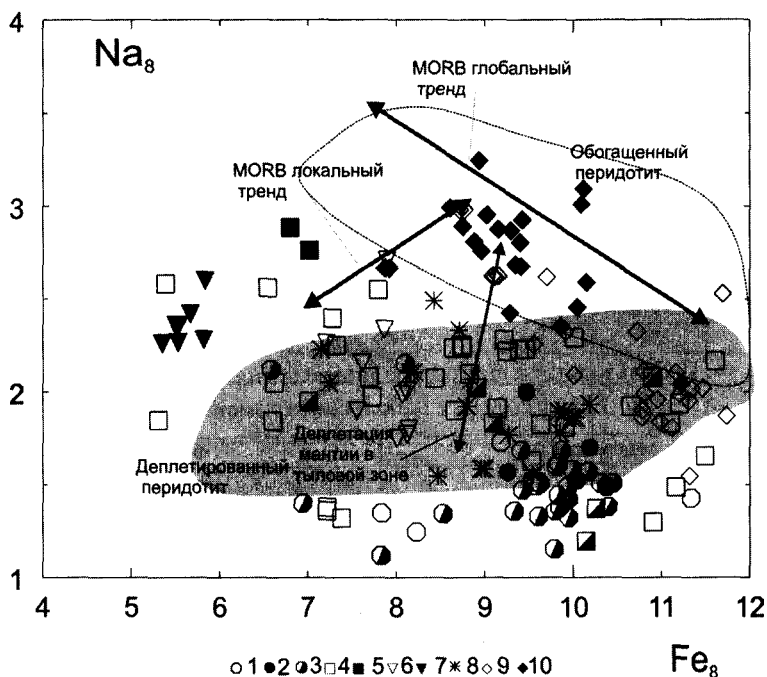


Рисунок 5.13. Вариации концентраций Na_2O и FeO^* четвертичных лавах Курильских островов, нормализованные к 8 масс. % MgO (по Мартынов и др., 2010).

1-3 – о. Кунашир фронтальная (1) и тыловая (2) зоны, в. Тятя (3); 4, 5 – о. Итуруп фронтальная (4) и тыловая (5) зоны; 6 – в. Брат Чирпоев.

Полями показаны составы экспериментальных выплавов из деплетированного и обогащенного перидотита (по Turner et al., 1997).

При построении диаграммы использовались только образцы с содержанием SiO_2 менее 54 масс. %, ппп – менее 0.5 масс. % и MgO – более 5 масс. %.

На рис. 5.13 приведены данные по четвертичным базальтам Курильской островной дуги. Значительные вариации Na_8 свидетельствуют о варьирующем составе мантийного источника, более деплетированного для южных островов. Этот вывод находится в хорошем соответствии с микроэлементными и изотопными данными (Мартынов и др., 2010).

Вопросы эволюции магматических расплавов

Вариации составов пород, выделяемые в одну магматическую серию, как правило, описываются моделью фракционной кристаллизации. Анализ распределения петрогенных элементов позволяет качественно оценить вероятность такого процесса и рассчитать состав фракционирующей минеральной ассоциации.

Первым шагом такого анализа является построение *вариационных диаграмм*, чаще всего бинарных. На одну из осей наносят индекс дифференциации (табл. 5.3), на другую – содержание петрогенного элемента. Если в качестве индекса дифференциации используется SiO_2 , то такие диаграммы называются диаграммами Харкера. При изучении толеитовых серий более информативным является MgO , диапазон вариаций составов которого значительно выше и лучше отражает особенности фракционирования ранних железо-магнезиальных силикатов.

Таблица 5.3

Используемые в литературе индексы дифференциации.

По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Название	Формула
Полсвошпатовый индекс	$100(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$
Индекс Ларсона	$1/3\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} - (\text{FeO} + \text{CaO} + \text{MgO})$
Индекс Ноксдсона	$1/3\text{Si} + \text{K} - (\text{Mg} + \text{Ca})$
Мафический индекс (MI)	$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO})$
MgO	MgO масс. %
Магнезиальность (или Mg^* , Mg' , Mg^*)	$100\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$
SiO_2	SiO_2 , масс. %
Индекс солидации	$100 \text{MgO}/(\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$
% нормативного плагиоклаза	нормативный pl
Индекс дифференциации	Нормативный $q + or + ab + ne + ks + lc$
Нормативный полсвошпатовый индекс	нормативные $100 (ab + or)/(ab + or + an)$
Консервативные элементы	Zr, Th, Ce

Если на вариационных диаграммах петрохимические тренды выражены отчетливо и характеризуются высокими коэффициентами корреляции, то можно предполагать наличие генетических связей исследуемой совокупности образцов, ее образования в результате единого магматического процесса.

Следующим шагом графического анализа является расчет фракционирующей минеральной ассоциации. Существуют различные методы, но мы в качестве примера рассмотрим лишь сравнительно простой подход, разработанный в работах (Ragland, 1989; Кокс и др., 1982). Предположим, что мы имеем дело с серий генетически родственных пород, принадлежащих одному магматическому центру и варьирующих по составу от базальтов до риолитов (табл. 5.4) Три оксида на диаграммах Харкера формируют линейные тренды; три других – плавные кривые с явно выраженными максимумами. Мы можем продолжить анализ этих диаграмм, основываясь на трех допущениях:

Таблица 5.4

Химический анализ (масс. %) гипотетической серии известково-щелочных вулканитов

Оксиды	B	BA	A	D	RD	R
SiO ₂	50.2	54.3	60.1	64.9	66.2	71.5
TiO ₂	1.1	0.8	0.7	0.6	0.5	0.3
Al ₂ O ₃	14.9	15.7	16.1	16.4	15.3	14.1
Fe ₂ O ₃ *	10.4	9.2	6.9	5.1	5.1	2.8
MgO	7.4	3.7	2.8	1.7	0.9	0.5
CaO	10.	8.2	5.9	3.6	3.5	1.1
Na ₂ O	2.6	3.2	3.8	3.6	3.9	3.4
K ₂ O	1.0	2.1	2.5	2.5	3.1	4.1
ппп	1.9	2.0	1.8	1.6	1.2	1.4
Сумма	99.5	99.2	100.6	100.0	99.7	99.2

Примечание: B – базальт, BA – андезибазальт, D – дацит, RD – риодацит, R – риолит. Данные (Ragland, 1989).

1. все проанализированные образцы связаны между собой процессами кристаллизационной дифференциации;
2. тренды представляют собой линии эволюции расплава (liquid line of descent);
3. базальты являются родоначальной магмой.

Выделим для криволинейных трендов (рис. 5.14) прямолинейный сегмент, связывающий между собой базальт (B) и андезибазальт (BA). Предположим, что состав B лежит на прямой линии, соединяющей между собой BA (дифференциат) и S (валовый состав фракционной минеральной ассоциации). Чтобы найти S мы должны экстраполировать прямую линию B–BA в область низких концентраций SiO₂. Три оксида (Al₂O₃, Na₂O, K₂O) положительно коррелируют с кремнеземом. При экстраполяции в примитивную область, все три элемента, в конце концов, достигают нулевой концентрации. K₂O достигает этой отметки при 46.5 масс. % SiO₂ (пунктирная линия). При более низких концентрациях SiO₂, содержание K₂O в минеральном экстракте должно быть негативным, что невозможно по практическим соображениям. Если мы допустим, что фракционная минеральная ассоциация не содержит калий (вполне реалистичное предположение для базальтовых составов), то концентрация SiO₂ в ней должна быть около 46.5 масс. %. Проводя через это значение вертикальную линию, мы сможем определить концентрации других оксидов. Более точно это можно сделать с использованием уравнения баланса масс, взяв за основу составы базальта и андезибазальта:

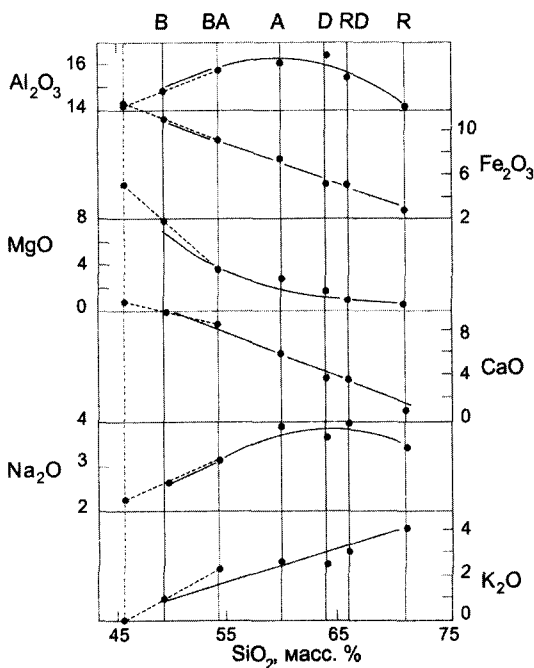


Рисунок 5.14. Упрощенная диаграмма для известково-щелочных пород (табл. 5.4). В – базальт; BA – андезибазальт; А – андезит; D – дацит; RD – риодацит; R – риолит. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

$$(X_2 - X_1)/(Y_2 - Y_1) = (X_1 - X_0)/(Y_1 - Y_0).$$

Если мы выполним вычисления для условия 1 = В, 2 = BA и 0 равен валовому минеральному экстракту с $K_2O = 0$, подставив SiO_2 для X и K_2O для Y, мы сможем рассчитать значение SiO_2 , когда $K_2O = Y_0$.

Подставляя значения из таблицы 5.4 мы получим:

$$(54.3 - 50.2)/(3.7 - 7.4) = (50.2 - X_0)/(1.0 - Y_0),$$

или:

$$X_0 = 46.5 \text{ масс. \% } SiO_2.$$

Аналогичные вычисления для MgO дают значения 10.8 масс. %. В итоге мы получим значения для всех окислов. Расчет полученного состава на нормативные минералы позволяет оценить состав минеральной ассоциации. Заметим, что в ней будет доминировать оливин, диопсид и плагиоклаз, что вполне соответствует базальтовой родоначальной магме. Состав плагиоклаза, $100 \text{ an}/(\text{an} + \text{ab})$, равен An_{62} , что несколько ниже, но достаточно близко к составу плагиоклаза базальтовых пород ($An_{70} - An_{85}$).

В природных условиях, на вариационных диаграммах фигуративные точки магматических пород демонстрируют значительный

разброс, что может являться следствием ряда причин:

1. проанализированные образцы не представляют собой чистые составы силикатного расплава – наблюдаемый композиционный «шум» связан с аккумуляцией ранних кристаллических фаз;
2. образцы не являются дериватами одной исходной магмы;
3. фракционный парагенезис меняется в процессе дифференциации;
4. при отборе образцов не учитывался фактор их гетерогенности и размера кристаллов;
5. анализ был выполнен со значительными погрешностями.

5.5. Компьютерное моделирование магматических процессов

Компьютерное моделирование наиболее перспективный метод анализа петрохимической информации. Уже в настоящее время на основании данных о составе той или иной породы можно оценить состав кристаллизующихся минеральных фаз, остаточного расплава, температуру и давление, траекторию изменения состава при кристаллизационном фракционировании.

Программы «*Melts*» и «*Adiabat*» (Ghiorso and Sack, 1995; Ghiorso, 1997) основаны на калибровке свободной энергии расплава с использованием экспериментальных результатов. Свободная энергия силикатной жидкости рассчитывается по формуле:

$$G = \sum_{i=1}^n X_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln X_i + 1/2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij} X_i X_j + \\ + RT [X_{H_2O} \ln X_{H_2O}^* (1 - X_{H_2O}) \ln (1 - X_{H_2O})]$$

Первый член уравнения представляет собой вклад каждого компонента в раствор при независимом (механическом) смешении. Второй и третий члены представляют собой идеальную и неидеальную части свободной энергии смешения. Последняя группа символов отражает неидеальную свободную энергию смешения воды и расплава. Свободные энергии конечных членов твердых фаз взяты из работы (Berman, 1988). Внутренне согласованные модели твердых растворов рассчитаны для полевых шпатов, оливина, ортопироксена, Са-пироксена, шпинели. Программы «*Melts*» и «*Adiabat*» позволяют моделировать равновесную и фракционную кристаллизацию магмы выбранного состава, при заданной температуре и фугитивности кислорода, постоянной энтропии (адиабатический процесс), постоянном объеме для включений в минерале). Программа хорошо работает для базальтовых составов. Хотя влияние воды, в какой то мере учитывается,

амфибол и биотит корректно не моделируются. Следовательно, не рекомендуется использовать этот вид компьютерного моделирования для средних и кислых магм, в происхождении которых водные минералы могут играть важную роль.

Последнюю версию программы «*Adiabat 2.0.1*» и инструкцию ее применения можно скачать по адресу http://magmasource.caltech.edu/adiabat_1ph. Она калибрована специально для высоких давлений и особенно полезна при моделировании процесса плавления верхней мантии в температурном интервале близком к солидусу ультрабазитов (0-30% плавления, $T = 1000-2500^{\circ}\text{C}$, $P = 1-3$ ГПа).

Программа «*Комагмат*» в различных модификациях (Арискин, Френкель, 1982; Арискин и др., 1995; Арискин, Бармина, 2000) хорошо зарекомендовала при изучении процессов кристаллизации субщелочных магм, для которых она откалибрована. Основана программа на наборе геотермометров (табл. 5.5), полученных в результате математической обработки экспериментальных данных по кристаллизации природных магматических пород при заданном давлении, фугитивности кислорода и, ограниченно, содержании воды. Не вдаваясь в подробности алгоритма расчета, описанного в специальных работах (например Арискин, Бармина, 2000), отметим, что программа отличается «дружественным» интерфейсом и проста в использовании. На выходе, в зависимости от выбранной модели кристаллизации (фракционная или равновесная), получаем температуру, составы кристаллизующихся фаз и остаточного расплава. Ценность программы возрастает, если образцы моделируемой петрохимической серии изучены минералогически. Сопоставление реальной и расчетной минеральных ассоциаций, составов минералов может служить независимым подтверждением правильности выбранных T - P параметров (рис. 5.16, 5.17).

Таблица 5.5

Уравнения взаимосогласованных минералогических термометров, используемых программой «Комагмат».

Минерал	Состав	Уравнение
Ol	Fo	$\ln K = 5543/T - 2.32 + 0.210 \ln(Al/Si)$
	Fa	$\ln K = 6547/T - 4.22 + 0.084 \ln(Al/Si)$
Pl	An	$\ln K = 10641/T - 1.32 + 0.369 \ln R$
	Ab	$\ln K = 11683/T - 6.16 - 0.119 \ln R$

Cpx	En	$\ln K = 8521/T - 5.16$
	Fs	$\ln = 13535/T - 9.87$
	Wo	$\ln K = 2408/T - 1.24$
	AlO _{1.5}	$D = 0.20$
Pig	En	$\ln K = 8502/T - 4.74$
	Fs	$\ln K = 5865/T - 4.04$
	Wo	$\ln K = 4371/T - 4.02$
	AlO _{1.5}	$D = 0.10$
Opx	En	$\ln K = 7208/T - 3.71$
	Fs	$\ln K = 6386/T - 4.39$
	Wo	$\ln K = 11950/T - 10.40$
	AlO _{1.5}	$D = 0.10$

Примечание: $R = \ln[(Na + K)Al/Si^2]$.

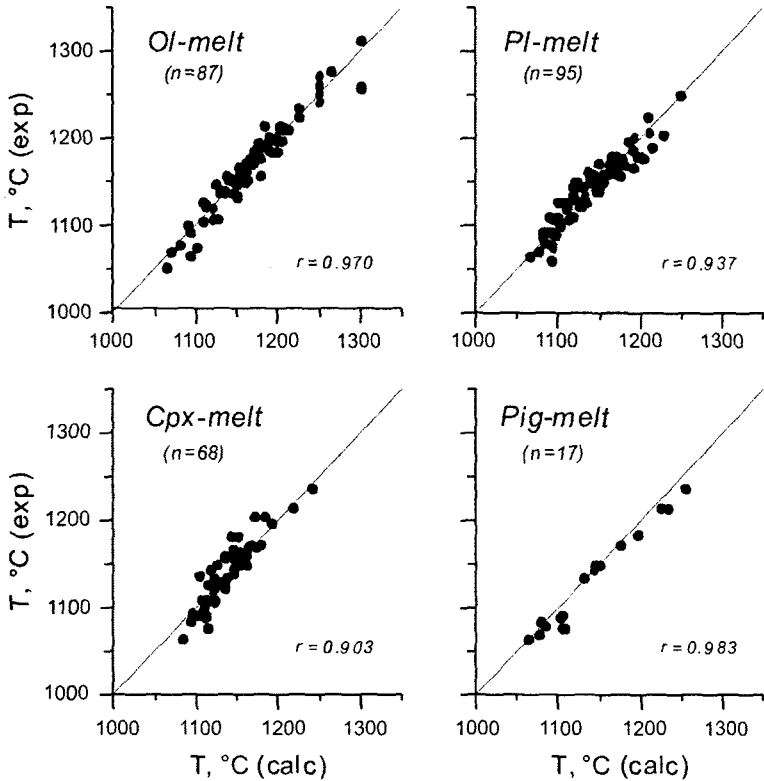


Рисунок 5.15. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по программе «Магмат» температур кристаллизации минералов.

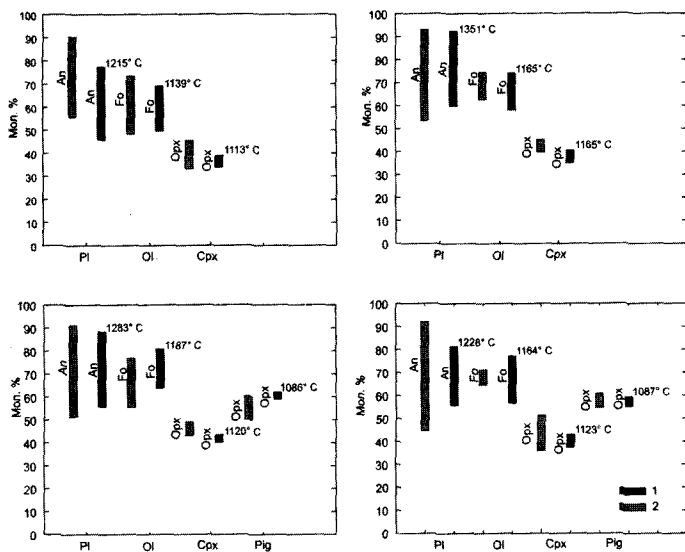


Рисунок 5.16. Сопоставление реальных и расчетных минеральных ассоциаций (базальты вулканов Мутновский и Горелый, Южная Камчатка).

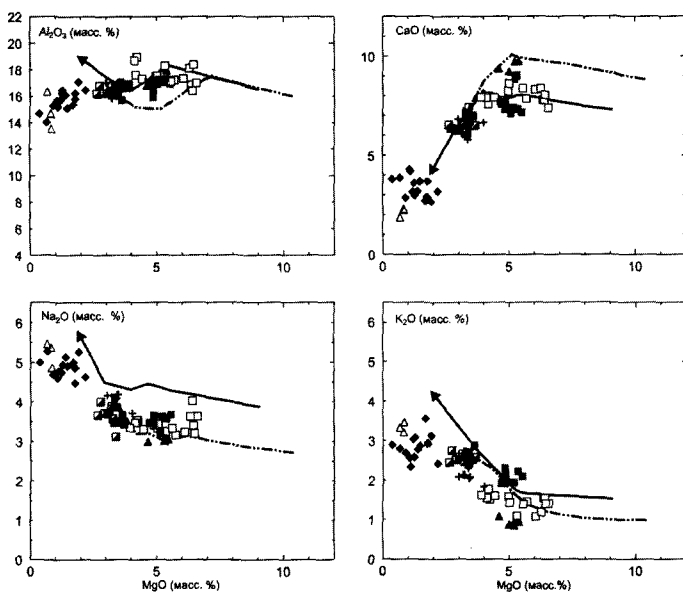


Рисунок 5.17. Вариации составов пород вулканов Горелый и Мутновский Южной Камчатки и рассчитанные тренды фракционной кристаллизации, при различных составах родоначальных магм.

6.1. Классификация микроэлементов. Правила Гольдшмидта

Микроэлементы широко используются в магматической геологии для реконструкции магматических процессов, состава источников и геодинамических обстановок формирования. По сравнению с главными элементами они более чувствительны к процессам фракционирования, из-за большей селективности вхождения в минеральные фазы и значительных вариаций концентраций. Например, если максимальные колебания содержаний главных элементов в серии базальт-риолит достигают 30 масс. % (SiO_2), то микроэлементов – 1000 г/т (рис. 6.1). Постоянное внедрение в практику новых инструментальных методов, значительно расширяет спектр используемых микроэлементов, повышая их информативность.

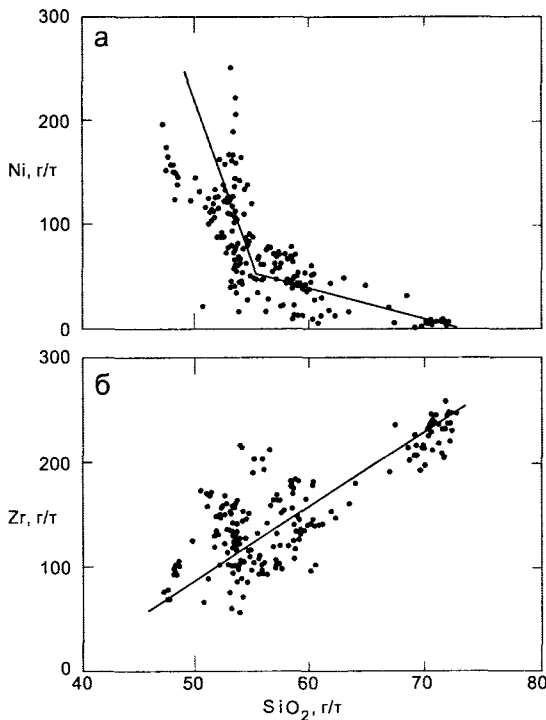


Рисунок 6.1. Зависимость концентраций Zr (некогерентный элемент) и Ni (когерентный элемент) от SiO_2 в базальт-риолитовой серии магматических пород. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Существуют различные схемы классификаций микроэлементов. По химическим признакам выделяются *переходные металлы* (Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni), *лантаноиды или редкоземельные элементы* (REE), *крупноионные литофилы или LILE* (Rb, Sr, Ba), *высокозарядные катионы или HFSE* (Zr, Nb, Hf, Ta). Классификация на *сидерофильные, халькофильные и литофильные* элементы, популярная на ранних этапах развития геохимии, основана на предпочтительном вхождении микроэлементов соответственно в металлические сплавы, сульфидные и силикатные минералы.

Микроэлементы классифицируются также по *способности занимать специфические кристаллографические позиции в минералах*. Например, калий не входит, а магний входит в структуру ранних кристаллизующихся минеральных фаз базальтовых расплавов. Поэтому первый концентрируются в последних порциях расплава и относится к группе *некогерентных элементов*, а второй – в остаточной (реститовой) минеральной ассоциации и рассматривается в качестве *когерентного элемента*. Микроэлементы различаются также способностью вхождения во флюидную фазу. Например, обогащение LIL элементами субдукционных магм доказывает важную роль водного флюида в их происхождении.

Поведение элементов в системе минерал-расплав схематически описывается правилами Гольдшмидта:

1. ионы с одинаковыми радиусами и валентностью должны входить в твердый раствор минералов в количествах, пропорциональных их концентрациям, т.е. вести себя одинаковым образом. Эта закономерность, которая еще называется *правилом камуфляжа*, позволяет предсказать поведение микроэлемента по аналогии с поведением главного элемента, имеющего сходный ионный радиус и заряд;

2. из двух ионов, имеющих сходные радиусы и одинаковую валентность, меньший по размерам предпочтительнее входит в твердые фазы. Например, Mg предпочтительнее входит в оливин по сравнению с Fe;

3. из двух ионов, имеющих сходные радиусы, но различную валентность, более высокозарядный предпочтительнее входит в твердую фазу. Например, Cr^{+3} и Ti^{+4} чаще концентрируются в минералах, чем в расплаве.

Правила Гольдшмидта являются очень упрощенным приближением к реальному поведению элементов в магматической системе и имеют много исключений. Замещение микроэлементом главно-

Таблица 6.1

Кристаллохимические параметры некоторых элементов. По Шоу (1969).

Микро- элементы	r	I	e	ЭК	Главные элементы	r	I	e	ЭК
Ba ³⁺	0.21	37.8	290	1715	Si ⁴⁺	0.40	45.0	270	2500
Be ²⁺	0.33	18.1	210	700	Al ³⁺	0.49	28.3	220	1280
Ge ⁴⁺	0.5	45.5	265	2320	Al ³⁺	0.51	28.3		1280
Ga ³⁺	0.62	30.6	235	1300	Ti ⁴⁺	0.68	44.7	260	2150
Cr ³⁺	0.63	32.1	250	1140	Mg ²⁺	0.66	15*	174	590
Li ⁺	0.68	5.4	125	155	Fe ³⁺	0.64	30.6	245	1280
Ta ³⁺	0.68	44.8	210	3150	Fe ²⁺	0.74	16.2	185	580
Nb ⁵⁺	0.69	49.3	240	3150	Mn ²⁺	0.80	15.7	170	560
Ni ²⁺	0.69	18.1	220	620	Ca ²⁺	1.03	11.8	137	477
Mo ⁴⁺	0.70	70*		2170	Na ²⁺	1.01	5.1	118	125
W ⁴⁺	0.70	61*		1684	K ⁺	1.42	4.3	100	98
Sn ⁴⁺	0.71	40.6	235	2080	K ⁺	1.45	4.3		98
Co ²⁺	0.72	17.3	200	620	Примечание: С – координация; r – радиус; A, I – потенциал ионизации (эв); e – электроотрицательность (ккал/г-атом); ЭК – коэффициент энергии решетки.				
Cu ²⁺	0.72	20.3	235	630					
V ³⁺	0.74	29.6	235	1115					
Zn ²⁺	0.74	17.9	208	610					
Zr ⁴⁺	0.79	33.8	200	1980					
Mn ²⁺	0.80	15.7	170	560					
Sc ³⁺	0.81	24.6	200	1075					
In ³⁺	0.81	27.9	215	1170					
Ag ²⁺	0.89	21.4							
Y ³⁺	0.92	20.6	160	967					
U ⁴⁺	1.01		190	1800					
Th ⁴⁺	1.06		170	1750					
Nd ³⁺	1.08			930					
Ce ³⁺	1.11	19.7	160	922					
Sn ²⁺	1.16	11.0	125	426					
La ³⁺	1.18	19.2	147	900					
Pb ²⁺	1.28	15.0	170	480					
Ba ²⁺	1.43	10.0	115	378					
Rb ⁺	1.57	4.2	97	89					
Tl ⁺	1.57	6.1	140	131					
Cs ⁺	1.82	3.9	89	79					

го элемента в минералах требует не только сходного заряда и радиуса, но и электроотрицательности. Поведение ионов в значительной степени зависит также от эффекта кристаллического поля и конфигурации электронных оболочек иона, взаимодействующего с электрической и энергетической геометрией специфических кристаллографических позиций. Тем не менее, используя правила Гольдшмидта, можно достаточно точно оценить какие микроэлементы могут входить в тот или иной минерал, замещая главные элементы в кристаллической структуре (табл. 6.1). Например, Ni^{+2} с ионным радиусом $0.69\text{\AA}$ и Co^{+2} с ионным радиусом $0.72\text{\AA}$ должны, согласно первому правилу Гольдшмидта, замещать $\text{Mg}^{+2}(0.66\text{\AA})$ и $\text{Fe}^{+2}(0.74\text{\AA})$ в таких железо-магнезиальных минералах как оливин и пироксены. $\text{Rb}^{+1}(1.57\text{\AA})$ по величине заряда и ионного радиуса достаточно близок к $\text{K}^{+1}(1.42\text{\AA})$, чем объясняется его вхождение в калиевые минералы, например калишпат и биотит.

6.2. Коэффициенты распределения элементов между минералами и расплавом

Законы химического фракционирования микроэлементов в магматической системе описываются *коэффициентами распределения*, которые представляют собой отношения концентраций (c) компонента (i) в двух сосуществующих фазах. Если фаза I весом W_i содержит w_i грамм компонента i , то концентрация последнего равна $c_i = w_i/W_i$. Предположив, что одна из фаз представляет собой минерал (s), а другая расплав (l), коэффициент распределения можно записать как:

$$K_p^{s-l} = C_i^s/C_i^l, \quad (6)$$

где C_i^s и C_i^l концентрации микроэлементов в твердой фазе и расплаве, выраженные в г/т (ppm) или масс. %.

Чтобы понять, почему для микроэлементов можно использовать весовые концентрации, выраженные в г/т (ppm) или масс. %, рассмотрим при постоянном давлении и температуре двухфазовую систему (фазы α и β), каждая из которых представляет собой твердый раствор различных компонентов.

Для компонента i , растворенного в обеих фазах, условие термодинамического равновесия описывается уравнением равенства химических потенциалов:

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha. \quad (6.1)$$

Если a – термодинамическая активность, то уравнение можно переписать в виде:

$$\mu_i^{0\beta} + RT \ln a_i^\beta = \mu_i^{0\alpha} + RT \ln a_i^\alpha, \quad (6.2)$$

после преобразования:

$$\ln a_i^\beta / a_i^\alpha = (\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha}) / RT, \quad (6.3)$$

где R – газовая константа, а $\mu_i^{0\beta}$ и $\mu_i^{0\alpha}$ – энергия Гиббса по перемещению 1 моля компонента i из фазы β в фазу α . При постоянных T и P , правая часть уравнения представляет собой константу и может быть записана в виде $\ln K_i$:

$$\ln a_i^\beta / a_i^\alpha = \ln K_i. \quad (6.4)$$

Это выражение говорит о том, что отношение активностей растворенного компонента i в двух фазах постоянно при заданных P и T .

Активности связаны с молярной концентрацией x и коэффициентом активности γ выражением:

$$a_i = x_i \gamma_i, \quad (6.5)$$

где x_i – молярная фракция компонента i в твердом растворе или расплаве.

Если i является главным элементом, то γ будет варьировать в зависимости от его концентрации. Но в разбавленном растворе, т.е. когда i можно рассматривать как микроэлемент, γ близко к единице, активность равна концентрации, т.е. система идеальная. Тогда:

$$x_i^\beta / x_i^\alpha = D_i^{\beta-\alpha}(P, T). \quad (6.6)$$

Следовательно, при заданных P и T , отношение молярных концентраций микроэлемента в двух фазах должно оставаться постоянным вне зависимости от его концентрации. Последнее выражение часто называется законом Нернста, а $D_i^{\beta-\alpha}$ – молярным коэффициентом распределения или коэффициентом Нернста.

Необходимо обратить внимание на взаимоотношения между c_i и x_i , т.е. весовыми и молярными концентрациями. В любой фазе весом W вес компонента $i = w_i$ и если формульный вес i равен M_i , то количество грамм-формульных единиц i равно:

$$n_i = w_i / M_i \quad (6.7)$$

и

$$x_i = n_i / \sum_p n_i = \sum_p (w_i / M_i), \quad (6.8)$$

где p – число компонентов.

Принимая во внимание $w_i = c_i W$, получаем:

$$x_i = (c_i / M_i) / \sum_p (c_i / M_i). \quad (6.9)$$

Таким образом, поведение микроэлементов в системе можно описывать весовыми концентрациями, которые эмпирически более удобны. Их получают непосредственно из аналитических данных и при их использовании не требуется знания или предположения о молекулярных или формульных единицах.

Коэффициенты распределения (K_p) применяются только для микроэлементов, поскольку главные компоненты не фракционируют столь значительно между типичными магматическими фазами. K_p главных элементов варьирует обычно в области единицы, тогда как для микроэлементов – на несколько порядков (табл. 6.2). Именно с этим связана большая чувствительность микроэлементов к процессам фракционирования.

Определив, что такое коэффициент распределения, можно дать более точное числовое определение терминам некогерентный и когерентный элемент. К некогерентным (предпочтительнее концентрирующиеся в расплаве) относят элементы, K_p^{s-l} которых меньше единицы; к когерентным (имеющие тенденцию накапливаться в твердой фазе) – $K_p^{s-l} > 1$. Очевидно, что некогерентное или когерентное поведение микроэлементов зависит от особенности минеральной ассоциации. В магматической геохимии, чаще всего имеющей дело с ман-

Таблица 6.2

Коэффициенты распределения минерал-расплав (C_s/C_l)
для некоторых микроэлементов

	Ol	Орх	Cpx	Ga	Pl	Amf	Mt
Rb	0.010	0.022	0.031	0.042	0.071	0.29	
Sr	0.014	0.040	0.060	0.012	1.830	0.46	
Ba	0.010	0.013	0.026	0.023	0.23	0.42	
Ni	14	5	7	0.955	0.01	6.8	29
Cr	0.70	10	34	1.345	0.01	2.00	7.4
La	0.007	0.03	0.056	0.001	0.148	0.544	2
Ce	0.006	0.02	0.092	0.007	0.082	0.843	2
Nd	0.06	0.03	0.230	0.026	0.055	1.340	2
Sm	0.007	0.05	0.445	0.102	0.039	1.804	1
Eu	0.007	0.05	0.474	0.243	0.1/1.5*	1.557	1
Dy	0.013	0.15	0.582	3.17	0.023	2.024	1
Er	0.026	0.23	0.583	6.56	0.020	1.740	1.5
Yb	0.049	0.34	0.542	11.5	0.023	1.642	1.4
Lu	0.045	0.42	0.506	11.9	0.019	1.563	

Данные (Rollinson, 1993).

*Eu³⁺/Eu²⁺.

тийными выплавками, поведение микроэлементов обычно стандартизуют к мантийному минеральному парагенезису, представленному преимущественно оливином, пироксеном и, возможно, гранатом.

Для пород, содержащих несколько минералов, используется понятие валового коэффициента распределения – D_i^{s-l} :

$$D_i^{s-l} = \sum W_A K_i^A, \quad (6.10)$$

где W_A – весовая фракция минерала A в породе, а K_i^A – коэффициент распределения элемента i в минерале A. Например, если мы возьмем гипотетический гранатовый лерцолит, содержащий 60% оливина, 25% ортопироксена, 10% клинопироксена и 5% граната (весовые, а не объемные проценты), валовый коэффициент для Rb, используя данные таблицы 6.2 будет:

$$D_{Rb}^{s-l} = (0.6 \cdot 0.010) + (0.25 \cdot 0.022) + (0.1 \cdot 0.031) + (0.05 \cdot 0.042) = 0.0167.$$

Используя данные табл. 6.2, легко заметить, что Rb ($D_{Rb}^{s-l} = 0.0167$), Sr ($D_{Sr}^{s-l} = 0.025$), Ba ($D_{Ba}^{s-l} = 0.008$) и REE являются некогерентными элементами для типичных мантийных минералов и в процессе плавления концентрируются в расплаве, тогда как Ni ($D_{Ni}^{s-l} = 10.4$), Cr ($D_{Cr}^{s-l} = 6.39$) являются когерентными и остаются в минеральном остатке (рестите). При фракционной кристаллизации базальтовой магмы Rb остается в остаточной силикатной жидкости, тогда как Ni быстро удаляется из расплава, если ранним кристаллизующимся минералом является оливин.

Микроэлементы, накапливаясь в определенных минералах, являются чуткими индикаторами минеральной ассоциации, участвующей во фракционной кристаллизации. На рис. 6.1 показана зависимость концентраций Ni от SiO_2 . Крутой наклон тренда в области содержащий SiO_2 менее 55 масс. % указывает на возможную отсадку оливина, что подтверждается резким изменением в этом интервале концентрации MgO (не показано). Заметим, что содержание Ni варьирует от нуля до 250 г/т, что на два порядка выше такового для MgO.

Микроэлементы с очень низкими D_i^{s-l} являются хорошими индикаторами фракции остаточного расплава на каждой ступени дифференциации магмы.

В работах (Sun, McDonough, 1989; Pearce, Parkinson, 1993) показан ряд некогерентных элементов в MORB и OIB в порядке возрастания их валового коэффициента распределения:

$$Cs = Rb = Tl = Ba > Th > U = Nb = Ta = K > La, Ce = Pb > Pr = Sr > P = Nd > Zr = Hf = Sm > Eu = Sn = Ti > Dy = Li > Ho = Y > Yb.$$

6.3. Аналитические методы определения коэффициентов распределения

Коэффициенты распределения между минералом и сосуществующими минералами определяют либо экспериментально, либо эмпирически. Экспериментальные исследования хотя и трудоемкие, позволяют получить информацию о влиянии на поведение элементов не только состава системы, но и температуры, давления и режима летучих компонентов. Только экспериментальным путем можно оценить распределение элементов, например, в системе расплав–твердая фаза–флюид, типичной для островадных магм.

Эмпирический подход определения коэффициентов распределения основан на элементном анализе составов минералов и стекла основной массы вулканических пород. Для этой цели используются микроанализаторы, например ионный микрозонд или ICP-MS с лазерной абляцией, позволяющие анализировать микроэлементные концентрации в очень малой области образца.

Данные по коэффициентам распределения минерал-расплав для некоторых микроэлементов приведены в табл. 6.1. Более современные значения, полученные экспериментальными и эмпирическими методами, охватывающие значительно больший спектр элементов и составов пород, доступны на ряде специализированных интернет-сайтах, например <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc>.

6.4. Зависимость коэффициентов распределения от структуры минерала, состава расплава и термодинамических параметров

Структурный контроль

Когерентное или некогерентное поведение микроэлементов в магматической системе определяется их способностью замещать главные элементы в структуре минералов. Такая способность в первом приближении описывается правилами изоморфизма – равенством зарядов и ионных радиусов. По отношению к типичной минеральной ассоциации основных и ультраосновных пород, к некогерентным относятся элементы, имеющие либо с большой ионный радиус, либо с высокий заряд (рис. 6.2). Вхождению крупноионных литофилов (LILE) в пороодообразующие минералы препятствует большой ионный радиус, а HFSE и REE – высокий заряд.

Когерентные микроэлементы близки к главным элементам по заряду (обычно двухвалентные) и ионному радиусу, что обеспечивает

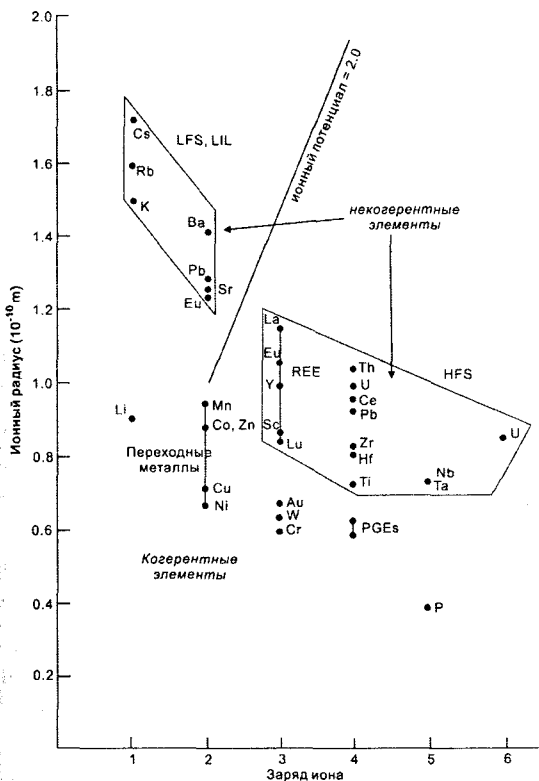


Рисунок 6.2. Положение полей некогерентных и когерентных элементов в зависимости от их ионных радиусов и зарядов. По Rollinson (1993), с небольшими изменениями.

LILE – крупноионные литофилы; HFSE – высокозарядные катионы; REE – редкоземельные элементы.

Ионный потенциал представляет собой отношение валентности к ионному радиусу; он будет низок для катионов, расположенных в левой части диаграммы, и высок – в правой.

их вхождение в катионные позиции мантийных минералов, таких как оливин и пироксены. Трехвалентные ионы сходного размера, например Cr^{3+} также могут входить в структуру породообразующих минералов, но только в случае компенсирующего замещения в тетраэдрической позиции.

Элементы, которые ведут себя когерентно в одних условиях, могут быть некогерентными в других. Например, если бы плагиоклаз был стабилен в верхней мантии, то Sr можно было бы рассматривать как когерентный элемент, замещающий Ca в структуре минерала. В присутствии же более плотных глиноземистых фаз, таких как шпинель и гранат, Sr будет вести себя некогерентно. K, Rb, Cs, Ba, обычно ведут себя как высоконеккогерентные элементы, но в области стабильности флогопита они будут накапливаться в кристаллической ассоциации.

На рис. 6.3 показана зависимость коэффициентов распределения элементов от значения ионных радиусов. Для ионов с одинаковым зарядом и валентностью кривая зависимости имеет относительно

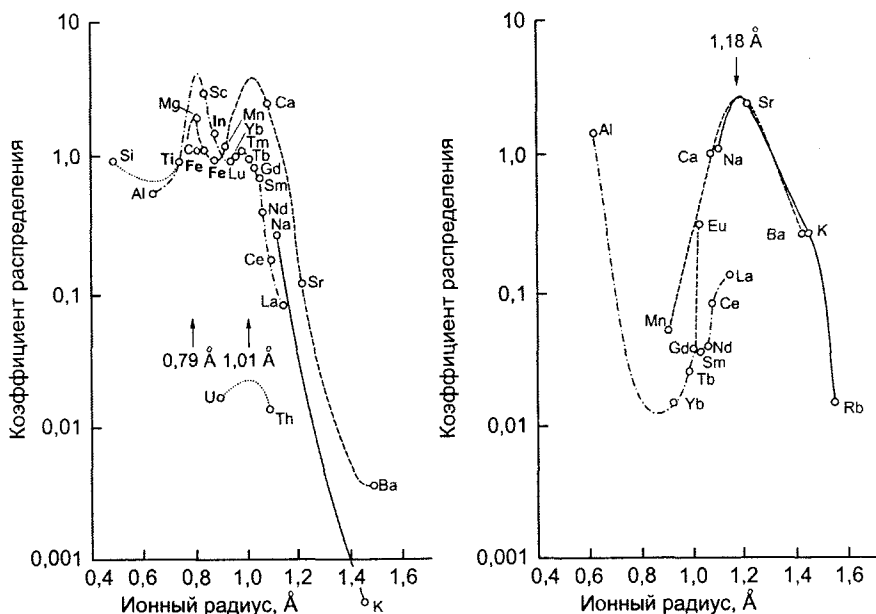


Рисунок 6.3. Вариации коэффициентов распределения элементов между авгитом (а), плагиоклазом (б) и основной массой в зависимости от ионного радиуса. По Андерсон (1985), с небольшими изменениями.

плавный характер. Наличие на графике клинопироксена двух пиков, при двух различных значениях ионных радиусах, связано с существованием двух координатных позиций M1 и M2 в данном минерале.

Состав расплава

Состав расплава является одним из важнейших факторов, контролирующим коэффициенты распределения в магматической системе. Эмпирически установлено, например, возрастание коэффициентов распределения большинства элементов при переходе от основных расплавов к кислым. Поэтому, при геохимическом моделировании, для минимизации влияния матрицы, выбирают коэффициенты распределения для пород близкого состава.

Температура

Ряд экспериментальных данных свидетельствует о прямой зависимости коэффициента распределения некоторых элементов от температуры (рис. 6.4). Такая закономерность характерна, например, для Sr и Ba в плагиоклазовой системе, Sr – в клинопироксеновой. В противоположность этому, величина K_p^{s-1} для Lu в системе оливин–базальт,

Lu и Hf – в системе клинопироксен–базальт, уменьшаются с ростом температуры.

Разделить эффект влияния температуры и состава часто бывает достаточно сложно, поскольку эти два параметра взаимозависимы – ликвидусная температура является функцией состава расплава и наоборот. Подобная проблема, например, возникла в определении коэффициента распределения Ni между оливином и базальтовым расплавом, когда две экспериментальные работы, опубликованные в одно время (Leeman, Lindstrom, 1978; Hart, Davis, 1978), показали противоположный результат.

Давление

Зависимость коэффициентов распределения от давления доказано для некоторых элементов, например редкоземельных (рис. 6.5), но в целом эта связь детально не исследована. Чаще всего эффект давления противопоставлен эффекту температуры, в результате чего их влияние взаимно компенсируются. Но при геохимическом моделировании мантийных процессов, несомненно, нельзя использовать низкотемпературные коэффициенты распределения.

Активность кислорода

Наиболее известным примером влияния активности кисло-

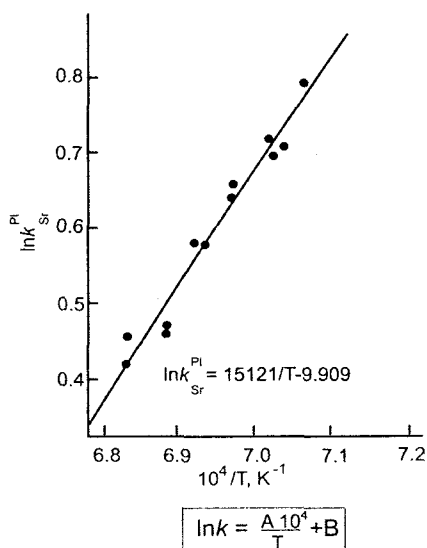


Рисунок 6.4. Зависимость коэффициента разделения Sr между плагиоклазом и расплавом в зависимости от температуры. По Андерсон (1985), с небольшими изменениями.

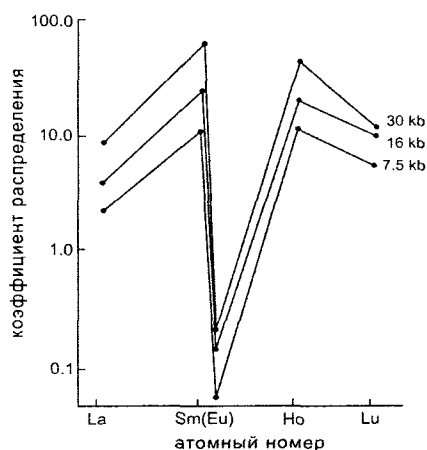


Рисунок 6.5. Коэффициент распределения некоторых редкоземельных элементов между сфеном и силикатным расплавом андезитового состава при различных давлениях. По Green, Pearson (1983), с небольшими изменениями.

рода на коэффициент распределения является особенность поведения Eu в системе плагиоклаз–базальтовый расплав (Drake, Weill, 1975). Способность вхождения данного элемента в плагиоклаз меняется на порядок в зависимости от окислительных условий (рис. 6.6). Такая закономерность объясняется изменением валентности европия. При низкой активности кислорода этот элемент представлен двухвалентным катионом (Eu^{+2}), при высокой – трехвалентным (Eu^{+3}). Eu^{+2} входит в структуру плагиоклаза, замещая Ca, тогда как Eu^{+3} предпочтительнее концентрируется в расплаве.

6.5. Оценка коэффициентов распределения по структурным характеристикам минералов

В целом ряде работ было показано важнейшее влияние на распределение микроэлементов кристаллической структуры минералов. Зависимость коэффициентов распределения одинаково заряженных ионов от их радиусов описывается плавной кривой (рис. 6.3). Для одной и той же магматической системы тренды элементов с разными зарядами, как правило, параллельны друг другу. Такие диаграммы позволяют оценить величину коэффициента распределения одного элемента, зная эту величину для другого.

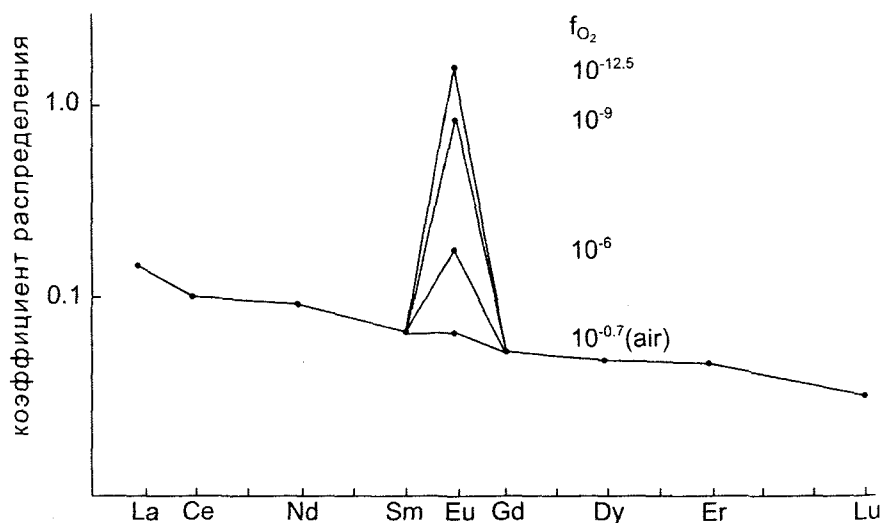


Рисунок 6.6. Коэффициенты распределения REE между плагиоклазом и базальтовым расплавом в зависимости от фугитивности кислорода. Заметим, что только $K_{\text{p}}^{\text{s-l}} \text{Eu}$ показывает отчетливую зависимость от фугитивности кислорода, что отличает этот элемент от других REE. По Drake, Weill (1975), с небольшими изменениями.

Дальнейшее развитие этот метод получил в работе (Bundy, Wood, 1994). Экспериментально изучив распределение 15 элементов между силикатными минералами и сосуществующим расплавом, авторы показали, что поведение любой серии изовалентных катионов может быть описано в терминах простой модели, критическую роль в которой играют размер и эластичность катионных позиций минералов, линейно варьирующих в зависимости от формульного заряда катиона. Такая закономерность позволяет предсказать распределение элементов на основе физических характеристик катионных позиций в минерале. Для любого 1+, 2+ и 3+ катиона можно определить валовый коэффициент распределения (D_i^{s-l}), если эта величина известна для любого другого изовалентного катиона а с радиусом r_a , при интересующих нас температуре, давлении и других физико-химических параметрах:

$$D_i^s(P,T,X) = D_a^s(P,T,X) \cdot \exp\left[\frac{-4\pi ENa\left[\frac{r_0}{2} r_a^2 - r_i^2\right] + \frac{1}{3}(r_i^3 - r_a^3)}{RT} \right], \quad (6.11)$$

где r_0 — оптимальный радиус катионной позиции в минерале.

6.6. Математическое моделирование магматических процессов

Используя коэффициенты распределения минерал-расплав можно сравнительно простыми математическими выражениями описать поведение элементов при плавлении, кристаллизационной дифференциации, смещении, коровой контаминации.

Плавление

Математическое описание поведения микроэлементов в процессах плавления впервые предложено Д.М. Шоу. Хотя оно основано на идеализированных допущениях и не учитывают кинетические явления, такого рода моделирование позволяет выявить основные принципы, общие законы и ограничения.

При рассмотрении простых экспериментальных систем (см. гл. 2) были выделены два основных типа плавления:

1) *равновесное (bulk melting)*, когда расплав, находясь в постоянном химическом равновесии с кристаллическим реститом, меняет свой состав при изменении Т-Р условий. Парциальное плавление (*batch melting*) является разновидностью равновесного плавления, в тех случаях, когда расплав механически удаляется из зоны магмогенерации после достижения им определенного объема;

2) *фракционное* или *релеевское* плавление (*fraction melting*) подразумевает немедленное удаление бесконечно малых порций расплава из зоны плавления. В этом случае расплав не реагирует с реститовыми минеральными фазами и его состав может меняться в значительно большем диапазоне. Фракционное плавление долгое время считалось идеализированной моделью, но расчетные и экспериментальные данные показали вероятность протекания такого процесса в природных условиях для маловязких базальтовых и водонасыщенных кислых расплавов (см. стр. 62-64). О возможности миграции малых порций расплава свидетельствуют и некоторые геохимические данные, о которых будет сказано позднее.

Равновесное и фракционное плавление могут быть *модальным* и *немодальным*. Под *модальным плавлением* подразумевается процесс, когда вклад минералов в формирующуюся магматическую жидкость пропорционален их содержанию в источнике.

Равновесное плавление

Отношение концентрации микроэлемента в расплаве (C_i^r) к его концентрации в источнике (C_i^o), для случая *модального плавления*, описывается уравнением:

$$C_i^r/C_i^o = 1/[D_i^{rs} + F(1 - D_i^{rs})], \quad (6.12)$$

где D_i^{rs} – валовый коэффициент распределения между расплавом и реститовой минеральной ассоциацией, а F – весовая фракция расплава.

Концентрация микроэлемента в реститовой фазе выражается уравнением:

$$C_i^r/C_i^o = D_i^{rs}/[D_i^{rs}D_i^{rs} + F(1 - D_i^{rs})] \quad (6.13)$$

Необходимо учитывать, что валовый коэффициент распределения рассчитывается только для минеральных фаз, участвующих в плавлении.

Модальное плавление, несомненно, является идеализированным сценарием, поскольку вклад минералов в расплав, как правило, не пропорционален их содержанию в источнике. Уравнение 6.13 для *немодального плавления* должно быть переписано следующим образом:

$$C_i^r/C_i^o = 1/[D_i^{rs} + F(1 - P_i^{rs})], \quad (6.14)$$

где D_i^{rs} – валовый коэффициент распределения минеральной ассоциации перед началом плавления; P_i^{rs} – вклад каждого минерала в образующийся расплав:

$$P_i^s = P_1^s K_p^{1-1} + P_2^s K_p^{2-1} + P_3^s K_p^{3-1} \dots \quad (6.15)$$

С возрастанием степени плавления, различные минералы, прежде всего глиноземистые фазы, переходя в расплав, могут последовательно исчезать, приводя к бесконечным изменениям P_i^s . При этом меняется и геохимия образующихся магм. Например, ранние расплавы, находящиеся в равновесии с гранатом, будут отличаться сравнительно высоким LREE/HREE отношением.

На рис. 6.7. показаны результаты расчетов по уравнению *модального плавления*. Когда значение D_i^{rs} стремится к нулю, уравнение упрощается до отношения $1/F$, характеризующего предельно возможное обогащение расплава некогерентными элементами при данной степени плавления. Когда F стремится к нулю, уравнение преобразуется к выражению $1/D_i^{rs}$, показывающее максимально возможное обога-

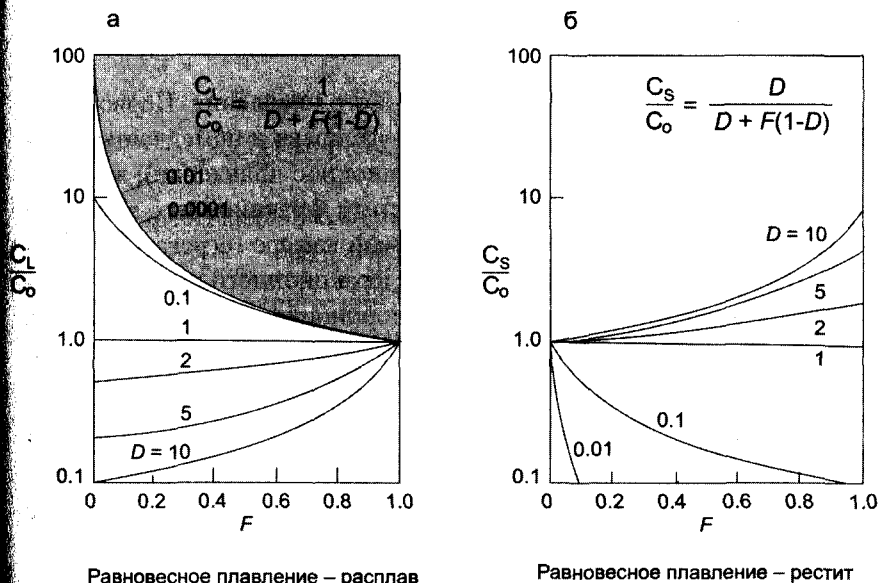


Рисунок 6.7. Отношение микроэлементов в расплаве и источнике (C_L/C_0) при равновесном плавлении в зависимости от степени плавления (F). Цифровые значения над кривыми – валовые коэффициенты распределения (D). При низкой степени плавления содержания когерентных элементов в магматической жидкости значительно ниже, чем в источнике, а некогерентных – выше. Максимальное обогащение элементов с низкими валовыми коэффициентами распределения равно $1/F$. Область, залитая серым цветом, характеризует значения отношения C_L/C_0 , недостижимые при равновесном плавлении. На рис. (б) показаны кривые обогащения и деплетации микроэлементами респита в зависимости от степени плавления (F) и значений валового коэффициента распределения.

чение либо деплетированность расплава микроэлементами для данной реститовой минеральной ассоциации. Малая степень плавления приводит к значительному изменению в отношениях двух некогерентных элементов, если один из них имеет валовый коэффициент распределения, скажем 0.1, а другой 0.01. При более низком значении D_i^s различия несущественны.

Обогащение и деплетация твердого рестита, находящегося в равновесии с расплавом, показаны на рис. 6.7 (б) для различных значений F и D_i^{rs} . Даже небольшая степень плавления значительно деплетирует остаточную минеральную ассоциацию некогерентными элементами. При этом, содержания когерентных элементов остаются близкими к таковым в источнике. Эта особенность используется для оценки концентраций Ni и Cr в мантии на основании данных по составу ультрамафитовых нодулей, деплетированных предшествующей экстракцией расплава.

Фракционное плавление

Существует два уравнения фракционного плавления. Первое описывает образование небольших порций расплава и немедленное удаление их из системы (собственно фракционное плавление), второе — аккумулятирование отделившихся от рестита фракционных выплавов на определенной глубине в магматической камере (агрегатное плавление). Если допустить, что в процессе фракционного плавления минеральные фазы входят в расплав пропорционально их содержанию в источнике (модальное плавление), то концентрации микроэлементов в образующейся жидкости выражаются уравнением:

$$C_L^i/C_o^i = 1/D_i^s (1-F)^{(1/D_i^{rs})}, \quad (6.16)$$

где F — фракция расплава, а D_i^s — валовый коэффициент распределения минеральной ассоциации перед началом плавления. Уравнение для остаточной твердой фазы выражается зависимостью:

$$C_L^i/C_o^i = (1-F)^{(1/D_i^{rs})}. \quad (6.17)$$

Для более общего случая, когда различные минералы переходят в расплав в количествах, отличных от их содержания в первичной минеральной ассоциации (немодальное плавление), уравнение преобразуется к виду:

$$C_L^i/C_o^i = 1/D_i^s (1 - P_i^s F)^{(1/P - 1)} \quad (6.18)$$

и

$$C_L^i/C_o^i = \frac{1}{(1-F)} (1 - P_i^s F/D_i^s)^{1/P}, \quad (6.19)$$

где P_i^s – валовый коэффициент распределения для минералов, переходящих в расплав.

На рис. 6.8 приведены результаты расчета величины C_L^i/C_o^i при различных F и D_i^s , с отделением минимальных фракций расплава. В области значений $F = 0-0.1$ изменение относительных концентраций элемента в расплаве значительно больше, чем при равновесном или парциальном плавлении, хотя ограничение $1/D_i^s$ сохраняется. Концентрация микроэлементов в твердой фазе для малых фракций расплава показаны на рис. 6.8г. По сравнению с равновесным плавлением более ярко выражена деплетация некогерентными элементами, тогда как когерентные элементы сохраняют свои первоначальные концентрации.

В том случае, когда небольшие порции расплава после отделения от рести́та в дальнейшем накапливаются и смешиваются между собой:

$$(C_L^i)^*/C_o^i = \frac{1}{F} [1 - (1 - P_i^s F/D_i^s)^{1/P}], \quad (6.20)$$

где $(C_L^i)^*$ – средняя концентрация микроэлемента в агрегатном расплаве.

В случае модалного плавления уравнение (6.20) упрощается:

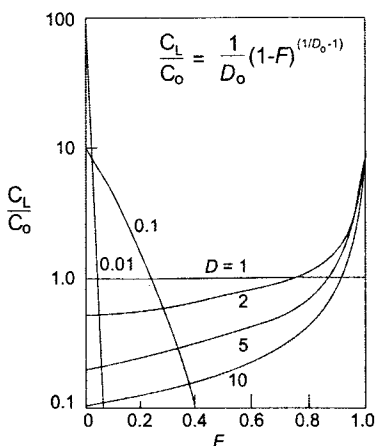
$$(C_L^i)^*/C_o^i = \frac{1}{F} [1 - (1 - F)^{1/D_i^s}] \quad (6.21)$$

Этот тип фракционного плавления неотличим от равновесного плавления, за исключением поведения когерентных элементов при очень высокой степени плавления.

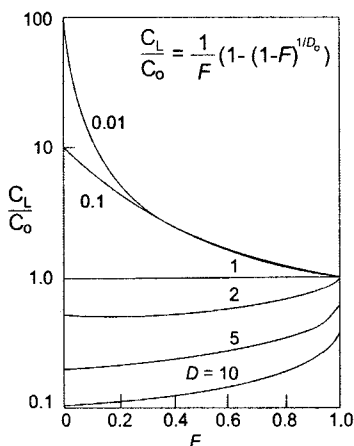
Динамическое плавление

Парциальное и фракционное плавление, видимо, являются двумя крайними граничными сценариями. В природе процесс может происходить сложнее, сочетая особенности того и другого. Когда степень парциального плавления меньше определенного критического значения, расплав находится в равновесии с кристаллическим остатком в виде межзерновой жидкости. После достижения определенного критического уровня, часть расплава получает возможность удаляться из системы. Критический уровень определяется «пористостью» (*porosity*) матрицы – величиной свободного объема плавящейся породы, способного вместить часть расплава.

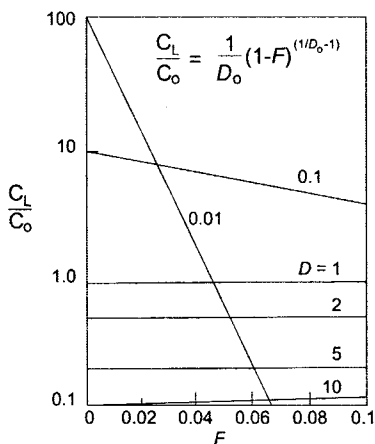
Для математического описания динамического плавления Х. Зоу (Zou, 2007) использовал физическую концепцию работы (McKenzie, 1985), разработанную для срединно-океанических хребтов и предпо-



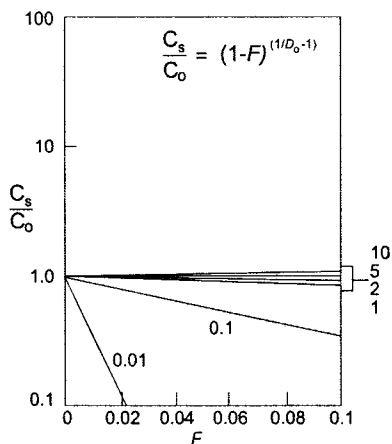
(а) Фракционное плавление



(б) Фракционное и агрегатное плавление – расплав



(в) Фракционное плавление – расплав



(г) Фракционное плавление – респит

Рисунок 6.8. Математическое моделирование фракционного плавления.

(а) – обогащение микроэлементами расплава (C_L/C_0) в зависимости от его фракции (F) и валового коэффициента распределения. Небольшие порции расплава немедленно удаляются из источника.

(б) – обогащение микроэлементами расплава (C_L/C_0) в зависимости от его фракции (F) и валового коэффициента распределения (D) при агрегатном плавлении. В этом случае небольшие порции расплава немедленно удаляются из источника, но, в дальнейшем, накапливаются, с образованием агрегатной магмы. Результат очень сходен с таковым для равновесного плавления.

(в) – увеличенный масштаб для значений F = 0 и 0.1.

(г) – обогащение микроэлементами минерального респита (остатка) по отношению к первичной концентрации в источнике (C_s/C_0) как функция F, варьирующей от 0 до 0.1.

лагающей постоянство величины пористости и скорости плавления матрицы. Сама матрица и межзерновой флюид могут перемещаться (рис. 6.9). При таких условиях экстракция фракции расплава, превышающей критическую пористость, будет происходить со скоростью плавления. Если валовый коэффициент распределения между твердыми фазами и остаточным расплавом (D_o) является постоянной величиной, то концентрация элемента в экстрагируемом расплаве C^e будет описываться уравнением:

$$C^e = C^o / X [1 - (1 - X)^{1/(\Phi + (1 - \Phi)D_o)}], \quad (6.22)$$

где Φ – фракция расплава, остающейся в матрице; X – фракция расплава, способная отделяться от кристаллического релита; C^o – концентрация элемента в источнике до начала плавления. Заметим, что $X = 0$, когда $F \leq \Phi$ и $X = \frac{F - \Phi}{1 - \Phi}$, когда $F > \Phi$.

Для расплава, остающегося в матрице, концентрация элемента описывается уравнением:

$$C_f = \frac{C_o}{\Phi + (1 - \Phi)D_o} (1 - X)^{1/[\Phi + (1 - \Phi)D_o] - 1}. \quad (6.23)$$

Для релитовой минеральной фазы:

$$C_s = D_o C_f.$$

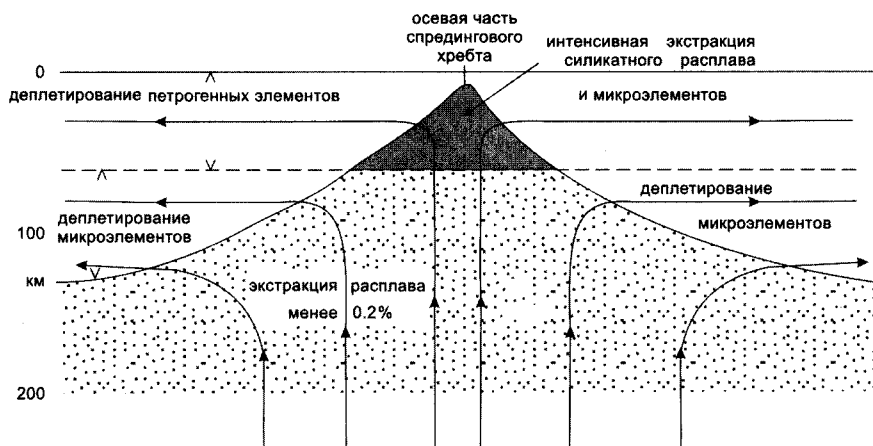


Рисунок 6.9. Схематическая модель магматизма в срединно-океанических хребтах. По MacKenzie (1985), с небольшими изменениями. В процессе адиабатического подъема только материал, достигающий глубины примерно 60 км от поверхности, испытывает интенсивную экстракцию силикатного расплава. Богатая летучими компонентами магма, выплавляемая на больших глубинах, может экстрагировать некогерентные элементы из большого объема мантии, обогащая ими океаническую кору.

Для релита в целом, т.е. минеральная фаза плюс захваченный расплав, уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$C_{\text{res}} = \Phi C_f + (1 - \Phi) C_s = C_0 (1 - X)^{1/[\Phi + (1 - \Phi) D_0]} \quad (6.24)$$

На рис. 6.10 показаны расчетные данные отношений концентрации некогерентного элемента в расплаве к его первичным содержаниям в источнике. Заметим, что после того как отделение расплава от матрицы началось, релитовый расплав будет более деплетирован в отношении некогерентного элемента, чем экстрагируемая силикат-

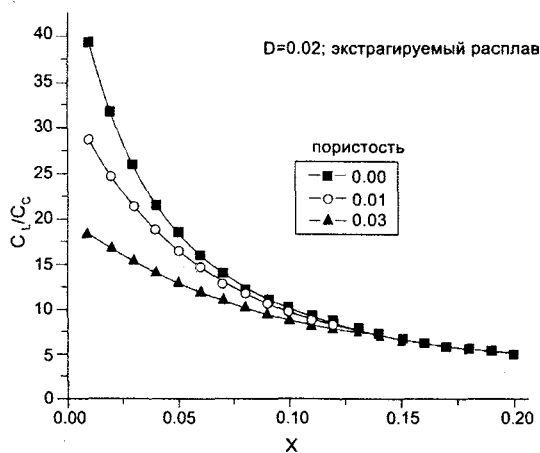
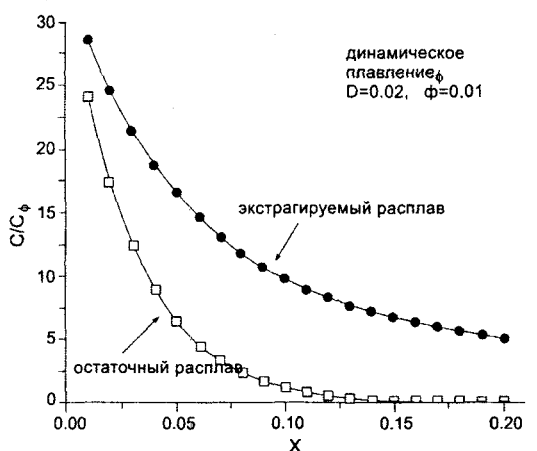


Рисунок 6.10. Вариации концентраций некогерентных элементов с $D = 0.02$ в экстрагируемом расплаве в процессе плавления при различной пористости матрицы. По Zou (2007), с небольшими изменениями. Когда пористость равна нулю, перераспределение элементов при динамическом плавлении будет полностью аналогично таковому при фракционном плавлении.

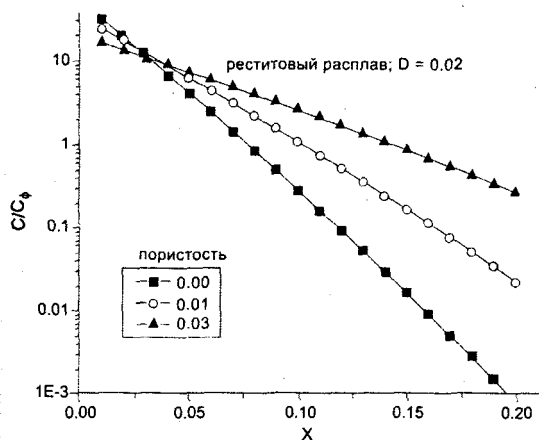
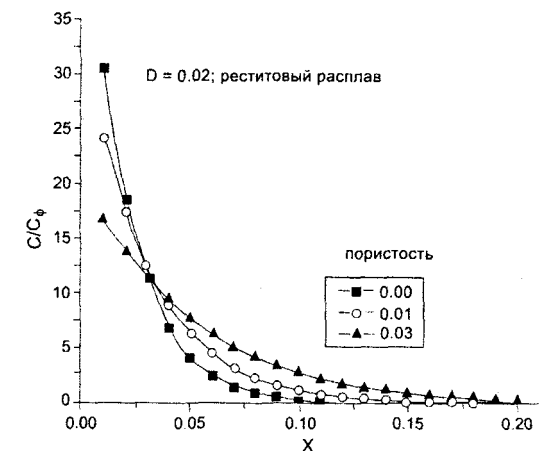


Рисунок 6.11. Вариации концентраций некогерентного элемента в реститовом расплаве в зависимости от фракции экстрагируемого расплава для линейной и логарифмической вертикальной шкалы. По Zou (2007), с небольшими изменениями.

ная жидкость. При 15% плавлении, реститовый расплав уже не содержит некогерентного элемента.

Концентрация элемента в экстрагируемом расплаве увеличивается с падением критической пористости (рис. 6.10). На рис. 6.11 показаны вариации концентраций некогерентных элементов в реститовом расплаве в зависимости от фракции экстрагируемого расплава в линейном и логарифмическом масштабе.

Динамическое плавление в открытой системе

Плавление в коре и мантии может происходить в открытой системе, например, когда флюидная фаза постоянно поступает в зону плавления.

ления. В работе (Shaw, 2000) высказано предположение, что в пределах островодужных систем в дополнение к флюиду, может мигрировать и твердая фаза. Аналогичный механизм магмогенерации может происходить и в других геодинамических обстановках. Например, плавление под континентами, как предполагают некоторые исследователи, также связано с миграцией флюидной фазы в зону магмогенерации.

В настоящее время математически описаны достаточно сложные процессы динамического плавления в открытой системе с добавлением как флюидной, так и твердой фаз (например, Zou, 2007). Для иллюстрации приведем сравнительно простой случай не динамического парциального плавления в открытой системе с добавлением флюида и твердой фазы:

$$C_f = \frac{C_o + [C_a\gamma + C_b(1 - \gamma)]\beta F}{D_o + [(1 - P + \beta\gamma) + \beta(1 - \gamma)D_o^b]F}, \quad (6.25)$$

где C_o – концентрация элемента в источнике перед началом плавления; C_f – концентрация элемента в расплаве; C_a – концентрация элемента в расплаве, образующимся в результате плавления твердой фазы, поступающей в зону плавления; C_b – концентрация элемента в поступающей твердой фазе; F – степень плавления; D_o – валовый коэффициент распределения элемента по отношению к минеральной ассоциации источника перед началом его плавления; $P = \sum p_i K_i$ – валовый коэффициент распределения, рассчитанный с учетом вклада различных элементов в расплав; $D_o^b = \sum x_{i,0}^b$ – валовый коэффициент распределения элемента по отношению к минеральной ассоциации твердой фазы, поступающей в зону плавления; β и γ – коэффициенты уравнения $M_a = \beta\gamma FM_o$, отражающего вклад добавочного расплава, связанного с добавлением в систему флюидной и твердой фаз соответственно; M_a – масса дополнительного расплава, образующегося в результате добавления флюида и твердой фазы; M_o – масса источника перед началом плавления.

Кристаллизационная дифференциация

Равновесная кристаллизация

Такой процесс подразумевает полное равновесие между твердыми фазами и расплавом на всех этапах кристаллизации магм. В природе он, скорее всего, проявлен только в медленно остывающих интрузивных телах, о чем косвенно свидетельствует присутствие в них незональных или слабозональных кристаллов.

Распределение микроэлементов при равновесной кристаллизации описывается уравнением:

$$C_L^i/C_o^i = 1/[D+F(1-D)], \quad (6.26)$$

где C_o^i — концентрации микроэлемента в родоначальной магме, F — фракция оставшегося расплава, D — валовый коэффициент распределения фракционирующей минеральной ассоциации. Обогащение или деплетация элементов может быть оценена по диаграмме равновесного плавления (см. рис. 6.7), которая в этом случае должна читаться наоборот, справа налево.

Фракционная или релеевская кристаллизация

Подобный тип кристаллизации, как предполагается, является более общим случаем. Образующиеся кристаллы удаляются из расплава, в результате чего распределение микроэлементов в системе не является равновесным процессом. Удаление кристаллов может быть связано либо с физической сепарацией, например отсадкой минералов с высоким удельным весом, либо кинетическими процессами, вызванными низкой диффузией элементов в расплаве или кристаллах. Признаками кинетических явлений могут служить зональные кристаллы, типичные для эффузивных магматических пород. В равновесии с расплавом в этом случае находились только внешние зоны кристаллов.

Уравнение фракционной дифференциации выглядит следующим образом:

$$C_L^i/C_o^i = F^{(D-1)}. \quad (6.27)$$

Для описания распределения элементов в кристаллической фазе используются уравнение:

$$C_R^i/C_o^i = DF^{(D-1)}, \quad (6.28)$$

где C_R^i — концентрация элементов в кристаллах.

Уравнение, описывающее обогащение микроэлементами среднего кристаллического кумулата по сравнению с составом первоначального расплава выглядит следующим образом:

$$C_R^i/C_o^i = (1-F)^{(D-1)}. \quad (6.29)$$

На рисунке 6.12 показаны результаты расчета.

Для некогерентных элементов различия фракционной и равновесной кристаллизации небольшие вплоть до застывания 75% первоначальной магмы. При такой степени кристаллизации эффективное отделение расплава от кристаллов становится физически невозмож-

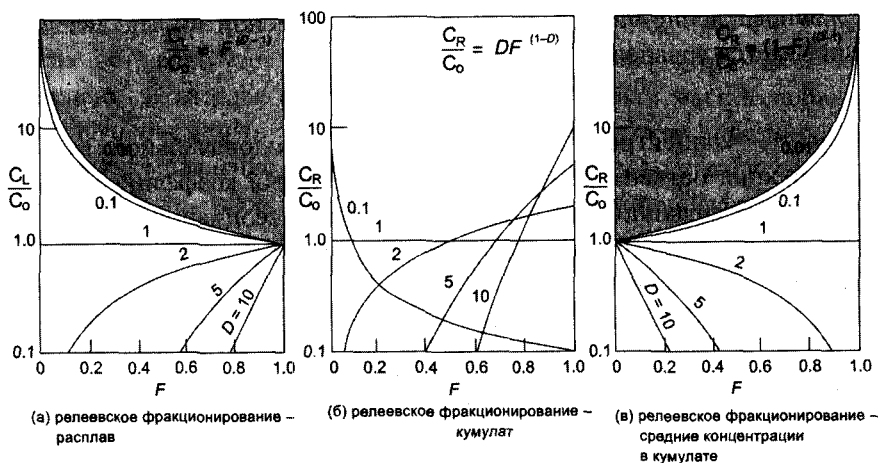


Рисунок 6.12. (а) – обогащение микроэлементами расплава по сравнению с их концентрациями в первичном расплаве (C_L/C_0), в процессе фракционной кристаллизации для различных значений валового коэффициента распределения и фракции остаточного расплава (F). Граничным значением C_L/C_0 является $1/F$. Серая область – недостижимые значения обогащения C_L/C_0 .

(б) – обогащение микроэлементами отделяющейся твердой фазы, т.е. минеральной ассоциации, которая кристаллизуется и немедленно удаляется в результате фракционирования.

(в) – средние концентрации микроэлементами в кумулате. Диаграммы (а) и (в) читаются справа налево, с уменьшением значения F .

ным. Как и при равновесной кристаллизации, при $D = 0 \rightarrow C_R^i/C_0^i = 1/F$, что определяет наибольший уровень обогащения расплава некогерентными элементами.

Релеевское фракционирование менее эффективно по сравнению с равновесным плавлением в изменении отношения двух некогерентных элементов – кривые для 0.01 и 0.1 очень близки между собой. С другой стороны фракционная кристаллизация очень эффективный инструмент удаления когерентных элементов из расплава. Уже при фракционировании 10% оливина с коэффициентом распределения 15, расплав полностью истощается никелем.

Вариации средних концентраций элементов в кумулате (ассоциации кристаллических фаз) иллюстрирует рис. 6.12 (в). С увеличением степени кристаллизационной дифференциации содержания некогерентных элементов в минеральных фазах уменьшаются, а когерентных – растут по сравнению с их первичными концентрациями.

Понятно, что равновесная и фракционная кристаллизации являют-

ся в значительной степени идеализированными механизмами. В действительности кристаллизационный процесс протекает где-то между этими крайними случаями.

Смешение расплавов

Общее уравнения смешения было представлено в работе (Langmuir et al., 1978) и описано (Zou, 2007).

Рассмотрим наиболее общий случай смешения двух компонентов (1 и 2). Пусть u/a и v/b любые концентрационные отношения, например La/Sm, U/Th. Отношение u/a в двухкомпонентной смеси может быть выражено формулой:

$$y_m = \left(\frac{u}{a}\right)_m \frac{u_1 f_1 + u_2 (1 - f_1)}{a_1 f_1 + a_2 (1 - f_1)}, \quad (6.30)$$

где f_1 – массовая пропорция компонента 1 и $(1 - f_1)$ – компонента 2.

Для компонента 1:

$$y_1 = \frac{u_1}{a_1}. \quad (6.31)$$

И для компонента 2:

$$y_2 = \frac{u_2}{a_2}. \quad (6.32)$$

Подставляя уравнения (6.31) и (6.32) в уравнение (6.30) и исключая числители u_1 и u_2 получаем:

$$y_m = \frac{a_1 y_1 f_1 + a_2 y_2 (1 - f_1)}{a_1 f_1 + a_2 (1 - f_1)}. \quad (6.33)$$

Сходным образом, отношение v/b в той же двухкомпонентной смеси описывается уравнением:

$$x_m = \left(\frac{v}{b}\right)_m = \frac{v_1 f_1 + v_2 (1 - f_1)}{b_1 f_1 + b_2 (1 - f_1)}. \quad (6.34)$$

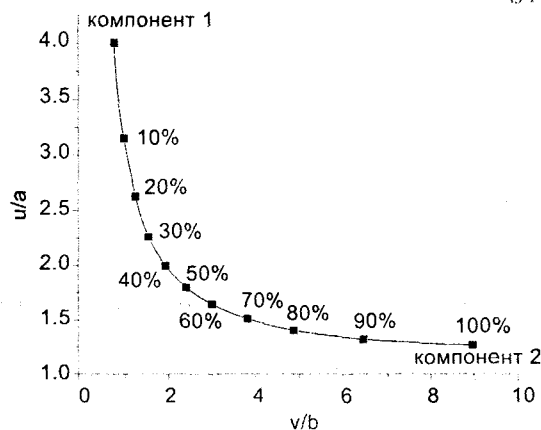


Рисунок 6.13. Рассчитанная кривая двухкомпонентного смешения.

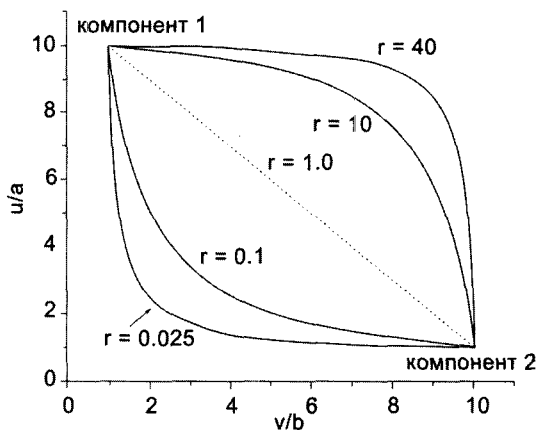


Рисунок 6.14. Двухкомпонентные кривые смешения для различных величин r .

Отношение v/b в компоненте 1 равно:

$$x_1 = \frac{v_1}{b_1}. \quad (6.35)$$

Отношение v/b в компоненте 2:

$$x_2 = \frac{v_2}{b_2}. \quad (6.36)$$

Подставляя (6.35.) и (6.36) в уравнение (6.34) и исключая числители v_1 и v_2 :

$$x_m = \frac{b_1 x_1 f_1 + b_2 x_2 (1 - f_1)}{b_1 f_1 + b_2 (1 - f_1)}. \quad (6.37)$$

После преобразований получаем:

$$(a_2 b_1 y_2 - a_1 b_2 y_1) x_m + (a_1 b_2 - a_2 b_1) x_m y_m + (a_2 b_1 x_1 - a_1 b_2 x_2) y_m + (a_1 b_2 x_2 y_1 - a_2 b_1 x_1 y_2) = 0,$$

что представляет собой уравнение гиперболы:

$$A x_m + B x_m y_m + C y_m + D = 0,$$

где

$$A = a_2 b_1 y_2 - a_1 b_2 y_1,$$

$$B = a_1 b_2 - a_2 b_1,$$

$$C = a_2 b_1 x_1 - a_1 b_2 x_2,$$

$$D = a_1 b_2 x_2 y_1 - a_2 b_1 x_1 y_2.$$

Линия смешения, рассчитанная по этому уравнению, является гиперболой, кривизна которой контролируется коэффициентом B . Когда этот коэффициент равен нулю, уравнение упрощается до прямой линии в координатах $y_m - x_m$:

$$Ax_m + Cy_m + D = 0.$$

Рассмотрим несколько возможных случаев:

1) если исследуются отношения элементов в двухкомпонентной смеси, то они всегда описываются гиперболой, за исключением случая, когда

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{b_1}{b_2}$$

Определим

$$r = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} = \frac{a_1/b_2}{a_2/b_1}. \quad (6.38)$$

Численное значение r является функцией степени кривизны гиперболы смещения. Если $r = 1$, то линия смещения представляет собой прямую линию. Если $r \neq 1$, характер гиперболической кривой (выпуклая или вогнутая) зависит от относительных концентраций a и b в конечных членах. При возрастании значения r гиперболическая форма кривой смещения (кривизна тренда) становится более отчетливой (рис. 6.14).

2) Если рассматривается график отношение элементов – концентрация одного элемента, то $b_1 = b_2 = 1$ и $B = a_1 - a_2$. Следовательно, линия смещения также представляет собой гиперболу за исключением случая, когда $a_1 = a_2$.

3) На диаграмме элемент – элемент, $a_1 = a_2 = b_1 = b_2$, следовательно, $B = 0$ и уравнение смещения переходит в прямую линию.

Коровая контаминация

AFC процесс (ассимиляция + фракционная кристаллизация)

В работе (Bowen, 1928) впервые было показано, что энергетическим источником ассимиляции может являться только скрытая теплота кристаллизации. Другими словами, ассимиляция и кристаллизационная дифференциация связаны в единый AFC процесс. Тепло, выделяемое при кристаллизации, позволяет магме ассимилировать вмещающие породы.

Математическое выражение AFC процесса приведено в работах (DePaolo, 1981) и (Powell, 1984). Необходимо заметить, что его геохимическое распознавание возможно в том случае, если существует значительный контраст в содержании микроэлементов в расплаве и вмещающих породах (Powell 1984).

При постоянных r и D , уравнение AFC выглядит следующим образом:

$$C_i^r/C_o^i = f^r + \frac{r}{r-1+D} \frac{C_o^A}{C_o^i} (1-f^r), \quad (6.39)$$

где r – отношение скоростей ассимиляции и фракционной дифференциации; C_A – концентрация микроэлемента во вмещающих породах (ассимилянте); $f^* = F^{-(r-1+D)/(r-1)}$, где F – фракция остаточной магмы, D – валовый коэффициент распределения.

Рисунки 6.15 и 6.16 показывают поведение микроэлементов в зависимости от величины r . Когда отношение скорости ассимиляции к фракционной кристаллизации небольшое ($r = 0.2$), поведение некогерентных микроэлементов сходно с таковым для релейевского фракционирования. Истощение в отношении когерентных элементов выражено не столь отчетливо, особенно если концентрация элемента в ассимилянте выше, чем в первичной магме. Для когерентных элементов с очень высоким валовым коэффициентом распределения, уровень концентрации значительно ниже таковой при небольшой степени кристаллизационной дифференциации.

Когда скорость ассимиляции высока ($r = 0.8$) и концентрация микроэлемента во вмещающих породах относительно небольшая по сравнению с расплавом, происходит обогащение остаточной жидкости некогерентными элементами и истощение когерентными. По мере того, как концентрации микроэлементов в ассимилянте растет, возрастает и степень обогащения расплава, причем как некогерентными, так и когерентными элементами.

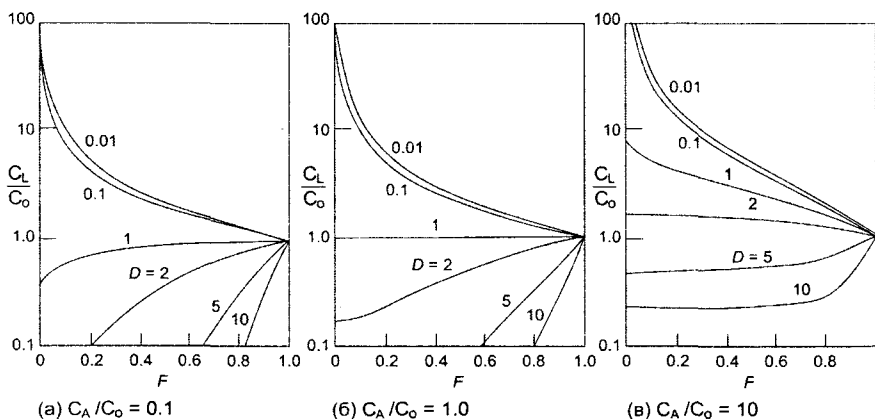


Рисунок 6.15. (а-в) – обогащение микроэлементами остаточного расплава (C_L/C_0) при ассимиляции и фракционной кристаллизации (AFC) в зависимости от фракции расплава (F), отношения концентрации элементов в ассимилянте и начальном расплаве ($C_A/C_0 = 0.1, 1, 10$), валового коэффициента распределения ($D = 0.01, 0.1, 1, 2, 5, 10$). При расчете отношение скорости ассимиляции к фракционной кристаллизации (r) принималось равным 0.2.

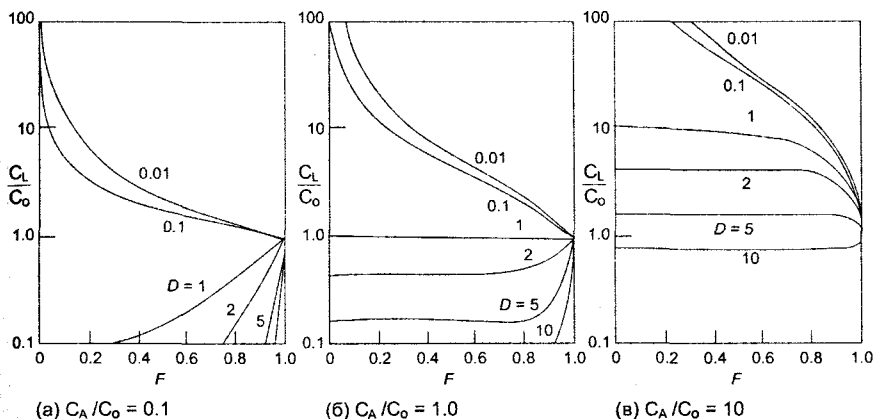


Рисунок 6.16. (а-в) – обогащение микроэлементами расплава (C_L/C_0) в процессе ассимиляции и фракционной кристаллизации (AFC), как функция количества оставшейся магматической жидкости (F), отношения концентрации элементов в ассимилируемых вмещающих породах и в первичной магне (C_A/C_0), валового коэффициента распределения (D). Расчет выполнен для отношения скорости ассимиляции к фракционной кристаллизации (r) равному 0.8.

Выводы

1. Наиболее эффективным способом разделения как когерентных, так и некогерентных элементов являются фракционное плавление и фракционная дифференциация.

2. Фракционное плавление приводит к резкому обогащению начальных порций расплава некогерентными элементами, но их фракционирование друг относительно друга возможно, только при значительных (на порядок) различиях валовых коэффициентов распределения. Таким образом, расплавы сохраняют отношения некогерентных элементов характерные для магматического источника.

3. Более эффективно некогерентные элементы фракционируют между собой в релаксационной фазе. При низких степенях фракционного плавления могут фракционировать между собой даже элементы с близкими валовыми коэффициентами распределения, например Nb и Ta, Zr и Hf. Эта особенность используется для реконструкции состава источника.

4. Фракционная кристаллизация очень эффективный инструмент удаления когерентных элементов из расплава, особенно если в числе первых кристаллизующихся фаз присутствует оливин. При фракционировании около 10% оливина, остаточная магматическая жидкость полностью истощается Ni.

6.7. Индикаторная роль различных групп элементов

Различное поведение микроэлементов в магматических процессах определяет их индикаторную ценность при петрогенетических реконструкциях.

Редкоземельные элементы (REE)

Редкоземельные элементы представляют собой металлы III группы периодической таблицы от La до Lu с атомными номерами 57-71. Итрий (Y), хотя и не относится к редкоземельным элементам, близок к ним по ионному радиусу и заряду.

Элементы с низким атомным номером называются легкими редкоземельными элементами (LREE), с высокими – тяжелыми редкоземельными элементами (HREE). Лантаноиды, расположенные в средней части элементного ряда от Sm до Ho, иногда выделяются в средние редкоземельные элементы (MREE).

Все редкоземельные элементы являются трехвалентными, с закономерным уменьшением ионного радиуса по мере увеличения атомного номера. Сравнительно небольшие ионные радиусы HREE позволяют им входить в некоторые минералы (правило Гольдшмидта 2), что приводит к фракционированию в пределах редкоземельной серии. Способность минерала принимать в структуру редкоземельные элементы определяется эффектом кристаллического поля. Плагиоклаз, например, нечувствителен к изменению ионного радиуса REE, тогда как гранат имеет тенденцию к накоплению тяжелых лантаноидов.

Небольшое количество REE может существовать в окислительных состояниях отличных от 3+, но геологическое значение имеют только Ce^{4+} и Eu^{2+} , имеющие соответственно меньший и больший размер ионов.

Учитывая закономерное изменение геохимических характеристик редкоземельных элементов при возрастании их порядкового номера, широкое распространение в магматической геохимии получили многокомпонентные диаграммы Масуды-Корриела, названные по имени их создателей. По оси X располагаются микроэлементы в порядке возрастания атомного номера, с ростом степени когерентности слева направо. По оси Y наносятся нормализованные концентрации элементов в логарифмическом масштабе, которые затем соединяются линиями. При анализе таких диаграмм большое информационное значение имеет не только концентрация элемента, но и форма графиков.

Концентрации REE в породах обычно нормализуют к определенному стандарту (табл. 6.3). Чаще всего для этих целей используют хондритовые метеориты, которые рассматриваются как наиболее древние и наименее фракционированные образцы протопланетного вещества, близкого по составу к первичной Земле. Если в исследуемых образцах наблюдаются признаки фракционирования редкоземельных элементов, то они отражают процессы эволюции плавящегося субстрата и/или расплава в процессе дифференциации (рис. 6.17).

Нормализация к хондриту выполняет и другую важную функцию – нивелирует пилообразный эффект закона Оддо-Харкинса (рис. гл. 1), связанный с более высокой стабильностью четных элементов по сравнению с, расположенными рядом, нечетными.

Проблемы нормализации

Хондритовые метеориты значительно варьируют по составу и «хондритовое» распределение REE в них скорее исключение, чем правило. Поэтому в литературе можно встретить использование самых различных нормализующих значений (табл. 6.3). Вариации могут быть уменьшены двумя факторами – аналитическими методами и

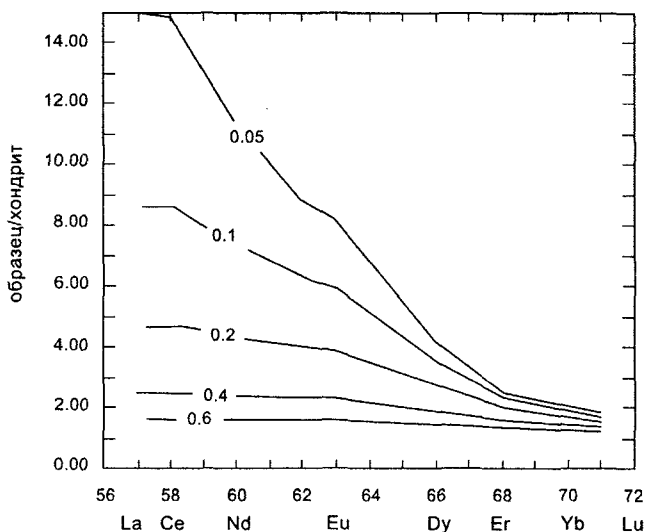


Рисунок 6.17. Нормализованные к хондриту концентрации редкоземельных элементов для расплава, образующегося при равновесном плавлении гипотетического гранатового перцолита. Цифры на диаграмме – степень плавления (F). По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Таблица 6.3

Нормализованные значения (в г/т),
используемые при построении многокомпонентных диаграмм,
и порядок расположения элементов

эле- менты	Примодальная (первичная) мантия					Хондрит				MORB нормализо- ванные значения	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cs	0.019	0.017		0.023	0.018			0.012	0.188		
Rb	0.860	0.650	0.810	0.635	0.550	0.350	1.880	0.350	2.320	2.00	1.00
Ba	7.560		6.900	6.990	5.100	6.900	3.600	3.800	2.410	20.00	12.00
Th	0.096		0.094	0.084	0.064	0.042	0.040	0.050	0.029	0.20	0.20
U	0.027		0.026	0.021	0.018			0.013	0.008		
K	252.0	230.0	260.0	240.0	180	120	850	120		0.15(%)	0.15(%)
Ta	0.043		0.040	0.041	0.040	0.020	0.022	0.020	0.014	0.18	0.17
Nb	0.620		0.900	0.713	0.560	0.350	0.560	0.350	0.246	3.50	2.50
La	0.716		0.630	0.708	0.531	0.329	0.328	0.315	0.237		3.00
Ce	1.900			1.833	1.436	0.865	0.865	0.813	0.612	10.00	10.00
Sr	23.00		28.00	21.10	17.80	11.80	10.50	11.00	7.260	120	136
Nd	1.290			1.366	1.067	0.630		0.597	0.467		8.00
P	90.40	92.00				46.00	500	46.00	1220	0.12(%)	0.12(%)
Hf	0.350		0.35	0.309	0.270	0.200	0.190			2.40	2.50
Zr	11.00		11.00	11.20	8.300	6.840	9.000	5.600	3.870	90.00	88.00
Sm	0.385		0.38	0.444	0.347	0.203	0.203	0.192	0.153	3.30	
Ti	1200	1300	1300	1280	960	620	610	620	445	1.50(%)	1.50(%)
Tb	0.099			0.108	0.087	0.052					0.71
Y	4.870		4.600	4.550	3.400	2.00	2.000	2.000	1.570	30.00	35.00
Pb				0.071				0.120	2.470		
Tm						0.034					
Yb						0.220				3.40	3.50
Eu											1.20
Lu											
Sc										40.00	
V											
Mn											
Fe											
Cr										250.0	290
Co											
Ni											138

По Rollinson (1993), с небольшими изменениями.

определением точного типа используемого хондрита. Некоторые исследователи используют для нормализации средний хондрит, тогда как другие выбирают C1 хондрит, рассматривая его как лучший представитель среднего состава солнечной небулы. В настоящее время сложился определенный консенсус о предпочтительности использования средних хондритовых значений.

Интерпретация REE трендов

Как экспериментальные данные, так и низкие содержания в гидротермальных растворах, свидетельствуют о консервативном поведении REE в присутствии магматического и гидротермального флюида. Но их нельзя рассматривать и как абсолютно инертные. Поэтому аналитические исследования измененных метасоматических или метаморфических пород следует проводить только для специализированных целей.

В слабоизмененных магматитах, распределение REE контролируется химией элементов в магматическом источнике и равновесиями кристалл-расплав в ходе плавления и эволюции родоначальной магмы. Редкоземельные элементы чрезвычайно эффективны при реконструкции минералогического и химического составов плавящегося субстрата, процессов преобразования расплавов при подъеме к поверхности.

Форма REE трендов дает качественную информацию о магматических процессах, прежде всего о составе магматического источника и процессах плавления. Легкие лантаноиды более некогерентны по отношению к тяжелым, особенно в присутствии граната, но различия валовых коэффициентов распределения не столь значительны, чтобы проявиться при фракционировании даже гранатовой ассоциации. Поэтому крутой наклон трендов REE, высокие значения отношений $(La/Yb)_n$ и $(Ce/Yb)_n$ являются первым свидетельством низкой степени плавления гранатосодержащего вещества (рис. 6.17). Низкая степень плавления безгранатового лерцолита также приводит к обогащению легкими лантаноидами, но в меньшей степени и с плоским участком графика в диапазоне MREE-HREE (рис. 6.18).

Обогащение MREE по отношению к LREE и HREE полностью контролируется амфиболом (рис. 6.19). В риолитовых и андезитовых магмах эти элементы являются когерентными по отношению к амфиболу, с наиболее высокими коэффициентами распределения лантаноидов, расположенных между Dy и Er. Значения в этом элементном диапазоне так велики, что при удалении 20-30% амфибола из рас-

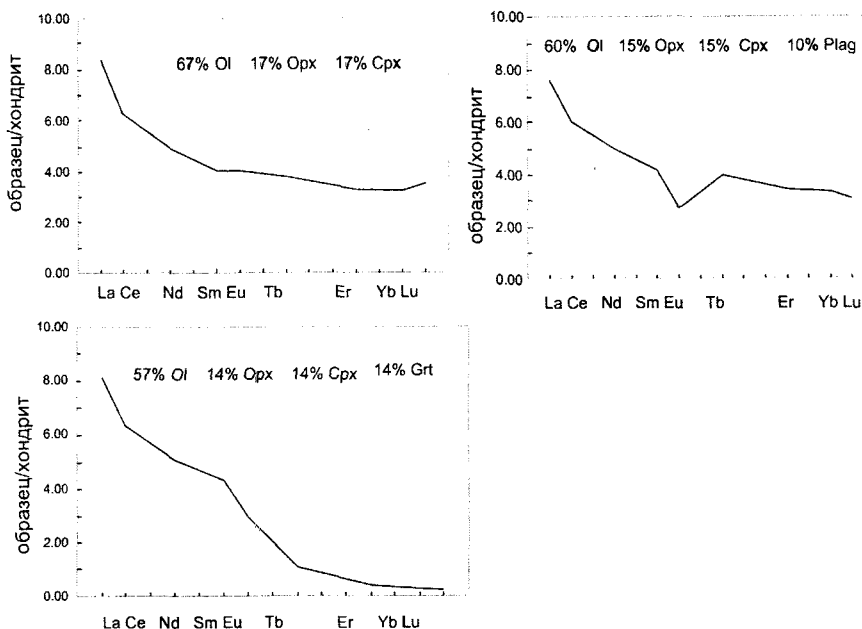


Рисунок 6.18. Рассчитанные REE тренды расплавов, образовавшихся в результате плавления мантийного лерцолита с варьирующей минеральной ассоциацией. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

плава меняется форма трендов на нормализованных многокомпонентных диаграммах. Подобный эффект, хотя и в меньшей степени, может быть связан и с клинопироксеном, а также сфеном. Сфен является аксессуарным минералом и его влияние может быть замаскировано другими более распространенными минеральными фазами.

Фракционирование легких REE по отношению к тяжелым может быть связано и с присутствием в магматической системе оливина, орто- и клинопироксена, для которых K_p^{s-1} растет на порядок от La к Lu. Но в базальтовых и андезитовых расплавах все лантаноиды некогерентны к этим минералам и фракционируют только в небольшой степени. Наиболее сильное фракционирование HREE относительно LREE наблюдается только в случае присутствия граната в системе. Эффект менее ярко выражен, но все еще значительный, в кислых магмах. Наряду с гранатом, фракционирование легких и тяжелых REE в кислых расплавах может быть связано с амфиболом, хотя и в меньшей степени.

В кислых магмах возможно значительное влияние аксессуарных минеральных фаз, таких как сфен, циркон, апатит и монацит, несмо-

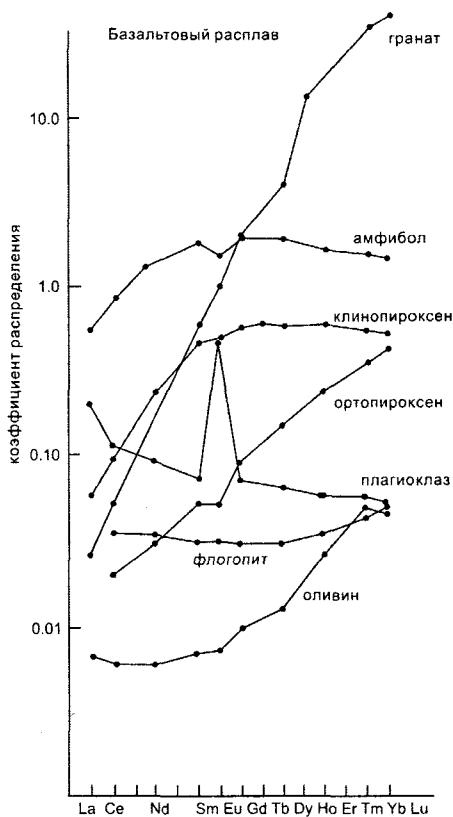


Рисунок 6.19. Коэффициенты распределения редкоземельных элементов для типичных минералов базальтовых расплавов. По Rollinson (1993), с небольшими изменениями.

тря на то, что они присутствуют в небольших количествах. Циркон дает эффект схожий с гранатовым, выводя из расплава HREE. Сфен и апатит фракционируют MREE, монацит – LREE.

Европиевая аномалия, как положительная, так и отрицательная, характерная черта некоторых типов магматических пород, численно выражается отношением нормализованных концентраций Eu к значению, интерполированному из нормализованных значений рядом расположенных Sm и Gd.

$$Eu^* = (Sm_n + Gd_n)/2.$$

Как отмечалось ранее, эта аномалия является индикатором, как активности кислорода, так и присутствия плагиоклаза в системе. Поскольку плагиоклаз не стабилен в мантийных породах, Eu-аномалия базитовых магм связана преимущественно с процессами плагиоклазового фракционирования. В кислых коровых расплавах относительно

ные концентрации Eu могут контролировать также присутствием плагиоклаза, в меньшей степени амфибола, клинопироксена, сфена и граната в источнике.

Кристаллизационная дифференциация типичной минеральной ассоциации базитовых магм (Ol, Crx, Орх) приводит к росту концентрации всего спектра редкоземельных элементов, незначительно меняя форму трендов. На рис. 6.20 показано распределение REE и Hf в четвертичных вулканитах о. Кунашир, Курильской островной дуги. Hf является элементом индикатором участия субдукционного осадка в магмогенезисе (Мартынов и др., 2010) и такие расширенные графики REE дают дополнительную информацию при исследовании островодужных систем.

Субпараллельные тренды распределения элементов в различных по составу лавах в. Тятя (о. Кунашир) свидетельствуют об их происхождении в результате кристаллизационной дифференциации одной родоначальной магмы. Происхождение фронтальных лав, скорее всего, связано с плавлением деплетированного источника. Об этом свидетельствуют низкие (меньше единицы) отношения LREE/HREE, которые невозможно получить в результате плавления хондритовой мантии или процессов кристаллизационного фракционирования мантийных расплавов.

Группа крупноионных литофильных элементов (LILE), Th и U

Эти элементы отличаются крайне низкими валовыми коэффициентами распределения минерал-расплав, но их петрогенетическое значение заключается в особом поведении в присутствии флюидной фазы. Большие по размерам ионы предпочтительнее фракциониру-

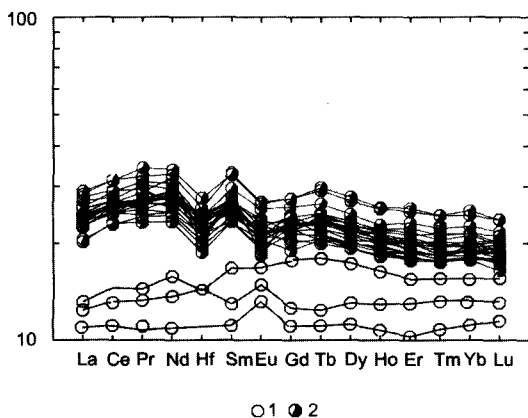


Рисунок 6.20. Нормализованное к хондриту распределение редкоземельных элементов и Hf в четвертичных лавах Курильской островной дуги. По Мартынов и др. (2010). 1, 2 – о. Кунашир фронтальная зона (1) и в. Тятя (2).

ются во флюид по сравнению с имеющими сходные валовые коэффициенты распределения, небольшими высокочarged катионами (HFSE). Эта особенность особенно важна при изучении островодужных вулканических серий.

Зоны субдукции являются наиболее сложными геохимическими системами, где, в магмогенезисе основных лав которых наряду с верхней мантией, значительную роль играют субдукционные компоненты. Среди последних, в настоящее время выделяют: (1) *флюид*, образованный в результате дегидратации метасоматически переработанной океанической коры и осадка, и (2) *расплав*, происхождение которого связано с плавлением погружающейся океанической коры или осадка. LIL элементы, Th и U являются дискриминантами этих источников.

Индикаторами флюидного субдукционного компонента в настоящее время считаются относительные концентрации Ba, U, Cs, Sr, а также Pb (например, Jhonson, Plank, 1999).

Осадочный материал, субдуцирующий под континентальную плиту, обогащен терригенной составляющей с высокими содержаниями кремнезема, щелочей, но низкими магния и железа. Добавление осадка даже в количестве 0.7% (по весу) в плавящийся мантийный перидотит существенно обогащает последний некогерентными элементами.

Роль *осадочного субдукционного компонента* в островодужном магмогенезе диагностируется рядом независимых геологических и геохимических признаков:

а) отчетливой корреляцией содержания ряда ключевых некогерентных элементов в магмах от объема осадка, поглощаемого в глубоководном желобе (Plank, Langmuir, 1993);

б) высоким содержанием в лавах короткоживущего ($t_{1/2} \sim 1.5$ млн. лет) космогенного изотопа ^{10}Be (Morris et al., 1990). Поскольку данный изотоп накапливается только в верхних слоях осадочного материала, этот факт, кроме всего прочего, указывает на погружение поверхностных осадков на глубину (~ 100 км) генерации расплавов. В тоже время необходимо отметить, что индикаторная роль ^{10}Be во многом зависит и от геодинамических факторов. При преобладании сжимающих напряжений в зоне взаимодействия литосферных плит, верхний слой океанического осадка может срываться и накапливаться в аккреционной призме. Кроме того, ^{10}Be распадается, если скорость субдукции невелика и время достижения осадком зоны магмогенерации превышает 10 млн. лет;

в) особенностью поведения изотопов Pb, формирующих на ди-

аграммах тренды, совпадающими с линиями смещения базальтов срединно-океанических хребтов (MORB) с океаническим осадком (Woodhead, 1989 и др.).

Микроэлементными индикаторами осадочного компонента в магмогенезисе являются Ce и Th. В окислительных условиях Ce может переходить из трехвалентного состояния в четырехвалентное, формируя Ce^{4+} . Как следствие, глубинные океанические осадки показывают аномально низкие концентрации этого элемента по сравнению с другими лантаноидами, формируя, так называемую, Ce аномалию. Такая аномалия иногда отмечается в лавах, например, Марианской островодужной системы (Elliot et al., 1997 и др.).

Одним из наиболее надежных индикаторов роли осадочного компонента в магмогенезисе является Th, немобильный в водной флюиде, с умеренным обогащением в морских осадках. Поскольку в островодужных лавах чаще всего наблюдается отчетливая корреляция содержания тория с Nb, Ta, LREE и другими элементами, также немобильными во флюидной фазе, то предполагается преобладающая роль *расплава осадочного происхождения* в переносе и этих элементов. Экспериментальные данные по дегидратации и плавлению океанического осадка (Jhonson, Plank, 1999) подтверждают такое заключение.

Примеры диаграмм, позволяющих отличить флюидный субдукционный компонент и расплав, связанный с плавлением осадка, приведены на рис. 6.21 и 6.22. Отчетливо видно более значительная роль осадочного материала в магмогенезисе северных Курильских островов.

Группа высокозарядных катионов (HFSE)

Магматический источник считается деплетированным если он испытал процесс предшествующего плавления. Геохимическими признаками такого события являются низкие концентрации некогерентных элементов и низкие отношения более некогерентного элемента к менее некогерентному. Например, уменьшение Rb/Sr и Nd/Sm отношений в процессе плавления со временем приводят к низкому $^{87}Sr/^{86}Sr$, но высокому $^{143}Nd/^{144}Nd$ (Elliot, 2003).

В субдукционных геодинамических обстановках все вышеперечисленные геохимические признаки могут маскироваться добавлением «обогащенного» материала флюидного или осадочного происхождения. Поэтому, в работе (Woodhead et al., 1993) было предложено использовать для этих целей высокозарядные катионы (HFSE), с крайне низкими коэффициентами распределения минерал-

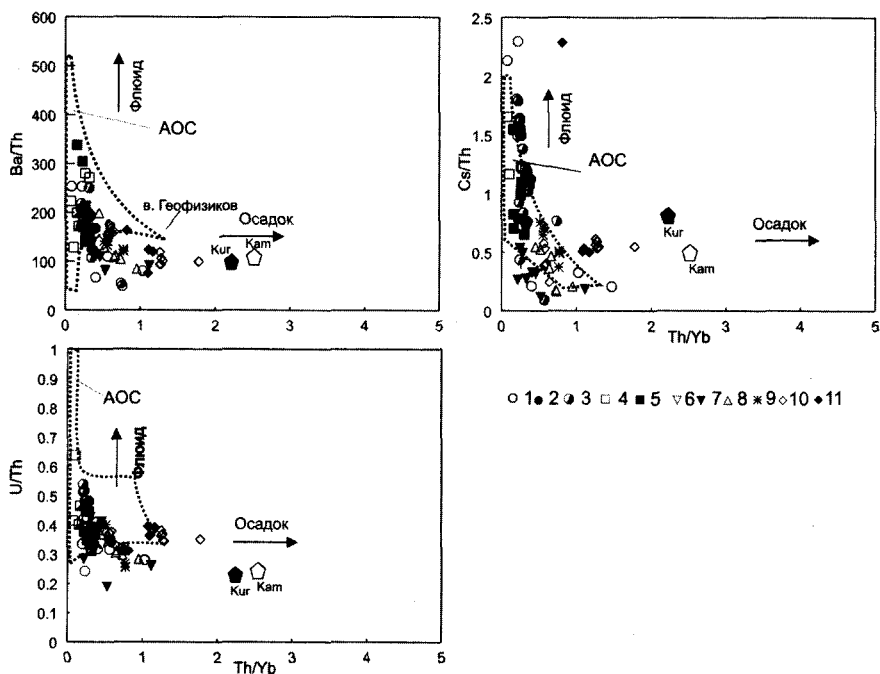


Рисунок 6.21. Отношения Ba/Th , U/Th , Cs/Th и Th/Yb в четвертичных вулканитах Курильской островной дуги. По Мартынов и др. (2010), с небольшими упрощениями. 1-3 – о. Кунашир: фронтальная (1) и тыловая (2) зоны, в. Тятя (3); 4, 5 – о. Итуруп: фронтальная (4) и тыловая (5) зоны; 6 – в. Брат Чирпоев. На рисунке также показаны средние составы осадков, субдуцирующих под Курильский (Kur) и Камчатский (Kam) сегменты островной дуги (Plank, Langmuir, 1998). AOC – измененная океаническая кора.

расплав, немобильных в водном флюиде, с относительно низкими концентрациями в океанических осадках по сравнению с другими элементами, имеющими сходные валовые коэффициенты распределения. Наряду с концентрациями, часто применяются отношения, прежде всего Nb/Ta и Zr/Hf (Pearce, Parkinson, 1993; Davidson, 1996 и др.). Nb и Ta , Zr и Hf имеют одинаковые валентности, практически идентичные ионные радиусы, а, следовательно, не фракционируют между собой в процессах кристаллизационной дифференциации. Nb и Ta , например, имеют сходные валовые коэффициенты распределения даже в сравнительно водных условиях, в присутствии высокомагнезиального амфибола (Tiepolo et al., 2000). Таким образом Nb/Ta и Zr/Hf в магматических расплавах сохраняют информацию о составе источника плавления.

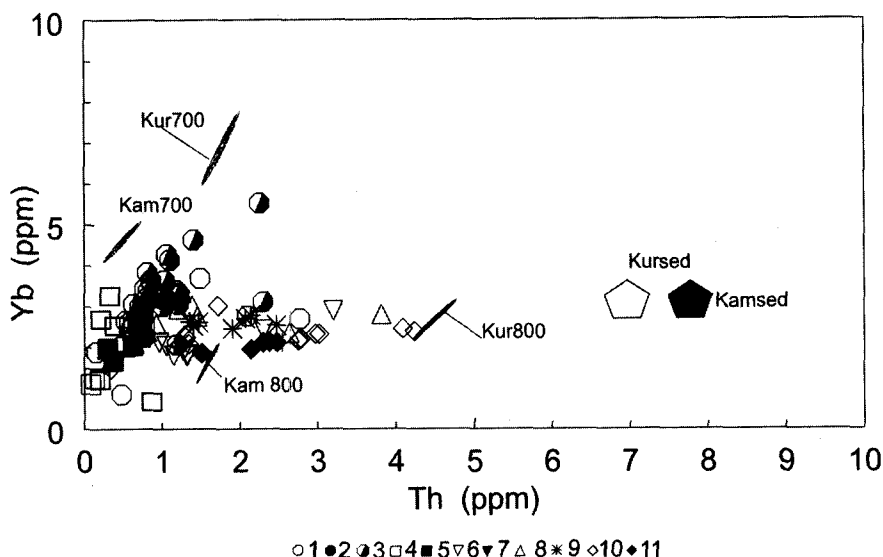


Рисунок 6.22. Диаграмма Yb–Th (г/т) для четвертичных лав. По Мартынов и др. (2010), с небольшими упрощениями.

1-10 – см. рис. 6.21. На диаграмму вынесены рассчитанные составы флюидной фазы (700° С) и расплава (800° С), образованные соответственно при дегидратации и плавления осадков, субдущирующихся под камчатский (Kam) и курильский (Kur) сегменты Курило-Камчатской островодужной системы. Состав осадков по (Plank, Langmuir, 1998); валовые коэффициенты распределения элементов в системе осадок/флюид и осадок/расплав (по Jhonson, Plank, 1999).

Вариации составов вулканитов южных Курил контролируется низкотемпературной флюидной фазой; северных – расплавом, образовавшемся при плавлении субдукционного осадка.

Однако в реститовой минеральной ассоциации, в условиях близких к фракционному плавлению, даже высоконеккогерентные элементы могут дифференцироваться друг относительно друга (Jhonson et al., 1989; Elliot, 2003 и др.). Экспериментальные данные показывают, например, что Nb является более некогерентным, по сравнению с Ta (Green et al., 1989) и, следовательно, фракционное плавление должно приводить к появлению магматического рестита с Nb/Ta отношением меньше хондритового (~ 17) при низких концентрациях Nb. В результате повторного плавления рестита будут выплавляться более деплетированные магмы, с относительно низким Nb/Ta отношением.

Современные высокоточные анализы, выполненные ICP-MS методом, способны уловить небольшие вариации Ta/Nb и Zr/Hf, позволя-

ющие, в свою очередь, оценить степень деплетации источника изучаемой ассоциации пород предшествующими магматическими событиями.

На рис. 6.23 показаны вариации Ta/Nb и Zr/Hf отношений вдоль простирания Курильской островной дуги. Наблюдается закономерное их уменьшение в породах южных Курил, что свидетельствует о бо-

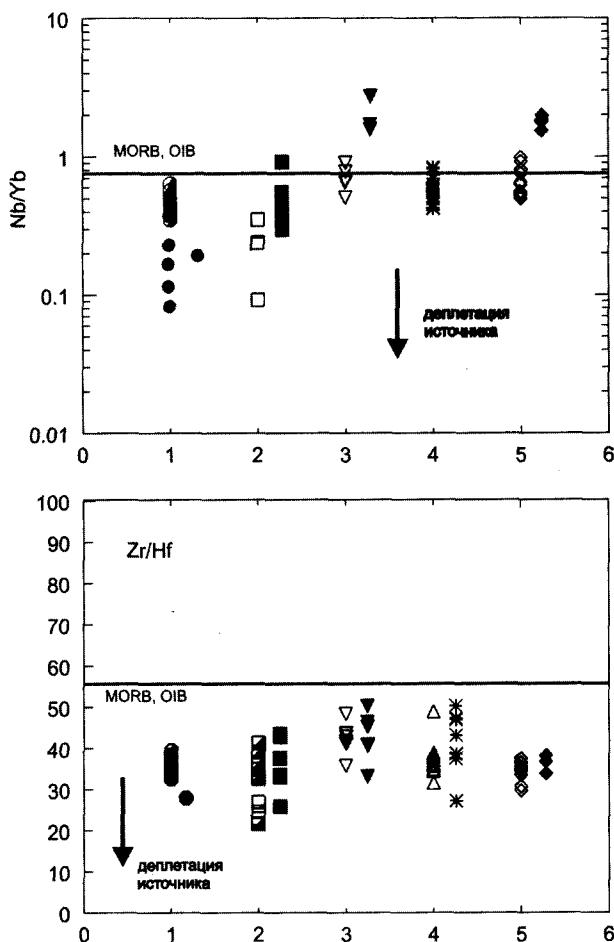


Рисунок 6.23. Вариации отношений Nb/Yb , Zr/Hf и $^{143}Nd/^{144}Nd$ в основных четвертичных лавах Курильской островной дуги. По Мартынов и др. (2010), с небольшими изменениями.

Номера по горизонтальной оси: 1 – о. Кунашир; 2 – о. Итуруп; 3 – о-ва Черные Братья и Броутона; 4 – о-ва Симушир и Кетой; 5 – о-ва Парамушир и Атласово. Залитые знаки – тыловодужные вулканы.

лее деплетированном магматическом источнике этих пород (Мартынов и др., 2010).

Наряду с высоkozарядными катионами в качестве индикатора степени деплетации источника часто используются тяжелые лантаноиды и Y. При отсутствии граната в реститовом парагенезисе, Yb является одним из наиболее консервативных элементов в субдукционных условиях (Pearce et al., 2005).

6.8. Дискриминантные диаграммы

Особенности распределения различных элементов, как когерентных, так и, особенно, некогерентных, позволяют идентифицировать геодинамические обстановки формирования древних магматических серий, геологические признаки которых могут быть выражены неявно из-за наложенных тектонических и метаморфических процессов. Пик создания дискриминантных диаграмм приходится на 70-80-е годы прошлого столетия, но только некоторые из них в полной мере отвечают современным задачам.

Многокомпонентные нормализованные диаграммы (спайдердиаграммы) строятся на группировке элементов, некогерентных по отношению к минералогии мантийных перидотитов (Ol, Cpx, Opx, Grt), и представляющих собой, по существу, модификацию REE многокомпонентных диаграмм за счет увеличения числа элементов, прежде всего LIL и HFS. Такие диаграммы информативны, поскольку позволяют не только идентифицировать геодинамические обстановки формирования, но и получить представление о генезисе магматитов. Наряду с магматической геохимией, такого рода диаграммы применяются и в других областях геологии, например в седиментологии.

При изучении основных пород концентрации элементов нормализуются к первичной мантии, хондриту, или океаническому базальту (см. табл. 6.3). Различные типы нормализации несколько отличаются порядком расположения элементов и используются для различных целей. Ниже мы остановимся на диаграммах, с нормализацией элементов к N-MORB. Порядок их расположения вдоль оси абсцисс традиционно эмпирический, с закономерным возрастанием степени некогерентности к левому краю диаграммы.

Принципы интерпретации многокомпонентных диаграмм лучше всего рассмотреть на сравнительно простом типе, предложенном в 1983 году Дж. Пирсом (Pearce, 1983). Интерпретация диаграммы базируется на двух параметрах – ионном потенциале (ионный заряд/

/ионный радиус) и валовых коэффициентах распределения элементов в системе расплав-гранатовый лерцолит. Ионный потенциал используется как мера мобильности элементов в магматическом флюиде. Элементы с низким (менее 3) и высоким (более 12) ионным потенциалом (Sr, K, Rb, Ba) рассматриваются как подвижные во флюидной фазе и располагаются в левой части диаграммы. Элементы с ионным потенциалом 3-12, считаются немобильными (консервативными) и располагаются в центральной и правой части диаграммы в порядке увеличения значения валового коэффициента распределения.

Поскольку все элементы, используемые при построении диаграмм, некогерентны, фракционная кристаллизация и парциальное плавление существенно не меняют форму графиков. Они остаются субпараллельными, смещаясь по вертикальной оси при изменении степени плавления или фракционирования. Отклонение тренда от прямой линии наблюдается только для Yb и Y, элементов входящих в структуру граната. Поэтому, обогащенные MORB, например, могут быть результатом 50% фракционирования расплава, близкого по составу к океаническому толеиту (рис. 6.24а).

Рассмотрим для начала *графики базальтов внутриокеанических островных дуг*, наиболее простых, развивающихся на океанической литосфере, что исключает существенное влияние коровой контаминации (рис. 6.25). Толеитовые базальты таких островных дуг отличаются низкими нормализованными концентрациями всех некогерентных элементов за исключением мобильных во флюидной фазе. Согласно Дж. Пирсу, концентрации консервативных элементов (рис. 6.25б) характеризуют состав мантийного источника, в данном случае более деплетированного по отношению к источнику типа MORB. Повышенные, по сравнению с MORB, содержания Sr, K, Rb, Ba, Th рассматриваются как вклад субдукционного компонента в магмогенезис. Состав последнего можно оценить по площади заштрихованной области:

$$C_{sb}^i = C_m^i / C_{sm}^i * 100\%, \quad (6.40)$$

где C_{sb}^i — концентрация элемента i в субдукционном компоненте; C_m^i — рассчитанная концентрация компонента i в расплаве при плавлении без добавления субдукционного компонента; C_{sm}^i — концентрации элемента в образце. Значения C_{sb}^i и C_m^i берутся из графиков. Например для калия $C_{sb}^K = 0.575/0.9 \times 100 = 64\%$.

Для когерентных элементов типа стронция и титана расчеты очень приблизительны, поскольку данный базальтовый образец мог испы-

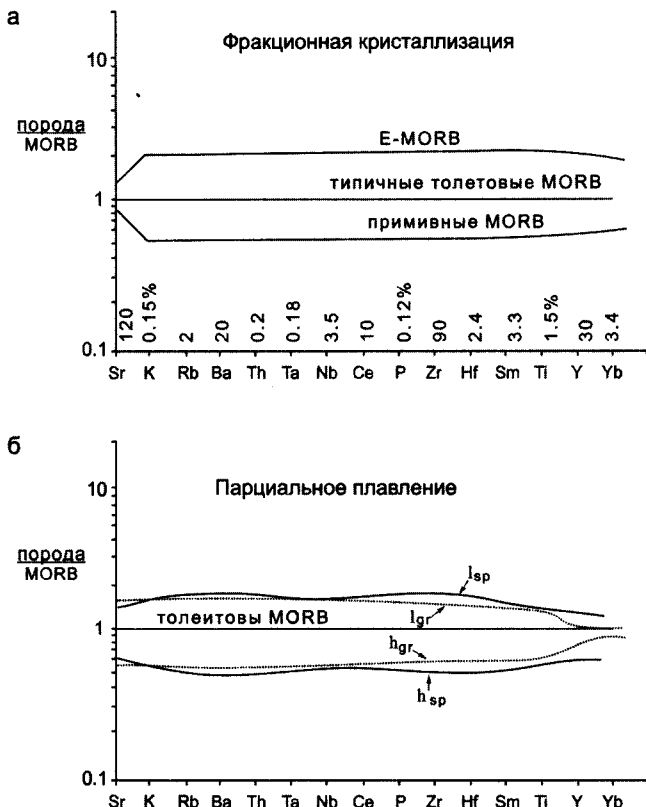


Рисунок 6.24. Расчетные графики изменения концентраций элементов при фракционной кристаллизации типичного толеитового MORB (а) и парциального плавления шпинелевого (sp) и гранатового (gr) лерцолитов (б). По Pearce (1983), с небольшими изменениями.

l_{sp} , l_{gr} – низкая степень плавления; h_{sp} , h_{gr} – высокая степень плавления.

Форма графиков распределения практически не меняется в процессе кристаллизационной дифференциации и парциального плавления. Изменение минеральной ассоциации влияет только на Yb и Y – элементы с высоким коэффициентом распределения гранат-расплав.

тать кристаллизационную историю отличную от MORB.

Известково-щелочные базальты океанических островных дуг (рис. 6.26) обогащены не только мобильными элементами, но также Ce, P и Sm, что интерпретируется как результат плавления субдуцирующей плиты и/или осадка.

Учитывая все вышеизложенное, автор предположил, что в толеитовых и известково-щелочных базальтах внутриокеанических остров-

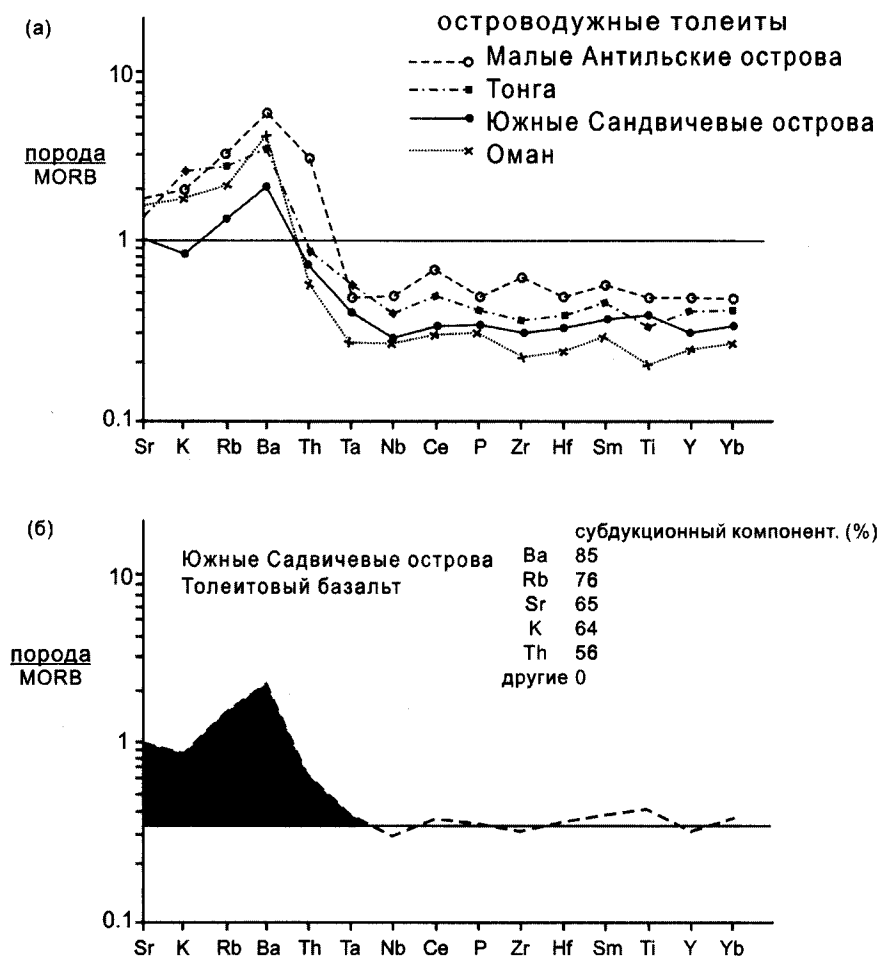


Рисунок 6.25. Пример расчета состава субдукционного компонента для толеитов океанических островных дуг. По Pearce (1983), с небольшими изменениями.

ных дуг содержания таких элементов, как Sr, K, Ba, Th, Ce, P, Sm определяются, в основном, субдукционным компонентом, а Ta, Nb, Hf, Zr, Ti, Y, Yb — надсубдукционным мантийным клином.

На рис. 6.27 показаны графики распределения элементов *во внутриплитных базальтах*, которые отличаются от островодужных обогащением всеми некогерентными элементами. Причем формы графиков для базальтов океанических и континентальных областей близки между собой, что свидетельствует о сходном составе мантийной части субконтинентальной и океанической литосфер. В отличие

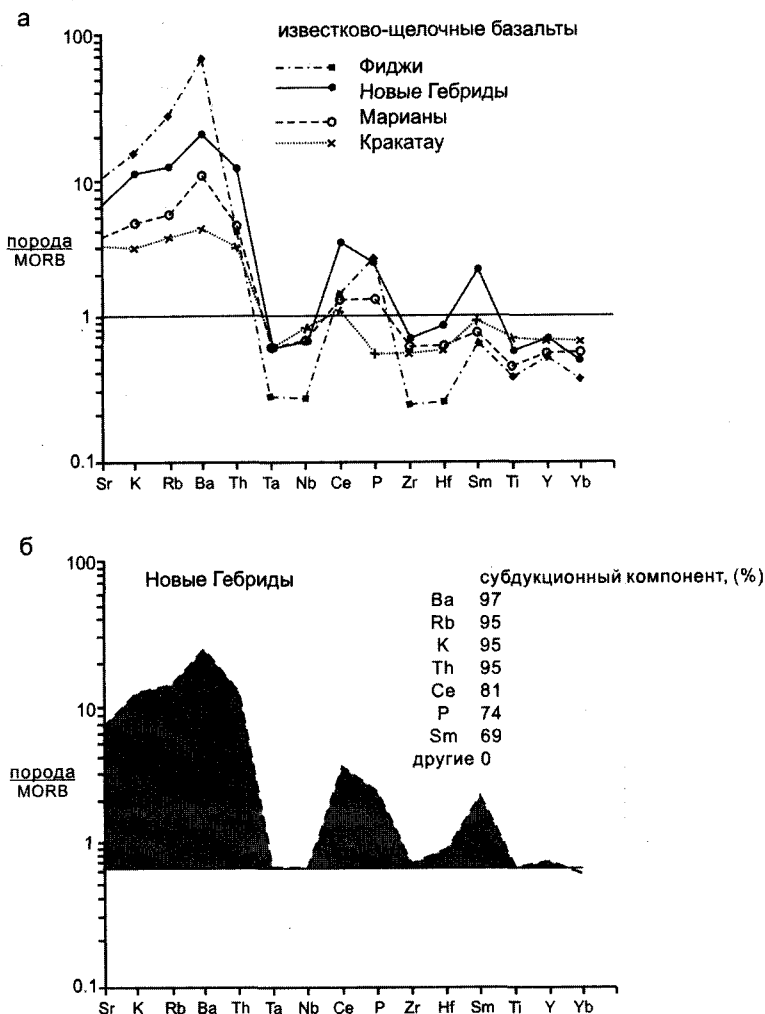


Рисунок 6.26. Пример расчета состава субдукционного компонента для известково-щелочных базальтов океанических островных дуг. По Pearce (1983), с небольшими изменениями.

от островодужных обстановок, крупноионные литофильные элементы, а также элементы с более высоким валовым коэффициентом распределения, расположенные в правой стороне диаграммы (Hf–Yb), показывают низкие нормализованные концентрации. Предполагается, что концентрации Yb и Y контролируются MORB-источником, тогда как содержания остальных микроэлементов – более обогащенным внутриплитным источником.

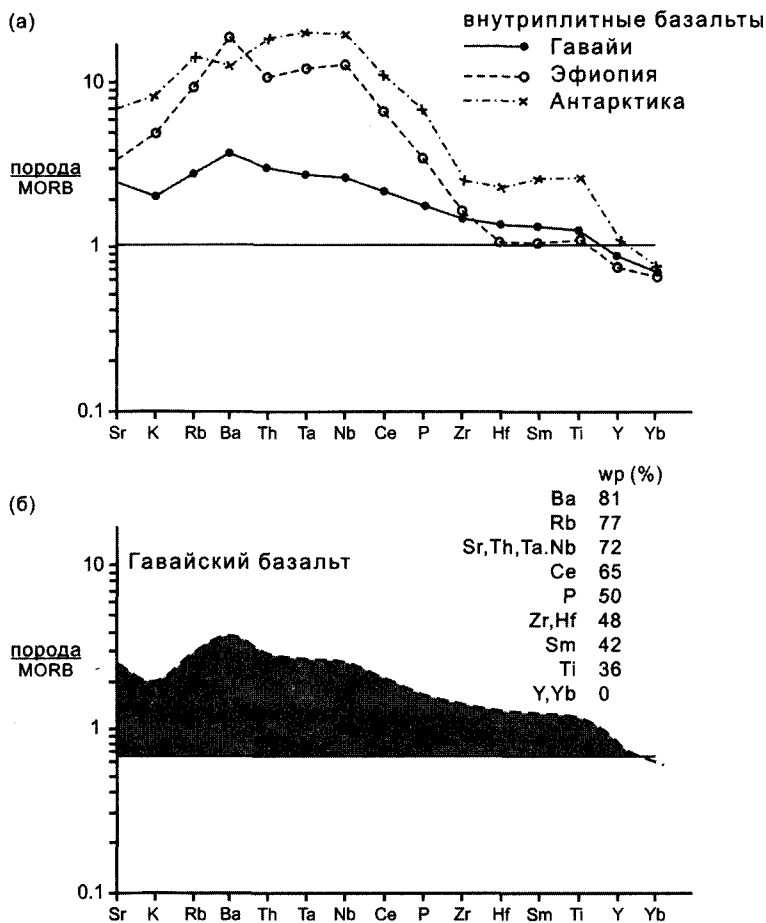


Рисунок 6.27. Пример расчета состава внутриплитного компонента для внутриплитных базальтов. По Pearce (1983), с небольшими изменениями.

Прежде чем перейти к геохимии *базальтов активных континентальных окраин* необходимо рассмотреть роль коровой контаминации. Это достаточно сложная проблема, поскольку состав возможных контаминантов может значительно варьировать. Но для базальтов влияние этого фактора не должно быть значительным. Например, если первичная базальтовая магма содержала 48 масс. % SiO_2 , то после контаминации кислым материалом коры она должна быть андезитовой.

При интерпретации тренда известково-щелочных базальтов *активных континентальных окраин* предполагалось влияние на их происхождение одновременно как субдукционного, так и внутриплитно-

го компонентов. Высокие концентрации Ta и Nb по отношению к Zr и Hf, а двух последних элементов к Yb и Y (рис.6.28), свидетельствуют о вкладе в магмогенезис мантии, обогащенной некогерентными элементами. Эта мантия приводит к дополнительному обогащению, так называемыми, субдукционными элементами – Sr, K, Rb, Ba, Th, Ce, иногда Sm и P. Расчет вклада субдукционного компонента в данном случае выглядит следующим образом:

1. через Yb и Y проводят линию параллельно субгоризонтальному тренду MORB. Концентрации элементов ниже этой линии контролируются мантией MORB типа;

2. вторую линию, плавную кривую, проводят через элементы, не входящие в группу субдукционных (Ta, Nb, Zr, Hf, Ti, Yb и Y),

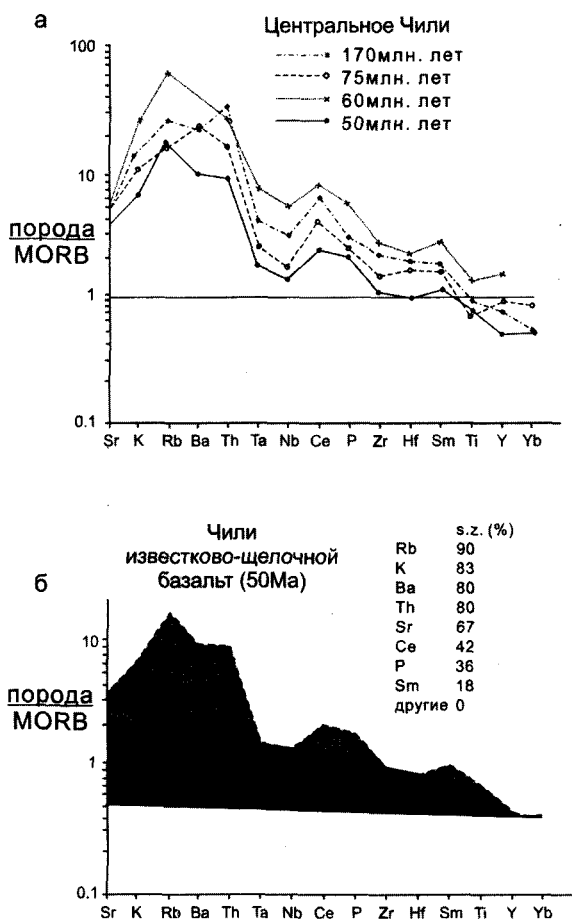


Рисунок 6.28. Пример расчета состава внутриплитного и субдукционного компонентов для известково-щелочных базальтов Чили. По Pearce (1983), с небольшими изменениями.

ное разделение субдукционного компонента на низкотемпературный (флюид) и высокотемпературный (расплав) (рис. 6.29).

Микроэлементы располагаются традиционно с возрастанием валового коэффициента распределения по отношению к типичной мантийной минеральной ассоциации слева направо. Концентрации нормализуются к N-MORB, а затем к нормализованной концентрации Yb в данном образце. При отсутствии граната в источнике (субдукционные магмы сравнительно малоглубинные, формируются в области стабильность шпинелевой глиноземистой фазы) Yb может рассматриваться как один из наиболее «консервативный» немобильный элемент. Значения нормализованных содержаний Nb, Ta, Nd–Yb, соединяются плавной линией, которая определяет вклад первичной надсубдукционной мантии, до ее метасоматической переработки субдукционными компонентами. Линия, проведенная через нормализованные концентрации Nd, Pr, Ce, La, U, Th, Rb, рассматривается как верхняя граница глубинного высокотемпературного компонента, представленного расплавом или надкритическим флюидом, способным переносить ряд «консервативных» элементов. Концентрации Ba, K, Pb, Sr определяют влияние малоглубинного субдукционного компонента.

Бинарные и тройные дискриминантные диаграммы

Для построения рассмотренных выше многокомпонентных диаграмм требуются аналитические данные по многим элементам. Аналогичную задачу часто решают с использованием простых бинарных или тройных диаграмм с оконтуренными полями магматитов современных геодинамических обстановок. При геодинамической систематике древних вулканических толщ опираются на принцип актуализма, который не всегда может быть справедлив. Например, в архее, мантия была более горячей и, поэтому, распределение микроэлементов при ее плавлении могло быть иным.

Дискриминантные диаграммы для базальтовых пород позволяют выделять три основные геодинамические обстановки – MORB, внутритропические и островодужные, но область перекрытия различных полей может быть значительной.

Ниже, в качестве примера, рассмотрены только несколько дискриминантных диаграмм, хорошо себя зарекомендовавших и наиболее часто используемых исследователями.

Диаграмма Ti–V (Sharvais, 1982)

Ti и V – два переходных металла, расположенные рядом в пери-

одической таблице, но ведущих себя по-разному в магматических процессах. Коэффициент распределения V для таких минералов как ортопироксен, клинопироксен и магнетит, варьирует на несколько порядков в зависимости активности кислорода. Это связано с тем, что этот элемент может находиться в виде V^{3+} в восстановительной обстановке и V^{4+} и V^{5+} – в окислительной. В противоположность этому, Ti существует только в четырехвалентном состоянии (Ti^{4+}). Таким образом, вариации концентраций V по отношению к Ti могут рассматриваться как мера активности кислорода в магматической системе, определяющей особенности кристаллизационного процесса. Этот параметр, в свою очередь, связан с геодинамической обстановкой магматизма и может быть использован в качестве дискриминанта. Кроме того, Ti и V являются немобильными при гидротермальных и метаморфических (вплоть до высоких степенях) преобразованиях магматических пород.

MORB характеризуются Ti/V отношением 20-50, океанические внутриплитные базальты – 50-100, островодужные основные лавы – 10-20 (рис. 6.30). Базальты активных континентальных окра-

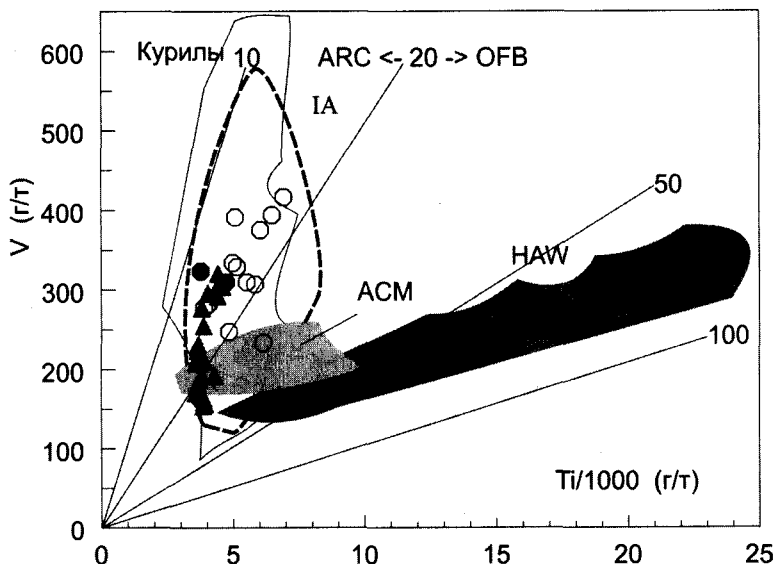


Рисунок 6.30. Дискриминантная диаграмма $Ti-V$ для основных лав о. Кунашира. По Shervais (1982), поля по Мартынов и др. (2004).

HAW – внутриплитные базальты Гавайских островов; IA – островодужные основные лавы; ACM – активных континентальных окраин.

ин, в происхождении которых, как предполагал Дж. Пирс (Pearce, 1983) большую роль играл внутриплитный магматический источник, формируют компактное поле между полями островодужных и внутриплитных лав. Низкое Ti/V отношение в островодужных базальтах подтверждает существующее представление о высокой активности кислорода при их формировании. Ванадий в четырех- (V^{4+}) и пятивалентном (V^{5+}) состояниях, в отличие от титана не входит в магнетит и ведет себя как некогерентный элемент.

Диаграммы Ba-La и La-Th (Gill, 1981)

Эти диаграммы (рис. 6.31, 6.32) используют хорошо известную закономерность обогащения островодужных магм Th и Ba по отношению к «инертному» La. Они позволяют достаточно надежно выделять вулканические породы, связанные с зонами субдукции, но поля MORB и внутриплитных лав в значительной степени перекрываются.

Диаграмма Ni-Co (Мартынов, 1983)

Диаграмма (рис. 6.33), построенная на соотношении двух когерентных элементов, позволяет достаточно надежно отличать субдук-

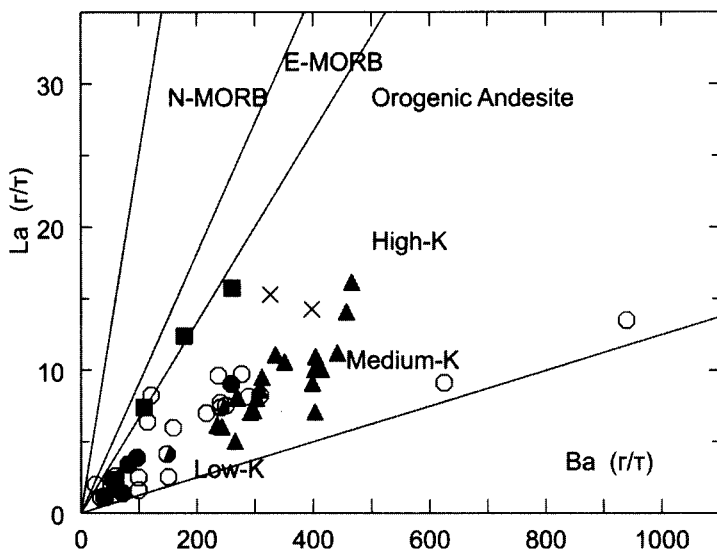


Рисунок 6.31. Дискриминантная диаграмма Ba-La (Gill, 1981) для основных лав о. Кунашира.

N-MORB и E-MORB – нормальный и обогащенный типы базальтов срединно-океанических хребтов.

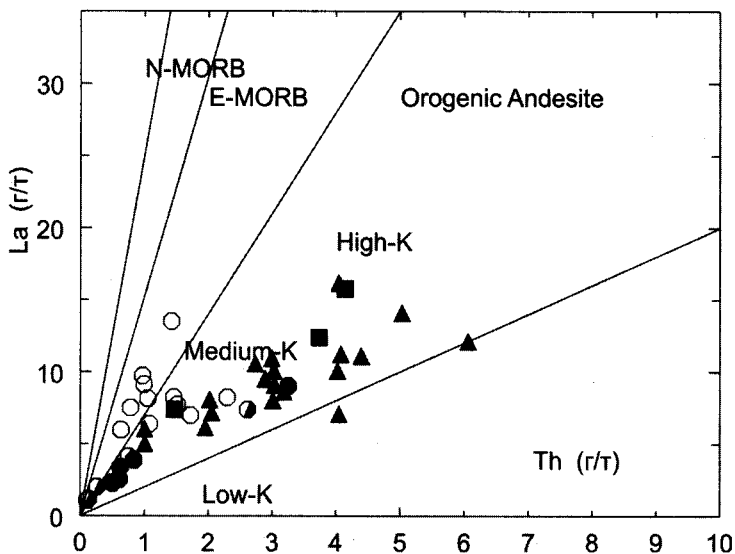


Рисунок 6.32. Дискриминантная диаграмма Th–La (Gill, 1981) для основных лав о. Кунашира.

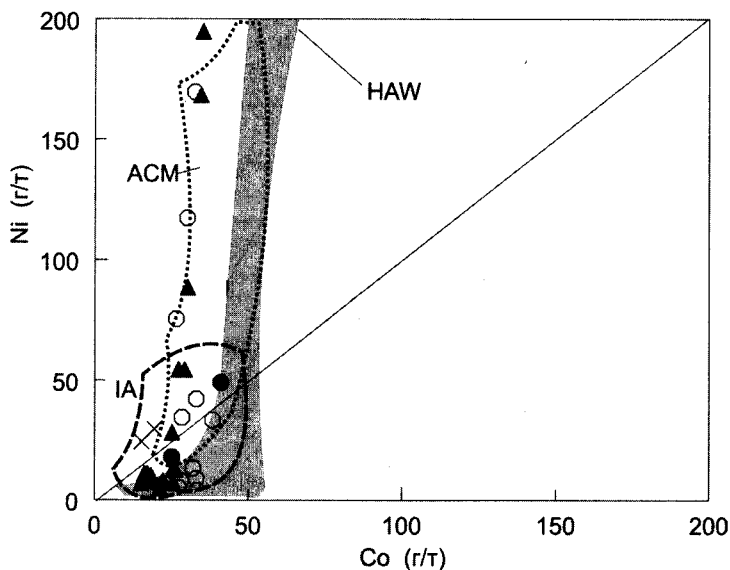


Рисунок 6.33. Дискриминантная диаграмма Ni–Co (Мартынов, 1982) для базальтовых пород.

Поля базальтов: внутриплитных Гавайских островов (HAW); островодужных (IA); активных континентальных окраин (ACM). В качестве примера нанесены составы основных пород маастрихт-датского возраста Восточного Сихотэ-Алиня (Мартынов и др., 2007).

ционные базальты островных дуг и активных континентальных окраин, MORB и OIB. Первые две геодинамические обстановки не различимы на большинстве дискриминантных диаграммах, использующих соотношения мобильных (LILE, Th, U) и немобильных элементов. Низкие концентрации и низкие отношения Ni и Co в островодужных базальтах позволяет предполагать либо интенсивное фракционирование ранних оливиновых включений, либо присутствие оливины в реститовой минеральной ассоциации плавящегося субстрата.

Диаграмма Th–Hf–Ta (Wood, 1980)

Дискриминантная диаграмма (рис. 6.34) основана на немобильности HFSE в субдукционных условиях. Для того чтобы расширить дискриминантные поля, концентрации элементов (в г/т) наносятся в координатах Th, Hf/3, Ta. Все три элемента присутствуют в очень низких концентрациях и требуют использования точных аналитических методов, таких как ICP-MS, для решения геодинамических вопросов. В тех случаях, когда анализы Hf и Ta отсутствуют, но выполне-

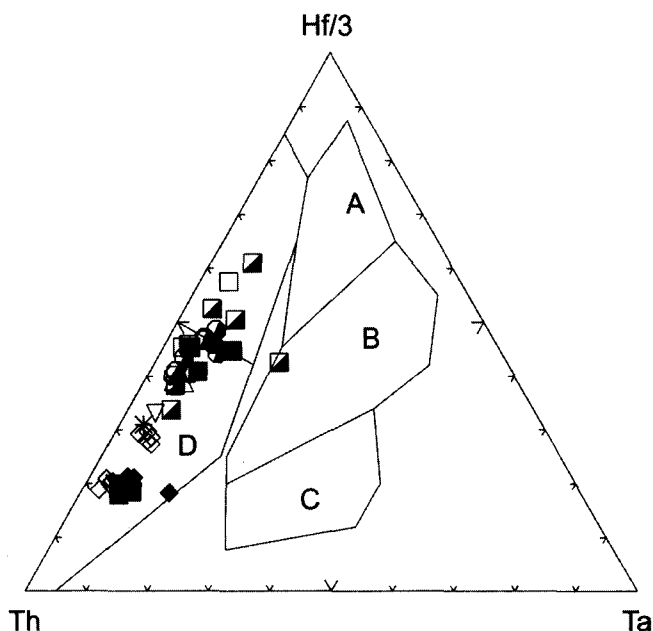


Рисунок 6.34. Диаграмма Th–Hf–Ta для базальтов (Wood, 1980).

Поля: А – N-MORB; В – E-MORB; С – щелочные внутриплитные базальты; D – островодужные лавы. В качестве иллюстрации на диаграмму вынесены составы основных вулканитов Курильской островной дуги (Мартынов и др., 2004).

ны измерения Zr и Nb, концентрации Hf можно рассчитать из отношения $Zr/Hf = 39$, а концентрации Ta из отношения $Nb/Ta = 16$ (Wood et al., 1979). Хотя следует отметить, что эти отношения характеризуют N-MORB и могут быть иные для более деплетированных источников. Положительной стороной данной диаграммы являются возможность ее использования: (1) как для базальтов, так и для риолитов и (2) распознавания различных типов MORB.

Существует неопределенность, касающаяся мобильности Th в измененных породах. Поэтому, при интерпретации информации следует исключать из выборки породы, содержащие большие участки измененного вулканического стекла. Определенные сложности могут быть связаны и с породами, испытавшими фракционную дифференциацию. Магнетит концентрирует в большей степени Ta, чем Hf и Th, поэтому аккумуляция этого минерала сдвигает остаточный расплав по направлению к Ta углу диаграммы.

Диаграмма Th/Yb–Ta/Yb (Pearce, 1983)

Эта диаграмма (рис. 6.35) базируется на некогерентном поведении четырех элементов и обогащении Th субдукционных лав. Th и Ta более некогерентны по отношению к Yb и возрастание Th/Yb и Ta/Yb

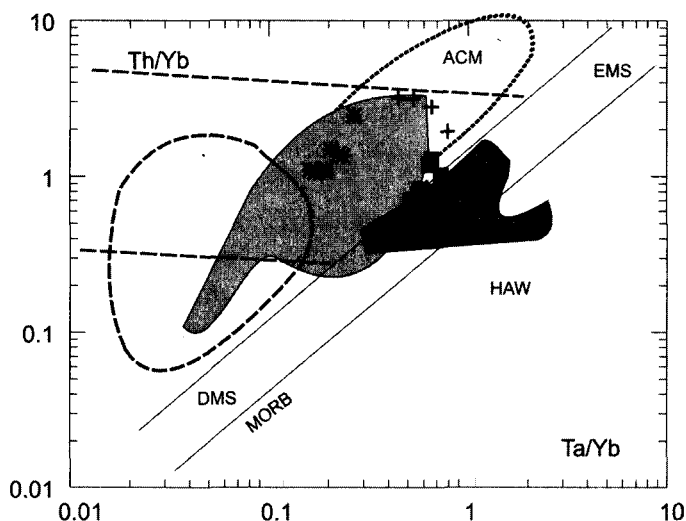


Рисунок 6.35. Диаграмма Th/Yb–Ta/Yb (по Pearce, 1983), поля (по Мартынов и др., 2004).

В качестве иллюстрации на диаграмме показаны составы кайнозойских базальтов юго-западной части Приморья (Мартынов и др., 2004).

отношений отражает увеличение степени обогащения магматического источника. Можно предполагать, например, что базальты, формирующиеся в пределах активных континентальных окраин, выплавлялись из более обогащенного источника, по сравнению с их островодужными аналогами, что согласуется с результатами анализа других микроэлементов.

Смещение фигуративных точек базальтов островных дуг и активных окраин континентов в область более высокого Th/Yb отношения является следствием особого поведения тория в субдукционных условиях.

ГЛАВА 7

РАДИОГЕННЫЕ ИЗОТОПЫ

Радиогенные изотопы используются в геохимии для решения двух основных задач: (1) определение возраста пород и минералов и (2) идентификации геологических процессов и источников. Первое направление относится к геохронологии, второе – к изотопной геологии.

В первой части этой главы кратко рассмотрены основные принципы изотопной геохронологии и вопросы интерпретации геохронологических результатов; во второй – использование радиогенных изотопов для решений вопросов магмогенезиса. Последнее направление является наиболее быстро развивающимся в настоящее время, позволяющее получать информацию о глубинных уровнях Земли, ранее описываемых только на основании геофизических данных. Результаты изотопных исследований привели к важным выводам о природе континентальной коры и мантии и помогают создать комплексную физико-химическую модель глубинного строения нашей планеты.

7.1. Радиогенные изотопы в геохронологии

Внутреннее строение атомов. Систематика ядер

Строение атомов описывается числом протонов (Z) и нейтронов (N) в ядре. Число протонов соответствует атомному номеру, который также указывает на число орбитальных электронов. Сумма протонов и нейтронов называется массовым числом (A) = $Z + N$. Запись ${}^{14}_6\text{C}$ означает, что данный атом или нуклид является атомом углерода с числом протонов в ядре 6 и общим числом нуклонов 14. Число нейтронов, следовательно, равно $14 - 6 = 8$. Поскольку Z является характеристикой элемента, подстрочное значение (в нашем случае 6) повторяет символ элемента (в нашем случае C) и часто опускается.

Определим теперь что такое изотопы. *Изотопы – это атомы, имеющие одинаковое значение Z , но различное значение N* (рис. 7.1). Таким образом, изотопы характеризуются одинаковым зарядом, а, следовательно, строением электронных оболочек. Это атомы одного химического элемента, обладающие практически одинаковыми химическими свойствами. Различия между ними связаны только с величиной массы.

В качестве геохимических индикаторов чаще всего используются изотопы H , C , O , S , K , Ar , Rb , Sr , U , Pb , Th , Sm и Nd , но с развитием аналитических исследований в исследования вовлекаются новые изотопные системы.

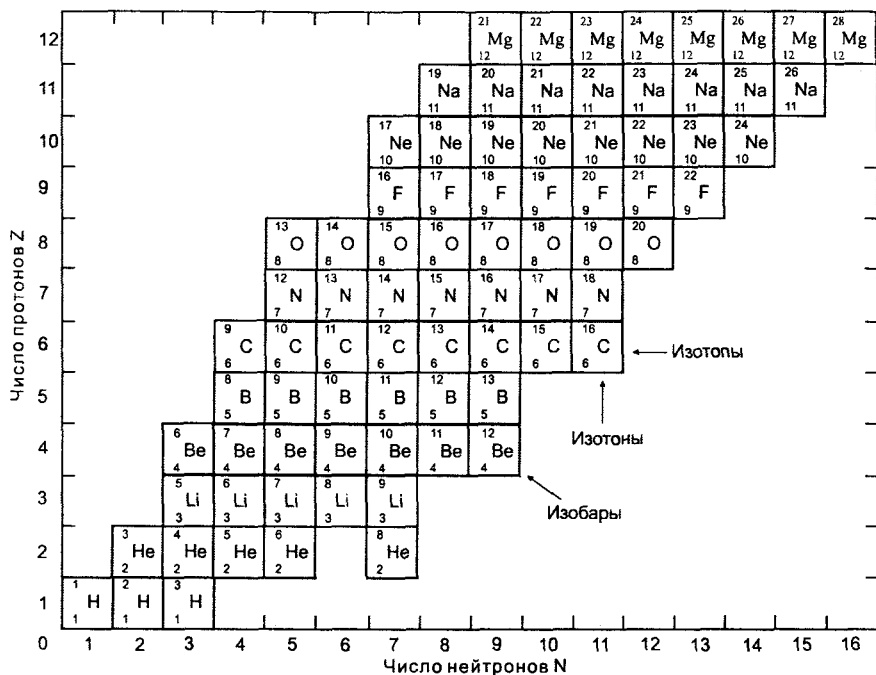


Рисунок 7.1. Участок диаграммы нуклидов. Каждый квадрат представляет отдельный нуклид, который описывается числом протонов (Z) и нейтронов (N), составляющих его ядро. Нуклиды, располагающиеся в вертикальных рядах диаграммы, называются изотопами. Изобары имеют одно и тоже число A , но различные N и Z . По Фор (1989), с небольшими изменениями.

Нуклиды, располагающиеся в вертикальных рядах диаграммы, называются *изотонами*. Они имеют одинаковое значение N , но различное Z и, следовательно, являются атомами различных элементов.

Атомы с одинаковыми значениями A , но различными Z и N называются *изобарами*. Они также являются атомами различных элементов.

Стабильность ядер и распространенность изотопов

Можно предполагать, что стабильность ядер связана с распространенностью элементов в природе. Только 260 из 1700 известных нуклидов стабильны и, следовательно, ядерная стабильность является скорее исключением, чем правилом. Стабильными являются атомы с примерно равными числами N и Z .

Изотопы разделяются на стабильные и радиоактивные. *Стабильные* изотопы не меняются во времени. *Радиоактивные* – нестабильны и переходят в другие нуклиды в результате радиоактивного рас-

пада с испусканием альфа (атомы гелия), либо бета частиц (электроны), гамма излучением, выделением значительной энергии. Начальный нестабильный изотоп часто называют *родительским* (*parent*), а тот, который получается в результате радиоактивного распада, *дочерним* (*daughter*). Дочерние изотопы, образующиеся в результате радиоактивного распада, называются *радиогенными изотопами*.

Распад радиоактивных изотопов происходит не мгновенно, а с определенной скоростью, которая зависит от стабильности атома и специфична для каждого нуклида.

Изотопные отношения элементов могут меняться в результате фракционирования по массе, если сами элементы достаточно легкие. Для тяжелых изотопов этот эффект не существен.

Геохронологические методы исследования

Использование радиогенных изотопов в геохронологии связано с особенностями вариаций изотопных отношений во времени. Отношения элементов, включающие *радиоактивные нуклиды*, отражают потерю определенного количества нестабильных изотопов в результате радиоактивного распада. Отношения *радиогенных* изотопов более комплексные, поскольку они зависят от отношений родительских и дочерних атомов, которые обычно являются результатом химического фракционирования на этапах протекания ранних магматических процессов.

Допустим, что некоторый родительский элемент (Р) содержит изотоп, который распадается на дочерний элемент (D), имеющий 4 изотопа, один из которых (D*), является радиогенным. Предположим, что спустя некоторое время половина нестабильного изотопа Р распадается до радиогенного изотопа D*. Ясно, что чем больше содержание родительского изотопа Р в образце, тем будет большим процент дочернего изотопа D* в группе изотопов D. Кроме того, чем меньше D содержится в оригинальном образце, тем большим будет эффект добавления фиксированного количества D*. Другими словами, добавление 100 грамм D* будет иметь сравнительно небольшой эффект на изотопные отношения миллиона грамм ранее существовавших D атомов. Но если первоначальное содержание D было 10 грамм, то эффект радиоактивного распада будет гораздо более заметным.

Предположим, что мы имеем дело с твердой породой, характеризующейся равными количествами Rb и Sr (рис. 7.2). В результате 10% парциального плавления ($F = 0.1$), образуется расплав, содер-

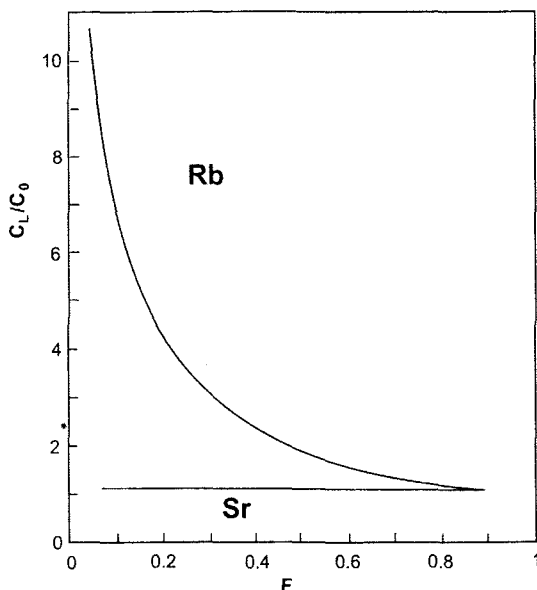


Рисунок 7.2. Изменение концентраций Rb и Sr со степенью плавления. Rb как более некогерентный элемент накапливается в первых порциях расплава, приводя к более высокому Rb/Sr отношению. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

жение Rb в котором будет в несколько раз превышать содержание Sr из-за разницы валовых коэффициентов распределения двух элементов. Такой процесс называется *химическим фракционированием*. С течением времени ^{87}Rb распадается до ^{87}Sr . Если эти 10% расплава быстро кристаллизуются с небольшими шансами дальнейшего фракционирования между Rb и Sr, то ^{87}Sr , полученный в результате распада большого количества Rb, в дальнейшем станет причиной относительно высокого содержания стронция в вулканической породе. Теперь допустим, что после сравнительно короткого интервала времени, в результате более высокой степени плавления ($F = 0.5$) образуется другая порция магмы. Она будет содержать значительно меньше Rb, что, по истечению определенного количества времени, приведет к образованию меньшего количества ^{87}Sr .

В соответствии с теорией радиоактивного распада, скорость распада нестабильного родительского изотопа в образце в любой период времени (t) пропорциональна количеству родительских атомов. Математически это выражается уравнением:

$$-dN/dt \propto N, \text{ или } -dN/dt = \lambda N, \quad (7)$$

где N — число родительских атомов, t — время и dN/dt — скорость радиоактивного распада. λ — константа пропорциональности, называемая постоянной распада. Последняя, является эмпирической величи-

ной, характеризующей ту или иную изотопную систему. Выражение (7) можно переписать в виде:

$$N/N_0 = e^{-\lambda t}, \quad (7.1)$$

где N_0 – первоначальное количество атомов радиоактивного нуклида, а N – его количество после определенного периода времени t . Поскольку в любой момент времени t скорость распада пропорциональна количеству оставшихся атомов родительского изотопа, то за фиксированный временной интервал распадается постоянное количество атомов. Следовательно, половина нестабильных атомов в образце распадется в течение определенного временного интервала, а другая половина – в другой интервал времени той же продолжительности. Мы можем определить *период полураспада* ($T_{1/2}$), как отрезок времени, необходимый для распада половины нестабильных атомов. Если мы начнем с N_0 нестабильных атомов, то после периода полураспада останется $1/2N_0$, после двух периодов – $1/4N_0$ и т.д. Мы можем ввести $T_{1/2}$ в уравнение (7.1), чтобы найти взаимоотношение между $T_{1/2}$ и λ .

$$\begin{aligned} 1/2N_0 &= N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} \\ 1/2 &= e^{-\lambda T_{1/2}} \\ \ln(1/2) &= -\lambda T_{1/2} \\ \ln 2 &= \lambda T_{1/2} \\ T_{1/2} &= \ln 2 / \lambda = 0.693 / \lambda. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Если мы знаем постоянную распада (λ), количество атомов радиоактивного родительского изотопа в настоящее время (N) и первоначальное количество родительских атомов на момент образования данной породы (N_0), то, используя уравнение (7.2), можем, рассчитать время t или возраст породы, под которым понимается количество лет, прошедшее с начала процесса радиоактивного распада. Основная проблема заключается в том, что мы можем измерить только N – количество атомов в породе на данный момент времени. Для определения N_0 необходимо добавить в расчетное уравнение количество дочернего радиогенного изотопа D^* . Поскольку:

$$D^* = N_0 - N, \quad (7.3)$$

заменяя N_0 выражением ($D^* + N$) в уравнении (7.2), получив:

$$D^* = N e^{\lambda t} - N = N(e^{\lambda t} - 1). \quad (7.4)$$

Таким образом, чтобы определить возраст породы, необходимо знать количество оставшегося родительского радиоактивного изотопа, количество дочернего радиогенного изотопа, полученного в результате распада, и λ . Самая трудная задача – выделение радиогенного дочернего изотопа из общего количества данного нуклида в породе.

Большинство радиометрических методов используются только для определенных временных интервалов. Их применение ограничивается аналитической точностью и статистической значимостью. Нижний возрастной предел связан с трудностями определения малых количеств дочерних радиогенных изотопов и пригодностью уравнения радиоактивного распада для таких небольших количеств. Для понимания статистических проблем рассмотрим следующий пример (Winter, 2001). Начнем с 10^8 количеств родительских атомов с периодом полураспада равным 100 лет. В этом случае статистически разумно предположить, что после 100 лет останется $5 \cdot 10^7$ атомов. Если, с другой стороны, мы имеем дело только с 2 родительскими атомами, то мы не можем быть уверенными, что только один атом сохранится после 100 лет протекания радиоактивного процесса. Нам необходимо иметь дело со статистически значимыми количествами и, следовательно, с определенным критическим числом дочерних изотопов.

Верхний предел определения возраста связан с такой же проблемой, но только для родительских изотопов. Возьмем в качестве примера метод возрастных датировок с использованием изотопа ^{14}C . Поскольку время полураспада ^{14}C составляет 5 730 лет, то только очень небольшое количество ^{14}C должно остаться в образце после 100 000 лет протекания процесса. Следовательно, использование этого метода ограничено голоценом и он пригоден, в основном, только для археологических исследований.

Из-за вариаций скоростей распада, концентраций элементов и стабильности дочерних изотопов, применение той или иной изотопной системы в геохронологии зависит от возраста и состава пород.

K–Ar метод датирования

Этот метод продолжает оставаться одним из наиболее широко используемых в геологии, хотя из-за высокой подвижности калия интерпретация результатов представляет определенную проблему.

Калий имеет три природных изотопа: $^{39}_{19}\text{K}$ – с распространенностью 93.2581%, $^{40}_{19}\text{K}$ – с распространенностью 0.01167% и $^{41}_{19}\text{K}$ – с распространенностью 6.7302%. Изотопный состав аргона – $^{40}_{18}\text{Ar}$ (99.60%),

$^{38}_{18}\text{Ar} - (0,063\%), ^{36}_{18}\text{Ar} - (0,337\%).$

Распад природного $^{40}_{19}\text{K}$ происходит разветвленным путем с образованием ^{40}Ca и ^{40}Ar :

$$^{40}\text{Ar}^* + ^{40}\text{Ca}^* = ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1), \quad (7.5)$$

где λ полная ветвь распада радиогенного калия, которая принимается равной $5.543 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$.

Накопление атомов радиогенного ^{40}Ar в калийсодержащей породе или минерале происходит в соответствии с уравнением:

$$^{40}\text{Ar}^* = \lambda_{\beta\beta} / \lambda ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1), \quad (7.6)$$

где $\lambda_{\beta\beta}$ (электронный захват) относится к ветви распада ^{40}K до ^{40}Ca .

Общее число атомов ^{40}Ar равно:

$$^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar}_i + ^{40}\text{Ar}^*. \quad (7.7)$$

Конечное уравнение для K–Ar распада будет выглядеть следующим образом:

$$^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar}_i + (\lambda_{\beta\beta} / \lambda) ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1). \quad (7.8)$$

Предполагается, что в момент образования порода или минерал не содержали ^{40}Ar , т.е. $\text{Ar}_i = 0$. Такое предположение вполне оправдано, поскольку Ar является инертным газом и должен уходить из системы на магматическом этапе формирования пород. С течением времени, однако, в результате радиоактивного распада, отношение $^{40}\text{Ar}^* / ^{40}\text{K}$ будет постепенно расти.

Чтобы произвести датирование минерала или породы необходимо измерить концентрацию калия, количество накопленного радиогенного ^{40}Ar и вычислить возраст по уравнению (7.8).

Привлекательной стороной этого метода является то, что необходимо проанализировать только один образец для получения значений ^{40}Ar и ^{40}K и, следовательно, определения возраста. По этой причине K–Ar метод является очень популярным и широко используемым. Но существуют и ряд сложностей. Удаление аргона из системы является комплексным процессом. В медленно остывающих интрузивных телах, например, этот инертный газ может оставаться в расплаве и после начала кристаллизации. Температура, ниже которой каждый конкретный минерал перестает освобождать Ar, называется блокирующей температурой для этого минерала. Если весь ^{40}Ar быстро удаляется из системы вскоре после формирования магматической породы и в дальнейшем не реализуется или не добавляется, и если не привносятся или выносятся ^{40}K , то расчет K–Ar возраста по уравнению (7.8)

должен аккуратно измерять время прошедшее после кристаллизации породы. Однако и К, и Ar являются высокоподвижными элементами и метаморфические реакции могут существенно нарушать закрытость системы (рис. 7.3).

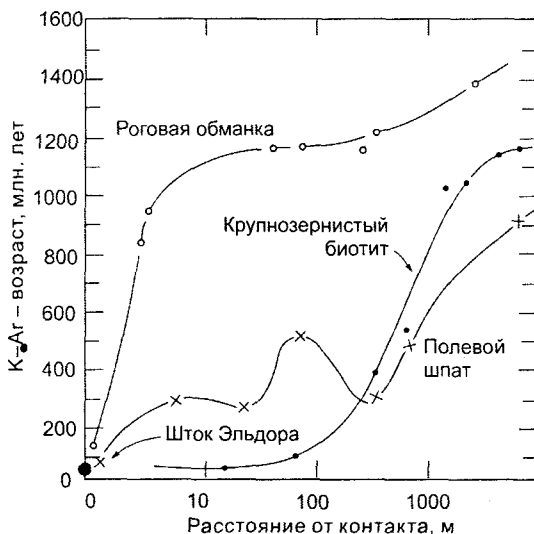


Рисунок 7.3. Влияние термальных реакций контактового метаморфизма на К-Аг датировки. Видно, что наиболее устойчивым к термальному воздействию является роговая обманка. По Фор (1989), с небольшими изменениями.

Значения блокирующей температуры варьирует для различных минералов. Для амфибола она близка к 600°C , для слюд — к 300°C , для апатита ниже 100°C . Таким образом взаимоотношение порода-возраст не является простым и надежным процессом. Но это не значит, что мы должны отказываться от этого метода. Наоборот, К-Аг датирование с использованием уравнения (7.8) может быть надежным инструментом изучения некоторых типов пород, например, неметаморфизованных вулканитов. Кроме того, если на основе изучения иной изотопной системы получен надежный возраст, то К-Аг значения для данной породы могут дать дополнительную информацию, например о возрасте последних метаморфических событий, приведших к удалению аргона.

^{40}Ar – ^{39}Ar метод

Развитием К-Аг метода датирования является ^{40}Ar – ^{39}Ar метод, созданный для уменьшения негативного влияния процессов возможного удаления аргона из системы. В этом методе для анализа используют калийсодержащие минералы, такие как слюды или амфиболы.

Их помещают в ядерный реактор, где в результате бомбандировки нейтронами некоторое количество нерадиоактивного ^{39}K превращается в ^{39}Ar . Затем образец ступенчато нагревают в вакууме, определяя отношение $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ на каждом шаге процесса. Поскольку содержание ^{39}Ar пропорционально ^{39}K , а ^{39}K пропорционален первоначальному $^{40}\text{K}^1$, то $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ отношение может быть использовано для расчета значения $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ и, следовательно, возраста породы или минерала.

В геологических ситуациях аргон удаляется по-разному из различных кристаллографических позиций минералов, легче из одних и сложнее из других. Кроме того, он может диффундировать из внутренних частей кристаллов к их граням прежде чем релизоваться из междерновых границ.

Rb-Sr – метод определения возрастов

Rb-Sr изотопная система является одной из наиболее популярной при решении ряда петрологических проблем, включая возрастное датирование.

Rb имеет 2 природных изотопа – ^{85}Rb и ^{87}Rb с распространенностью соответственно 72.1654 % и 27.8346%. Его средняя атомная масса равна 85.8346 а.е.м.

Радиоактивный ^{87}Rb распадается с образованием радиогенного ^{87}Sr с испусканием β частиц ($\lambda = 1.42 \cdot 10^{-11}$ лет $^{-1}$).

Rb – щелочной метал группы IA, включающей также Li, Na, Cs. Его ионный радиус (1.48 Å) близок к радиусу иона калия (1.33 Å), что позволяет ему замещать калий в слюдах и калиевом полевом шпате.

Sr – щелочноземельный элемент группы IIA, включающей также Be, Mg, Ca, Ba. Ионный радиус Sr (1.13 Å) несколько больше чем Ca (0.99 Å), но он может замещать последний в кальцийсодержащих минералах – плагиоклазе, апатите и др. Способность Sr замещать кальций ограничена тем, что он занимает только 8-ю координацию, тогда как кальций из-за меньшего размера – как 6-ю, так и 8-ю. Sr^{2+} способен замещать калий в калишпате, но для сохранения электронной нейтральности, этот процесс должен сопровождаться компенсирующим замещением Si^{4+} на Al^{3+} .

Sr имеет 4 природных изотопа ^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr , ^{84}Sr со средним содержанием в природных образцах 10:0.7:1:0.07.

Поскольку ^{87}Sr присутствует во всех стронцийсодержащих

¹ Изотопы не фракционируют по массе при формировании минерала, а ^{39}K находился в минерале со времени его образования.

минералах, его количество в каждой конкретно взятой породе отражает сумму первичного содержания и концентрации радиогенного ^{87}Sr , образовавшегося в результате радиоактивного распада ^{87}Rb за измеряемый временной период. Таким образом, анализ отдельно взятого образца не может дать возрастную датировку из-за проблемы разделения радиогенного и нерадиогенного компонента дочернего изотопа. Эта проблема является общей для всех изотопных систем, за исключением К–Аг. Последнюю можно рассматривать как уникальную в том смысле, что дочерний изотоп представляет собой инертный газ, способный уходить из породы или расплава в результате термальных или магматических событий, перенастраивая, таким образом, геологические часы. Для других изотопных систем преодолеть трудности разделения радиогенного и нерадиогенного компонентов дочернего изотопа позволяет *изохронный метод*. Он основан на анализе нескольких образцов комагматичных пород или минералов. В качестве нормализующего значения используется стабильный изотоп данного элемента, содержание которого не меняется со временем. Для стронциевой системы таким изотопом является ^{86}Sr , который нерадиогенный и нерадиоактивный и, следовательно, его содержание в породе остается постоянным. Следовательно, современное значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношения в образце является суммой первоначального $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ отношения на момент кристаллизации породы и количества радиогенного ^{87}Sr , образовавшегося в результате радиоактивного распада. Последнюю величину можно определить, зная концентрацию Rb в данном образце и время, прошедшее со времени кристаллизации магматической породы.

Расчет изохрон. Рассмотрим серию магматических пород, образовавшуюся в результате фракционной кристаллизации одного родоначального расплава или фракционного плавления общего гомогенного источника (рис. 7.4). Как уже отмечалось, рубидий и стронций ведут себя по-разному в магматических системах. Плагноклаз, который может концентрировать Sr, более распространен в магматических породах по сравнению с минералами, концентрирующими Rb. Поэтому при фракционной кристаллизации основных магм Sr ведет себя как когерентный элемент, а Rb, как высоконеккогерентный, накапливающийся в остаточной жидкости.

Общее число ^{87}Sr в породе, «закрытой» на протяжении t лет, может быть описано уравнением:

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_i + ^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1), \quad (7.9)$$

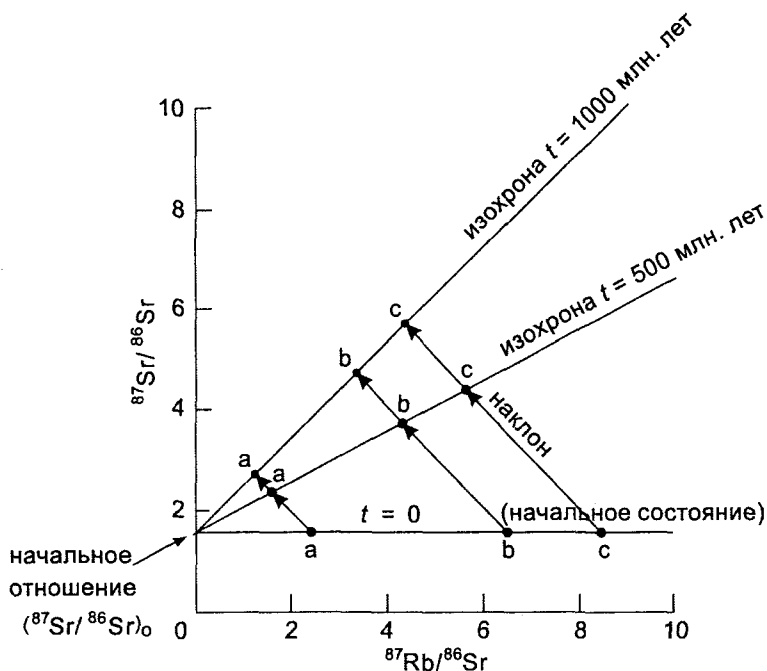


Рисунок 7.4. Схематическая Rb–Sr изохронная диаграмма, показывающая изотопную эволюцию во времени трех образцов пород или минералов (a, b, c) с различными Rb/Sr отношениями после их удаления из однородного источника в начальный период времени равный t_0 . По Winter (2001), с небольшими изменениями.

где ^{87}Sr – количество, измеренное в образце, $^{87}\text{Sr}_i$ – количество атомов на время формирования данного образца, λ – постоянная распада, равная $1.42 \cdot 10^{-11}$ лет $^{-1}$. Поскольку точные измерения абсолютных концентраций изотопов в настоящее время связаны с большими трудностями, определяют изотопные отношения, используя в качестве делителя стабильный изотоп ^{86}Sr , не вовлеченный в радиоактивный распад.

В этом случае уравнение (7.9) будет выглядеть следующим образом:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) (e^{\lambda t} - 1). \quad (7.10)$$

Для значений λt меньше чем 0.1, $e^{\lambda t} - 1 \approx \lambda t$. Следовательно, уравнение (7.10) для возрастного интервала менее 80 млрд. лет, значительно большего, чем возраст земных пород, можно переписать в виде:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) \lambda t. \quad (7.11)$$

Отношения концентраций изотопов измеряются на масс-спектрометре, оставляя t и $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ как неизвестные параметры. Поскольку уравнение (7.11) является уравнением прямой линии ($y = b + mx$), возраст и начальные соотношения радиогенных изотопов могут быть рассчитаны при нанесении на диаграмму $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) - (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ серии генетически родственных образцов или минералов (рис. 7.4). Возраст рассчитывается по уравнению:

$$t = 1/\lambda(\text{наклон} + 1), \quad (7.12)$$

где t и λ – соответственно возраст и постоянная распада.

Допустим, что в результате практически одновременного магматического процесса, например кристаллизационной дифференциации или парциального плавления гомогенного источника, образовались породы с различными содержаниями Rb (рис. 7.4). Напомним (рис. 7.2), что при варьирующем значении F (фракция плавления или кристаллизационной дифференциации), мы можем получить расплавы с различным Rb/Sr отношением.

В момент образования магматической серии отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в них будет одинаковым, поскольку два изотопа стронция не фракционируют между собой ни химически, ни по массе. Но через определенный временной интервал ситуация меняется. Породы, содержащие больше рубидия, накапливают больше радиогенного ^{87}Sr . Концентрация ^{87}Rb при этом уменьшается, тогда как ^{87}Sr – увеличивается. Следовательно, три точки a, b, c будут сдвигаться, формируя на время t_1 новую серию точек a_1, b_1, c_1 . Поскольку время распада Rb постоянно, все три точки продолжают оставаться на одной линии, но уже с положительным наклоном. Такая линия называется *изохроной* и дает нам два типа информации. Во-первых, по уравнению (7.12), зная наклон, равный λt_1 , и λ мы можем рассчитать возраст породы $(t_1 - t_0)$ на момент времени t_1 . Во-вторых, линия, соединяющая три точки на время t_1 , может быть экстраполирована на нулевое значение ^{87}Rb . Поскольку при $^{87}\text{Rb} = 0$ новые атомы ^{87}Sr не образуются, то изохрона пересекает в этой точке первоначальное $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ отношение для всех трех пород, соответствующее изотопному составу общего магматического источника.

В течение следующего временного интервала (t_2) все три образца формируют новый линейный тренд с более крутым наклоном. Зная наклон, мы можем рассчитать возраст $(t_2 - t_0)$, а путем экстраполяции тренда к значению $^{87}\text{Rb} = 0$ – начальное изотопное отношение $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$.

которое будет равно таковому, рассчитанному для времени t_1 .

Теоретически требуется только два образца, чтобы построить изохрону, но корректно использовать, по меньшей мере, три широко разнесенные между собой точки, поскольку степень их совпадения с прямой линией является индикатором точности результата.

На рис. 7.5 в качестве примера показана изохрона, построенная из анализа образцов породы и роговой обманки плутона Игл Крик мезозойского батолита Сьерра Невада, Калифорния. Данные ложатся на хороший линейный тренд, наклоном 0.00127. Зная наклон тренда, используя уравнение (7.12), получаем возраст, который равен отношению $\text{наклон}/\lambda = 0.00127/1.4 \cdot 10^{-11} = 91$ млн. лет. Пересечение изохроны дает первичное изотопное отношение ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i, которое является важным петрогенетическим индикатором. Причина этого становится ясной, если мы рассмотрим рис. 7.6, который иллюстрирует упрощенную модель длительной эволюции изотопов Sr в верхней мантии, начиная с примодальной (первоначальной) Земли (4.6 млрд. лет назад). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение в мантии в это время было близко к 0.699, которое получено в результате экстраполяции современных изотопных отношений в хондритовых метеоритах. На начальном этапе $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение в мантийном веществе медленно росло в результате распада небольшого количества ^{87}Rb , следуя возрастаю-

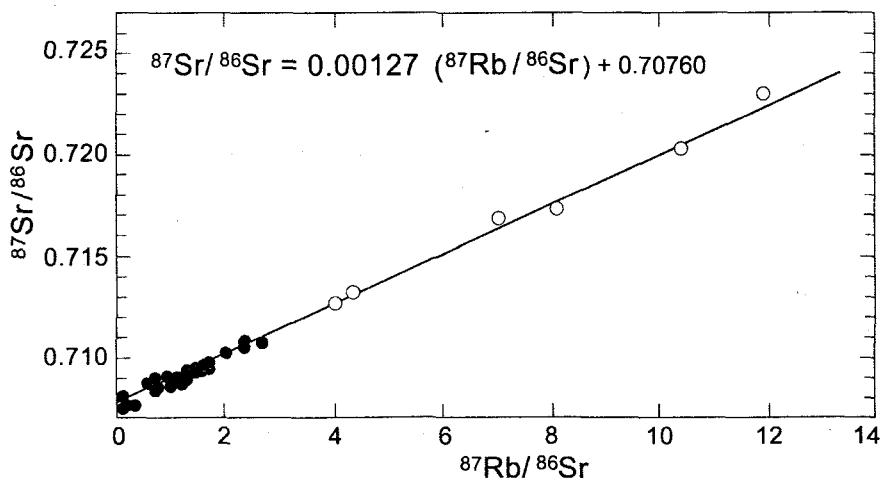


Рисунок 7.5. Rb–Sr изохронна для пород плутона Игл-Пик, батолит Сьерра-Невада, Калифорния. Залитые знаки – анализ валового состава пород, открытые кружки – амфиболов. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

щему тренду на рис. 7.6. Rb/Sr отношение в примодальной мантии так же предполагается близкое к хондритовому (0.027). Если в дальнейшем, на каком-то отрезке времени, например 2.7 млрд. лет, верхняя мантия испытала парциальное плавление с удалением расплавов, сформировавших континентальную кору, то Rb будет преимущественно концентрироваться в новообразованной коре, поскольку степень его некогерентности приблизительно равна степени некогерентности калия. На рис. 7.6 показан результат гипотетического эпизода плавления, произошедшего 2.7 млрд. лет назад. После этого события возрастание $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношения в мантии будет следовать еще более пологому тренду из-за селективного удаления Rb. В противоположность этому, породы коры будут формировать изотопный тренд со значительно более крутым наклоном, поскольку Rb, ранее находившийся в огромном мантийном резервуаре, в значительной степени сконцентрировался в меньшей по объему сиалической коре. «Коровый» тренд на диаграмме построен из допущения, что во вновь образованной коре Rb/Sr отношение было равным 0.15. Экстраполируя значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в первоначальной мантии к настоящему времени, получаем значение 0.704, соответствующее соотношению стронциевых изотопов, которое должно быть в участках примодальной мантии, если они еще сохранились.

Хотя на рис. 7.6 формирование коры рассматривается как единовременный акт, скорее всего это был длительный процесс многоактного плавления мантийного вещества. В результате должна была сформироваться серия субпараллельных трендов, а мантийный тренд иметь более сложную конфигурацию. Но конечное значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение в мантии будет в любом случае близко к таковому, показанному на рис. 7.6, поскольку содержание Rb в мантийном резервуаре очень низкое. Современное значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение в верхней мантии оценивается как 0.703. В коре оно должно быть значительно выше и определяться Rb/Sr отношением и возрастом пород. Чем более высокое содержание Rb и чем более древний возраст, тем выше будет $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение.

Возникает вопрос, насколько полезно $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ (начальное) отношение. Дело в том, что зная его, мы можем оценить происхождение магматической породы, является ли она дериватом мантии или континентальной коры. *Если начальное отношение в породах (корректированное на возраст путем экстраполяции к $^{87}\text{Rb} = 0$) меньше чем 0.706, то мы можем предполагать мантийное происхождение.*

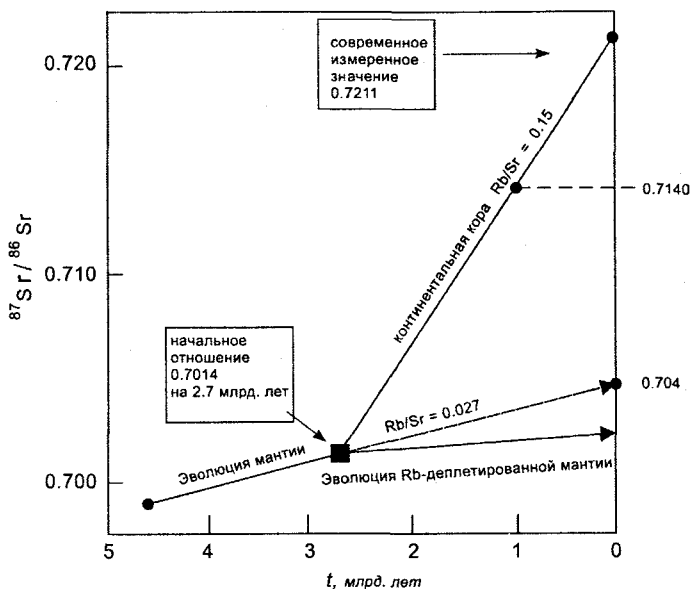


Рисунок 7.6. Оценка изотопной эволюции Rb и Sr в верхней мантии Земли, допуская широкомасштабное плавление с формированием гранитной континентальной коры во временной отрезок 2.7 млрд. лет. По Rollinson (1993), с небольшими изменениями.

Это значение действительно и при небольшой возможной неомогенности мантии. Если начальное значение выше 0.706, источником пород, скорее всего, являлось вещество с более высоким Rb/Sr отношением (кора). Другое объяснение высоких стронциевых отношений в изученных образцах может заключаться в контаминации мантийных расплавов коровым веществом (с высоким Rb/Sr) при подъеме к поверхности. Например, относительно высокое (0.7076) начальное ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) отношение в породах плутона Игл Крик, расположенного в пределах блока с мощной протерозойской континентальной корой, скорее всего, связано с ассимиляционными процессами.

Еще раз отметим, что очень низкие начальные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ являются следствием выноса Rb из участка мантии, интенсивно расплавленного при формировании континентальной коры. Прогрессивно более высокие отношения указывают на вклад обогащенного Rb источника, возможно древней коры с высокими концентрациями K и Rb.

Sm–Nd система

Поскольку Sm и Nd относятся к группе легких редкоземельных элементов (LREE), они являются некогерентными и имеют тенден-

цию предпочтительного концентрирования в расплавах. Nd, с более низким атомным номером, отличается и более низким валовым коэффициентом распределения (более некогерентен) и, следовательно, Sm/Nd отношение в расплавах, образованных в результате парциального плавления или кристаллизационной дифференциации, должно уменьшаться.

Среди многочисленных изотопов Sm и Nd только два связаны с радиоактивным распадом. ^{147}Sm превращается в ^{143}Nd в результате выделения альфа-частицы с $\lambda = 6.54 \cdot 10^{-12}$ лет $^{-1}$. Уравнение изохроны, аналогичное (7.11), может быть получено с использованием в качестве знаменателя нерадиогенного изотопа ^{144}Nd :

$$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i + ^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} \lambda t. \quad (7.13)$$

Замена выражение $(e^{\lambda t} - 1)$ на λt возможна для временного интервала менее $1.5 \cdot 10^{12}$ лет. Поскольку Sm и Nd в периодической таблице разделены только одним элементом (Pm, прометий), который к тому же не встречается в природе, фракционирование между ними минимальное и изучение Sm–Nd системы требует чрезвычайно точных и аккуратных аналитических исследований.

На рис. 7.7. показан пример Sm–Nd изохроны, полученной при анализе вулканитов архейского возраста южной Африки. Данные

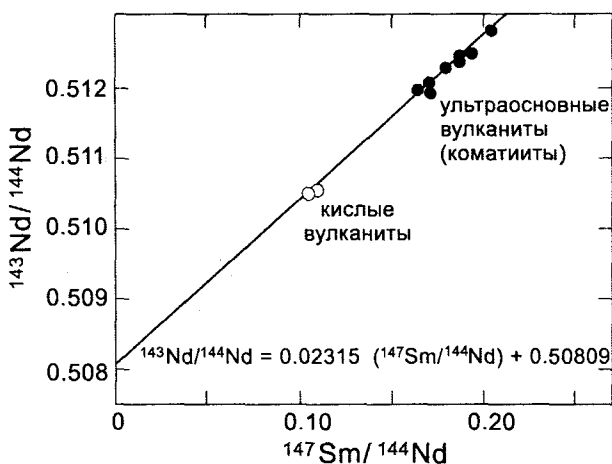


Рисунок 7.7. Соотношение Sm и Nd изотопов в ультраосновных и кислых вулканитах архейских массивов южной Африки. Рассчитанный возраст равен 3.540 млрд. лет ± 30 млн. лет. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

ложатся на хороший линейный тренд с наклоном 0.02135, который соответствует возрасту 3.54 млрд. лет. Пересечение с вертикальной осью дает начальное отношение ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$), равное 0.50809.

Рис. 7.8 аналогичен рис. 7.6 и показывает возможную эволюцию $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ отношения в верхней мантии в процессе эволюции Земли. Значение CHUR (chondrite uniform reservoir) оценивается на основании данных по среднему составу хондритового метеорита (DePaolo, Wasserburg, 1976) и допущения, что Земля являлась закрытой системой на всем временном интервале ее существования. Поскольку ^{144}Nd не является радиогенным изотопом, его содержание постоянно во времени. По мере того, как ^{147}Sm распадается до ^{143}Nd , отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в мантии постепенно растет. Линия эволюции CHUR рассчитывается по уравнению 7.13, принимая современное значение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в хондрите равное 0.512638, а $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} - 0.1967$. Исходя из этих данных, линия эволюции валового состава Земли описывается уравнением $0.0512628 - 0.1967(e^{\lambda t} - 1)$.

В качестве следующего шага, рассмотрим процесс массового частичного плавления мантии, произошедшего около 3 млрд. лет тому назад и сформировавшего континентальную кору (точка *a* на рис 7.8).

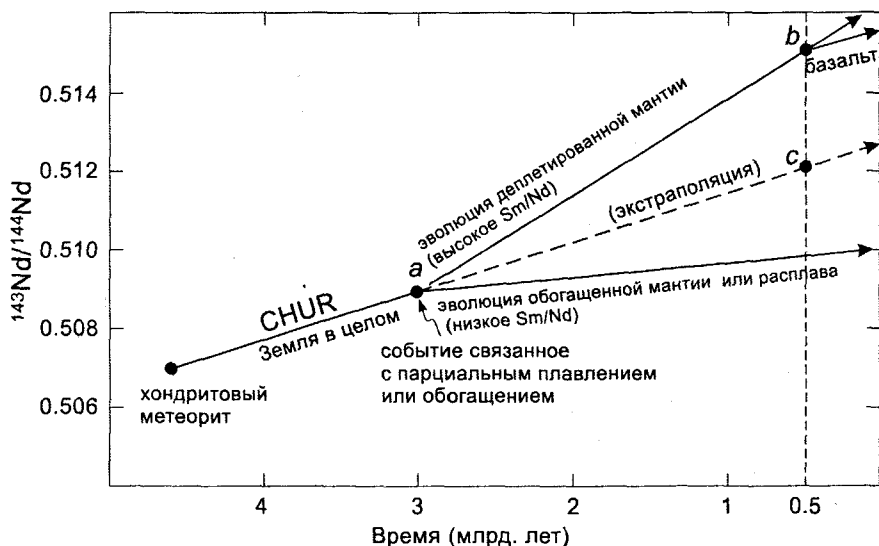


Рисунок 7.8. Предполагаемая эволюция земной верхней мантии, при допущении ее интенсивного плавления или обогащения около 3 млрд. лет назад. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

Обогащенные и деплетированные порции мантии ведут себя противоположно тому, что наблюдается в Rb–Sr изотопной системе (рис. 7.6). Эволюция деплетированной мантии приводит к значениям $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ более высоким, чем эволюция обогащенных расплавов или обогащенных участков мантии. Как отмечалось ранее, это связано с преимущественным удалением Nd по сравнению с Sm при частичном плавлении с возрастанием Sm/Nd отношения в рестите. Более высокое Sm/Nd отношение с течением времени приводит к накоплению большего количества радиогенного ^{143}Nd и, как следствие, возрастанию $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в результате распада ^{147}Sm . Обогащенному тренду соответствует эволюция базальтовых магм и участков мантии, обогащенных метасоматическими или магматическими событиями, например, внедрением базальтовых выплавов из нижних мантийных горизонтов.

Естественно, что мантийные базальтовые расплавы и мантия будут иметь в начальный период времени одинаковое $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ отношение, поскольку изотопы тяжелого элемента Nd, не фракционирует по массе в процессах плавления или кристаллизации.

$$\begin{aligned} & (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR},i} = \\ & = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR,сегодня}} - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR,сегодня}} (e^{\lambda t} - 1) \end{aligned} \quad (7.14)$$

Поскольку различия в изотопных отношениях Nd небольшие, в работе (DePaolo, Wasserburg, 1976) было предложено использовать термин ϵ (эпсилон) для выражения степени обогащения Nd.

$$\epsilon_{\text{Nd}} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i / \Gamma_{\text{CHUR}}^i - 1) * 10000, \quad (7.15)$$

где Γ_{CHUR}^i представляет собой отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в CHUR на время (t) формирования породы.

Положительная величина ϵ_{Nd} указывает на деплетированный источник (более высокое ^{143}Nd), а негативное – на обогащенный по отношению к CHUR стандарту, скорректированному на время в соответствии с трендом эволюции CHUR (рис. 7.8). Следовательно, положительные значения ϵ_{Nd} в проанализированных образцах указывают на образование первичных магм из деплетированного мантийного источника, а негативные ϵ_{Nd} – из обогащенного мантийного или корового источника.

В качестве примера рассмотрим базальт, полученный в результате плавления деплетированной мантии в точке **b**, соответствующей 500 млн. лет тому назад. Изотопный состав этой обогащенной

породы эволюционирует вдоль тренда, помеченного словом «базальт» (рис. 7.8). Если мы проанализируем несколько образцов с различными Sm/Nd отношениями, то мы можем определить возраст и $(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$ для данной базальтовой породы (точка **b**). Можно затем сравнить эти данные с I_{CHUR} на время формирования базальта (точка **c** на эволюционной линии CHUR). Используя уравнение (7.14) вычисляем $\epsilon_{Nd} = (0.515/0.512 - 1) \cdot 10^4 = 5.86$, которое является положительным, что подтверждает нашу модель формирования породы из деплетированного источника.

$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$ для вулканитов Южной Африки (рис. 7.7), вычисленное по пересечению линией регрессии оси y , равно 0.50809. I_{CHUR} на время 3.54 млрд. лет (0.508031) может быть рассчитано по уравнению (7.14) путем подстановки $t = 3.54 \cdot 10^9$ в уравнение (7.15). В результате получаем $\epsilon_{Nd} = [(0.50809/0.508031) - 1] \cdot 10000 = 1.16$, что свидетельствует о слегка деплетированном мантийном источнике.

U–Th–Pb система

Уран–торий–свинцовая система является более комплексной по сравнению с Rb–Sr и Sm–Nd, поскольку представлена тремя радиоактивными изотопами (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) и тремя радиогенными изотопами свинца (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). ^{204}Pb является нерадиогенным. U, Th и Pb относятся к некогерентным элементам, концентрирующимися в ранних порциях расплава и, в дальнейшем, в коре преимущественно континентального типа. В дополнение к первичным концентрациям, изотопный состав свинца в породах является функцией трех реакций распада U и Th с образованием Pb:

$$^{238}U \rightarrow ^{206}Pb \quad (\lambda = 1.5512 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}) \quad (7.16)$$

$$^{235}U \rightarrow ^{207}Pb \quad (\lambda = 9.8485 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}) \quad (7.17)$$

$$^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb \quad (\lambda = 4.9475 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}). \quad (7.18)$$

Каждая из этих систем может рассматриваться отдельно с использованием стандартного изохронного метода. В качестве альтернативы, уравнения (7.16) и (7.17) описываются совместно. На (рис. 7.9а) показана эволюция ^{206}Pb и ^{207}Pb в гипотетических докембрийских породах в течение первых 2.5 млрд. лет. Если радиогенные ^{206}Pb ($^{206}Pb^*$) и ^{207}Pb ($^{207}Pb^*$) эволюционируют совместно в соответствии с уравнениями (7.16) и (7.17), их отношения, нормализованные к родительским изотопам, будут следовать кривой, называющейся *конкордия*. Из-за меньшей постоянной распада, реакция с ^{235}U происходит бы-

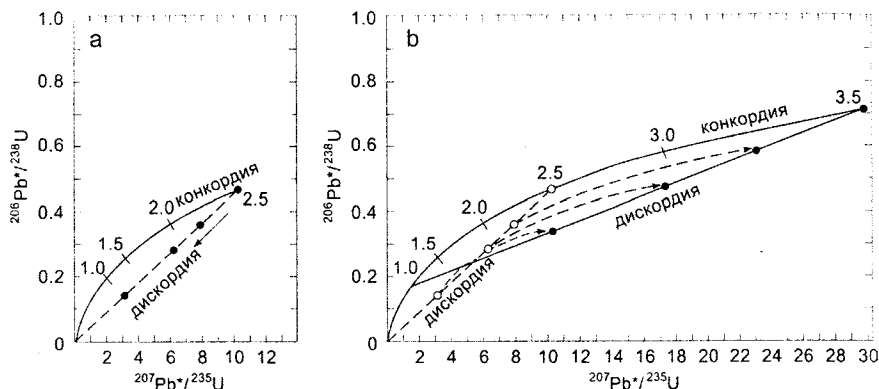


Рисунок 7.9. Диаграмма, иллюстрирующая развитие свинцовой системы в породах с возрастом 3.5 млрд. лет с единичным эпизодом потери свинца. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

стрее и поэтому отношение $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ всегда будет больше чем $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$. Разница будет расти с течением времени, приводя к характерной выпуклой форме конкордии (рис. 7.9а).

Предположим, что после эволюции в течение 2.5 млрд. лет определенный объем породы претерпел внешнее воздействие, в результате которого некоторое количество Pb, подвижного элемента, было удалено из системы. Это может быть связано с плавлением или термальным преобразованием вулканической породы в результате метаморфизма или инфильтрации флюида, предпочтительнее концентрирующего LIL элементы, включая Pb. Поскольку изотопы свинца достаточно тяжелые и не фракционируют по массе, в результате таких событий степень их деплетации будет пропорциональна концентрациям. В результате Pb-изотопная система смещается от точки 2.5 млрд. лет к первоначальному состоянию вдоль линии, называемой *дискордией* (рис. 7.9).

Допустим, что мы имеем дело с четырьмя различными породами или четырьмя различными зёрнами U–Pb содержащих цирконов в одной породе. Если один образец или зерно не деплетировано термальным событием, то его фигуративная точка остается на конкордии, тогда как три других образца смещаются в три разные точки вдоль дискордии. После события деплетации, система продолжает эволюционировать еще 1 млрд. лет (рис. 7.9б). Недеплетированная порода или зерно циркона продолжает двигаться по конкордии до точки, соответствующей возрасту 3.5 млрд. лет. Остальные три образца следу-

ют своим собственным конкордиям от начальных точек 2.5 млрд. лет на дискордии. После 1 млрд. лет они формируют новую дискордию. Последняя пересекает конкордию в двух точках. Первая соответствует возрасту системы (3.5 млрд. лет). Второе пересечение определяет время деплетирующего события (1 млрд. лет).

На рис.7.10 показана диаграмма для трех зерен циркона из архейских гнейсов Миннесоты. Три анализа формируют хорошо выраженный линейный тренд дискордии, который пересекает конкордию в точках соответствующих времени 3.55 млрд. лет (U–Pb возраст гранита) и 1.85 млрд. лет (возраст геологического эпизода потери свинца).

Анализ зерна циркона на свинцовую изотопию представляет собой достаточно сложную аналитическую процедуру. Циркон с различной геологической историей может быть найден в одном образце породы и может быть распознан по цвету и морфологии зерен. Агрегаты сходных цирконов могут быть проанализированы масс-спектрометрическим методом, если материала будет достаточно для анализа. В настоящее время для этой цели может быть использован ионный микрозонд, механизм работы которого сходен с электрон-

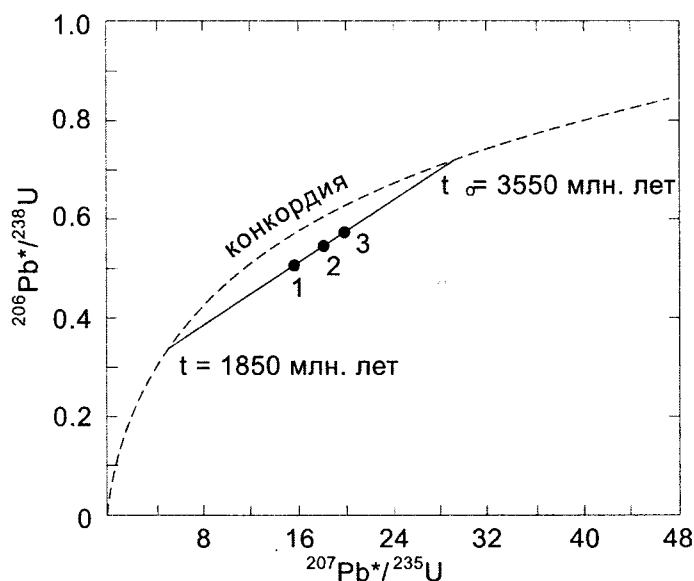


Рисунок 7.10. Диаграмма, показывающая отношение трех свинцовых изотопов в трех зернах циркона, выделенных из архейских гнейсов Миннесоты, США. По Winter (2001), с небольшими изменениями.

ным микрозондом, но бомбардировка зерна происходит не электронами, а пучком ионов кислорода. Ионы кислорода выбивают крохотный кратер в образце, посылая ионы анализируемого материала в масс-спектрометр. Ионный микрозонд позволяет получить данные из микроскопической области кристалла циркона, так что индивидуальный кристалл остается пригодным к дальнейшему изучению даже если он зонален.

При интерпретации всех выше описанных систем, особое внимание необходимо обращать на признаки вторичных метаморфических или метасоматических процессов, которые могут привести к существенным ошибкам результатов. Обычным критерием надежности петрологических выводов является хорошая аппроксимация полученных данных линейному тренду изохрон. Тем не менее, необходимо учитывать возможность появления ложной изохроны в результате наложения различных геологических событий, например при смешении расплавов или источников. Более детальное обсуждение этого вопроса дано в работе (Фор, 1989 и др.).

Существует ряд других изотопных систем, включая Re–Os, Lu–Hf, K–Ca, которые имеют большое значение для геохронологии, а некоторые из них представляют собой хорошие генетические индикаторы.

7.2. Изотопная геология

Крайне малые различия масс любой пары радиогенных изотопов, используемых в геохимии, не позволяют им фракционировать друг относительно друга в системе кристалл–расплав. Следовательно, изотопные отношения в магматической породе сохраняют характеристики источника, что позволяет решать вопросы идентификации изотопных резервуаров в коре и мантии, распознавание различных изотопных компонентов, принимавших участие в образовании конкретной магматической серии.

Еще одной важной задачей изотопных исследований является изучение эволюции магматических источников. Огромное значение, например, имеет понимание того, как и когда разные мантийные резервуары океанических базальтов получили свою изотопную идентичность.

Мантийные резервуары

Главной задачей изотопной геохимии является идентификация изотопных резервуаров в коре и мантии, что требует изучения как можно большего количества изотопных систем.

Это связано с тем, что элементы, используемые в изотопной ге-

ологии, варьируют по своим физическим и химическим свойствам и, как следствие, существенно различаются чувствительностью к определенным геологическим процессам. Во-первых, родительские и дочерние элементы могут, при определенных обстоятельствах, вести себя по-разному, фракционируя друг относительно друга. Это связано с вариациями степени некогерентности элементов, которая по отношению к мантийному минеральному парагенезису увеличивается в последовательности $Rb > Th > U > Pb > (Nd, Hf) > (Sm, Sr, Lu)$. В таком же порядке уменьшается степень концентрации элементов в земной коре по отношению к мантии. Например, Rb предпочтительнее накапливается в коре по сравнению со Sr, Sm и Lu.

Различия в валовых коэффициентах распределения приводит к тому, что определенные пары родительских и дочерних элементов могут фракционировать между собой. В Rb–Sr системе, как было показано ранее, два элемента ведут себя различным образом в присутствии плагиоклаза или калиевых минералов. Ниже мы кратко рассмотрим свойства изотопных систем, данные по которым суммированы в табл. 7.

Sm и Nd изотопная система. Два редкоземельных элемента Sm и Nd близки по физическим и химическим характеристикам и, как следствие, практически не фракционируют между собой в континентальной коре при метаморфических или седиментационных процессах. Кроме того, эти элементы немобильны в гидротермальных условиях и, следовательно, их изотопные отношения отражают главным образом, состав магматического источника, реальную пропорцию пород или магм вовлеченных в петрологические процессы. Сходным поведением отличается Lu–Hf система, тогда как Rb–Sr, U–Pb и Th–Pb пары ведут себя иным образом.

Недостатком Sm–Nd системы является то, что при смешении мантийных расплавов даже с небольшим количеством корового материала, роль мантийного источника практически не распознается. Аналогичная картина наблюдается и в субдукционной обстановке, где вовлечение в магмогенезис первых процентов субдукционного осадка полностью маскирует мантийные изотопные метки.

Свинцовая изотопная система. Как отмечалось ранее, эта система более комплексная, поскольку образуются тремя различными реакциями распада и формирует нелинейные тренды на свинцовых изотопных диаграммах. В общем случае U и Pb сравнительно мобильны в коровых и субдукционных процессах, особенно при взаимодействии магмы с гидротермальными растворами, тогда как Th являет-

Таблица 7.1

Изотопные характеристики коры и мантийных резервуаров
(современные изотопные отношения показаны в скобках).

По Rollinson (1993).

резервуар	$^{87}\text{Rb} - ^{86}\text{Sr}$	$^{147}\text{Sm} - ^{143}\text{Nd}$	$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$	$^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$	$^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$
Верхняя кора	Высокое Rb/Sr; высокое $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Низкое Sm/Nd; низкое $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (негативное значение эпсилон)	Высокое U/Pb; высокое $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Высокое U/Pb; высокое $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Высокое Th/Pb; высокое $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Средняя кора	Относительно высокое Rb/Sr (0.2-0.4); $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (0.72-0.74)$	Более медленная Nd эволюция отношению к хондритовому источнику	U-деплетированный; низкое $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U-деплетированный; низкое $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Ср. высокий Th; ср. высокое $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Нижняя кора	Rb деpletация; Rb/Sr < 0.04; низкое $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.702-0.705)		Сильная U деpletация; очень низкое $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (~ 14.0)	Сильная U деpletация; очень низкое $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (~ 14.7)	Сильная Th деpletация; очень низкое $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

Субконтинентальная литосфера

Архей От протерозоя и до современности	Низкое Rb/Sr; высокое Rb/Sr	Низкое Sm/Nd; низкое Sm/Nd			
--	--------------------------------	-------------------------------	--	--	--

Источники океанических базальтов (Zindler and Hart, 1986)

Деpletированная мантия	Низкое Rb/Sr; низкое $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Высокое Sm/Nd; высокое $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (положительное значение эпсилон)	Низкое U/Pb; низкое $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (~ 17.2-17.7)	Низкое U/Pb; низкое $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (~ 15.4)	Th/U = 2.4 ± 0.4; низкое $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (~ 37.2-37.4)
HIMU	Низкое Rb/Sr; низкое $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (= 0.7029)	Промежуточное Sm/Nd (< 0.51282)*	Высокое U/Pb; высокое $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (> 20.8)	Высокое U/Pb; высокое $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Высокое Th/Pb

Обогащенная мантия

ЕМ I	Низкое Rb/Sr; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = \pm 0.705$	Низкое Sm/Nd; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} < 0.5112^*$	Низкое U/Pb; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (17.6-17.7)$	Низкое U/Pb; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (15.46-15.49)$	Низкое Th/Pb; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (38.0-38.2)$
ЕМ II	Высокое Rb/Sr; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.722$	Низкое Sm/Nd; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = (0.511-0.5121)^*$	Высокое $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ при данном $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		
PREMA	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7033$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.5130^*$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (18.2-18.5)$		
Земля в целом	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7052$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51264^*$ (= хондрит)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.4 \pm 0.3$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.58 \pm 0.08$	Th/U = 4.2; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.9 \pm 0.3$

* – нормализовано к $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$

ся практически нерастворимым элементом. U и Pb относятся к группе некогерентных элементов, хотя первый предпочтительнее входит в расплав. Два, получаемые из урана, радиогенных свинцовых изотопов, ^{206}Pb и ^{207}Pb , показывают контрастное поведение. На ранней истории Земли, из-за более высокой скорости распада ^{235}U , происходило более быстрое накопление ^{207}Pb по сравнению с ^{206}Pb . Следовательно, ^{207}Pb можно рассматривать как более чувствительный индикатор древнего источника или процесса. Однако в настоящее время содержания ^{235}U в мантии Земли в значительной степени истощены и схема радиоактивного распада ^{238}U является преобладающей. Содержание ради-

Таблица 7.2

Вариации изотопных отношений Sr, Nd и Pb
в типичных разновидностях пород. По Rollinson (1993), с упрощениями.

Типы пород	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Преоблада- ющий мантийный компонент
MORB						
	0.70229- 0.70316	0.5130- 0.5132	18.28-18.5	15.45-15.53	37.2-38.0	DM
	0.70240- 0.70256	0.5130- 0.5133	17.98-18.5	15.44-15.51	37.6-38.0	DM
	0.70274- 0.70311	0.5130- 0.5131	17.31-18.5	15.43-15.56	37.1-38.7	DM
Ср. MORB	0.70280- 0.70334	0.51299- 0.5130	18.50-19.69	15.50-15.60	38.0-39.3	DM + PREMA
Базальты океанических островов						
	0.702720	0.512850	21.69	15.84	40.69	HIMU
	0.705560	0.512650	18.59	15.62	38.78	EM II
	0.704410- 0.70651	0.512669- 0.512935	17.54	15.47	38.14	EM I
	0.705070	0.512312	20.40-20.89	15.71-15.81	39.74-40.17	HIMU
	0.702818- 0.70309	0.512824- 0.512970	18.88-20.30	15.52-15.64	38.71-39.45	HIMU/EM
	0.702919- 0.703875	0.512606- 0.513095	18.60-18.76	15.52-15.59	38.93-39.24	EM (DURAL)
	0.702919- 0.703875	0.512606- 0.513095	17.99-18.31	15.48-15.59	38.29-38.88	EMI (DURAL)
	0.704400- 0.70505	0.512520- 0.51267	17.83-18.20	15.44-15.48	37.69-37.86	
	0.703880- 0.70598	0.512498- 0.513062				
	0.703170- 0.70412	0.512698- 0.513060				
Континентальные базальты больших объемов						
Запад США	0.70351- 0.70689	0.51224- 0.512925				

Парана	0.70468- 0.71391	0.51221- 0.51278				
--------	---------------------	---------------------	--	--	--	--

Мантийные ксенолиты*Субконтинентальная литосфера*

Шотландия	0.703200- 0.71410	0.510967- 0.512798				EM I, EM II
Восточный Китай	0.702215- 0.704300	0.512491- 0.513585				DM, PREMA

Субокеаническая литосфера

Гавайи	0.703188- 0.704207	0.512924- 0.513100				
Канарские о-ва	0.702967- 0.703286	0.512856- 0.513017				
Кергелен	0.704221- 0.705025	0.512647- 0.512816				

Кимберлиты/лампроиты

З. Австралия	0.71066- 0.72008	0.51104- 0.51144				
Ю. Африка	0.70280- 0.70691	0.51274- 0.51302				

Вулканические породы, связанные с субдукцией*Молодые вулканические дуги*

Филиппины	0.70356- 0.70476		18.27-18.47	15.49-15.64	38.32-38.83	
Марианы	0.70332- 0.70378	0.512966- 0.513032	18.70-18.78	15.49-15.57	38.14-38.43	
Ява	0.70504- 0.70576		18.70-18.72	15.63-15.65	38.91-38.96	
Стромболи	0.70603- 0.70750		18.93-19.10	15.64-15.97	39.01-39.08	
М Антиллы	0.70359- 0.70897	0.512120- 0.512978	19.17-19.93	15.67-15.85	38.85-39.75	

Андезиты

Анды	0.70566- 0.70951	0.512223- 0.512556				
Запад США	0.70386- 0.70500	0.512660- 0.512836	18.82-18.91	15.57-15.62	38.45-38.65	

Верхняя кора

Ю. Британия	0.71463- 0.78662	0.511843- 0.512261				
Молодые гранитоиды	0.70400- 0.82131	0.511700- 0.51279				
Докембрийск. гранитоиды	0.70330- 0.8405	0.510660- 0.51210				
Архейские	0.73307- 1.54807	0.510236- 0.510943	15.64-33.96	14.56-18.89	34.76-53.00	

Герцинские граниты (полевые шпаты)		17.60-19.79	15.48-15.72	38.00-39.14	
---------------------------------------	--	-------------	-------------	-------------	--

Гранитоиды S-типа

Австралия	0.70940- 0.87933	0.510791- 0.511325			
Малазия	0.73709- 0.81187	0.511480- 0.51163			

Гранитоиды I-типа

Австралия	0.70453- 0.80803	0.510842- 0.511657			
Малазия	0.70676- 0.73006	0.511390- 0.51164			

Современные пелагические осадки

Тихий океан	0.706900- 0.72253		16.72-19.17	15.57-15.75	38.43-39.19
Атлантика	0.709288- 0.723619	0.511646- 0.512065	18.61-19.01	15.68-15.74	38.93-39.19

Терригенные осадки

Амазонский бассейн	0.714675- 0.722524	0.512033- 0.512266			
Ю. Британия	0.711440- 0.78919	0.511816- 0.512259			
Мезозойские – Северное море		0.511435- 0.511954			
Фанерозойские французские сланцы		0.511851- 0.512627			
Архейские мстаосадки		0.510418- 0.512214			

огенного ^{206}Pb , образующегося в результате радиоактивного распада, превышает таковое ^{207}Pb , увеличивая его индикаторную роль (табл. 7.2).

Различия в поведении изотопов свинца позволяет идентифицировать несколько изотопных резервуаров (табл. 7.1). Коровый источник лучше всего распознается по данным изотопного состава минералов, таких как полевой шпат, с характерными для них низкими U/Pb или Th/Pb отношениями, сохраняющими «первичные» Pb изотопные «метки» источника.

Rb–Sr изотопная система

Эта система характеризуется наиболее значительными отличиями в степени некогерентности родительских и дочерних элементов, что приводит к межэлементному химическому фракционированию. Одно из следствий такого фракционирования является экстремаль-

ное накопление Rb в континентальной коре, с чем связана ускоренная эволюция стронция (см. рис. 7.6). В дальнейшем фракционирование Rb и Sr в коре могло происходить в результате ее переплавления, метаморфизма и седиментации, из-за накопления стронция в плагиоклазе, а рубидия – в расплаве или флюидной фазе. При интерпретации данных необходимо, кроме того, учитывать, что стронций в отличие от Rb является сравнительно немобильным в гидротермальной обстановке и, следовательно, лучше отражает первоначальный валовый изотопный состав пород.

Современные представления об изотопных резервуарах Земли

Тэйлор с соавторами (Taylor et al., 1984) выделили три магматических резервуара в континентальной коре, которые отличаются специфическими Nd, Sr и Pb изотопными отношениями. В работе (Zindler, Hart, 1986) был сделан вывод о 5 мантийных конечных членах, смешением которых можно объяснить наблюдаемые изотопные вариации базальтов срединно-океанических хребтов и океанических островов. Состав каждого из этих источников показан в таблице 7.1 и нанесен на серию генерализованных изотопных корреляционных диаграмм (рис. 7.11-7.14). В дополнение, в таблице 7.2 приведены вариации Sr, Nd и Pb изотопных отношений в современных океанических и коровых магматитах. При дальнейшем изложении, выделены важнейшие изотопные особенности каждого резервуара.

Океанические мантийные источники

Изотопные характеристики молодых магматических пород напрямую характеризуют состав источника, поскольку из-за малого времени их существования реакции распада родительских изотопов не может привести к появлению достаточного количества дочерних изотопов, способных изменить первоначальные мантийные метки. С учетом это, изотопные отношения современных океанических базальтов используются для идентификации конечных членов мантийных резервуаров. В работе (Zindler, Hart, 1986) было выделено 5 таких резервуаров рис. 7.11-7.14). Их возможная локализация показана на рис. 7.15 и 7.16.

Деплетированная мантия (DM). Деплетированная мантия характеризуется высокими $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ отношениями и низкими $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Она является доминирующим компонентом в источнике многих MORB (см. рис. 7.11-7.14). Примером наиболее деплетированных составов являются мантийные ксенолиты восточного Китая.

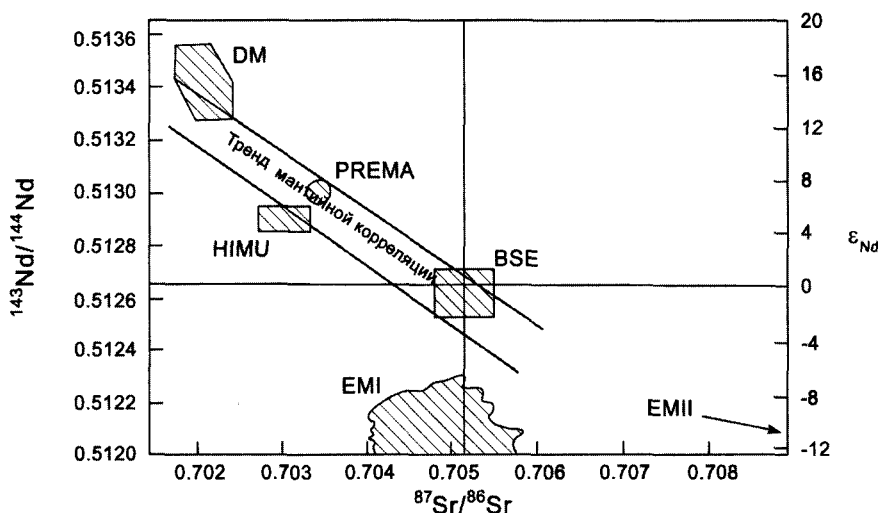


Рисунок 7.11. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изотопная корреляционная диаграмма, на которой показаны главные резервуары океанической мантии. По Zindler, Hart (1986). DM – деплетированная мантия; BE – валовый состав силикатной части Земли; EMI и EMII – обогащенная мантия; HIMU – мантия с высоким U/Pb отношением; PREMA – часто наблюдаемый состав базальтовых пород. Мантийный корреляционный тренд характеризует преобладающие составы океанических базальтов. Значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для валового состава Земли получено с использованием этого тренда.

Мантия HIMU типа. В изотопной геохимии отношение $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ обозначается как μ . Очень высокие $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ значения, наблюдаемые в породах некоторых океанических островов, совместно с низким $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (около 0.7030) и умеренным $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, свидетельствует о мантийном источнике, обогащенном U и Th по отношению к Pb и не ассоциирующий с высоким Rb/Sr. Такое обогащение, как предполагается, имело место 1.5-2 млрд. лет назад. Было предложено несколько моделей, объясняющих происхождение такого резервуара – смешение мантийного материала с измененной океанической корой (возможно контаминированной морской водой), потеря свинца из некоторых участков мантии с переходом его в ядро Земли, удаление свинца и Rb мантийным метасоматическим флюидом.

Обогащенная мантия. Обогащенная мантия характеризуется варьирующими значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, низкими $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, высокими $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, при заданных значениях $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. В работе (Zindler, Hart, 1986) были выделены два типа обогащенной мантии – обогащенная мантия I (EMI) с низкими значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и обога-

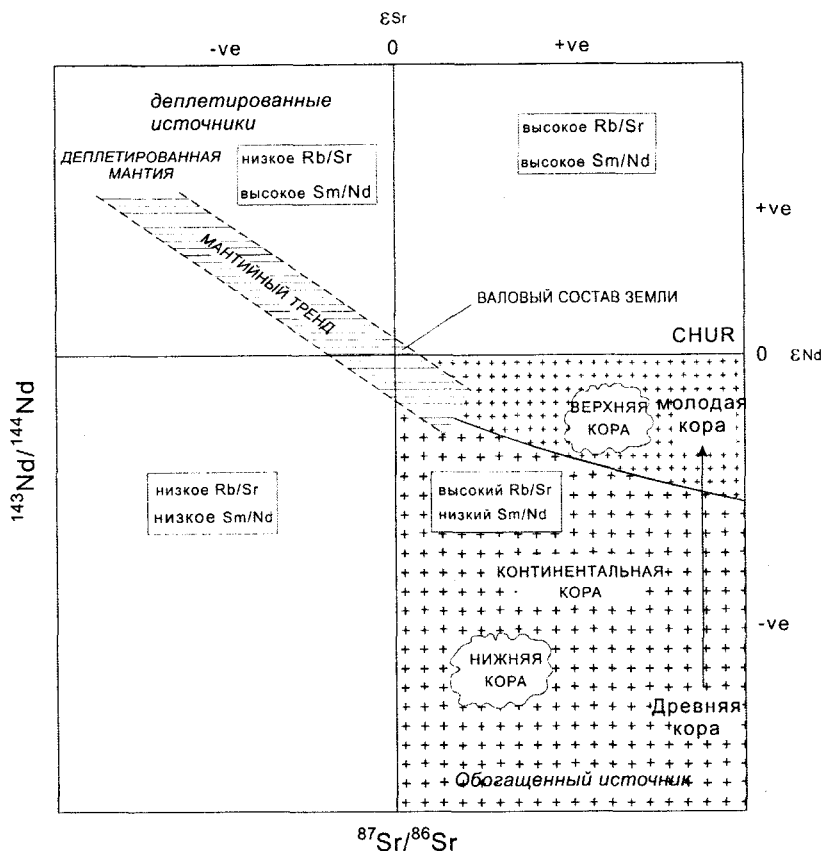


Рисунок 7.12. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (ϵNd – ϵSr) изотопная корреляционная диаграмма, показывающая относительные положения деплетированных и обогащенных мантийных источников. Большинство небогатенных мантийных резервуаров попадают в верхнее левый квадрант, тогда как большинство коровых пород проецируются в нижний правый «обогащенный» квадрант. Верхняя и нижняя кора отличаются своими изотопными позициями, располагаясь в различных участках диаграммы. По Rollinson (1993), с небольшими изменениями.

щенная мантия II типа (EMI) с высокими. Одним из примеров мантии EMI-типа, пользующейся значительным распространением в южном полушарии, является аномалия, выделенная (Hart, 1984) и известная как DUPAL (названная по фамилиям авторов впервые ее идентифицировавшие DUPre, ALlegre, 1983). Обогащенная DUPAL мантия была выделена по отношению NHRL (Northern Hemisphere Reference Line), представляющему собой линейный тренд составов пород базальтов срединно-океанических хребтов и океанических островов

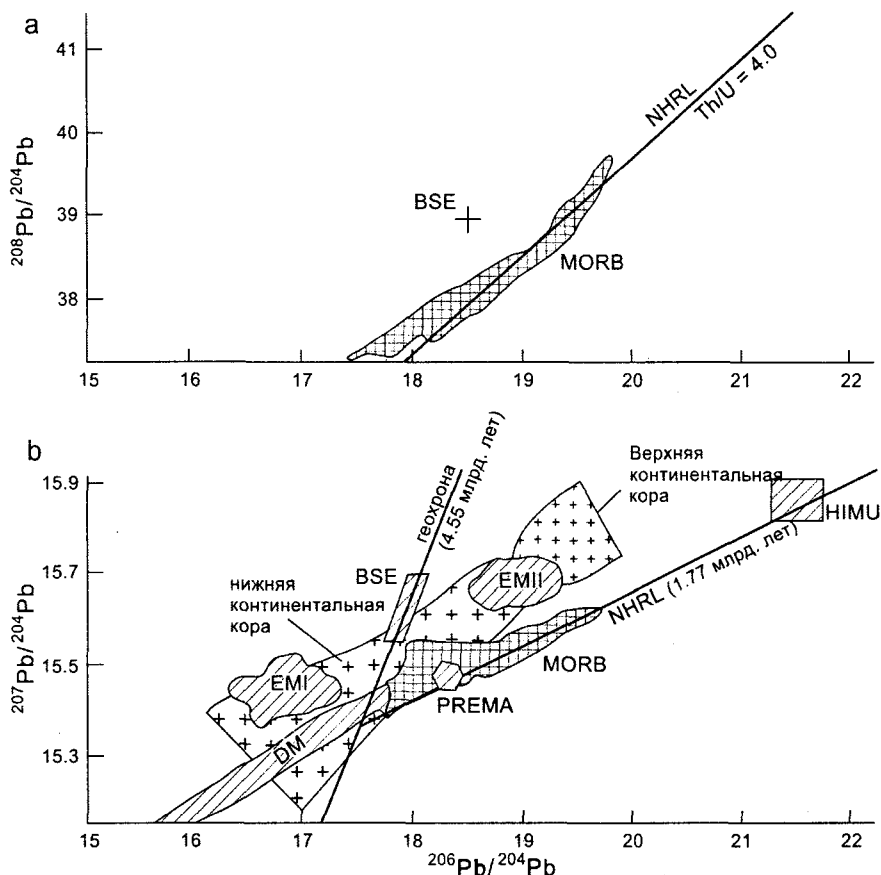


Рисунок 7.13. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ изотопные корреляционная диаграмма, показывающая позицию линии средних составов океанических базальтов северного полушария (NHRL) с $\text{Th}/\text{U} = 4.0$. По Rollinson (1993), с небольшими изменениями.

Тихого океана на диаграммах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 7.13).

Существуют ряд моделей, объясняющие происхождение обогащенной мантии. Исходя из плит-тектонических концепции, обогащение могло быть связано с субдукцией, в результате которой коровый материал поступает в мантию. EMI характеризуется признаками континентальной коры и ее происхождение могло быть следствием рециклинга континентальных осадков, континентальной коры, измененной океанической коры или коры океанических островов (рис. 7.16). Альтернативная модель основывается на сходстве обогащенной

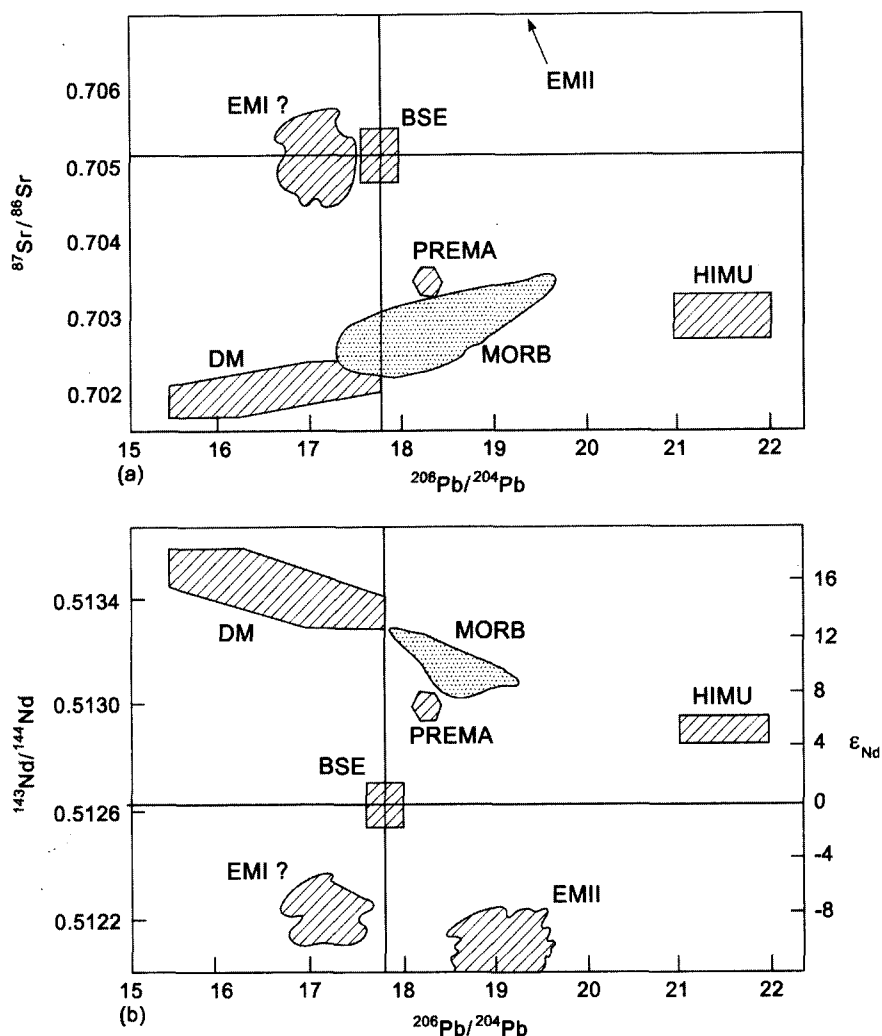


Рисунок 7.14. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ изотопные диаграммы с положением основных мантийных резервуаров (Zindler, Hart, 1986).

мантии и субконтинентальной литосферы и предполагает их смешение в результате тех или иных процессов. EMI отличается изотопными характеристиками, сходными с веществом нижней коры и ее происхождение может быть связано с рециклингом последней. Альтернативная гипотеза предполагает обогащение мантии метасоматическими процессами. В работе (Wiaver, 1991) было высказано предположе-

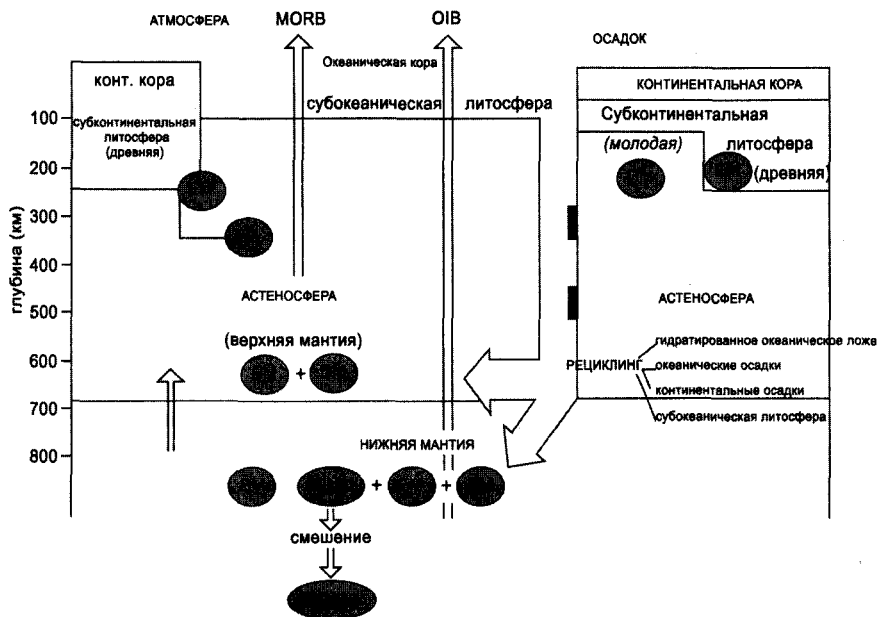


Рисунок 7.15. Схематическая диаграмма, показывающая положение различных коровых и мантийных резервуаров и возможные взаимосвязи между ними, полученные на основе изотопных данных. Номенклатура мантийных резервуаров. По Zindler, Hart (1986).

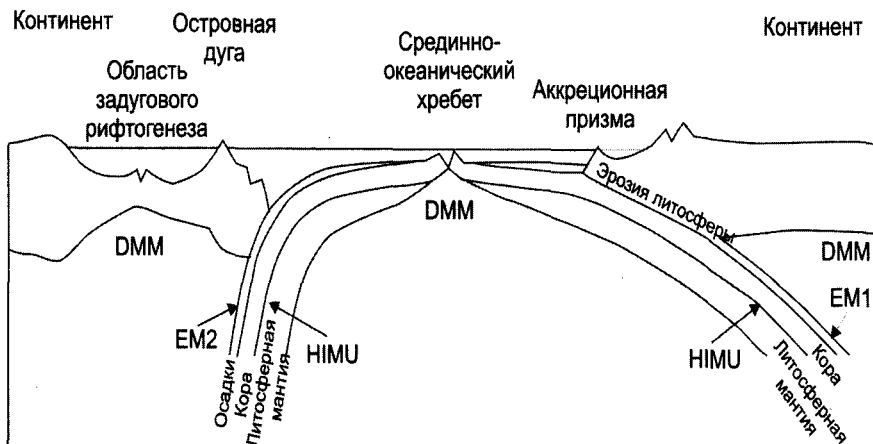


Рисунок 7.16. Схематическая иллюстрация двух различных тектонических стилей, которые могли привести к образованию обогащенных мантийных резервуаров HIMU-MI и HIMU-MII. По Dickin (1995), с небольшими изменениями.

ние о происхождении EMI и EMII мантийных резервуаров в результате смешения HIMU мантии и субдукционного океанического осадка.

PREMA. Большое количество базальтов внутриокеанических островных дуг и континентальных базальтов характеризуются $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.5130$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7033$, что дает основание предполагать существование мантийного резервуара с подобными изотопными метками. В работе (Zidler, Hart, 1986) ему было дано название PREvalent MAntle (преобладающий мантийный) резервуар. Отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в таком резервуаре равно 18.2-18.5.

BSE (Bulk Silicate Earth = Primary Uniform reservoir). Под этим резервуаром понимается мантийный компонент, близкий по составу к валовому составу силикатной части Земли, т.е. составу Земли с вычетом железо-никелевого ядра. Его состав эквивалентен гомогенной примитивной мантии, которая была сформирована в результате дегазации планеты, после формирования ядра, но перед началом образования континентальной коры. Некоторые базальты океанических островов имеют изотопный состав достаточно близкий к валовому составу силикатной Земли, хотя в настоящее время не существуют геохимических доказательств физического существования такого резервуара.

Происхождение океанических базальтов. Значительное количество возможных мантийных резервуаров океанических базальтов свидетельствует о комплексности мантийных процессов, в том числе и под океаническими островами. Например, в результате изучения Канарских островов было показано, что, по крайней мере, четыре различных мантийных компонента (HIMU, DM, EMI, EMII) принимали участие в генезисе миоцен-голоценовых магматических пород. Более того, изотопные исследования указывают на то, что различные мантийные резервуары участвуют в образовании разновозрастных лав одного вулкана.

Микроэлементы и изотопные конечные члены. Вслед за (Zindler, Hart, 1986), в ряде работ была сделана попытка охарактеризовать изотопные мантийные резервуары микроэлементными данными. Некоторые, используемые для этих целей отношения высоконекогерентных элементов приведены в таблице 7.3.

Резервуары континентальной коры

Изотопный состав пород континентальной коры варьирует в гораздо большей степени, чем современных океанических базальтов, что, частично, связано с вариациями времени их формирования. Изотопные отношения континентальных магматитов корректно сопостав-

Таблица 7.3

Отношение некогерентных микроэлементов
в коровых и мантийных резервуарах

(по данным Saunders et al., 1988; Weaver, 1991; цитируется по Rollinson, 1993).

	Zr/Nb	La/Nb	Ba/Nb	Ba/Th	Rb/Nb	K/Nb	Th/Nb	Th/La	Ba/La
Примитивная мантия	14.8	0.94	9.0	77	0.91	323	0.117	0.125	9.6
N-MORB	30	1.07	1.7-8.0	60	0.36	210-350	0.025-0.071	0.067	4.0
E-MORB			4.9-8.5			205-230	0.06-0.08		
Континентальная кора	16.2	2.2	54	124	4.7	1341	0.44	0.204	25
HIMU OIB	3.2-5.0	0.66-0.77	4.9-6.9	49-77	0.35-0.38	77-179	0.078-0.101	0.107-0.133	6.8-8.7
EMI OIB	4.2-11.5	0.86-1.19	11.4-17.8	103-154	0.88-1.17	213-432	0.105-0.122	0.107-0.128	13.2-16.9
EMII OIB	4.5-7.3	0.89-1.09	7.3-13.3	67-84	0.59-0.85	248-378	0.111-0.157	0.122-0.163	8.3-11.3

лять только для одновозрастных пород, или используя нормализованные параметры, например CHUR. Для Nd изотопов может быть использован также параметр ϵ_{Nd} . Главные характеристики коровых резервуаров даны в таблице 7.1, а типичные изотопные составы пород представлены в таблице 7.2.

Верхняя континентальная кора характеризуется высокими Rb/Sr отношениями и, следовательно, высокими $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ значениями. В противоположность этому, отношения изотопов неодима в ней низки по сравнению с мантийными метками. U и Th отличаются высокими концентрациями, что приводит к высоким $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ отношениям.

Средняя континентальная кора часто рассматривается как область преобладания амфиболитовых гнейсов. Породы этого типа, описанные в пределах гранито-гнейсовых террейнов, имеют пониженные отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, но более низкие $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ значения, чем верхняя континентальная кора. Деплетация в отношении U приводит к тому, что $^{206}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ значения в средней коре, возможно, ниже мантийных. Концентрации Th ниже чем в верхней континентальной коре, но не в такой степени как U.

Нижняя континентальная кора представлена породами гранулитовой фации метаморфизма, которые сильно деплетированы в отношении Rb. Следовательно, породы нижней континентальной коры

характеризуются низкими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, которые лишь незначительно отличаются от современных мантийных меток. Это означает, что современные граниты, образованные в результате плавления нижней коры, будут иметь значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношения, сходные с таковыми для мантийных лав. U/Pb и Th/Pb отношения в нижней коре будут ниже чем в современной мантии, поэтому значения ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb сравнительно низки и могут быть использованы в качестве дискриминантов нижнекорового и мантийного резервуаров.

Субконтинентальную литосферу достаточно сложно охарактеризовать изотопными признаками, поскольку по сравнению с другими доменами Земли, она значительно варьирует по составу. Например, субконтинентальная литосфера под Шотландией отличается экстремальной Nd–Sr гетерогенностью, которая охватывает интервалы значений EMI и EMII доменов (Menzies, Halliday, 1988). Некоторые из этих вариаций могут быть связаны с возрастом. Архейская субконтинентальная литосфера, как правило, подстилается обогащенной мантией EMI-типа (Zindler, Hart, 1986), с низкими Rb/Sr и Sm/Nd отношениями, хотя встречаются и деплетированные образцы. Литосфера под мезозойскими подвижными поясами, однако, ближе по изотопному составу к деплетированной мантии, описанной под древними океаническими бассейнами (Menzies, 1989). Протерозойская и фанерозойская субконтинентальные литосферы характеризуется обогащением Rb и LREE, что приводит к повышенному содержанию радиогенного Sr и нерадиогенного Nd. Эти особенности близки к обогащенной мантии EMII-типа.

Динамическая модель взаимодействия коры и мантии

Если HIMU, EMII и EMI связаны с рециклингом океанической коры, континентальных осадков, океанических пелагических осадков и надсубдукционной мантии, сравнительно простая плит-тектоническая модель может объяснить все эти процессы. Она основана на двух различных тектонических режимах субдукционных зон, выделенных (Ueda, 1982). Режим чилийского типа (рис. 7.16) характеризуется сжатием в области между глубоководным желобом и островной дугой. Это приводит к тектонической эрозии нижней части континентальной литосферы, погружению ее фрагментов вместе с океанической корой в глубокие области мантии. В этом случае мы получим изотопную пару HIMU–EMI в источнике OIB.

В противоположность чилийскому типу, марианский тектониче-

ский режим субдукции отличается растяжением в области глубоководный желоб-островная дуга, в результате чего океанические осадки эффективно участвуют в субдукции, но эрозии перекрывающей литосферы не происходит. Результат двух различных типов субдукции хорошо виден на примере Малой Антильской островной дуги. В северной ее части вклад океанического осадка очень небольшой. Здесь субдуцируется преимущественная базальтовая часть океанической коры, которая формирует чистый HIMU компонент после захоронения в мантии. В противоположность этому, в южной части дуги в результате значительной субдукции океанического осадка, после захоронения в мантии должна формироваться пара HIMU-EMII.

Субдукция океанической коры, вместе с океаническим осадком и эродированной субконтинентальной литосферой может привести к крупномасштабной мантийной гетерогенности. Например, (Hart, 1984) считал, что рециклинг в астеносферу приводит к появлению Pb и Sr изотопных аномалий глобального масштаба, формирующихся примерно на одной широте в южном полушарии (DUPAL аномалия).

Харт описал DUPAL аномалию в терминах ее отклонения от типичных Pb изотопных характеристик MORB и OIB северного полушария, формирующих серию когерентных трендов на свинцовых изотопных диаграммах. Для характеристики этой особенности он предложил использовать значения $\Delta 207/204$ и $\Delta 208/204$, представляющие собой отклонение Pb отношений от линии средних значений океанических базальтов северного полушария. Позднее стало ясно, что не только океанические базальты южного полушария отличаются DUPAL аномалией с положительной $\Delta 208/204$, но и HIMU источник с отрицательной $\Delta 208/204$, также встречается в этой области.

Ряд исследователей предположили, что конфигурация DUPAL аномалии является индикатором конвективной структуры глубинной мантии. Существование этой крупной аномалии связано с древними субдукционными зонами группы деструктивных границ литосферных плит, сходных с таковыми, существующими в юго-восточной Азии в настоящее время.

Использование радиогенных изотопов для реконструкции процессов

Поскольку радиогенные изотопы не фракционируют между собой при плавлении и кристаллизационной дифференциации, тренды на изотопных корреляционных диаграммах интерпретируются,

как правило, линиями смешения. Смешение может происходить либо на уровне источников, либо при подъеме первичного расплава к поверхности, например контаминацией коровым материалом

Рассмотренное в главе 6 уравнение двухкомпонентного смешения широко применяется в изотопной геохимии. Например, для системы $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ — $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$:

$$a_1 = (^{144}\text{Nd})_1, a_2 = (^{144}\text{Nd})_2,$$

$$b_1 = (^{86}\text{Sr})_1, b_2 = (^{86}\text{Sr})_2.$$

Поскольку обычно $(^{144}\text{Nd})_1/(^{144}\text{Nd})_2 \neq (^{86}\text{Sr})_1/(^{86}\text{Sr})_2$, а $(^{144}\text{Nd})_1/(^{86}\text{Sr})_1 \neq (^{144}\text{Nd})_2/(^{86}\text{Sr})_2$, то эта двухкомпонентная смесь не дает прямую линию в координатах $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ — $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, за исключением случая, когда два компонента имеют одинаковое Nd/Sm отношение.

Линия смешения на диаграмме $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ —Sr также представляет собой гиперболу, а на диаграмме $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ —1/Sr — прямую линию.

В отличие от Sr—Nd системы, на диаграмме $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ линии смешения всегда будут прямой линией, поскольку эти два отношения имеют общий знаменатель:

$$a_1 = (^{204}\text{Pb})_1, a_2 = (^{204}\text{Pb})_2,$$

$$b_1 = (^{204}\text{Pb})_1, b_2 = (^{204}\text{Pb})_2,$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{b_1}{b_2} = (^{204}\text{Pb})_1/(^{204}\text{Pb})_2.$$

Смешение между мантийными магматическими источниками

Вариации изотопных составов MORB и океанических островов (OIB), развивающихся вне континентальной коры и зоны влияния субдукционных процессов, рассматриваются как результат смешения различных магматических источников. Например, различия в химии MORB и OIB можно объяснить формированием первых из астеносферной мантии, а вторых — из поднимающегося нижнемантийного плюма. Подтверждением этой модели служат данные элементарного анализа базальтов Исландии, позволяющие предполагать существование области смешения между плюмом (OIB-источник) и деплетированной верхней мантии (MORB-источник) к югу от Исландии (Hart et al., 1973). В работе (White et al., 1976, 1979) были приведены данные по драгированным образцам из осевой части Срединно-Атлантического хребта между 29 и 63° N, а также из поперечного пересечения Азорской платформы. MORB показывают существенные вариации $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ вдоль срединно-океанического хребта, но ког-

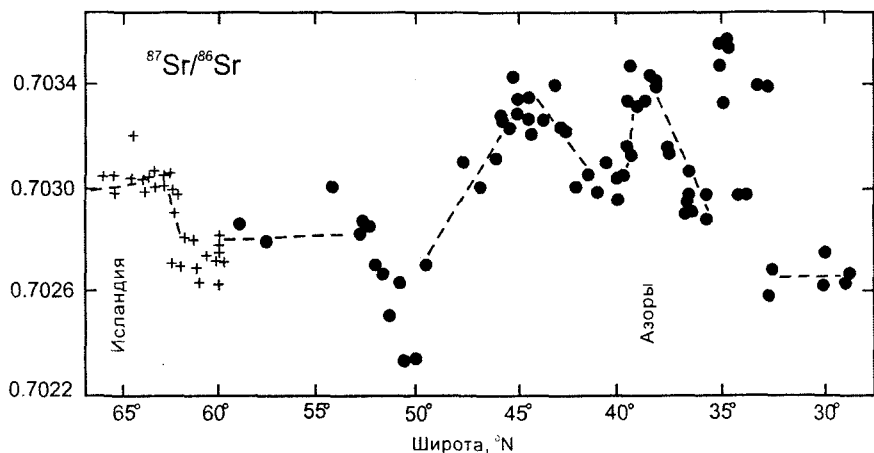


Рисунок 7.17. Изменение отношения изотопов стронция в зависимости от широты точек отбора образцов. В данном случае нет необходимости коррекции на возраст из-за низкого Rb/Sr и молодого возраста проанализированного материала. По Dickin (1995), с небольшими упрощениями.

да MORB и OIB пространственно совмещены (Азорское плато), они имеют сходные изотопные признаки (рис. 7.17).

Смещение материала плюма и астеносферы под Исландией подтверждаются результатами изучения распределения изотопов свинца, которые показывают постепенные вариации составов вдоль Срединно-Атлантического хребта (рис. 7.18). В противоположность этому, Pb изотопный анализ базальтов хребта Колбенсей (Kolbeinsey), расположенного к северу от Исландии, не выявил какой-либо контаминации магм плюмовым материалом.

Магматические источники субдукционных лав

Островодужные системы являются ключевыми структурными элементами плитовой тектоники, зонами активного взаимодействия вещества коры и мантии, формирования основных геохимических резервуаров нашей планеты. Изучению этих структур уделялось и уделяется огромное внимание, но из-за сложности процессов, многие аспекты их функционирования до сих пор остаются не проясненными. В полной мере это относится к магматическим породам, значительно более комплексным по своему генезису чем, например, лавы срединно-океанических хребтов (MORB) или океанических островов (OIB). Кроме надсубдукционной мантии, в островодужном магмогенезе значительную роль играют субдукционные компоненты, об-

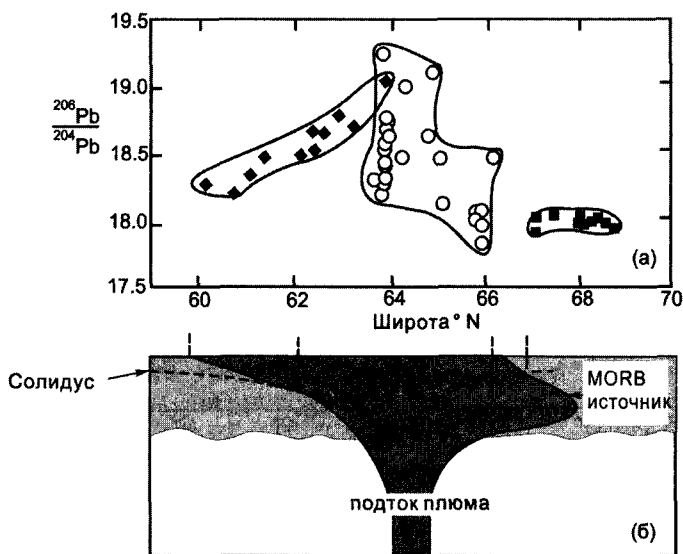


Рисунок 7.18. Интерпретация изотопных данных по Исландскому плюму: (а) – компиляция Pb изотопных данных по Исландии (кружки), хребту Рекджанес (ромб) и хребту Колбенский (квадрат). (б) – Схематический разрез верхней мантии. По Dickin (1995), с небольшими упрощениями.

разованные в результате дегидратации или плавления океанической коры и осадков. Дополнительную неопределенность вносят «несубдукционные» факторы – варьирующий геодинамический режим, гетерогенность литосферной мантии, коровая контаминация, активность задуговых тектоно-магматических событий, трансформных разломов и др.

Расшифровка всех этих процессов требует комплексного геохимического изучения продуктов магматической активности, включая данные по распределению микроэлементов и радиогенных изотопов. Рассмотрим это на примере Курильской островодужной системы, относительно простой по геологическому строению.

Курильская островодужная система включает Курило-Камчатский глубоководный желоб, Большую Курильскую вулканическую гряду и Курильскую глубоководную котловину Охотского моря. При постоянной скорости конвергенции около 8.6 см/год, возраст субдуцирующей океанической коры увеличивается от 90 млн. лет на севере до 118 млн. лет на юге. С древним возрастом погружающейся океанической плиты согласуется значительная максимальная глубина земле-

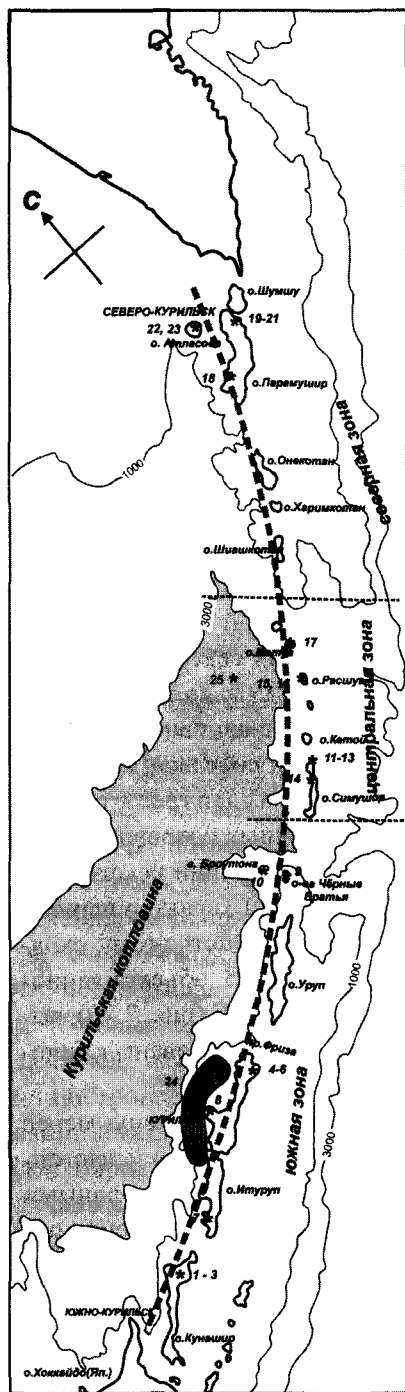


Рисунок 7.19. Схематическая карта Курильских островов и Курильской тыловодужной котловины. По Мартынов и др. (2010).

Цифрами на карте показаны опробованные вулканы: 1-3 – Тятя; 4-6 – Меньшой Брат и Кудрявый; 7 – Львиная Пасть; 8 – Богдана Хмельницкого; 9 – Брат Чирпоев; 10 – Броутона; 11-13 – Уратман; 14 – Превос; 15,16 – Расшуа; 17 – Сарычева; 18 – Чикурачки; 19-21 – Эбеко; 22, 23 – Алаид; 24 – поле небольших подводных вулканов в тылу о. Итуруп (Bindeman, Bailey, 1999); 25 – подводный вулкан Геофизик (Varanov et al., 2002).

Черные и тонкие пунктирные линии – границы южного, центрального и южного секторов; серая – условная граница фронтальных и тыловодужных четвертичных вулканитов.

трясений (до 650 км). Все участки островной дуги классифицируются как зоны умеренного сжатия (Bailey, 1996).

Сходство основных геологических и геодинамических параметров субдукционного процесса на всем протяжении Курильской островной дуги (возраст океанической плиты, мощность коры, глубина до сейсмофокальной зоны) предполагает однотипность магматических процессов. Но геологические и геохимические данные противоречат такому заключению. Существенные вариации размеров островов, учитывая их вулканогенное происхождение, свидетельствуют о различной продуктивности магомгенерирующей системы, аномально высокой на флангах, в зоне локализации трех крупнейших островов островодужной системы – Парамушира на севере, Итурупа и Кунашира на юге. Все три острова кроме того, характеризуются определенными геохимическими особенностями вулканических продуктов.

Хотя все проанализированные образцы характеризуются низкими содержаниями TiO_2 , Nb, Ta и высокими Al_2O_3 , Rb, Ba, U, Th, K, указывающими на субдукционную природу родоначальных магм, многие исследователи отмечали наличие продольной геохимической зональности, связанной с возрастанием с юга на север содержания калия в вулканических породах (Bailey et al., 1989 и др.). Наши данные свидетельствуют о том, что, по-видимому, правильное говорить не о зональности, как о постепенном изменении составов, а об аномальных изотопно-геохимических характеристиках лав трех крупнейших островов. Четвертичные эффузивы двух южных островов, Кунашира и Итурупа, отличают крайне низкие концентрации некогерентных элементов, указывающих на деплетированный характер первичных магм (Мартынов и др. 2005). В противоположность этому, сходные по кремнекислотности вулканы о. Парамушир, объекта данного исследования, аномально обогащены калием, LREE (рис. 7.20), высокочarged катионами (HFSE), но заметно деплетированы в отношении MgO (< 7 масс. %).

Различия в изотопных отношениях Sr, Nd, Pb выражены менее отчетливо, из-за, в целом, ограниченной области вариаций изотопных составов курильских лав по сравнению с другими островными дугами северо-западной Пацифики, включая Японскую. Основные и средние вулканы о. Парамушир характеризуются устойчиво более высокими $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ отношениями (рис. 7.21). На диаграммах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 7.22) их фигуративные точки формируют самостоятельное поле с относительно низкими $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и высо-

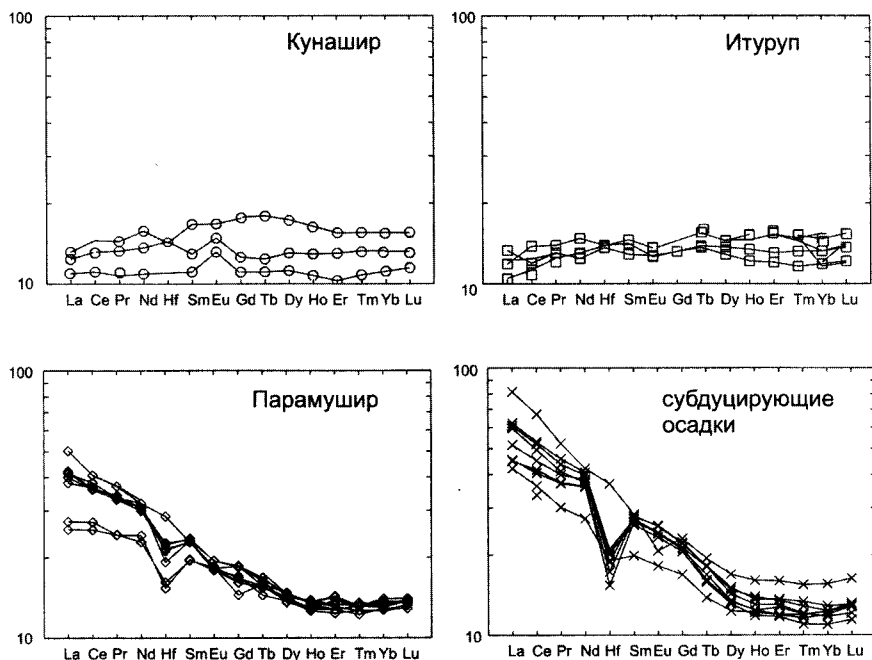


Рисунок 7.20. Нормализованные к среднему базальту срединно-океанических хребтов (N-MORB) концентрации редкоземельных элементов и Hf в базальтах фронтальной зоны Курильской островной дуги и субдцирующих осадков. Данные по валовому составу осадков (Plank, Langmuir, 1998).

кими $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ значениями. Обогащение радиогенным ^{206}Pb наблюдается и для драгированных образцов подводных вулканов, расположенных в тыловой зоне северного звена Большой Курильской гряды (http://www.kscnet.ru/ivs/grant/grant_06/06-3-A-08-326/index.html), что подтверждает полученные нами данные.

Коровая контаминация рассматривается многими исследователями как важный фактор, обеспечивающий геохимические вариации островодужных магматитов. По мнению (Kimura, Yoshida, 2006) изотопно-геохимическая зональность четвертичных лав вулканического фронта северо-восточной Японии во многом определяются различиями составов коровых расплавов-контаминантов. Но в магмогенезе Курильских островов этот процесс, видимо, не играл заметной роли. На диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}-\text{SiO}_2$ (рис. 7.23) четвертичные лавы вулканического фронта формируют субвертикальный тренд, с относительно небольшими колебаниями SiO_2 , что может быть следствием изотопной гетерогенности надсубдукционной мантии, смешения обо-

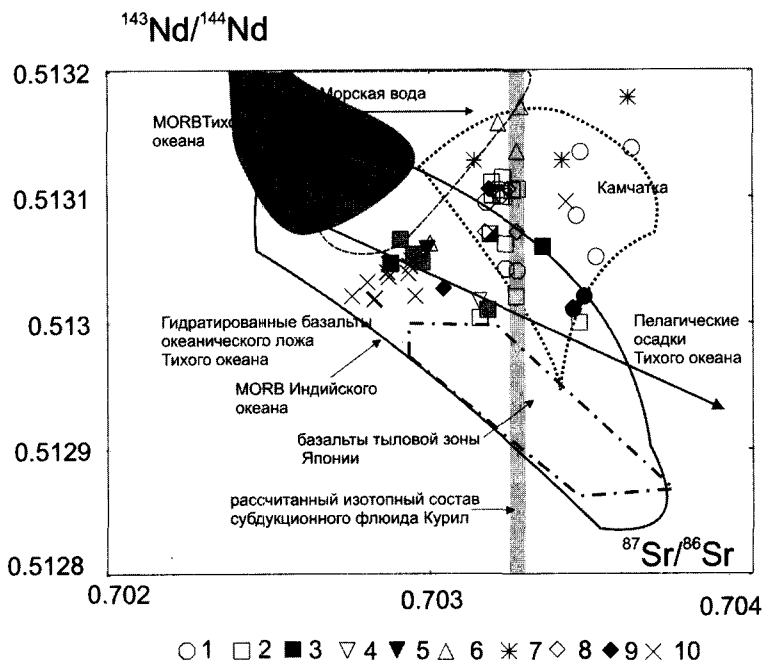


Рисунок 7.21. Изотопные отношения Sr и Nd в четвертичных лавах Курильской островной дуги.

1-2 – о. Кунашир фронтальная (1) и тыловая (2) зоны; 3-4 – о. Итуруп, фронтальная (3) и тыловая (4) зоны; 5, 6 – о-ва Черные Братья, фронтальная (5) и о. Броутона, тыловая (6) зоны; 7 – о. Симушир; 8 – о-ва Матуа и Расшуа, о. Парамушир; 9 – о. Атласова; 10 – подводные вулканы Курильской глубоководной котловины (Baranov et al., 2002; Bindeman, Bailey, 1999). Символы, закрашенные серым цветом – литературные данные (Журавлев и др., 1985). Рассчитанный изотопный состав субдукционного флюида Курил по (Ishikawa, Tera, 1997).

гащенного и деплетированного мантийных источников. Кристаллизационной дифференциации (FC) соответствует субгоризонтальный тренд; кристаллизационной дифференциации, сопровождаемой короной контаминацией (AFC) – диагональный.

Первичная изотопная гетерогенность надсубдукционной мантии, т.е. гетерогенность существовавшая до начала ее метасоматической переработки субдукционными процессами, является, по-видимому, достаточно обычным явлением для протяженных островодужных систем, хотя ее распознавание представляет определенную сложность. Содержание радиогенного Sr, например, в значительной степени контролируется флюидной фазой, а первичные $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ отношения могут «маскироваться» субдукци-

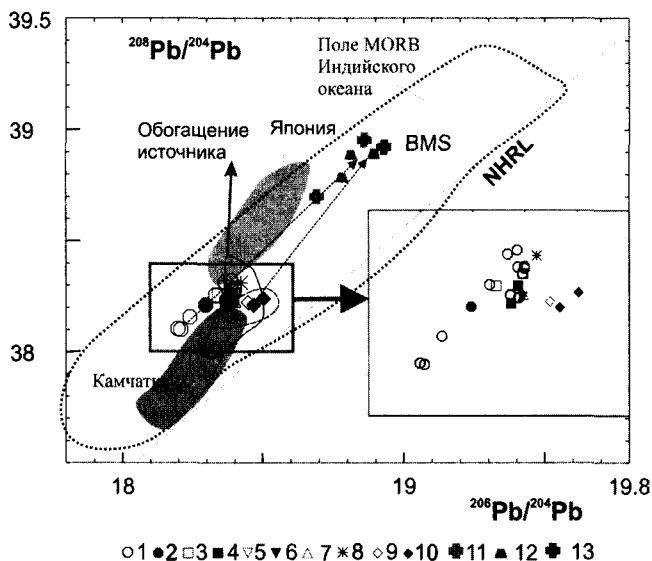


Рисунок 7.22. Изотопные отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для курильских лав. 1, 2 – о. Кунашир, фронтальная (1) и тыловая (2) зоны; 3, 4 – о. Итуруп, фронтальная (3) и тыловая (4) зоны; 5 – о-ва. Черные Братья; 6 – о. Броутона; 7 – о. Симушир; 8 – малые острова центральной зоны; 9 – о. Парамушир; 10 – о. Атласова; 11 – средний состав осадка Марианской островной дуги; 12 – состав осадка субдущающего под Камчатский и Курильский сегмент островной дуги (Plank, Langmuir, 1998); 13 – валовый состав океанического осадка. Пунктиром ооконтурено поле тыловодужных лав северного звена Курильской островной дуги, сплошной линией – южного звена (http://www.kscnet.ru/ivs/grant/grant_06/06-3-A-08-326/index.html). Пунктирные линии – линии смешения мантии с осадочным материалом.

онным осадком, в котором концентрации этих элементов на порядок превышают мантийные.

Для Курильской островодужной системы наиболее информативными индикаторами мантийной гетерогенности являются $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ отношения. На рис. 7.22 вулканы северных Курил с одной стороны, южных и центральных – с другой, формируют различные, но субпараллельные тренды. Первые, отличающиеся низкими концентрациями радиогенного ^{208}Pb , локализуются вблизи линии средних составов MORB Тихого океана (NHRL) и тяготеют к полю четвертичных лав Камчатки. Составы пород южных и центральных островов смещены в поле MORB Индийского океана, частично перекрывая область составов вулканических продуктов Японской островодужной системы. Подобные вариации не совпадают с расчетными линиями смешения деплетированной мантии и осадочного материала

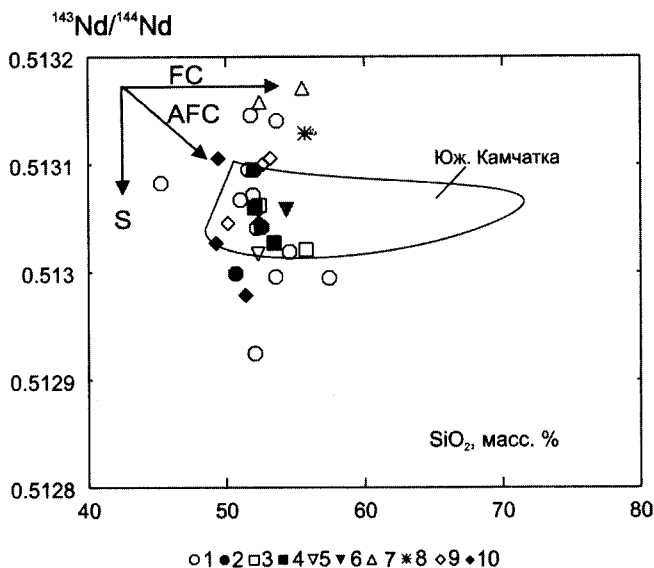


Рисунок 7.23. Отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ – SiO_2 в Курильских вулканитах.

Условные обозначения см. рис. 7.22. Сплошной линией околнурено поле составов лав в-нов Горелый и Мутновский Южной Камчатки (Duggen et al., 2007). FC – фракционная кристаллизация, AFC – кристаллизационная кристаллизация и коровая контаминация, S – вариации составов источника.

(см. рис. 7.22) и свидетельствуют о гетерогенной природе первичной мантии Курильских островов.

Вариации Nd изотопных характеристик в проанализированных образцах (см. рис. 7.21) можно описать моделью смешения надсубдукционный мантии и осадочного материала. Но близость лав южных островов Курильской гряды к вулканитам Японии, а Парамушира – к Камчатки, с учетом свинцовых изотопных данных, логичнее объясняется существованием двух изотопных мантийных доменов – обогащенного, типа MORB Индийского океана, на юге и деплетированного, близкого к MORB Тихого океана – на севере.

Таким образом, изотопные данные по четвертичным вулканитам Курильской островной дуги указывают на незначительную роль коровой контаминации в магмогенезисе и гетерогенный состав мантийного источника северных и южных Курил.

Магматические источники границ скольжения океанических и континентальных литосферных плит (трансформные границы)
Магматизм, связанный с режимом скольжения литосферных плит,

широко распространен и в настоящее время и в геологическом прошлом (Ханчук и др., 1997, 2010), но его идентификация затруднена из-за изменчивости геохимических признаков. Основным источником магматических расплавов считаются астеносферные диапиры, внедряющиеся в метасоматически переработанную надсубдукционную литосферу после прекращения субдукции. Их декомпрессионное плавление должно приводить к появлению расплавов, отличающихся от типично субдукционных магм геохимическими характеристиками MORB и/или OIB источников. Такая ситуация действительно наблюдается в южной и северной Америках, Антарктиде. Здесь, в зонах разрыва субдуцирующей плиты, распространены щелочные базальтоиды с OIB геохимическими характеристиками. Но в пределах сочленения Камчатской и Алеутской островных дуг, где астеносферный диапиризм отчетливо диагностируется методами сейсмической томографии, картина менее отчетливая. Вулкан Ключевской, например, расположенный в зоне температурного влияния потока астеносферной мантии вдоль северной границы субдуцирующей Тихоокеанской плиты, характеризуется базальтовым вулканизмом с типично субдукционными геохимическими признаками. Важным индикатором мантийного диапиризма в зонах разрыва океанической плиты считаются адакиты – особый тип андезитовых лав с геохимическими признаками (высокие отношения LREE/HREE) плавления гранатсодержащего вещества (эклогита) в условиях повышенных температур, связанных или с молодым возрастом субдуцирующей океанической плиты или с потоком горячей океанической мантии в областях ее разрыва. Но этот тип пород пользуется очень ограниченным распространением.

Такая вариабельность геохимических признаков свидетельствует о том, что состав вулканитов зон скольжения литосферных плит, в отличие от магматитов иных геодинамических обстановок, определяется комплексом факторов, включающих предшествующую историю развития территории, динамику разрушения субдуцирующей плиты, степень вовлечения в магматический процесс океанической коры и астеносферы, субконтинентальной литосферы, преобразованной предшествующими субдукционными событиями. Основными диагностическими признаками в этом случае становятся особенности геологической и геохимической эволюции магматизма. Это прекрасно видно на примере Камчатки, где обстановки, связанные с процессами скольжения литосферных плит и с формированием субдукционных окон в погруженной океанической плите (slab-window), рекон-

струируются резкими изменениями типов магматических проявлений и их геохимических характеристик.

В олигоцене (E_3) и раннем миоцене ($N_1^{1'}$) в результате субдукции с востока океанической плиты Кула под окраинно-континентальную структуру Западной Камчатки формируется протяженный вулканический пояс Срединного хребта и Южной Камчатки с развитием умеренно- и высококалиевого магматизма островодужного геохимического типа. Далее в среднем и позднем миоцене (N_1^{2-3}), после аккреции с востока внутриокеанических островных дуг, возникает граница скольжения – на фронте и в тыловой области реализуются сдвиговые процессы с проявлением рассеянного рифтогенеза. Этот этап в позднемiocен-раннеплиоценовое ($N_1^{3-}N_2^{1'}$) время сопровождается магматизмом внутриплитного геохимического типа с проявлением базанит-щелочно-базальтовых магм, формирование которых связано с подъемом астеносферного вещества в условиях образования «slab-window». В плиоцене и плейстоцене в Срединном хребте и Южной Камчатке проявляются магматические ассоциации с умереннокалиевыми, высококалиевыми и шошонит-латитовыми сериями пород. В центральных и тыловых областях вулканического пояса Срединного хребта в этот период наблюдаются проявления не типичных для надсубдукционных обстановок щелочно-оливин-базальт-трахиткомендитовой и щелочно-базальт-гавайитовой вулканических серий, породы которых имеют геохимические характеристики, переходные между островодужными и внутриплитными вещественными типами. Геодинамический режим, определяющий формирование таких переходных геохимических разновидностей магм может рассматриваться в рамках моделей поступления астеносферного вещества в область метасоматизированной литосферной мантии в связи с образованием субдукционных окон (slab-window) в погружающейся океанической плите. В свою очередь «разрывы» субдуцированной океанической литосферы могут быть связаны на этом этапе с реализацией новых сдвиговых процессов, обусловивших скольжение литосферных плит и формирование условий растяжения на фронте и в тылу активной окраины. Одним из следствий этого процесса могло стать формирование крупной структуры растяжения во фронтальной зоне, а именно Центральной Камчатской депрессии. Проявление в раннем плейстоцене на западном фланге депрессии в зоне субмеридианального простиранья адакитового магматизма (рис. 7.24) дают основание предполагать длительное развитие процессов скольжения литос-

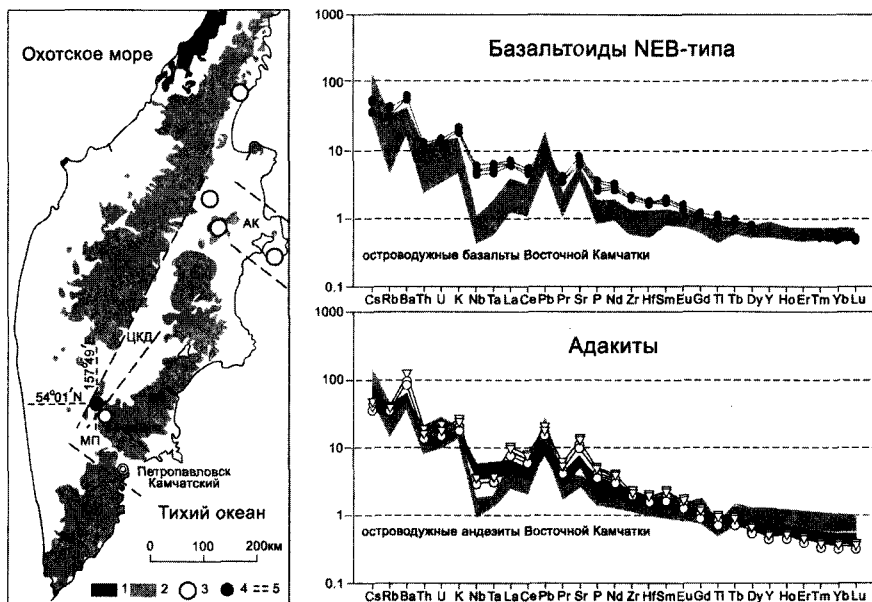


Рисунок 7.24. Проявления адакитового вулканизма в пределах Камчатского полуострова. По Перепелов и др. (2009), с небольшими изменениями.

1 – E1-E22 вулканический пояс Западной Камчатки; 2 – E3-N1 и N2-Q вулканические пояса Камчатки: Срединного хребта (СХ), Южной Камчатки (ЮК), Восточной Камчатки (ВК); 3-4 – участки проявления адакитового вулканизма Центральной Камчатской депрессии (3-ранее установленные, 4 – исследованные авторами); 5 – условные границы ЦКД, структуры Алеутско-Камчатского сочленения (АК), Малко-Петропавловской поперечной структуры (МП).

ферных плит, приводящих к нарушению сплошности субдуцируемой океанической литосферы (Перепелов и др., 2009). Об этом однозначно свидетельствуют соотношения свинцовых изотопов. Восточная окраина Евразии является границей двух основных изотопных доменов – MORB Индийского (субконтинентальная литосфера) и Тихого (океаническая литосфера и астеносфера) океанов. По соотношению $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ адакиты располагаются вблизи линии средних составов MORB Тихого океана (рис. 7.25), что уверенно указывают на преобладающую роль океанической коры в их происхождении.

Аналогичная картина наблюдается в пределах восточного Сихотэ-Алиня. (рис. 7.26). Высокая величина $\Delta 8/4\text{Pb}$ в относительно древних (50 и более млн. лет) и относительно молодых (менее 15 млн. лет) базальтах свидетельствует о преобладающем вкладе в их магмогенезис

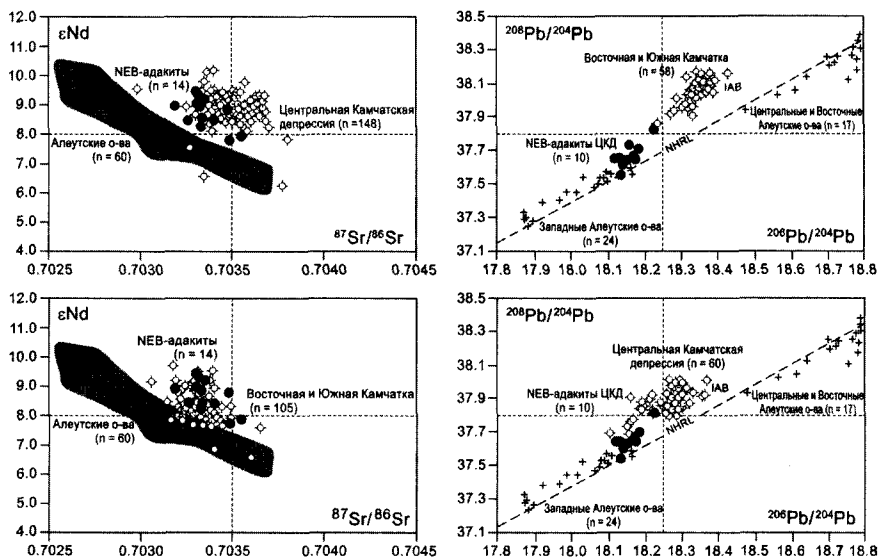


Рисунок 7.25. Геохимические характеристики NEB (высококиониевые базальты) – адakitового вулканизма Центральной Камчатской депрессии. По неопубликованным данным А.Б. Перепелова.

субконтинентальной литосферной мантии (MORB Индийского океана). Резкое уменьшение этой величины в интервале 50-20 млн. лет указывает на вовлечение в магмогенезис деплетированной океанической астеносферы (MORB Тихого океана), что возможно только после разрыва субдукционной пластины и формирования субдукционных окон (рис. 7.26).

Таким образом, процессы скольжения литосферных плит, определяющие формирование «slab-window» и возможность взаимодействия метасоматизированной надсубдукционной мантии и подлитосферного источника, могли стать причиной проявления на различных этапах кайнозойской истории Камчатки магматических комплексов внутриплитного и E-MORB геохимических типов, а также приводили к реализации процессов палингенеза и NEB-адakitового магматизма.

На рис. 7.27 приведена модель кайнозойской магматической активности Камчатки с этапами субдукции и скольжения литосферных плит и по А.И. Ханчуку (Ханчук и др., 2010).

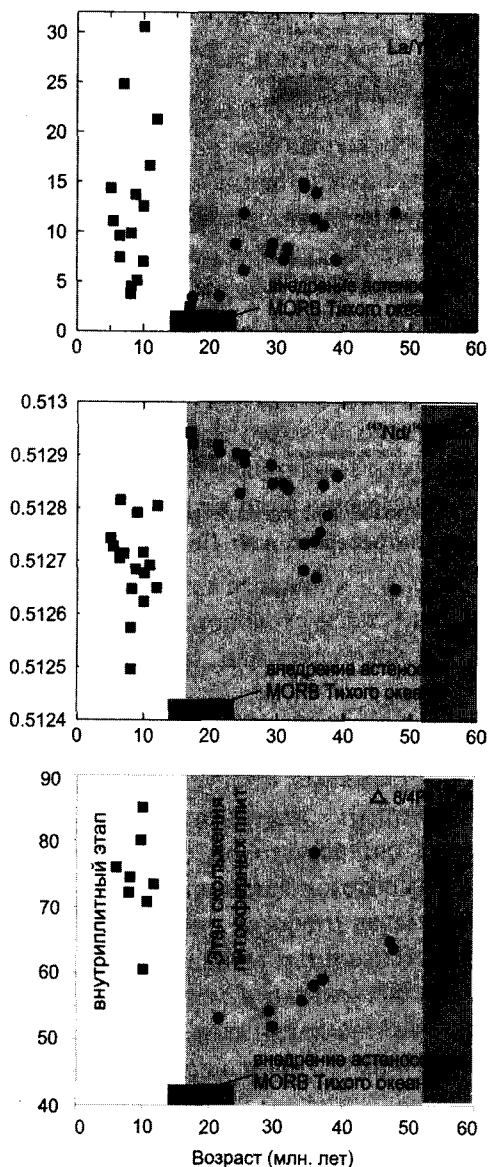


Рисунок 7.26. Индикаторные микроэлементные и изотопные соотношения в кайнозойских базальтах восточного Сихотэ-Алиня.

В интервале 40-17 млн. лет наблюдается резкое возрастание степени микроэлементной и изотопной деплетированности пород. Падение $\Delta 84\text{Pb}$ однозначно указывает на внедрение в обогащенную литосферную мантию Индийского MORB-типа деплетированного астеносферного диапира с изотопными характеристиками MORB Тихого океана. По Мартынов, Ханчук (2010), с небольшими изменениями.

ГЛАВА 8

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ

Большинство элементов, встречающихся в природе, имеет несколько стабильных изотопов, но геохимический интерес представляют только те из них, которые имеют небольшую массу. Это связано как с аппаратурными возможностями определения изотопных соотношений элементов, так и способностью легких изотопов фракционировать между собой в природных условиях. В настоящее время реально используются стабильные изотопы водорода, углерода, кислорода, серы и азота. Их изучение позволяет оценивать эффекты взаимодействия флюид – порода, источники вещества и палеотемпературы. В данной главе эти вопросы будут рассмотрены конспективно, главным образом для кислорода, стабильные изотопы которого давно и результативно применяются при описании разнообразных геологических процессов.

8.1. Отношение стабильных изотопов

Отношение стабильных изотопов δ (дельта) измеряется по отношению к стандарту. Например, для кислорода оно рассчитывается по формуле:

$$\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = \left\{ \left[\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{(образец)}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{(стандарт)}}} - 1 \right] / \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{(стандарт)}}}{1} \right\} * 1000. \quad (8)$$

При умножении на 1000 результат выражается в промиллях (‰), а не в процентах (%). Значение дельта +10 будет означать, что образец обогащен изотопом ^{18}O по отношению к стандарту на 1%. При этом, под стандартом понимается некоторый природный объект (порода, вода и др.), количество которого весьма значительно (чтобы не было проблем с получением материала) и который исследован самым тщательным образом в разных лабораториях. Наиболее часто в качестве стандарта используется средняя океаническая вода или SMOW (standard mean oceanic water). В этом случае уравнение (8) преобразуется к виду:

$$\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{образец}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} * 1000. \quad (8.1)$$

Главной целью изучения стабильных изотопов является изучение процессов в природе, которые приводят к разделению изотопов на основании различия масс, а не химических процессов, как это имеет место в случае радиогенных изотопов. Процесс разделения называется изотопным фракционированием и обычно осуществляется в при-

роде тремя различными способами:

(1) изотопные обменные реакции. В этом случае изотопное фракционирование контролируется силой химических связей в соответствии с главным правилом: более легкие изотопы обладают менее сильными связями по сравнению с тяжелыми;

(2) кинетические процессы. Кинетически контролируемое изотопное фракционирование отражает готовность конкретного изотопа к реагированию на какой-либо фактор. Кинетические эффекты можно оценить только в случае, когда реакция не завершена;

(3) физико-химические процессы, такие как эвапоритизация и конденсация, плавление и кристаллизация, а также диффузия.

Фракционирование изотопов между веществами А и Б (например, кварц и магнетит) может быть описано фактором фракционирования α , который для кислорода выглядит следующим образом:

$$\alpha = \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{в кварце}} / \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{в магнетите}} \quad (8.1)$$

где значения $\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}_{\text{в кварце}}$ и $\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}_{\text{в магнетите}}$ являются измеренными в существующих кварце и магнетите.

Фактор фракционирования между сосуществующими минералами может также определяться по формуле:

$$1000 \ln \alpha_{\text{минерал1-минерал2}} = A(10^6/T^2) + B, \quad (8.2)$$

где температура дается в градусах Кельвина, а А и В, являются константами и определяются экспериментально.

Существует очень важный для геологических исследований температурный контроль изотопного фракционирования. Это свойство применяется в изотопной термометрии. Относительное изменение объема в изотопных обменных реакциях, напротив, весьма незначительное, поэтому влияние изменения давления на реакции незначительное.

В некоторых случаях изотопное фракционирование контролируется кинетическими факторами. Например, бактериальное восстановление сульфатов морской воды в сульфидную фазу происходит на 2.2% быстрее для легкого изотопа ^{32}S , чем для тяжелого изотопа ^{34}S .

При изотопном фракционировании в результате диффузии происходит обогащение легким изотопом по отношению к тяжелому в направлении транспорта вещества. При диссипляции пар обогащается легким изотопом. Это свойство приложимо при изучении процессов эвапоритизации или конденсации метеорных вод.

Химический состав пород оказывает, как правило, весьма незначи-

тельное влияние на процессы изотопного фракционирования. В то же время, отмечается, что в некоторых случаях тяжелые изотопы предпочтительнее ассоциируют с элементами, имеющими высокий ионный потенциал.

8.2. Использование изотопов кислорода для реконструкции геологических процессов

Существует три изотопа кислорода, которые распространены в природе в следующей пропорции:

$$^{16}\text{O} = 99.763\%;$$

$$^{17}\text{O} = 0.0375\%;$$

$$^{18}\text{O} = 0.1995\%.$$

В геологических исследованиях используются два стандарта. В геотермии для низкотемпературных измерений применяется стандарт PDB (белемнит из меловых отложений Южной Каролины). Во всех остальных случаях – стандарт SMOW (средний состав морской воды), в котором отношение изотопов кислорода и водорода соответствует расчетному составу морской воды. Между собой эти два стандарта коррелируют в соответствии с формулами:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03091^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.01 \quad (8.3)$$

или

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0.97002^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - 29.98. \quad (8.4)$$

Палеоклиматология

В водяном паре, образующемся при испарении морской воды, предпочтительнее концентрируется легкий изотоп ^{16}O . Поэтому облака и дождевая вода имеют негативную величину δ , причем ее численное значение является функцией климатической температуры.

В действительности, данные по изотопному составу кислорода в водяном паре над океанами не соответствуют экспериментальным результатам, полученным при изучении процесса испарения (рис. 8.1). В северных частях Тихого и Атлантического океанов регистрируются более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$, что обусловлено кинетическими явлениями.

При образовании в облаках дождевых капель в результате конденсации водяного пара жидкая фаза обогащается ^{18}O , поэтому изотопный состав кислорода в первых каплях подобен изотопному составу элементов в океанической воде. Продолжающееся удаление из влаж-

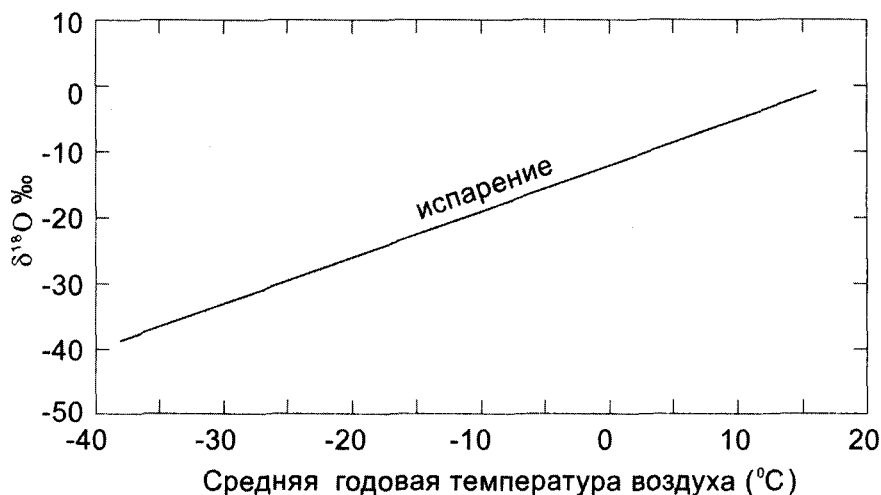


Рисунок 8.1. Взаимоотношение между $\delta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ и средней годовой температуры для процесса испарения воды. По Winter (2010), с небольшими изменениями.

ных воздушных масс преимущественно ^{18}O приводит к обогащению оставшегося пара ^{16}O . В результате такого процесса, значения δ в жидких и твердых осадках становится отрицательным.

Следовательно, в результате изотопного фракционирования при испарении морской воды и последующей конденсации пара, пресная вода, как правило, обедняется ^{18}O по сравнению с морской водой. На основании большого числа анализов образцов метеорных вод было показано, что величина $\delta^{18}\text{O}$ варьирует приблизительно от 0 до -60‰. Самые низкие значения свойственны снегу, выпадающему в высоких широтах и/или на значительной высоте над уровнем моря при низких температурах. Была установлена также очень четкая линейная зависимость между среднегодовыми значениями $\delta^{18}\text{O}$ в атмосферных осадках и среднегодовой температурой. Аналитический вид этой зависимости:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{cp}} = 0.695T - 13.6, \quad (8.5)$$

где $\delta^{18}\text{O}_{\text{cp}}$ – среднегодовые значения $^{18}\text{O}_{\text{cp}}$ в осадках, T – среднегодовая температура воздуха в поверхностных слоях в градусах Цельсия. Такой характер зависимости ^{18}O от температуры воздуха отражает тот факт, что коэффициент разделения изотопов увеличивается при уменьшении температуры.

Однако при анализе образцов, отобранных в различных точках

земного шара, линейная зависимость среднемесячного значения $\delta^{18}\text{O}$ от T не наблюдается. Данные лучше всего описываются набором кривых, характеризующим отдельные районы. Эти кривые имеют тенденцию к схождению в точке, соответствующей значениям $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ и $T = 30^\circ\text{C}$.

При движении влажных воздушных масс по направлению к высоким широтам значение $\delta^{18}\text{O}$ в дожде и снеге, выпадающих из этих воздушных масс, постепенно уменьшается в результате действия различных факторов: 1) изотопного фракционирования, обусловленного разницей давления паров молекул воды с различным изотопным составом; 2) понижения температур воздушных масс и, связанное с этим, увеличение коэффициентов разделения; 3) вторичного испарения воды из дождевых капель и воды, находящейся на поверхности Земли; оба эти процесса приводят к обогащению пара ^{16}O ; 4) испарения воды растениями, что также приводит к обогащению пара ^{16}O .

Кислород атмосферы значительно обогащен ^{18}O , величина которого составляет $+23.5\text{‰}$. Это явление, называемое эффектом Дола, по-видимому, обусловлено преимущественным удалением из атмосферы ^{16}O при дыхании растений и животных. Кислород, образованный при фотосинтезе, выделяется при разложении молекул воды и характеризуется средневзвешенным значением $\delta^{18}\text{O}$ равным $+5\text{‰}$. Поскольку коэффициент разделения при изотопном обмене кислорода между водой и молекулярным кислородом практически равен единице, атмосферный кислород не находится в изотопном равновесии с гидросферой.

Особенности изотопного фракционирования кислорода используются в палеоклиматических исследованиях. Изотопный состав кислорода в снеге, осаждаемом в полярных районах и горах на значительной высоте над уровнем моря, определяется, главным образом, температурой. По этой причине $\delta^{18}\text{O}$ имеет большие отрицательные значения и варьирует в зависимости от сезонных изменений температур, а также географической широты и высоты над уровнем моря. Систематические измерения этих величин позволяют получить информацию о течении ледников, скорости накопления снега и климатических изменений за последние 100 тыс. лет.

Сезонные вариации $\delta^{18}\text{O}$ в снеге используются для датирования его слоев. Снег, выпавший в летнее время, характеризуется меньшими отрицательными значениями $\delta^{18}\text{O}$, чем снег, выпавший в зимой при более низких температурах. Изотопные профили снега и фир-

на в различных районах Антарктиды были использованы для определения средней скорости накопления воды. Так, например, по изотопному профилю кислорода (рис. 8.2) было найдено, что среднегодовая скорость аккумуляции воды на Южном полюсе в период с 1958 по 1963 гг. составляла 7 см.

Хотя сезонные вариации величины $\delta^{18}\text{O}$ в годичных слоях постепенно стираются, абсолютные значения $\delta^{18}\text{O}$ регистрируют климатические условия в основном как средние температуры воздуха. Поэтому анализ кернов льда большой длины, не содержащих перерывов, отобранный из континентальных ледников Гренландии и Антарктиды, воссоздает климатические условия за период времени, длительность которого соответствует наиболее древнему слою извлеченного льда. Изотопный профиль кислорода керна района станции Бэрд в Антарктиде показывает широкий минимум значений $\delta^{18}\text{O}$, соответствующий похолоданию климата в период Висконсинского оледенения с 66 000 до 11 000 лет назад.

Одной из первых задач при изучении изотопии кислорода являлась оценка температур отложения карбонатных пород. В дальнейшем были изучены другие пары кислородсодержащих минералов и разработаны геотермометры как для низких, так и для высоких температур. Низкотемпературные термометры (как правило, по кальцитам) используются для определения палеотемператур в древних палеобассейнах на основании исследований отлагавшихся в тот момент минералов. При этом предполагается, что: (1) изотопное отношение

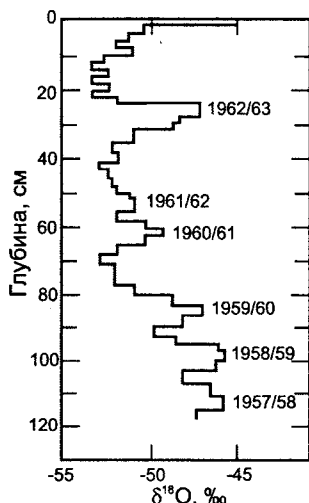


Рисунок 8.2. Сезонные вариации $\delta^{18}\text{O}$ в снеге и фирне на Южном полюсе. Данные отражают накопление снега в периоды южного лета. По Фор (1989), с небольшим упрощением.

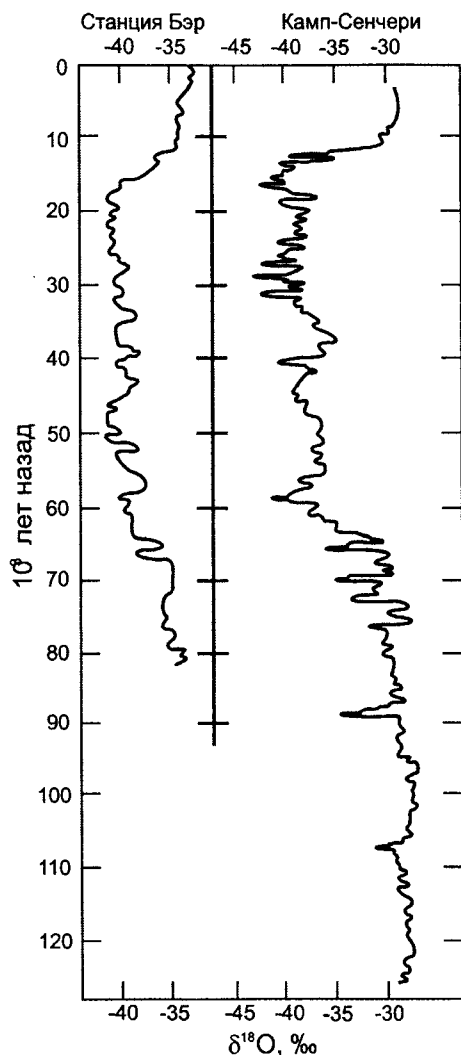


Рисунок 8.3. Вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ в кернах льда из станции Бørн в Антарктиде и Кэмп-Сенчери в Гренландии. Шкала времени основана на теоретической модели течения ледника. Более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ для периода 70 000-12 000 лет назад, наблюдаемые в обоих кернах, отражают более холодные климатические условия в течении последнего оледенения. По Фор (1989), с небольшими упрощениями.

кислорода в прошлом было таким же, как и в современной морской воде; (2) измеренное изотопное отношение в кальците является первичным, а сам процесс отложения кальцита был равновесным. Поскольку температура в придонной части бассейнов является функцией его глубины, то изотопию кислорода можно также использовать для оценки глубин бассейнов отложения. Низкотемпературную изотопную геотермометрию можно также использовать для оценки температур диагенеза, геотермальных систем, низкотемпературного метаморфизма, как в пределах континентальной, так и океанической кор.

Вариации $\delta^{18}\text{O}$ в разных породах и флюидах могут быть весьма значительны (рис. 8.4). В хондритах и в мантийном веществе значения $\delta^{18}\text{O}$ располагаются в узком интервале вблизи 5.7‰, которое для Земли и Луны, как предполагается, не изменялось со временем. Большинство гранитов, метаморфических пород и осадков обогащены $\delta^{18}\text{O}$ относительно мантии, а морская вода и метеорные воды, напротив, обеднены.

Стабильные изотопы часто являются неравновесными в породах, образовавшихся при высокой температуре, поскольку равновесие с флюидной фазой достигалось уже после кристаллизации. Поэтому высокотемпературная геотермометрия позволяет оценить взаимодействие флюид-порода, но не температуры субсолидных реакций или кульминации метаморфизма в магматических или метаморфических системах.

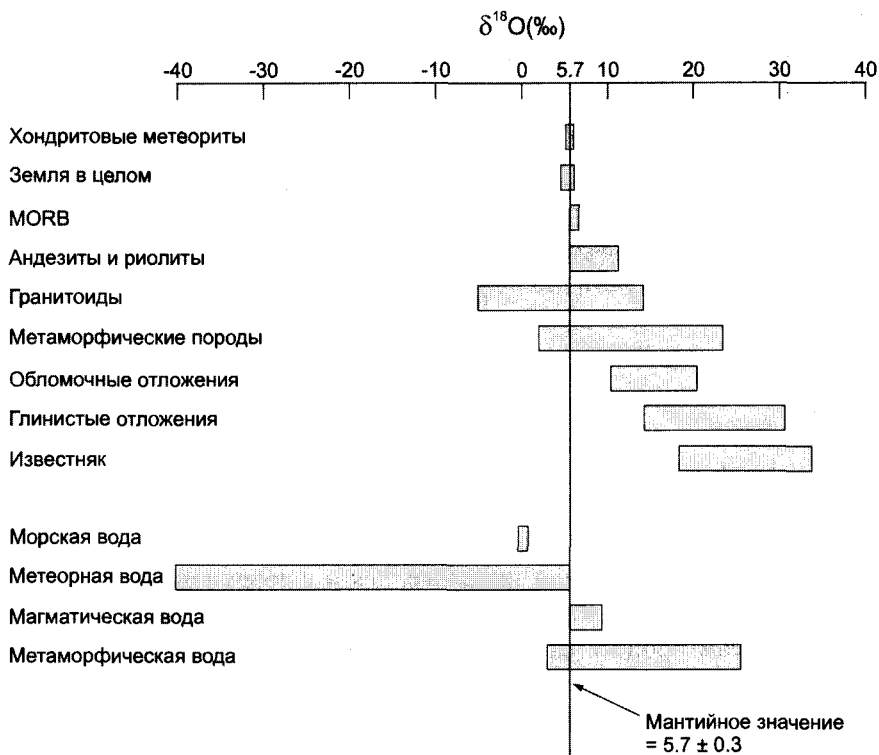


Рисунок 8.4. Диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$ магматических, осадочных, метаморфических пород, хондритовых метеоритов и воды. По Сляров и др. (2001), с небольшими изменениями.

Кислород в литосфере

Кислород является важной составляющей в большинстве минералов. В магматических, осадочных и метаморфических породах $\delta^{18}\text{O}$ показывает систематические вариации, которые содержат важную информацию об истории их формирования. Например, $\delta^{18}\text{O}$ в большинстве магматических пород колеблется от +5 до +15, что существенно отличается от поверхностных осадков, которые обмениваются кислородом с метеорными водами и находятся с ними в равновесии. Таким образом, $\delta^{18}\text{O}$ различно для мантийных пород/минералов и осадков и может быть использовано для оценки степени контаминации мантийных магм коровыми осадками. Другие магматические породы показывают более низкие ^{18}O значения, что интерпретируется как результат обмена между породами и фильтрующейся метеоритной водой. В работе (O'Neil et al., 1977) значения $\delta^{18}\text{O}$, наряду с изотопами водорода, были использованы для выделения среди гранитных плутонов Австралии разновидностей пород, связанных с плавлением глубинного источника и осадочных пород, обогащенных глинистой фракцией. Изотопы кислорода также применяются при изучении генезиса гидротермальных руд.

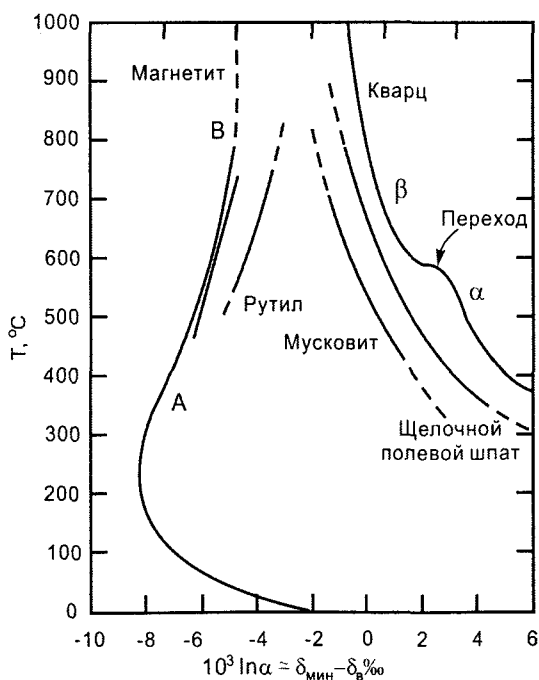


Рисунок 8.5. Зависимость коэффициентов разделения изотопов кислорода между минеральными фазами и водной фазой от температуры. Коэффициент разделения выражается величиной $10^3 \ln \alpha$, которая практически равна численному значению разности величин $\delta^{18}\text{O}$ для минерала и воды, находящегося в изотопном равновесии. По Фор (1989), с небольшими изменениями.

Стабильные изотопы метаморфических пород являются хорошим индикатором природы исходных пород, претерпевших метаморфизм. Они также являются показателями природы метаморфического флюида и степени взаимодействия порода-флюид.

Изотопный обмен между минералами и межгранулярным флюидом зависит от температуры. В принципе, возможно использование стабильных изотопов для оценки температур образования минералов. Но при этом необходимо учитывать возможное влияние процессов, которые могут существенно изменить первичные равновесные значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магматическая геохимия является быстро развивающимся направлением геологии. Данные, полученные за последние десятилетия, позволили получить принципиально новую информацию о строении и эволюции глубинных зон нашей планеты, особенностей магмогенезиса в пределах различных геодинамических обстановок. С развитием аналитических методов, в исследования вовлекаются все новые элементы, что позволяет уточнять уже разработанные петрогенетические модели.

Геология сложная наука и не все проблемы мы еще в состоянии решить. Но некоторые процессы уже поддаются расшифровке и огромную роль в этом играет магматическая геохимия.

Приложение

1. 1 масс. % = 10000 г/т.
2. $\text{FeO}^*_{\text{общ}} = \text{FeO} + 0.8998 \text{Fe}_2\text{O}_3$.
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3^*_{\text{общ}} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.1113 \text{FeO}$.
4. Нормализация элементов к 8 масс. % MgO (по Turner, Hawkesworth, 1995):

$$Y_8 = Y_{\text{обр.}} + m (8 - \text{MgO}_{\text{обр.}}) \quad (\text{П1})$$

$Y_{\text{обр.}}$ – содержание элемента в образце; $\text{MgO}_{\text{обр.}}$ – содержания окиси магния в образце; m – угол наклона линейного тренда серии образцов на диаграмме $\text{MgO}_{\text{обр.}} - Y_{\text{обр.}}$. Для построения тренда используются образцы с содержанием MgO превышающим 5 масс. %.

Угол наклона можно получить, используя широко распространенное офисное приложение Exell.

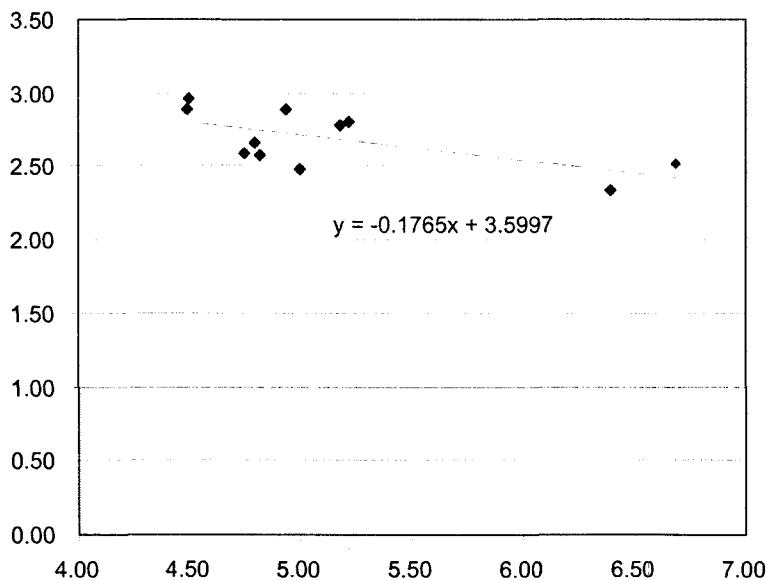


Рисунок П1. Пример построения линейного тренда в Exell. Значение -0.1765 равно m в уравнении (П1).

5. Пересчет анализов для нанесения на диаграмму

$$\text{Ca} - (\text{Fe} + \text{Mg}) - \text{Al} - (\text{Na} + \text{K}):$$

а) пересчитываем окислы на атомные количества элементов;

б) $\text{FeO}^* = \text{FeO} + 0.8998 \text{Fe}_2\text{O}_3$;

- в) суммируем атомные количества магния и суммарного железа;
 г) вычисляем величину $Al - (Na + K)$;
 д) суммируем $Ca, (Mg + \Sigma Fe), [Al - (Na + K)]$ и приводим к 100%.
6. Содержания малых и микроэлементов в *N-MORB*, используемые при построении многокомпонентных нормализованных диаграмм в работе (Pearce, 1983):

TiO ₂	1.5%
K ₂ O	0.15%
P ₂ O ₅	0.12%
Rb	2
Sr	120
Y	30
Zr	90
Ce	10
Sm	3.3
Yb	3.4
Hf	2.4
Ta	0.18
Th	0.2
Ba	20

Другие значения, используемые при построении многокомпонентных нормализованных диаграмм и порядок расположения элементов, приведены в таблице 6.3.

7. Состав примитивного базальта, равновесного с мантийным лерцолитом:

$MgO > 8.5$ масс. %;

$Ni > 150$ г/т;

$Cr > 200$ г/т;

$Mg\# = [100Mg/(Mg + Fe_{\text{общ}})] > 60$

8. Расчет $\Delta 7/4$ и $\Delta 8/4$ – индикаторов обогащенной мантии по отношению к средней линии океанических базальтов северного полушария (NHRL) (по Rollinson, 1993):

а) Вычисляем $(^{207}Pb/^{204}Pb)_{\text{NHRL}}$ и $(^{208}Pb/^{204}Pb)_{\text{NHRL}}$ для каждого образца

с известным отношением $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{обр.}}$:

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}} = 0.1084 (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{обр.}} + 13.491 \quad (\text{П2})$$

$$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}} = 1.209 (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{обр.}} + 15.627 \quad (\text{П3})$$

б) Вычисляем $\Delta 7/4$ и $\Delta 8/4$ для каждого проанализированного образца, используя результаты вычисления по уравнениям (П1) и (П2):

$$\Delta 7/4 = [(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{обр.}} - (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}}] * 100 \quad (\text{П4})$$

$$\Delta 8/4 = [(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{обр.}} - (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}}] * 100 \quad (\text{П5})$$

9. CHUR (CHondritic Uniform Reservoir) модель предполагает, что примитивная мантия Земли имела такой же состав, как и средний хондритовый метеорит на время формирования Земли, которое принимается 4.6 млрд. лет.

$$T_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{обр. сегодня}} - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR сегодня}}}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{обр. сегодня}} - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR сегодня}}} + 1 \right] \quad (\text{П6})$$

Подставляя значения $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR сегодня}}$ и $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR сегодня}}$ из таблицы 6.3 (Rollinson, 1993)

$$T_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{обр. сегодня}} - 0.511836}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{обр. сегодня}} - 0.1967} + 1 \right] \quad (\text{П7})$$

10. Расчет значения CHUR на время t , используя значения $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$, $\text{Sm}/\text{Nd} = 0.325$ (Rollinson, 1993):

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{CHUR},t} = \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{CHUR,сегодня}} - \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{CHUR,сегодня}} \times (e^{\lambda t} - 1) \quad (\text{П8})$$

11. Расчет $\varepsilon_{\text{Nd}}^t$:

$$\varepsilon_{\text{Nd}}^t = \left[\frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{образец},t}}{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR},t}} - 1 \right] \times 10^4 \quad (\text{П9})$$

Диаграммы плавкости – диаграммы зависимости фазового состава от T и химического состава системы.

Дивергентные или конструктивные границы литосферных плит – срединно-океанические хребты в пределах которых происходит формирование новой океанической литосферы.

Изоморфные компоненты – компоненты образующие в пределах данных пород непрерывную изоморфную серию. ($MgO-FeO$) может рассматриваться как один компонент, т.к. изменение соотношений MgO и FeO не приводит к появлению новых фаз, а вызывает только изменения железистости темноцветных минералов. Однако для парагенезисов основных и ультраосновных пород, основных кристаллосланцев это сделать нельзя, поскольку MgO и FeO ведут себя как независимые компоненты, обуславливая существование индивидуальных фаз.

Инконгруэнтное плавление – плавление в системе с перитектической точкой, в которой происходит реакционное взаимодействие расплав-минерал с растворением одной твердой фазы и кристаллизацией другой. Например в бинарной системе D (твердая фаза) – $L + A$ (твердая фаза). Наиболее известный пример – реакционные взаимоотношения оливина и ортопироксена при возрастании активности кремнезема

Конвергентные или деструктивные границы литосферных плит – зоны погружения (субдукции) океанических плит под континент или другую океаническую плиту.

Конноды – линии, соединяющие на диаграмме состав–парагенезис сосуществующие и находящиеся в равновесии фазы или минералы.

Котектика – моновариантное состояние системы, в котором одновременно кристаллизуются несколько минеральных фаз.

Кремнекислородные тетраэдры – прочно связанная группа, состоящая из кремния и окружающих его четырех атомов кислорода (SiO_4^{4-}), «скелетная» основа силикатных породообразующих минералов и расплавов.

Ликвация – расслоение расплава на две несмешивающиеся жидкости.

Первичные расплавы – расплавы, образовавшиеся в результате плавления магматического источника.

Перитектика – состояние системы и соответственно точка на диаграмме, в которой происходит перитектическая реакция.

Перитектическая реакция – более общий термин, обозначающий инконгруэнтное преобразование при плавлении (синоним инконгруэнтного плавления) или кристаллизации.

Равновесная кристаллизация – процесс, при котором кристаллизующиеся минеральные фазы постоянно находятся в равновесии с расплавом.

Равновесное плавление – процесс обратный равновесной кристаллизации. Образующийся расплав находится в равновесии с релитовой минеральной ассоциацией на всех стадиях плавления.

Раздел Мохоровича (Мохо или М) – зона градиента скоростей прохождения сейсмических волн, которая рассматривается как нижняя граница коры или верхняя граница мантии.

Родоначальные расплавы – наиболее примитивные основные магмы в составе данной магматической ассоциации. способные привести к формированию всех остальных разновидностей в результате кристаллизационной дифференциации. Родоначальные и первичные расплавы могут быть или могут не быть тождественны в зависимости степени эволюции первичных магм при их движении от очага генерации к поверхности.

Сейсмическая томография – метод, основанный на трехмерном описании распределения скоростей сейсмических волн.

Сольвус – линия или поверхность, ограничивающая поле распада твердых растворов.

Конгруэнтное плавление – плавление, при котором твердая фаза и ее расплав имеют одинаковый состав.

Субсолидус – поле или объем диаграммы и состояние системы, в которой присутствуют жидкие и твердые фазы (ниже, по Т, линии или поверхности ликвидуса).

Эвтектика – невариантное состояние системы и соответственно точка на диаграмме, в которой при наименьшей Т из расплава одновременно кристаллизуется максимальное число фаз системы.

Фракционная кристаллизация – процесс, при котором кристаллизующаяся минеральная фаза мгновенно отделяется от расплава, не реагируя с ним в дальнейшем.

Фракционное плавление – образующиеся мелкие порции расплава мгновенно отделяются от остаточной (релитовой) минеральной ассоциации, физически не реагируя с последней и не меняя своего состава.

Хондры – мелкие округлые зерна силикатов магния в каменных

метеоритах, образовавшихся при кристаллизации мелких капель расплава.

Хондриты и ахондриты – каменные метеориты соответственно содержащих и не содержащих хондры.

S- и P-типы волн – соответственно поперечные и продольные сейсмические волны, с различной способностью проникновения через физические среды. S-волны затухают в зонах, содержащих магматическую жидкость.

ЛИТЕРАТУРА

Андерсон П. Неорганическая геохимия. М.: Мир, 1985. 338 с.

Арискин А. А., Френкель М. Я. Моделирование фракционной кристаллизации основных силикатных расплавов на ЭВМ // Геохимия, 1982. № 3. С. 338-339

Арискин А. А., Бармина Г. С., Озеров А. Ю., Нильсен Р. Л. Генезис высокоглиноземистых базальтов Ключевского вулкана // Петрология, 1995. Т. 3. № 5. С. 496-521.

Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М: Наука, 2000. 363 с.

Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избр. соч. 1954. Т. 1.

Журавлев Д. З., Цветков А. А., Журавлев А. З., Гладков Н. Г., Чернышов И. В. Латеральные вариации изотопных отношений неодима и стронция в четвертичных лавах Курильской островной дуги и их петрогенетическое значение // Геохимия, 1985. № 12. С. 1723-1736.

Йодер Г. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965. 247 с.

Классификация и номенклатура магматических горных пород. М.: Недра, 1981. 159 с.

Кокс К. Г., Белл Д. Д., Панкхерст Р. Д. Интерпретация изверженных горных пород. М.: Недра, 1982. 411 с.

Кузьмин М. И., Корольков А. Т., Дриль С. И., Коваленко С. Н. Историческая геология с основами тектоники плит и металлогении. Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 2000. 281 с.

Мартынов Ю. А. Происхождение базальтовых серий островных дуг по данным о соотношении никеля и кобальта // Докл. АН СССР, 1983. Т. 273. № 5. С. 1230-1232.

Мартынов Ю. А. К проблеме химической классификации базальтовых пород – систематика по глинозему // Тихоокеанская геология, 1994. № 2. С. 94-98.

Мартынов Ю. А. Геохимия базальтов активных континентальных окраин и зрелых островных дуг (на примере Северо-Западной Пацифики). Владивосток: Наука, 1999. 215 с.

Мартынов Ю. А., Дриль С. И., Чащин А. А., Рыбин А. В., Мартынов А. Ю. Геохимия базальтов островов Кунашир и Итуруп – роль несубдукционных факторов в магмогенезисе Курильской островной дуги // Геохимия, 2005. № 4. стр. 369-383.

Мартынов Ю. А., Дж. И. Кимура, Ханчук А. И., Рыбин А. В.,

Чащин А. А., Мартынов А. Ю. Магматические источники четвертичных лав Курильской островной дуги: новые данные по изотопии стронция и неодима // ДАН, 2007. Т. 416. № 5. С. 670-675.

Мартынов Ю. А., Ханчук А. И., Кимура Дж. И., Рыбин А. В., Мартынов А. Ю. Геохимия и петрогенезис четвертичных вулканитов Курильской островной дуги // Петрология, 2010. № 5. С. 512-525.

Мартынов Ю. А., Ханчук А. И. Кайназойский магматизм этапа скольжения литосферных плит восточного Сихотэ-Алиня // Магматизм и метаморфизм в истории Земли (мат-лы XI Всероссийского петрографического совещания). Екатеринбург, 2010. Т. 2. С. 48-49.

Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983. С. 304.

Перепелов А. Б., Татарников С. А., Павлова Л. А., Демонтерова Е. И. НЕВ-Адакитовый магматизм Центральной Камчатской Депрессии: новые минералого-геохимические данные и геодинамическая интерпретация // Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский, 2009. С. 449-454.

Скляр Е. В., Гладкокуб Д. П., Донская Т. В. и др. Интерпретация геохимических данных. Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 2001.

Фор Г. Основы изотопной геологии (пер. с англ.). М.: Мир, 1989. 590 с.

Ханчук А. И., Голозубов В. В., Мартынов Ю. А., Симаненко В. П. Раннемеловая и палеогеновая трансформные континентальные окраины (калифорнийский тип) Дальнего Востока России // Тектоника Азии. М.: ГЕОС, 1997. С. 240-243.

Ханчук А. И., Перепелов А. Б., Мартынов Ю. А. Роль магматизма зон скольжения литосферных плит в формировании Камчатки // Магматизм и метаморфизм в истории Земли (мат-лы XI Всероссийского петрографического совещания). Екатеринбург, 2010. Т. 2. С. 300-301.

Шоу Д. М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л: Недра, 1969.

A classification of igneous rocks and glossary of terms. (ed. Le Maitre). Blackwell, Oxford, 1989. 193 p.

Bailey J. C. Role of subducted sediments in the genesis of Kuril-Kamchatka island arc basalts: Sr isotopic and elemental evidence // Geochemical Journal, 1996. V. 30. P. 289-321.

Bailey J. C., Frolova T. I., Burikova I. A. Mineralogy, geochemistry and petrogenesis of Kuril island-arc basalts // Contribution to Mineralogy

and Petrology. 1989. V. 102. P. 265-280.

Baranov B., Wong H. K., Dozorova K., Kapp B., Lüdmann T. & Karnaukh V. Opening geometry of the Kurile Basin (Okhotsk Sea) as inferred from structural data // *The Island Arc*, 2002. V. 11. P. 206-19.

Berman R. G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // *Journal of Petrology*, 1988. V. 29. P. 445-522.

Bindeman I. N., Bailey J. C. Trace elements in anorthite megacrysts from the Kurile Island Arc: a window to across-arc geochemical variations in magma compositions // *Earth and Planetary Science Letters*, 1999. V. 169. P. 209-26.

Blundy J., Wood B. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli // *Nature*, 1994. V. 372. P. 452-454. doi:10.1038/372452a0.

Davidson J. P. Deciphering mantle and crustal signatures in subduction-zone magmatism. In: (Bebout G.E. ed.). *Subduction: Top to Bottom*. Geophysical Monography American Geophysical Union, 1996. V. 96. P. 251-262.

Drake M. J., Weill D. F. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu^{+2} , Eu^{+3} and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975. V. 39. P. 689-712.

DePaolo D. J. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization // *Earth and Planetary Science Letter*, 1981. V. 3. P. 189-202.

DePaolo D. J., Wasserburg G. J. Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ // *Geophysical Research Letter*, 1976. V. 3. P. 743-746.

Dickin A. P. Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press, 1995. 490 p.

Dupre B., Allegre C. J. Pb-Sr-Nd isotopic correlation and the chemistry of the North Atlantic mantle // *Nature*, 1980. V. 286. P. 17-22.

Duggen S., Portnyagin M., Baker J., Ulfbeck D., Hoernle K., Garbeschönberg D., Grassineau N. Drastic shift in lava geochemistry in the volcanic-front to rear-arc region of the Southern Kamchatkan subduction zone: Evidence for the transition from slab surface dehydration to sediment melting // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007. V. 71. P. 452-480.

Elliot T. Tracers of the slab // *Inside the subduction factory*. Geophysical Monography American Geophysical Union, 2003. V. 138. P. 23-45.

Gill J. B. *Orogenic andesites and Plate tectonics*. Springer. New York, 1981. 390 p.

Ghiorso M. S., Sack R. O. Chemical mass transfer in magmatic processes: IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // Contribution to Mineralogy and Petrology, 1995. V. 119. P. 197-212.

Ghiorso M. S. Thermodynamic model of igneous processes. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1997. V. 5. P. 221-241.

Green T. H., Sie S. H., Ryan C. G., Cousens D. R. Proton microprobe-determined partitioning of Nb, Ta, Zr, Sr and Y between garnet, clinopyroxene and basaltic magma at high pressure and temperature // Chemical Geology, 1989. V. 74. P. 201-216.

Green D. H., Ringwood A. E. The genesis of basalt magmas // Contribution to Mineralogy and Petrology, 1967. P. 103-190.

Green T. H., Pearson N. J. Effect of pressure on rare earth element partition coefficients in common magmas // Nature, 1983. V. 305. P. 414-416.

Hart S. R. A large-scale isotope anomaly in the southern hemisphere mantle // Nature, 1984. V. 309. P. 7563-757.

Hart S. R., Davis K. E. Nickel partitioning between olivine and silicate melt // Earth and Planetary Science Letters, 1978. V. 40. P. 203-219.

Hart S. R., Schilling J.-R., Powell J. L. Basalts from Iceland and along the Reykjanes ridge: Sr isotope geochemistry // Nature Physics Sciences, 1973. V. 246. P. 104-107.

Ishikawa T., Tera F. Source, composition and distribution of the fluid in the Kuril mantle wedge: Constraints from across-arc variations of B/Nb and B isotopes // Earth and Planetary Science Letters, 1997. V. 152. P. 113-122.

Ito K., Kennedy G. C. Melting and phase relationships in a natural peridotite to 40 kilobars // American Journal of Sciences, 1967. V. 265. P. 519-538.

Johnson M. C., Plank T. Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments // Geochemistry Geophysics Geosystem (G3), 1999. V. 13. doi:10.1029/999GC000014.

Kimura J.-I., Yoshida T. Contributions of slab fluid, mantle wedge and crust to the origin of Quaternary lavas in the NE Japan arc. // Journal of Petrology, 2006. V. 47. P. 2185-232.

Klein E. M., Langmuir C. H. Global correlations of oceanic ridge basalt chemistry with axial depth, and crustal thickness // Journal of Geophysical Research, 1987. V. 92. N. B8. P. 8089-8115.

Langmuir C. H., Klein E. M., Plank T. Petrological systematics of mid-

ocean ridge basalts: constraints on melt generation beneath ocean ridges. In: (Morgan J.P., Blackman D.K., Sinton J.M. eds.). Mantle flow and melt generation at mid-ocean ridges. AGU. Washington, 1992. P. 183-280.

Langmuir C. H., Vocke R. D., Hanson G. N., Hart S. R. A general mixing equation with applications to Iceland basalts // *Earth and Planetary Science Letters*, 1978. V. 37. P. 380-392.

Leeman W. R., Lindstrom D. J. Partitioning of Ni^{2+} between basaltic melt and synthetic melts and olivines – an experimental study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978. V. 42. P. 801-816.

McKenzie D. ^{230}Th – ^{238}U disequilibrium and the melting processes beneath ridge axes // *Earth and Planetary Science Letters*, 1985. V. 72. P. 149-157.

Menzies M. A. Cratonic, circumcratonic and oceanic mantle domains beneath the Western United States // *Journal of Geophysical Research*, 1989. V. 94. P. 7899-7915.

Menzies M., Halliday A. Lithospheric Mantle Domains beneath the Archean and Proterozoic crust of Scotland. *Journal of Petrology*, 1988. Special Volume: 275-302. doi:10.1093/petrology/Special Volume.1.275

Morris J. D., Leeman W. P., Tera F. The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B–Be systematics // *Nature*, 1990. V. 344. P. 31-36.

Mullen E. D. $\text{MnO}/\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis // *Earth and Planetary Science Letters*, 1983. V. 62. P. 53-62.

O'Neil J. R., Shaw S. E., Flood R. H. Oxygen and hydrogen isotope compositions as indicators of granite gneiss in the New England Batholith, Australia // *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 1977. V. 62. P. 313-328.

Pearce J.A. Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. In: (Mawkesworth C.J., Norry M.J. & eds.). Continental basalts and mantle xenoliths, Nantwich. Siva Publ., 1983. P. 230-249.

Pearce J. A., Parkinson I. J. Trace element models for mantle melting: application to volcanic arc petrogenesis. In: (Prichard H.M., Alabaster T., Harris N.B.W., Neary C.R. eds.). Magmatic Processes and Plate Tectonics. Geological Special Publication, 1993. N. 76. P. 373-403.

Pearce J. A., Kempton P. D., Nowell G. M., Noble S. R. Hf-Nd element and isotope perspective on the nature and provenance of mantle and subduction components in western Pacific arc-basin system // *Journal of Petrology*, 1999. V. 40. P. 1579-1611.

Pearce J. A., Stern R. J., Bloomer S. H., Fryer P. Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: implication for nature and distributions of subducted components // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems (G3)*. 2005. V. 6. doi:10.1029/2004GC000895

Pearce T. H., Gorman B. E., Brikett T. C. The relationship between major element chemistry and tectonic environment of basic and intermediate volcanic rocks // *Earth and Planetary Science Letters*, 1977. V. 36. P. 121-132.

Plank T., Langmuir C. H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chemical Geology*, 1998. V. 145. P. 325-394.

Powell P. Inversion of the assimilation and fraction crystallization (AFC) equation: characterization of contaminants from isotope and trace element relationships in volcanic suites // *Journal of Geology Society of London*, 1984. V. 141. P. 447-452.

Ragland P. C. Basic analytical petrology. Oxford University Press. New York, 1989. 384 p.

Rollinson H. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Singapore Publishers Ltd., 1993. 343 p.

Shervais I. W. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas // *Earth and Planetary Science Letters*, 1982. V. 59. N. 1. P. 101-118.

Sun S.-S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // In: (Saunders A.D. and Norry M.J. eds.). *Magmatism in the oceanic basins* Geological Society Special Publication, 1989. N. 42. P. 313-345.

Taylor P. N., Jones N. W., Moorbath S. Isotopic assessment of relative contributions from crust and mantle sources to magma genesis of Precambrian granitoid rocks // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1984. V. A310. P. 605-625.

Tiepolo M., Bottazzi P., Foley S.F. et al. Fractionation of Nb and Ta from Zr and Hf at mantle depths: the role of titanian pargasite and kaersutite // *Journal of Petrology*, 2000. V. 42. P. 221-232.

Turner S., Hawkesworth C., Rogers N., Bartlett J., Worthington T., Hergt J., Pearce J., Smith I. ^{238}U - ^{230}Th disequilibria, magma petrogenesis, and flux rates beneath the depleted Tonga-Kermadec island // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997. V. 61. P. 4855-4884.

Ueda S. Subduction zones: an introduction to comparative subductology // *Tectonophysics*, 1982. V. 81. P. 133-159.

White W. M., Schilling J.-G., Hart S. R. Evidence for the Azore mantle plume from strontium isotope geochemistry of the Central North Atlantic //

Nature, 1976. V. 263. P.659-663.

White W. M., Tapia M. D. M., Shilling J.-G. The petrology and geochemistry of the Azores islands // Contribution to Mineralogy and Petrology, 1979. V. 69. P. 201-213.

Wiaver B. L. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constrains // Earth and Planetary Science Letters, 1991. V. 104. P. 381-397.

Wilson M. Igneous petrogenesis. A global tectonic approach. Harper Collins Academic. 1991. 466 p.

Winter J. D. An introduction to igneous and metamorphic petrology. Prentice Hall, 2001. 407 p.

Wood D. A. The application of Th-Hf-Ta diagram to problem of tectonomagmatic classification and to establish the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province // Earth and Planetary Science Letters, 1980. V. 50. P. 11-30.

Wood D. A., Joron J. L., Treuil M., Norry M., Tarney J. Elemental and Sr isotope variations in basic lavas from Iceland and the surrounding ocean floor // Contribution to Mineralogy and Petrology, 1979. V. 70. P. 319-339.

Woodhead J. D., Johnoson R. W. Isotopic and trace element profiles across the New Britain island arc, Papua New Guinea // Contribution to Mineralogy and Petrology, 1993. V. 113. P. 479-491.

Zindler A., Hart S. R. Chemical geodynamics // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 1986. V. 14. p. 493-571.

Zou H. Quantitative geochemistry. Imperial College Press. London, 2007. 287 p.

Научное издание

Юрий Алексеевич МАРТЫНОВ

ОСНОВЫ МАГМАТИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

Оригинал-макет и обложка Михайловой

Подписано к печати 02.12.2010 г.

Формат 60х90/16. Печать офсетная.

Усл. п. л. 14,31. Уч.-изд. л. 13,54. Тираж 300 экз. Заказ 140

ФГУП Издательство «Дальнаука» ДВО РАН

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7

Отпечатано в типографии издательства «Дальнаука» ДВО РАН

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7