—— ГЕОХИМИЯ —

УДК 552.3/.5+552.321.6(571.56)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ REE И HFSE В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ ИЗ КСЕНОЛИТОВ ЗЕРНИСТЫХ ПЕРИДОТИТОВ В КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКЕ УДАЧНАЯ

© 2004 г. Л. В. Соловьева, М. А. Горнова, К. Н. Егоров, Е. В. Смирнова

Представлено академиком Л.Н. Когарко 03.09.2003 г.

Поступило 06.10.2003 г.

Среди глубинных ксенолитов в кимберлитах традиционно выделяют две главные группы перидотитов: зернистые низкотемпературные и деформированные высокотемпературные [1-4]. Большинство исследователей считает, что именно зернистые шпинелевые, шпинель-гранатовые и гранатовые гарцбургиты и лерцолиты образуют жесткую мантийную литосферу кратонов. Наиболее характерной чертой этих пород является существенное обеднение в валовом химизме такими оксидами, как TiO₂, Al₂O₃, FeO, CaO, Na₂O, по сравнению с примитивной мантией, а также с океанической литосферной мантией [4, 5]. В последнее время к решению проблемы петрогенезиса мантийных пород все чаще привлекается геохимия редких элементов в породах и минералах [6, 7]. Интерпретация данных по геохимии главных и редких элементов осложняется непростой историей этих пород, испытавших после своего возникновения метаморфическую перекристаллизацию и эпизоды мантийного метасоматизма [6, 8, 9].

В настоящем исследовании приведены новые данные по распределению ряда несовместимых редких элементов в породах и минералах зернистых шпинелевых и гранатовых перидотитов из трубки Удачная, в которых отсутствуют или наоборот проявлены признаки модального мантийного метасоматизма в виде наложенных минералов.

Детальное изучение пород в шлифах показало, что во всех исследованных образцах фиксируются проявления позднего предкимберлитового метасоматизма и вторичные преобразования гидротермальной посттрубочной стадии. Минералы, связанные с поздним метасоматизмом, представлены тонкими (<0.5 мм) каемками на первичных

Институт земной коры

Институт геохимии

минералах: темные келифитовые каймы на гранате с микрозернами флогопита и Al-Cr-шпинели во внешней части; волокнистый амфибол + вторичный клинопироксен + Ті-шпинель и Ті-магнетит на ортопироксене; узкие (100 мкм) зоны осветления и деструкции с точечным рудным на клинопироксене; каймы Ті-магнетита на шпинели. Размеры зерен вторичных минералов обычно варьируют в пределах 5-50 мкм. Посттрубочные изменения: в образце 343/87 развита серпентинизация (до 20-25%) с присутствием точечного рудного и с очень незначительным (≤1%) развитием кальцита. Во всех остальных ксенолитах посттрубочные изменения почти не проявлены и выражены в виде примазок кальцита (≤0.5%) и черных примазок и точечных выделений (≤0.1%) по границам зерен минералов. Последние, по данным рентгеновского анализа, включают в исчезающе малых количествах такие фазы, как Al-Cr-шпинель, троилит, магнезиоферрит, периклаз.

Поэтому, чтобы исключить влияние реакционных кайм из метасоматических минералов, примазок поздних гидротермальных минералов и узких диффузионных оторочек на содержание редких элементов в валовых пробах, последние готовили по особой методике. С этой целью были выбраны наиболее свежие ксенолиты с сохранившимися минералами. После дробления и разделения на фракции 0.5-1, 0.25-0.5 и 0.1-0.25 мм под бинокуляром отбирали абсолютно чистые зерна каждого минерала. После промывания в ультрачистой дистиллированной воде и просушивания под экраном по массовым соотношениям минералов составлялась валовая проба данной породы массой от 100 до 250 мг, которая растиралась под экраном в агатовой ступке. Массовые соотношения минералов пересчитывали с учетом плотности из их объемных процентов в породах, а объемные проценты минералов были подсчитаны во фракциях 0.5-1 мм (от 1500 до 2500 зерен) и 0.25-0.5 мм (от 500 до 1000 зерен) с алгебраическим усреднением результатов по массам фракций.

Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск

Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск

Образец	Порода	Ol	Opx	Срх	Sp	Gnt	Phl	Др. мин.
42/82	Gnt лерцолит	68	23	2.5	_	6.5	_	_
43/82	Gnt лерцолит	74.7	18.9	3	-	3.4	-	-
45/82	Gnt лерцолит	66.2	24.2	8	-	1.6	-	_
47/82	Sp лерцолит	80.2	18.9	0.5	0.4	_	-	-
48/82	Sp лерцолит	58.5	38.5	2.5	0.5	_	-	-
501/80	Sp лерцолит	45.5	53	0.4	1.1	_	-	-
343/87	Gnt лерцолит	69	20	0.3	-	10.7	-	Phl (ед. з.)
49/82	Phl-Ol вебстерит	22.5	44	30	< 0.5	_	2.5	IL, Sulfs < 0.5
309/01	Метасоматит С	18	51.5	4	2 (Chr)	0.5	24	Sulfs

Таблица 1. Модальный минеральный состав образцов (мас. %)

Примечание. Срх – клинопироксен; Gnt – гранат; IL – ильменит; Ol – оливин; Орх – ортопироксен; Phl – флогопит; Sp – шпинель; Sulfs – сульфиды; Chr – хромит.

Информация о содержании редких элементов (Nb, Zr, Hf, Ti, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb и Y) в валовых пробах получена методом ICP-MS в Лимнологическом институте СО РАН. Концентрации микропримесей (Nb, Zr, Hf, Ti, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Er, Yb и Y) в гранатах, клинопироксенах и флогопите измеряли методом вторичноионной масс-спектрометрии (IMS) в Институте микроэлектроники РАН, г. Ярославль. Оба метода обеспечивали точность измерений не ниже 10% для примесей с концентрациями >1 ppm и не ниже 15-20% для концентраций 1-0.1 ррт. Исследования минералов на микроанализаторе JEOL в Институте геохимии СО РАН показало отсутствие зональности по петрогенным элементам в пределах зерен, за исключением в редких случаях очень узких (~50 мкм) краевых зон, что может быть связано с влиянием позднего предкимберлитового метасоматизма [9]. Гетерогенность и зональность состава минералов зафиксирована лишь в метасоматите реакционного типа С (обр. 309/01). Анализ в точке на редкие элементы (IMS) проводили в центральной части зерен с целью избежать влияния поздних метасоматических наложений, а определения проводили не менее двух раз и усредняли.

По типу проявления в породах ранних метасоматических процессов все исследованные ксенолиты можно условно подразделить на три группы. К первой относятся шпинелевые (47/82, 48/82, 501/80) и гранатовые (42/82, 43/82, 45/82) лерцолиты, в которых при визуальном и микроскопическом изучении не встречено метасоматических минералов, кроме поздних реакционных каемок. Эти образцы представляют собой типичные зернистые перидотиты из трубки Удачная, обедненные шпинелью, клинопироксеном и гранатом (табл. 1). Для пород характерна гранобластовая структура и заметная ориентировка минералов. Структурный рисунок пород определяется каркасом из субидиоморфных зерен оливина (2–8 мм, редко до 10–12 мм) и ортопироксена (2–5 мм), между которыми в гранатовых лерцолитах располагаются мелкие (0.5–2 мм), обычно ксеноморфные гранат и клинопироксен, а в шпинелевых лерцолитах – шпинель и клинопироксен. В шпинелевом лерцолите 48/82 встречен реликтовый мегакристалл ортопироксена размером 17 мм, к которому приурочены скопления мелких зерен шпинели и клинопироксена. Находки таких реликтовых мегакристаллов обычны в зернистых перидотитах из трубки Удачная и указывают на возможную перекристаллизацию Sp, Gnt и Cpx из структур распада более раннего ортопироксена смешанного типа [3].

Ко второй группе можно отнести зернистый гранатовый лерцолит 343/87, в котором обнаружена крупная (3 мм) изогнутая пластинка флогопита, что роднит эту породу с метасоматитами А-типа из трубки Удачная, для которых характерно структурное равновесие слюды с первичными силикатами [9].

Составы силикатов из изученных шпинелевых и гранатовых лерцолитов, а также из гранатового лерцолита 343/87 с пластинкой флогопита попадают в интервал составов минералов в зернистых перидотитах из трубки Удачная [3, 4].

К третьей группе относятся два метасоматизированных перидотита, один из которых близок метасоматитам А (49/82) и второй – метасоматитам С (309/01), по [9]. Образец 49/82 представлен флогопитовым оливиновым вебстеритом с акцессорными пикроильменитом, сульфидами и хромистой шпинелью. Это мелко-среднезернистая порода с нечетким полосовидным строением благодаря обогащению отдельных полос клинопироксеном и флогопитом. Флогопит структурно равновесен с первичными силикатами, содержится в количестве 2.5% и образует крупные (0.5–2 мм), нередко деформированные пластинки, расположенные



Рис. 1. Спайдерграмма для REE и HFSE в валовых пробах зернистых перидотитов из кимберлитовой трубки Удачная. Все содержания нормированы по хондриту С1 [10]. Обозначения номеров проб на легенде графика. Темные точки – гранатовые лерцолиты, светлые – шпинелевые. Ті в пробах 45/82, 49/89, 343/87 и 501/80 рассчитан из составов минералов на микрозонде. Zr и Hf в пробах 42/82 и 47/82 ниже предела обнаружения.

согласно нечеткой сланцеватости. Между зернами силикатов вкраплены более мелкие округлые выделения ильменита, сульфидов и тонкие неправильные выделения хромистой шпинели. Высокое содержание в породе клинопироксена (табл. 1), присутствие слюды, ильменита и сульфидов, вероятно, указывают на прохождение этой породой расплавного или флюидного метасоматизма до этапа метаморфической перестройки, как это показано для метасоматитов А из трубки Удачная [9]. Силикаты из флогопитового оливинового вебстерита 49/82 являются высокомагнезиальными и близки по составу соответствующим силикатам из зернистых перидотитов. Флогопит содержит 1.5–2% BaO и 1.5% Cl и по содержанию TiO₂ (3.5%) и Cr₂O₃ (0.4%) близок структурно-равновесным слюдам из метасоматитов А (по [9]).

Ксенолит 309/01 представлен мелко-среднезернистой породой, в которой между зернами оливина и ортопироксена развита реакционная ассоциация из сростков флогопита, Сг-диопсида и хромита, замещающих гранат. Последний сохранился в виде мелких разрушенных реликтов. Флогопит включает извилистые и графические вростки хромита и представлен низкотитанистой и низкохромистой разновидностью (0.36% TiO₂, 0.66% Cr_2O_3). Флогопит, Сг-диопсид (0.13–0.18 TiO₂, 4.3– 4.5% Cr_2O_3 , 2.8–3.2%, Na₂O, 1.5–2.0% Al₂O₃) и хромит (1.2% TiO₂, 61% Cr_2O_3 , 22% FeO, 10.2% MgO) по составу близки соответствующим минералам из метасоматитов C по [9].

Содержания редких элементов в валовых пробах исследованных образцов нормированы к их содержаниям в хондрите С1 по [10] и нанесены на спайдерграмму в последовательности уменьшения степени несовместимости с минералами мантии (рис. 1). Породы резко различаются по общему уровню содержания редких элементов при том, что максимальное содержание отмечено во флогопитовом оливиновом вебстерите 49/82 (метасоматит А). Самому низкому уровню содержания всех редких элементов отвечают два гранатовых (42/82, 43/84) и шпинелевый (47/82) лерцолиты без минеральных признаков метасоматизма. Шпинелевые лерцолиты 48/82, 501/80 и гранатовый лерцолит 45/82, также не обнаруживающие признаков модального метасоматизма, и гранатовый лерцолит 343/87 с Phl I имеют существенно более высокий уровень нормированных содержаний всех несовместимых редких элементов. Для линий этих пород так же, как для линии 49/82 (метасоматит А), характерны минимумы Nb, Zr + Hf и Ti на общем фоне редких земель.

Общепринято, что REE и HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, Ti) являются чувствительными индикаторами магматических и метасоматических процессов, что отражается на форме кривых распределений на спайдерграммах [10, 11]. На рис. 1 заметно углубление минимумов для Zr и Hf и отставание Nb от соседних легких редких земель по мере повышения общего уровня концентраций редких элементов в породах. Можно допустить, что последовательное возрастание уровня содержания редких элементов от пород с низким содержанием (42/82, 43/82, 47/82) к метасоматизированному оливиновому вебстериту 49/82 отражает поступательное обогащение пород редкими элементами в процессе привноса вещества флюидами или расплавами. В этом процессе элементы с высокой силой поля (Nb, Zr, Hf, Ti) отстают от REE, что может свидетельствовать о водно-углекислом, карбонати-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 395 № 6 2004



Рис. 2. Спайдерграмма для REE и HFSE в гранате (Gnt), клинопироксене (Cpx) и флогопите (Phl – 309/01). Содержание нормировано по хондриту C1 [10]. Номера проб указаны на рисунке.

товом характере метасоматизирующего флюида или привносе вещества в расплавах, связанных с островодужной обстановкой (10–12]. С этих позиций можно объяснить более низкие нормированные концентрации La и Ce по сравнению с Nd в некоторых метасоматизированных породах (343/87 и 49/82) как результат изоморфного насыщения минералов La и Ce в соответствии с их коэффициентами распределения.

Метасоматит С-типа (309/01) по уровню содержания редких элементов соответствует породам с повышенными концентрациями, показывая в то же время совершенно иную форму кривой – с максимумами HFSE на фоне REE (рис. 1).

На спайдерграмме (рис. 2) приведены нормированные по хондриту С1 [10] концентрации несовместимых редких элементов в гранате, клинопироксене из большей части образцов, проанализированных на валовое содержание, и во флогопите из реакционного метасоматита С.

Гранаты из разных образцов показывают резкие различия как по уровню содержания, так и по характеру кривых распределения редких элементов. Гранаты из обр. 42/82 и 43/82 имеют очень низкое содержание LREE (~0.006–0.015 хондритовых уровня для La, Ce и Nd) и ~1–2 хондритовых уровня для Yb. Уровень содержания тяжелых редких земель и Ti в гранате из обр. 42/82, 43/82 соответствует их содержанию в самых истощенных пурпурных гранатах из низкотемпературных гарцбургитов трубки Удачная, по H. Шимизу и др. [7]. По содержанию легких и средних REE, Zr и Hf гранаты из образцов 42/82, 43/82 являются наиболее обедненными из известных проанализированных гранатов из гранатовых перидотитов в кимберлитах. Интересной особенностью гранатов являются максимумы на кривых для Nb, Zr и Hf.

Гранаты из обр. 45/82 и 343/87 имеют более высокий уровень содержания всех редких элементов, кроме Nb, и характерную синусоидальную кривую для REE, соответствующую нижней части диапазона пурпурных гранатов из высокотемпературных гранатовых лерцолитов трубки Удачная, по Н. Шимизу и др. [7]. По редкоэлементному составу они близки также центральным частям гранатовых зерен из низкотемпературных перидотитов трубки Весселтон, Южная Африка [6]. На кривых распределения редких элементов проявлен заметный минимум Zr, Hf и Ti.

Для линии флогопита из метасоматита С (309/01) характерно заметное фракционирование редких земель с понижением к Yb и резко выраженные максимумы для Nb, Zr + Hf и Ti. Линия валовой пробы (рис. 1) подобна линии флогопита, составляющего около четверти породы (табл. 1).

Образцы с разными типами распределений редких элементов в гранате сохраняют свою индивидуальность и по геохимии клинопироксена (рис. 2). Клинопироксены из гранатовых лерцолитов 42/82, 43/82 и из шпинелевого лерцолита 47/82 имеют низкое содержание всех редких элементов и заметное возрастание содержания от Dy к Үb. Нормированные концентрации редких земель в клинопироксене, за исключением 43/82, заметно повышаются от La к Yb. Для клинопироксена 43/82 отмечается существенное увеличение нормированных концентраций La, Ce и Nd. На кривых распределения редких элементов отмечаются максимумы Nb, Zr (Hf) и Ti по сравнению с соседними REE. Клинопироксены из рассмотренных образцов содержат меньше редких элементов, чем самый бедный редкими элементами клинопироксен из низкотемпературного гранатового гарцбургита 100/91, по данным Н. Шимизу и др. [7].

Клинопироксены из гранатовых лерцолитов 45/82, 343/87 и шпинелевого лерцолита 48/82 имеют значительно более высокие концентрации всех редких элементов, особенно LREE, MREE, Zr, Hf и Ti и менее заметное увеличение концентрации Nb (рис. 2). Для кривых распределения характерны минимумы для Nb, Zr + Hf и Ti на фоне редких земель. Уровень содержания и тип распределения редких элементов в этих образцах близок таковым для клинопироксенов из высокотемпературных гранатовых лерцолитов, по данным [7].

Клинопироксен (Сг-диопсид) из реакционного метасоматита С (309/01) по уровню содержания несовместимых редких элементов близок клинопироксену из гранатового лерцолита с Phl I (343/87), но имеет более сглаженную форму кривой и существенно менее дифференцированную систему REE.

Существует соответствие между распределением несовместимых редких элементов в валовых пробах и в минералах (рис. 1 и 2). Так, валовые пробы и минералы из гранатовых лерцолитов 42/82 и 43/82 характеризуются наиболее низким уровнем содержания редких элементов, в то время как гранатовые лерцолиты 45/82 и 343/87 с высоким уровнем редких элементов в породе имеют и их высокое содержание в гранате и клинопироксене. Низкое и высокое содержания несовместимых редких элементов в шпинелевых лерцолитах 47/82 и 48/82 соотносятся с соответствующими концентрациями в клинопироксенах из этих ксенолитов.

Резко дифференцированный уровень содержания и разный тип распределения несовместимых редких элементов в породах и минералах зернистых перидотитов из трубки Удачная могут быть связаны с влиянием на уже сформировавшиеся породы флюидов или расплавов, как было показано многими исследователями [6, 7, 11]. Гранат и клинопироксены из гранатовых и шпинелевого лерцолитов 45/82, 343/87 и 48/82, по-видимому, представляют собой наиболее метасоматизированные минералы в изученной серии. Это согласуется с присутствием структурно-равновесного флогопита в ксенолите 343/87. Характер распределения редких элементов в наиболее метасоматизированных породах и минералах свидетельствует о том, что природа метасоматизирующего агента отвечала водно-углекислым или карбонатитовым флюидам, а также, возможно, расплавам, сформировавшимся в островодужной обстановке [10–12]. Вероятно, метасоматическая проработка мантийной литосферы происходила до или во время метаморфической перестройки пород, как это показано для метасоматитов А-типа [9], и в большинстве случаев проявилась лишь в "скрытой" геохимической форме.

Распределение несовместимых редких элементов в гранатах и клинопироксенах из гранатовых и шпинелевого лерцолитов 42/82, 43/82, 47/82 можно рассматривать как наиболее близкое к первичному. Наличие на кривых распределения максимумов для Nb, Zr, Hf и Ti как для гранатов, так и для клинопироксенов из лерцолитов с общим низким фоном несовместимых редких элементов может быть обусловлено образованием этих минералов в результате перекристаллизации из структур распада высокотемпературного ортопироксена смешанного типа. В этом случае аномальная форма кривых распределения редких элементов в гранатах и клинопироксенах наследуется от первичного ортопироксена [7]. Это подтверждает сделанный ранее вывод, что зернистые шпинелевые и гранатовые лерцолиты на раннем этапе своего твердого существования представляли высокотемпературные грацбургиты и состояли из оливина и ортопироксена смешанного типа [3, 4]. Образовались ли они, как кумулаты при кристаллизации коматиитовых расплавов или как реститы от плавления примитивной мантии и удаления коматиитовых жидкостей, покажут дальнейшие исследования по моделированию процессов высокобарного плавления и кристаллизации. Предположение о том, что эти породы могли испытать реакционный метасоматизм С-типа, вряд ли может отвечать действительности из-за низких содержаний несовместимых редких элементов в породах и минералах. Кроме того, в породах отсутствуют какие-либо признаки метасоматических

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 395 № 6 2004

минералов С-типа, а химизм первичных минералов отвечает обычным неметасоматизированным перидотитам.

"Первичное", унаследованное от ортопироксена, и метасоматическое (А-тип) распределения несовместимых редких элементов одинаково проявились в шпинелевой и гранатовой зонах литосферной мантии под трубкой Удачная.

Характер распределения несовместимых редких элементов в валовой пробе и флогопите из реакционного метасоматита С-типа, вероятно, свидетельствует об особой физико-химической природе метасоматизирующих агентов, резко отличных от флюидов – расплавов, давших метасоматиты А-типа. Согласно данным [9], С-метасоматиты являют собой следы прохождения фронта высоковосстановленных флюидов на ранней стадии предкимберлитового цикла.

выводы

1. Резко различающиеся уровни и характер распределения REE и HFSE в породах и минералах зернистых перидотитов из кимберлитов, представляющих литосферную мантию кратонов, можно объяснить разной степенью ее метасоматической проработки до или во время этапа общего метаморфизма.

2. Близкие первичным содержание и распределение несовместимых редких элементов отвечают их самым низким уровням в породах и минералах, при этом характер распределения редких элементов свидетельствует о существовании древних оливин-ортопироксеновых протолитов.

3. Привнос вещества восстановленными флюидами на самой ранней стадии предкимберлитового цикла формирует в породах и минералах особый тип распределения несовместимых ред-ких элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 03–05–65382, 02–05–64746).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 265 с.
- 2. *Dawson J.B.* Kimberlites and Their Xenoliths. B.; Heidelberg; N.Y.: Springer, 1980. 300 p.
- Соловьева Л.В., Владимиров Б.М., Днепровская Л.В. и др. Кимберлиты и кимберлитоподобные породы. Вещество верхней мантии под древними платформами. Новосибирск: Наука, 1994. 256 с.
- 4. Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Pearson D.G. et al. // Contribs Mineral. and Petrol. 1997. V. 128. P. 228–246.
- McDonough W.F. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1990. V. 101. P. 1–18.
- Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.Y. et al. // Contribs Mineral. and Petrol. 1999. V. 134. P. 232–250.
- Shimizu N., Pokhilenko N.P., Boyd F.R. et al. // Rus. Geol. and Geophys. 1997. V. 38. № 1. P. 194–205.
- 8. Mantle Metasomatism / M.A. Menzies, C.J. Hawkesworth Eds. N.Y.: Acad. Press, 1987. 472 p.
- 9. Соловьева Л.В., Егоров К.Н., Маркова М.Е. и др. // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 1. С. 172–193.
- Magmatism in the Ocean Basins / A.D. Saunders, M.J. Norry Eds. // Geol. Soc. Amer. Spec. Publ. 1989. № 42. P. 313–345.
- Hauri E.H., Hart S.R. // J. Geophys. Res. 1994. V. 55. P. 24301–24321.
- 12. Wilson M. Igneous Petrogenesis. L.: Unwin Hyman, 1989. 466 p.