

УДК 551.21 : 553.64(265.54)

*М. И. Гнидаш, В. Т. Съедин, А. В. Можеровский, И. Н. Якушева*

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ ФОСФОРА В БАЗАЛЬТАХ ЯПОНСКОГО МОРЯ

В статье развиваются представления об эндогенном источнике фосфора и о связи фосфатообразования с вулканическими процессами. Изучен характер распределения фосфора для трех типов базальтов Японского моря, и статистическими методами парагенетического анализа выделены геохимические ассоциации фосфора для каждого типа. Установлен ряд статистических зависимостей, отражающих поведение фосфора в магматическом и постмагматическом процессах.

В настоящее время среди исследователей не достигнуто единство во взглядах на генезис фосфоритов. Существующие представления могут быть разделены на две основные группы — биохемогенно-осадочного и вулканогенно-гидротермального происхождения. Особую роль в этой проблеме занимает вопрос об источнике фосфора. В предлагаемой статье развиваются представления об эндогенной природе этого элемента и о связи фосфатообразования с вулканическими процессами. Эти вопросы неоднократно освещались в литературе [3, 6, 23, 27]. А. Е. Ферсман на примере plutонов Кольского полуострова показал, что «...фосфор идет в основные породы и избегает кислотных фаций, с другой стороны, он идет в сторону летучих компонентов, которые между тем идут по преимуществу с кислыми остаточными магмами гранитного типа» [23, с. 106]. Н. Г. Бродская отметила, что подобные условия могут сложиться, когда эволюция базальтовой магмы сопровождается интенсивным накоплением щелочей. Сочетание высокой щелочности с высокой основностью — одно из необходимых условий для накопления фосфора в расплаве и его отделения. В связи с этим названный автор особо подчеркивает приуроченность фосфоритов и фосфатизированных отложений к комплексам щелочных базальтоидов и субщелочных основных и средних пород. Подобные комплексы формируются большей частью в геосинклинальных областях, но в силу специфики образования пород повышенной щелочности локализуются в зонах сопряжения с более жесткими структурами (срединные массивы, древние выступы, краевые шовные зоны геосинклиналей). Главная роль в процессе создания фосфорного оруденения отводится позд-

При щелочном магматизме в Японском море фосфор мог концентрироваться в расплаве на поздней стадии развития магматического очага, при окраинно-морском (субщелочном) — он выносился в процессе сопутствующей гидротермальной деятельности. Показано, что окраинно-морской тип наиболее перспективен как источник фосфора при формировании промышленных месторождений фосфоритов в Японском море.

невулканическим автометасоматическим и поствулканическим экзалационным и гидротермальным процессам [3].

В ряде публикаций приводятся факты непосредственного наблюдения природного гидротермального процесса, сопровождающегося выпадением фосфорных соединений в химический осадок [4, 6, 8]. В последние годы этот список был дополнен сообщением Л. А. Комковой о том, что Дзэндзурские термальные источники Камчатки также выносят фосфор, при этом образуются осадки, содержащие до 13%  $P_2O_5$  [9]. А. С. Михайлов подсчитал, что количество фосфора в крупнейшем месторождении Фосфория (США) в несколько раз превышает его запасы в водах современного океана. Он пришел к выводу, что за поставку фосфора в морской бассейн отвечает эндогенный фактор [16].

Многочисленные находки в Японском море фосфоритов, часто совместно с вулканогенными породами, позволили предположить существование связи фосфатообразования с кайнозойским эфузивным магматизмом. Процессы, приводившие к фосфатонакоплению, если они связаны с определенным типом магматизма, должны отразиться на минералогическом и химическом составе этих пород, т. е. сформировать свои геохимические и минералогические ассоциации. Изучение таких ассоциаций, на наш взгляд, является перспективным подходом к решению проблемы связи фосфатообразования с подводным вулканизмом. В предлагаемой статье с этих позиций рассмотрены кайнозойские базальты Японского моря.

В задачу работы входило: 1 — выяснить, зависит ли содержание фосфора в базальтах от принадлежности пород к тому или иному фор-

Таблица 1

## Формационно-геохимические типы кайнозойских базальтоидов Японского моря

Компонент	Тип I					Тип II					Тип III					Тип IV				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16				
	<i>n</i>																			
	2/8	22/10	16/9	6/2	2	29/75	14/28	9/8	2/2	4/7	4/2	7/9	2/6	1/1	1/1	8/11				
SiO <sub>2</sub>	48,99	51,02	58,29	64,99	70,25	48,40	57,03	60,03	64,80	69,51	43,52	44,51	46,48	47,80	51,40	59,59				
TiO <sub>2</sub>	1,37	0,94	0,90	0,53	0,38	1,67	1,03	0,80	0,21	0,45	2,64	3,31	2,91	2,50	1,80	0,45				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,30	18,63	17,79	16,16	15,51	18,41	17,64	17,34	13,37	13,29	14,34	16,82	17,00	18,35	19,62	19,15				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,28	4,64	4,00	1,46	1,42	5,26	4,50	4,42	1,89	1,28	4,63	5,43	6,37	7,11	6,67	3,05				
FeO	8,76	4,30	3,17	3,94	1,67	3,29	2,37	1,49	1,63	1,12	6,94	5,41	3,45	4,92	2,03	0,73				
MnO	0,16	0,12	0,12	0,09	0,09	0,16	0,12	0,08	0,29	0,40	0,15	0,16	0,16	0,21	0,16	0,12				
MgO	7,50	4,38	2,42	1,37	0,88	5,10	1,55	0,66	0,76	0,48	10,79	5,90	6,48	3,27	2,71	0,81				
CaO	9,65	9,13	5,75	3,38	0,38	10,34	5,05	2,73	1,37	1,32	10,46	8,95	8,19	6,83	4,20	1,72				
Na <sub>2</sub> O	2,68	3,23	3,94	3,84	3,68	2,87	4,64	5,56	4,18	3,89	2,42	3,34	4,08	3,62	3,84	5,69				
K <sub>2</sub> O	0,57	0,84	1,82	2,85	3,41	1,18	3,24	5,10	4,32	4,67	1,20	2,91	3,25	4,02	4,80	6,33				
Co	80	28	20	14	—	26	6	4	3	2	84	23	34	12	8	2				
Ni	226	28	18	13	—	67	10	8	5	3	208	56	93	30	10	5				
Cr	320	43	31	12	—	282	14	8	3	1	370	80	149	50	23	5				
V	212	171	118	105	—	226	44	28	10	12	260	173	167	120	70	10				
Zr	91	161	175	205	—	154	261	362	455	340	165	264	333	400	500	660				
Rb	—	8	—	—	—	23	50	104	93	—	28	47	22	—	—	—				
r	—	699	—	—	—	420	460	180	34	—	917	1040	914	—	—	—				

П р и м е ч а н и е . Тип I — континентальный толеит; тип II — островодужные вулканиты: 2 — базальт, 3 — андезит, 4 — лагит, 5 — липарит; тип III — окраинно-морские вулканиты: 6 — оливин-плагиоклазовый базальт, 7 — щелочной трахиандезит, 8 — щелочной трахит, 9 — трахицапит, 10 — трахилипарит; тип IV — щелочные разности вулканитов, развитых на континентальных riftах: 11 — пикротибазальт, 12 — пироксен-оливиновый базальт, 13 — оливиновый базальт, 14 — амфиболовый базальт, 15 — лейкобазальт, 16 — щелочный трахит. *n* — количество проб (в числителе — по петротекстурным элементам, в знаменателе — по микротекстурным элементам). Оксиды — вес. %, элементы — г/т.

мационно-геохимическому типу; 2 — с помощью статистических методов парагенетического анализа выделить геохимические ассоциации фосфора в различных типах базальтов и подтвердить их минералогически; 3 — сравнить петрологические особенности базальтоидов Японского моря с особенностями, характерными для пород щелочных и субщелочных комплексов, к которым приурочены рудопроявления фосфоритов; 4 — выяснить роль вулканического процесса в выносе фосфора и возможность его участия в процессе образования фосфоритов Японского моря.

В основу работы положены результаты 63 силикатных анализов базальтов, выполненных в ДВГИ и ТОИ ДВО АН СССР, и (частично) литературные данные. Статистически материалы обработаны по программе «Геохимия» в Информационно-вычислительном центре ПГО Приморгеология.

В основу классификации кайнозойских базальтоидов Японского моря положен структурно-геохимический принцип. Разделение пород на типы выполнено с учетом химических особенностей пород и минералов, характера эволюции базальтовой магмы, связи вулканитов с различными типами геоструктур и подтверждено статистически при разграничении совокупности базальтов по алгоритму Д. А. Родионова [18]. Выделяются четыре формационно-

геохимических типа базальтоидов: I — континентальные толеиты, II — островодужные базальты и их дифференциаты, III — щелочные базальты типа вулканитов, развитых на континентальных riftах.

Таблица 2

Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в базальтах Японского моря, вес. %

Островодужные базальты		Щелочные базальты		Окраинно-морские толеиты			
Номер пробы	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Номер пробы	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Номер пробы	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Номер пробы	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
3031 *	0,09	936-в	0,58	1224	0,29	2050-6	0,89
37	0,10	936-1а	0,60	1225-6	0,70	931-1	0,56
3039	0,11	936-а	0,74	77132	0,25	1621	1,04
2634	0,12	936-е-2	0,74	2068-6	0,71	7751	0,61
36	0,13	1212	0,75	7778-3	0,40	1226-6	1,05
17-2	0,14	936-е	0,92	1618	0,71	7749-а	0,67
2633	0,14	1212-в	0,92	1784	0,32	1149-3	1,10
3037	0,15	936	0,94	1226-в	0,77	77132-6	0,69
2638-б	0,16	936-2	0,94	77117-5	0,31	1317-2	1,25
1458-1	0,17	1212-д	0,97	1147-а	0,77	2054	0,69
1472-2	0,18	936-е-3	1,00	7734-1	0,78	2405	1,72
1926-б	0,19	1212-г	1,02	77133-1	0,39	1226-г	0,69
1434-8	0,20	1212-а	1,05	1621-4	0,81		
1427	0,24			2099-1	0,45		
1450	0,27			2068	0,83		
1427-а	0,30			1226-а	0,49		
1796-2	0,31			2070	0,87		
1824-1	0,39			7752-1а	0,49		

\* Первые девять анализов взяты из работы [7].

тиентальных рифтах, IV — окраинно-морские толеиты и их дифференциаты (табл. 1). Подробное описание этих типов приводится в работах [21, 22].

Изучение кайнозойских базальтов Японского моря показало, что содержание в них фосфора варьирует в широких пределах — от 0,09 до 1,72%  $P_2O_5$ . Породы различных геохимических типов характеризуются разными концентрациями этого компонента (табл. 2). Для обоснования вывода о различном характере поведения фосфора в трех типах базальтов Японского моря проверялись статистические гипотезы об однородности объектов по величине среднего содержания  $P_2O_5$  с использованием непараметрического критерия Вилкоксона [2], а также среднего и дисперсии по методике Д. А. Родионова [20]. Континентальные толеиты ввиду малочисленности выборки (две пробы) статистически не изучались. Выделить однородные группы среди трех исследуемых объектов оказалось статистически невозможным. Каждый из них характеризуется специфичес-

кими значениями средних содержаний фосфора и степенью рассеяния этих содержаний вокруг среднего. Поэтому геохимические ассоциации фосфора выделены методами корреляционного анализа [5, 19] для каждого типа отдельно.

## ОСТРОВОДУЖНЫЕ БАЗАЛЬТЫ И ИХ ДИФФЕРЕНЦИАТЫ

Вулканиты островодужного типа развиты на крупных подводных возвышенностях (Ямато, Японо-Сахалинский бордерленд). Они формировались со среднего эоцена по поздний миоцен. По содержанию кремнезема породы образуют эволюционный ряд от базальтов до липаритов (см. табл. 1). Их эволюционный тренд полностью располагается в поле пород нормальной щелочности (рис. 1). На протяжении всего ряда они пересыпаны кремнеземом по отношению к щелочам и характеризуются при-

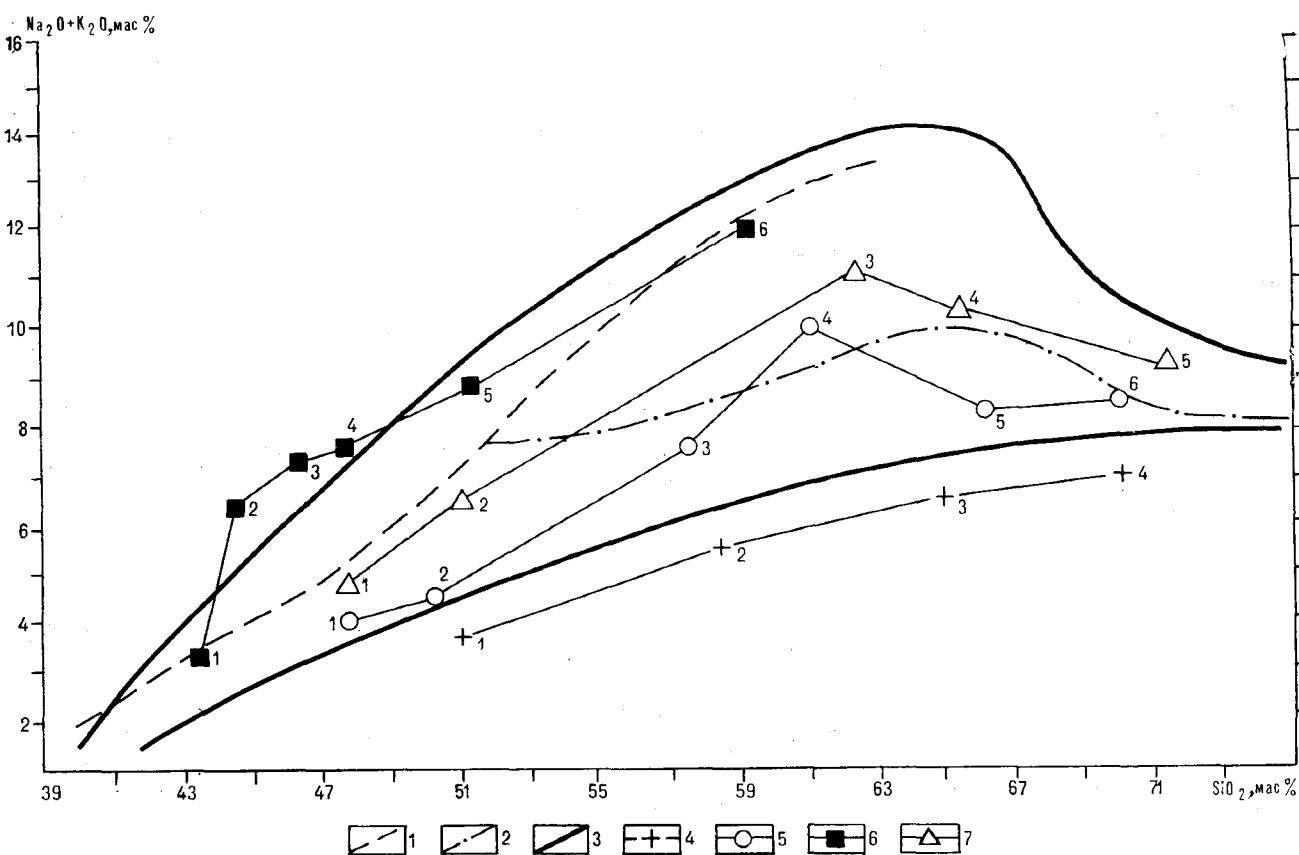


Рис. 1. Диаграмма эволюции составов базальтоидов Японского моря.

1 — нижняя граница распространения пород, содержащих фельдшпатоиды; 2 — нижняя граница распространения безфельдшпатоидных щелочных пород; 3 — граница распространения субщелочных пород; 4—7 — эволюционные тренды базальтоидов Японского моря: 4 — островодужного типа (1 — базальт, 2 — андезит, 3 — дацит, 4 — липарит), 5 — окраинно-морского типа (1 — оливиновый базальт, 2 — ферробазальт, 3 — трахиандезит, 4 — трахит, 5 — трахидакит, 6 — трахилипарит), 6, 7 — щелочные базальтоиды типа вулканитов, развитых на континентальных рифтах: 6 — Цусимской котловины (1 — пирокро-базальт, 2 — пироксен-оливиновый базальт, 3 — оливиновый базальт, 4 — амфиболовый базальт, 5 — лейкобазальт, 6 — трахит), 7 — о. Дого [28] (1 — оливиновый базальт, 2 — муджиерит, 3 — трахит, 4 — трахидакит, 5 — трахилипарит).

Таблица 3

Матрица коэффициентов парной корреляции элементов в базальтах островодужного типа (праводиагональная часть таблицы) и оценка их значимости

Оксид	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П. п. п.	Na <sub>2</sub> O
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	0,64	0,42	0,29	-0,05	-0,20	-0,22	0,16	0,13	0,08	-0,46	-0,19
TiO <sub>2</sub>	1	1	0,16	0,16	-0,11	-0,20	-0,25	0,17	0,22	-0,02	0,02	0,35
SiO <sub>2</sub>	0	0	1	0,60	0,42	0,25	-0,76 <sup>a</sup>	-0,35	-0,61	-0,05	-0,21	0,18
K <sub>2</sub> O	0	0	1	1	0,65	0,52	-0,78	-0,48	-0,05	-0,38	0,25	-0,01
MnO	0	0	0	1	1	0,46	-0,52	-0,51	-0,20	-0,32	0,30	-0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	1	0	1	-0,65	-0,80	-0,35	-0,03	0,37	0,14
CaO	0	0	-1	-1	-1	-1	1	0,62	0,37	0,12	-0,11	-0,30
FeO	0	0	0	-1	-1	-1	1	1	0,36	0,12	-0,33	-0,29
MgO	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	-0,42	0,16	-0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-0,52	-0,05
П. п. п.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	-0,15
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Примечание. 1 — присваивалась значимым связям с уровнем значимости 5 %. Допустимое значение коэффициента корреляции  $r_{kp} = 0,47$  при уровне значимости  $q = 0,05$  и 16 степенях свободы.

существием нормативного кварца, роль которого возрастает от базальтов к липаритам. С общих позиций, изложенных в работе [3], такие особенности эволюции базальтовых расплавов не способствуют накоплению в них фосфора. Основные члены ряда — базальты — обычно плотные микропорфировые, для них характер-

но преобладание лейкократовых минералов-вкраепленников и постоянное присутствие микрофенокристаллов титаномагнетита. Среди темноцветных минералов обычны пироксены, реже встречаются оливины, амфиболы и биотит. Вторичные минералы в базальтах представлены слабоокристаллизованным диоктаэдричес-

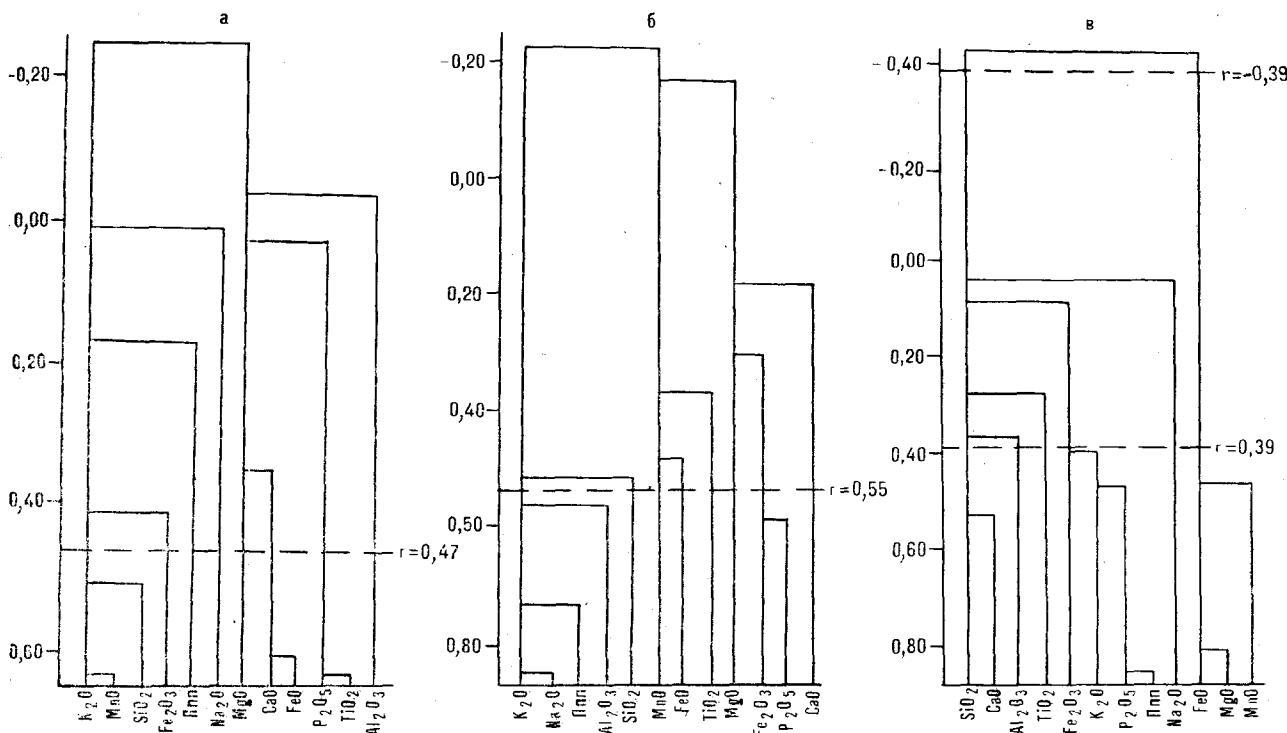


Рис. 2. Дендрограммы геохимических ассоциаций главных окислов в базальтах Японского моря:  
а — островодужные базальты, б — щелочные базальты, в — окраинно-морские толеиты. Штриховой линией показана критическая величина коэффициента корреляции при уровне значимости  $q = 0,05$ .

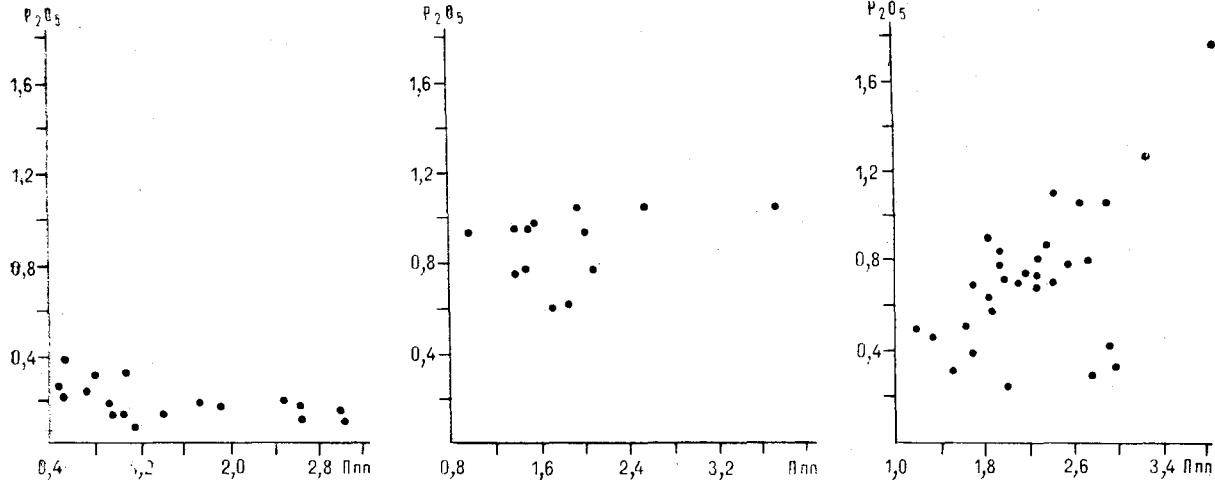


Рис. 3. Зависимость содержаний  $P_2O_5$  от потерь при прокаливании (вес. %) в базальтах Японского моря.  
а — островодужные базальты, б — щелочные базальты, в — окраинно-морские толеиты.

ким смектитом и смешанослойными образованиями типа смектит — гидрослюдя.

Выборка для статистических исследований включает 18 анализов базальтов этого типа. Содержание  $P_2O_5$  в них варьирует от 0,09 до 0,40% при среднем значении 0,19% и дисперсии 0,01. Такое содержание  $P_2O_5$  характерно для базальтов островных дуг [13]. Фосфор дает значимую положительную связь с  $TiO_2$  и отрицательно коррелирует с п. п. п. — потерями при прокаливании (на пределе уровня значимости, табл. 3). На дендрограмме (рис. 2, а) он образует парагенетическую ассоциацию с титаном. Наличие слабой отрицательной связи с п. п. п., которые характеризуют степень измененности породы, указывает на то, что вторичные процессы не приводили к увеличению содержания фосфора в этих породах, а, возможно, оказывали влияние на его вынос (рис. 3, а). Подобные связи фосфора свидетельствуют о его «первичности», т. е. о кристаллизации акцессорного апатита из магматического расплава совместно с титаномагнетитом. В небольшом количестве микрокристаллы апатита обнаружены в протолочках. Таким образом, изложенный материал указывает на то, что особенности эволюции исходной базальтовой магмы этого типа не благоприятны для накопления фосфора в расплаве. Островодужные базальты характеризуются наименьшим среди трех изученных типов пород Японского моря содержанием  $P_2O_5$ , концентратором которого является акцессорный апатит. Гидротермальные и другие процессы, связанные с этим типом магматизма, к концентрации фосфора не приводили. По-видимому, значительных рудообразований фосфоритов, ассоциированных с этими породами, ожидать не следует.

## ЩЕЛОЧНЫЕ БАЗАЛЬТЫ

Щелочные базальтоиды слагают редкие мелкие вулканические постройки в юго-западной части Японского моря как в пределах блоков древней складчатой коры, так и в глубоководных районах Цусимской котловины. Время их излияния плиоцен — антропоген. Вулканиты этого типа образуют эволюционный ряд пород от щелочных оливиновых базальтов до трахи-липаратов. При увеличении доли кремнезема вначале наблюдается интенсивное накопление щелочей (до 12—14%) в трахитах, а затем — падение общей щелочности (до 8—9%) в трахидацитах и трахилипаратиках, т. е. проявляется пантеллеритовая тенденция (см. рис. 1). Основные и средние разности недонасыщены кремнеземом и характеризуются нормативным нефелином. Самые поздние дифференциаты кварц-нормативны, однако для них свойственны высокая агпантитность (обычно более 1) и присутствие щелочных пироксенов и амфиболов. Особенностью базальтоидов является высокий уровень титана ( $TiO_2$  до 3,5%), и щелочей ( $K_2O$  до 5%), а также преобладание калия над натрием в некоторых основных и во всех кислых разностях. Эти особенности указывают на четко выраженную щелочную тенденцию эволюции производной базальтовой магмы и в целом, как это показано в работе [3], являются благоприятными для накопления фосфора в расплаве. Базальты этого типа представлены низкопористыми порфировыми (часто крупнопорфировыми) плагиоклаз-оливиновыми и плагиоклаз-оливин-пироксеновыми разностями. Для них характерно преобладание меланократовых минералов-вкраепленников и присутствие титаномагнетита. Вторичные глинистые минералы

Таблица 4

**Матрица коэффициентов парной корреляции элементов в щелочных базальтах (праводиагональная часть таблицы) и оценка их значимости**

Оксид	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П. п. п.	MgO	FeO	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	0,58	0,14	-0,39	0,34	0,38	0,14	0,15	-0,64	-0,41	0,20	0,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	0,45	-0,44	0,06	-0,11	-0,37	0,46	-0,78	-0,18	-0,17	0,08
SiO <sub>2</sub>	0	0	1	0,47	0,78	0,49	0,41	-0,60	-0,53	-0,07	-0,24	-0,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	1	0,53	0,50	0,66	-0,93	-0,08	-0,26	-0,38	-0,06
Na <sub>2</sub> O	0	0	1	0	1	0,88	0,66	-0,69	-0,61	-0,56	-0,43	0,18
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	1	1	0,80	-0,69	-0,45	-0,72	-0,20	0,28
П. п. п.	0	0	0	0	1	1	1	-0,85	-0,19	-0,33	0,01	0,13
MgO	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	1	0,15	0,28	0,20	0,05
FeO	-1	-1	0	0	-1	0	0	0	1	0,50	0,35	-0,22
MnO	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	1	0,47	-0,46
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-0,19
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

П р и м е ч а н и е. 1 — присваивалась значимым связям с уровнем значимости 5 %. Допустимое значение коэффициент корреляции  $r_{kp} = 0,55$  при уровне значимости  $q = 0,05$  и при 11 степенях свободы.

в щелочных базальтах представлены смектитом и смешанослойной фазой типа смектит—гидрослюдя. В шлифах кристаллы апатита отмечаются крайне редко.

Статистически обработана выборка, состоящая из 13 анализов щелочных базальтов. Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в них варьирует от 0,58 до 1,05 % при среднем значении 0,86 % и дисперсии 0,035. Высокие содержания фосфора в целом характерны для щелочных базальтов [13, 14]. На дендрограмме (см. рис. 2, б) фосфор образовал одну парагенетическую ассоциацию с окисным железом. Такое его положение определяется тем, что он показывает две значимые связи: положительную с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и отрицательную с FeO (табл. 4). Вместе с тем P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не дает значимой связи с п. п. п. График зависимости P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от п. п. п. представляет собой практический изометрический поле (см. рис. 3, б), что не позволяет интерпретировать процесс накопления фосфора как результат вторичных изменений. Известно, что переход железа из двухвалентного в трехвалентное состояние имеет место также в расплаве при повышении давления кислорода. По мнению К. У. Бернэма [1], этот процесс идет параллельно с окислением глубинных водородсодержащих флюидов, в состав которых входит фосфор. При увеличении количества воды в расплаве (как результат окисления водорода) растворимость этого элемента повышается. Такого рода процессы не противоречат наблюдаемым связям фосфора и, по-видимому, определили его вхождение в одну парагенетическую ассоциацию с окисным железом. Здесь выполнялись условия, благоприятные для накопления фосфора — сочетание «меланократовости магматического расплава и летучести» [23, с. 106], т. е. об-

разовывался магматический расплав, «...богатый Fe<sup>3+</sup>, Ti, щелочами и летучими компонентами F, Cl, CO<sub>2</sub>, P» [3, с. 178]. Вероятно, дефицит кальция в магматическом расплаве не позволил фосфору сконцентрироваться в апатите, и формировалась железофосфатная фаза.

Как показано в работе [3], фосфорное оруденение, связанное с щелочным базальтоидным магматизмом, приурочено к поздневулканическому этапу и обусловлено автометасоматическими процессами. Подобные процессы могли иметь место и при формировании щелочных базальтоидов Японского моря. Несмотря на указанные благоприятные условия, ожидать здесь значительных рудопроявлений фосфоритов в связи с этими вулканитами, по-видимому, не следует. Вулканализм этого типа носил кратковременный (плиоцен-антропоген) и локальный (немногочисленные вулканические постройки) характер. Процессы, приводившие к накоплению этого элемента, в таких условиях образовать значительных рудопроявлений, видимо, не могли. Фосфориты совместно с щелочными базальтоидами были подняты лишь на одной вулканической постройке в северо-западной части возвышенности Оки.

## ОКРАИННО-МОРСКИЕ ТОЛЕЙТЫ И ИХ ДИФФЕРЕНЦИАТЫ

Окраинно-морские толеиты и их дифференциаты слагают вулканические горы в глубоководных котловинах Центральная и Хонсю, а также формируют наложенные вулканические постройки в краевых частях некоторых крупных возвышенностей с субконтинентальным типом земной коры. Время их излияния — с верхнего палеоцена (плиоцен) —

чен?). По содержанию кремнезема они образуют эволюционный ряд пород от базальтов до трахилипаратов. При этом увеличение доли кремнезема вначале сопровождается интенсивным ростом щелочей от 3—4 % в базальтах ( $K_2O$  0,6—1,2%) до 10—11% в трахитах ( $K_2O$  4—5%), а затем наблюдается падение общей щелочности (до 8—9%) в трахицитах и трахилипаратах (проявляется пантеллеритовая тенденция), т. е. эволюция исходной толеит-базальтовой магмы на заключительном этапе развития магматического очага характеризуется щелочной спецификой. На классификационной диаграмме кремнезем — щелочи (см. рис. 1) тренд дифференциации вулканитов этого типа располагается в поле субщелочных пород. Такие особенности эволюции и характер дифференциации базальтовой магмы благоприятствуют накоплению фосфора в расплавах и могут определять его вынос в поствулканическую стадию [3].

Основные члены этого эволюционного ряда (окраинно-морские толеиты) представлены высокопористыми порфировыми, реже афировыми, разностями, часто со стекловатой коркой закаливания. Для них характерны оливин-платиоклазовый парагенезис минералов-вкраепленников с резко подчиненным количеством хромистого клинопироксена, алюмо- и хромшпинели, а также отсутствие магнетита. Комплексное изучение вторичных минералов в окраинно-морских толеитах показало, что они представлены диоктаэдрическим железистым смектитом, смешанослойными образованиями типа гидрослюды — смектит, гидрослюдой и филлипситом. При этом гидрослюды и филлипсит тяготеют к периферической части образцов.

Выборка по окраинно-морским толеитам составила 30 проб. Содержание пятиокиси фосфора в них колеблется от 0,25 до 1,75 % при среднем 0,70 %. Такое содержание этого компонента не характерно для неизмененных толеитовых базальтов [13]. По сравнению с щелочными и островодужными они характеризуются максимальной дисперсией, которая равна 0,99. При предварительном изучении материала было обращено внимание на существующую тесную связь содержания фосфора в базальтах этого типа с п. п. п., которые характеризуют степень измененности породы (см. рис. 3, в). При этом выделились четыре пробы, которые не обнаружили подобной зависимости (77132, 1224, 1784, 7778/3). С ростом п. п. п. содержание  $P_2O_5$  в них не изменяется. На них, по-видимому, повлияли процессы вторичных изменений иного характера, не приводившие к накоплению фосфора. Поэтому указанные пробы были исключены из данной выборки.

На дендрограмме (см. рис. 2, в) выделились три основные парагенетические ассоциации

петрогенных окислов: 1 —  $P_2O_5$ , п. п. п.,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$  (группа фосфора), 2 —  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ; 3 —  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ . «Ядром» геохимической ассоциации фосфора является связь  $P_2O_5$  с п.п.п. Коэффициент парной корреляции между этими признаками равен 0,89.  $K_2O$  коррелирует с данной группой на уровне 0,53. Далее присоединяется  $Fe_2O_3$ , которая по отношению к этим трем окислам также показывает значимую положительную связь ( $r = 0,43$ ). Ассоциация  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , по-видимому, отражает присутствие в породе плагиоклазов. Входящие в нее окись алюминия и окись кальция положительно коррелируют со всеми членами группы фосфора (табл. 5). Вероятно, процессы, определившие формирование парагенетической ассоциации  $P_2O_5$ , п.п.п.,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ , своим влиянием затронули и эти элементы. Все члены группы фосфора резко антагонистичны по отношению к ассоциации  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $MnO$  (см. табл. 5, рис. 2, в), которая, по-видимому, отражает процесс кристаллизационной дифференциации в исходном магматическом расплаве.  $Na_2O$  и  $TiO_2$  ведут себя по отношению к группе фосфора индифферентно.

Проведенный статистический анализ материала по окраинно-морским толеитам позволяет говорить, что эти породы подверглись процессу вторичных изменений, который привел к накоплению в них фосфора. Вхождение  $P_2O_5$  в одну геохимическую ассоциацию с п.п.п.,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ , ставит вопрос о возможном присутствии фосфатов в составе вторичных минералов. При изучении на сканирующем электронном микроскопе слоистых силикатов, выполняющих поры в туфе базальтов, поднятого совместно с окраинно-морскими толеитами, были обнаружены микрожилки, сложенные кристалликами фторкарбонатапатита. С помощью рентгеновского микроанализатора в их составе установлены P, Ca, F (рис. 4). Этот снимок дает наглядное минералогическое выражение ассоциации  $P_2O_5$ , п.п.п.,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ , которая объясняется вхождением фосфатов в ассоциацию вторичных минералов наряду с калиевыми железистыми слоистыми силикатами. Фосфаты в ряду вторичных минералообразований, очевидно, были последними.

Процесс вторичных изменений базальтов, при котором выносятся  $MgO$  и  $FeO$  и накапливаются в составе слоистых силикатов  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $H_2O^+$  (п.п.п.),  $P_2O_5$ , отмечается в литературе [10, 15, 17, 24, 26]. Одни авторы связывают его с гальмированием и диагенезом, другие — с поствулканической деятельностью. Поскольку для океанических толеитов он проявлен слабо (содержания  $P_2O_5$  составляют первые десятие доли процента), то как возможный рудоконцентрирующий процесс в связи с образованием фосфоритов он не рассматривался.

Таблица 5

Матрица коэффициентов парной корреляции элементов в базальтах окраинно-морского типа (праводиагональная часть таблицы) и оценка их значимости

Оксид	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	П. п. п.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	FeO	MgO	MnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	0,89	0,45	0,59	0,40	0,36	0,04	0,11	0,02	-0,67	-0,64	-0,53
П. п. п.	1	1	0,47	9,43	0,26	0,26	-0,05	0,05	0,03	-0,61	-0,51	-0,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	1	0,39	0,07	0,13	-0,15	0,03	-0,03	-0,58	-0,37	-0,44
K <sub>2</sub> O	1	1	1	1	0,36	0,17	0,08	-0,03	0,33	-0,47	-0,57	-0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0	0	0	1	0,56	0,24	0,28	-0,03	-0,60	-0,67	-0,40
CaO	0	0	0	0	1	1	0,57	0,20	-0,26	-0,96	-0,69	-0,24
SiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	1	1	0,49	0,42	-0,44	-0,64	-0,04
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	1	1	0,27	-0,34	-0,48	0,08
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	1	0	1	-0,09	-0,31	-0,02
FeO	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	1	0,86	0,59
MgO	-1	-1	0	-1	0	-1	-1	-1	0	1	1	0,41
MnO	-1	-1	-1	0	-1	0	0	0	0	1	1	1

Примечание. 1 — присваивалась значимым связям с уровнем значимости 5 %. Допустимое значение коэффициента корреляции  $r_{kp} = 0,39$ .

Исследования, проведенные с целью уточнения характера процесса, приводившего к накоплению фосфора в окраинно-морских толеитах, показали следующее: 1 — фосфор входит в состав «наложенной» ассоциации только в окраинно-морских толеитах, его нет в подобных ассоциациях в щелочных и островодужных базальтах; 2 — в пределах каждой отдельно взятой вулканической постройки, сложенной окраинно-морскими толеитами, распределение фосфора имеет пятнисто-неравномерный характер: встречаются образцы сильно изменен-

ные с высоким содержанием фосфора и слабо измененные с низким его содержанием, а также образцы, в которых процесс вторичных изменений не приводил к накоплению фосфора; 3 — в состав вторичных минералов входят диоктаэдрический железистый смектит, смешанослойные образования типа гидрослюдя — смектит, гидрослюдя и филлипсит; 4 — в пределах образцов распределение вторичных минералов зонально: смектит и смешанослойная фаза — в центральной части образца, а гидрослюдя, цеолиты — в краевой. Такой характер процессов вторичных изменений нельзя объяснить воздействием иловых и природных вод, поскольку в этих условиях изменения были бы повсеместны, равномерны и незональны. Состав вторичных минералов также свидетельствует в пользу наложенного низкотемпературного (до 100°C) гидротермального процесса. Экспериментальные работы И. В. Холодковича [25] показали, что при гидротермальной переработке толеитовых базальтов в них образуются вторичные глинистые минералы, смектит и смешанослойная фаза. Этот процесс сопровождается накоплением K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. По И. В. Холодковичу, фосфора нет в этой ассоциации, что вполне понятно, так как эксперименты проводились в дистиллированной и модельной морской воде. Последнее служит подтверждением того, что для накопления фосфора необходим его привнос из эндогенного источника.

Итак, по особенностям взаимоотношения щелочей и кремнезема вулканиты окраинно-морского типа могут быть отнесены к комплексам субщелочных пород. К подобным образованиям в некоторых регионах приурочены крупные рудопроявления фосфоритов, формирование которых связано с постмагматической гидротермальной деятельностью [3]. Завершающий этап



Рис. 4. Микрошлилка фосфата в калиевом железистом силикате, заполняющем поры в туфе окраинно-морского толеита. Сканирующий электронный микроскоп,  $\times 3000$ , вулкан Ченкова, ст. 1307 (коллекция М. И. Липкиной).

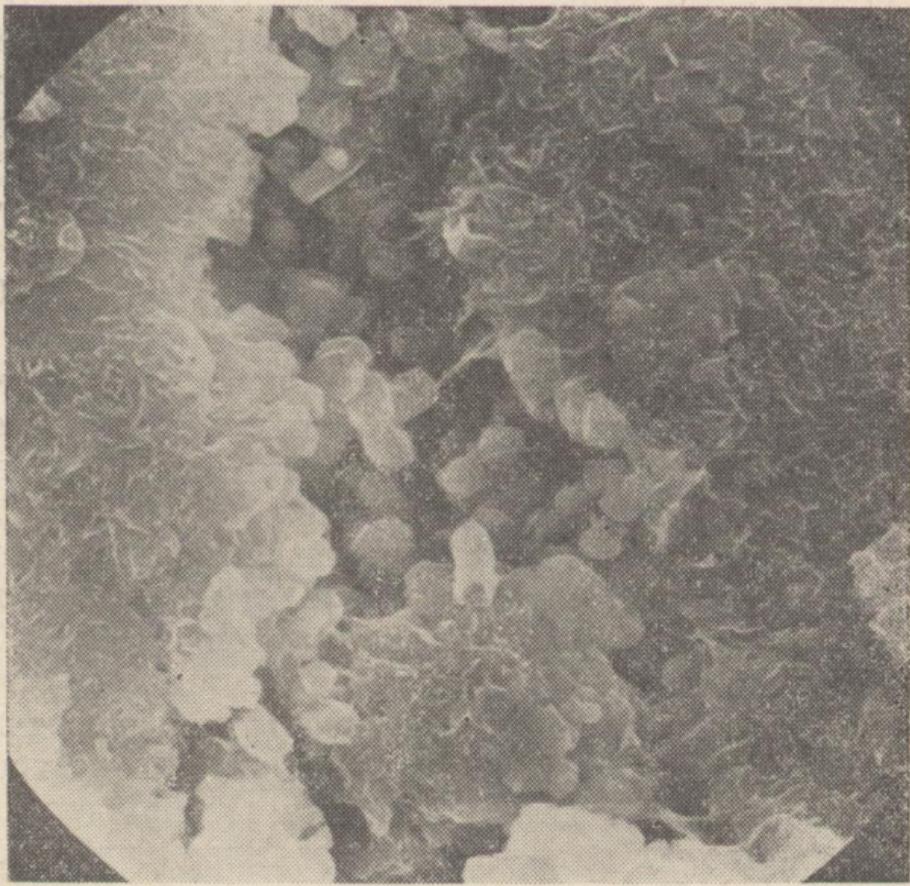


Рис. 4. Микроэпилла фосфата в калиевом железистом силикате, выполняющем поры в туфе окраинно-морского толеита. Сканирующий электронный микроскоп,  $\times 3000$ , вулкан Ченцова, ст. 1307 (коллекция М. И. Липкиной).

## ВЫВОДЫ

1. Базальты трех изученных типов Японского моря отличаются по средним содержаниям фосфора и их дисперсиям.

2. Геохимические ассоциации фосфора в щелочных и островодужных базальтах имеют первично-магматическое происхождение. В окраинно-морских толеитах ассоциация фосфора сформировалась в процессе постмагматической гидротермальной деятельности.

3. Рудоконцентрирующие условия имели место при формировании щелочных и окраинно-морских (субщелочных) базальтоидов: для первых в расплаве на поздней стадии развития магматического очага, для вторых — на поствулканическом этапе.

4. Окраинно-морской тип базальтоидного магматизма наиболее перспективен как источник фосфора при формировании промышленных месторождений. Такие структурно-тектонические условия, когда субщелочной и щелочной вулканализм (для Японского моря магматизм окраинно-морского типа) проявляется в пределах жестких блоков сиалической коры, следует считать в целом благоприятными для образования значительных рудопроявлений фосфоритов (пример — вулкан Ченцова). Не исключено также, что фосфор, поступавший в морскую воду в составе гидротерм, может мигрировать и отлагаться вдали от источника, как это показано в работах [6, 27]. Вероятно, в Японском море последнее имело место, когда магматизм окраинно-морского типа проявлялся в пределах глубоководных котловин.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют об определяющей роли эндогенного источника при образовании фосфоритов Японского моря.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бернэм К. У. Значение летучих // Эволюция изверженных пород.— М.: Мир, 1983.
2. Браунли К. А. Статистическая теория и методология в науке и технике.— М.: Наука, 1977.
3. Бродская Н. Г. Роль вулканализма в образовании фосфоритов.— М.: Наука, 1974 (Тр. ГИН.— Вып. 258).
4. Ван-Беммелен. Геология Индонезии.— М.: ИЛ, 1957.
5. Девис Дж. Статистика и анализ геологических данных.— М.: Мир, 1977.
6. Дзоенидзе Г. С. Влияние вулканализма на образование осадков.— М.: Недра, 1965.
7. Ерохов В. Ф., Жидкова Л. С. и др. Геологическое строение о-ва Манерон (Японское море) // Геология и геофизика.— 1971.— № 1.
8. Зеленов К. К. Некоторые особенности подводного вулканализма Бану-Вуху (Индонезия) // Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые.— М.: Наука, 1965.
9. Комкова Л. А. Вулканогенные образования фосфоритов // Вулканология и сейсмология.— 1983.— № 2.
10. Коссовская А. Г., Симанович И. М. и др. Минеральные преобразования пород океанической коры и проблема ее начальной континентализации // Минеральные преобразования пород океанического субстрата.— М.: Наука, 1981.
11. Липкина М. И., Школьник Э. Л. Фосфориты с подводного вулкана Ченцова Японского моря // Докл. АН СССР.— 1980.— Т. 254, № 4.
12. Липкина М. И. Об условиях формирования фосфоритоносных формаций в Японском море // Стратиграфия, литология мезозойско-кайнозойского осадочного чехла Мирового океана: Тезисы докл. Т. II.— М., 1984.
13. Лутц В. Г. Геохимия океанического и континентального магматизма.— М.: Недра, 1980.
14. Магматические горные породы. Щелочные породы.— М.: Наука, 1984.
15. Метьюз Д. Х. Измененные базальты банки Суоллоу и Западных подводных гор в северо-восточной части Атлантического океана // Петрология извер-