ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ПРОЦЕССАХ МАНТИЙНОГО КАРБОНАТНОГО МЕТАСОМАТОЗА

Когарко Л.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, kogarko@geokhi.ru

Карбонатитовые расплавы являются активными агентами мантийного метасоматоза [1, 2, 3]. Инфильтрация расплав-флюидов, обогащенных несовместимыми элементами приводит к возникновению обогащенных резервуаров-источников щелочно-карбонатитового магматизма и связанных с ними месторождений стратегических металлов. Согласно экспериментальным данным в процессах частичного плавления мантийного субстрата в присутствии CO_2 будут возникать расплавы доломитового состава, миграция которых вызывает возникновение метасоматических зон согласно реакциям

Несмотря на очень ограниченный объем информации по геохимии элементов-аналогов в мантийном субстрате, разделение Zr и Hf в процессах карбонатного метасоматоза отмечалось в глубинных нодулях северной Танзании [3], острова Шпицберген [2] и других регионов. Эти исследования показали, что в карбонатизированных мантийных нодулях отношение Zr/Hf значительно возрастает и достигает иногда величин, превышающих 100 [3].

Наши исследования карбонатного метасоматоза в глубинных мантийных ксенолитах [1] ряда регионов также показали заметное разделение Zr и Hf.

Особенно ярко эта закономерность проявилась в метасматизированных мантийных ксенолитах Восточной Антарктиды, оазис Джетти, приуроченный к палеозойской рифтовой системе Бивер. Рифтовая зона протяженностью 400 км простирается в северном, северо-западном направлении. Возраст вмещающих оливиновых меланефелинитов, определенный K-Ar методом – нижний мел. Глубинные ксенолиты Восточной Антарктиды занимают 20-25 % пространства и имеют различные размеры от нескольких см до 0.7 м. Ассоциация мантийных ксенолитов отражает протяженный разрез верхней мантии и коры Восточной Антарктиды и включает гранат-содержащие и шпинелевые лецитолиты, габсбургиты, дуниты и обломки корового материала. Большинство ксенолитов обладают протогранулярной структурой согласно классификации Мерсье и Николя [5]. Главными породообразующими минералами мантийных ксенолитов являются оливин, клинопироксен, ортопироксен, шпинель

Рис. 1. Реакционная зона в метасоматизированной мантии.

OL – оливин, Cc – карбонат, Орх – ортопироксен, Срх, OL – реакционная зона.

нель, гранат. Во многих ксенолитах встречаются зоны неправильной формы, жилообразные выделения карбонатного материала, представленного кальцитом, доломитом и магнезитом. Эти участки по своим структурным особенностям имеют более поздний характер, прожилки карбонатного материала секут главные пороодообразующие минералы и образуют реакционные зоны, которые главным образом развиты и замещают ортопироксены (рис. 1). В метасоматических участках мы обнаружили ряд акцессорных минералов-апатит, слюды и впервые в мантийном субстрате найден генримейерит [4]. $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.03}\text{Na}_{0.11})\Sigma_{1.14}(\text{Fe}_{0.92}\text{Mg}_{0.17}\text{Al}_{0.02})\Sigma_{1.11}(\text{Ti}_{6.66}\text{Si}_{0.25})\Sigma_{6.91}\text{O}_{16}$ который ранее был обнаружен в карбонатах Ковдорского комплекса (Кольский полуостров) [6]. Используя методы нейтронно-активационного и рентгено-флюоресцентного анализа, а также лазерной абляции MC-ICP-MS, мы определили составы ряда мантийных ксенолитов и распределение в них и некоторых минералах циркония и гафния (табл. 1). Все исследованные нодулы претерпели процессы частичного плавления так как в них концентрации Ca и Al ниже содержаний этих элементов в примитивной мантии $\text{CaO} - 3.65$ масс. %, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4.49$ масс. % [7]. В процессах частичного плавления мантии в расплав будут переходить в первую очередь несовместимые элементы, к которым принадлежат цирконий и гафний, в которых величины коэффициентов распределения в равновесиях расплав-минералы мантии очень низки-тысячные доли. При степени плавления мантийного субстрата 1 % несовместимые элементы (Zr Hf) практически полностью переходят в равновесный расплав [8]. Валовые коэффициенты распределения кальция и алюминия в процессах частичного плавления мантии значительно выше-несколько десятых %. Отсюда можно сделать вывод, что в исследованных мантийных ксенолитах (табл. 1) весь Zr и Hf были привнесены в результате метасоматических процессов во всяком случае в нодулах N 1, 5, 6, в которых содержания кальция и алюминия заметно снижены и материал которых был подвергнут частичному плавлению на несколько процентов. Таким образом заметное фракционирование циркония и гафния в исследованных мантийных ксенолитах является результатом метасоматического привноса в уже проплавленный мантийный субстрат. С другой стороны, во всех без исключения метасоматизированных ксенолитах присутствует стекло в основном феоалитового и кварццисенитового состава. Это значит, что история исследованного мантийного материала весьма сложная и по всей вероятности и карбонатизированный мантийный материал в свою очередь плавился в результате значительного понижения температуры солидуса в ходе метасоматического привноса летучих компонентов. Нами в нодулах о-ва Монтана-Клара (Канарский архипелаг) [1] исследованы процессы частичного плавления карбонатизированного мантийного субстрата в ходе которых возникают три несмешивающихся жидкости-силикатная сиенитового состава, карбонатная, близкая по составу к кальцитовым карбонатам и сульфидная.

Таблица 1. Распределение Zr и Hf в карбонатизированных мантийных ксенолитах и метасоматических клинопироксенах.

Карбонатизированные мантийные нодулы				Клинопироксены			
№ п/п	Zr	Hf	Zr/Hf	№ п/п	Zr	Hf	Zr/Hf
1	20.0	0.13	153	1	26.7	1.07	Центр 25
2	10.0	0.04	227	1	26.4	0.4	Край 71
3	12.0	0.15	80	2	678	8.43	80
4	15.0	0.17	88	3	367	8.00	46
5	31.0	0.21	148	4	627	9.53	66
среднее	17.6	0.14	125	среднее	345.02	5.49	57.6

Одним из главных геохимических следствий процесса карбонатизации мантийного материала является реакция замещения ортопироксена клинопироксеном, в результате которого развивается верлитизация глубинного субстрата. По нашему мнению, значительное расширение поля кристаллизации клинопироксена, обладающего более высоким коэффициентом распределения Hf по сравнению с Zr, приводит к формированию карбонатно-силикатных расплавов, обладающих более вы-

сокими отношениями Zr/Hf, что объясняет заметное отклонение этого отношения в большую сторону от хондритового во многих карбонатитах [9, 10, 11]. Наши исследования показали довольно высокие отношения Zr/Hf в карбонатитах Полярной Сибири, Украины и О-вов Зеленого мыса (табл. 2).

Таблица 2. Распределение Zr и Hf в карбонатитах Черниговского массива (1) и островов Зеленого Мыса (2), Гулинского массива (3).

Кальцитовые карбонатиты (1)				Доломитовые карбонатиты (1)			
№ п/п	Zr	Hf	Zr/Hf	№ п/п	Zr	Hf	Zr/Hf
1	588	6.9	85.1	1	93.2	2.1	44.2
2	55.1	1.5	36.2	2	55.1	1.4	40.5
3	69.5	1.8	37.7	3	36	0.9	39.7
4	44.9	1.7	25.9	4	563	13.9	40.5
5	630	10.8	58.6	5	112	2.5	44.9
6	396	4.8	82.4	6	7.1	0.3	27.4
7	301	3	100	7	73.1	0.9	80.1
8	32.3	1.1	28.2	<i>Среднее</i>	<i>134</i>	<i>3.1</i>	<i>45.3</i>
9	378	6.9	54.9	Карбонатиты (3)			
<i>Среднее</i>	<i>277</i>	<i>4.3</i>	<i>56.6</i>	№ п/п	Zr	Hf	Zr/Hf
Карбонатиты (2)				1	219	7.2	30.7
№ п/п	Zr	Hf	Zr/Hf	2	342	8.3	41.1
1	475	9.9	47.8	3	66	2	33.9
2	56	0.9	58.9	4	12383	411	30.1
3	123	0.9	137	5	1945	62	31.4
4	304	7.8	38.8	6	63.1	1.3	48.5
5	9,1	0.1	73.3	7	1891	2	93.8
6	350	3	115	8	321	3.3	98.7
7	125	1.6	80.2	9	164	3	54.7
8	173	4.2	41.5	10	210	2.9	73.3
9	66,8	0.9	75.3	11	179	3	59.7
<i>Среднее</i>	<i>187</i>	<i>3.3</i>	<i>74.2</i>	12	15	0.3	49.8
				13	55	0.4	147
				14	35	1.5	23
				15	47	0.4	107.2
				16	106	1.7	62.4
				17	2.6	0.1	44
				18	13.5	0.2	86.8
				<i>Среднее</i>	<i>1003</i>	<i>28</i>	<i>62</i>

Продвижение в верхние структурные этажи подобных карбонатных расплавов будет вызывать метасоматические реакции и образование карбонатизированных зон с повышенным отношением Zr/Hf, что и наблюдается в глубинных ксенолитах Восточной Антарктиды.

Содержание ортопироксена в мантийном субстрате составляет более 20 % так что замещение этого минерала клинопироксеном, фракционирующим Zr и Hf, несомненно, внесет существенный вклад в увеличение отношения Zr/Hf в выплавляющиеся карбонатитовые и карбонатно-силикатные расплавы. Предложенная нами модель фракционирования циркония и гафния в процессах карбонатного мантийного метасоматоза подтверждается характером распределения этих элементов в пироксенах карбонатизированных нодулей Восточной Антарктиды. Клинопироксены первой генера-

ции обладают более низкими отношениями Zr/Hf по сравнению с пироксенами второй генерации, которые возникают в процессах метасоматического замещения первичного ортопироксена (табл. 1). Интересно, что в некоторых метасоматических зонах присутствуют зональные пироксены, представляющие собой замещение первичных фаз продуктами реакции. От центра пироксенов к краевым зонам отмечается рост отношений Zr/Hf (табл. 1).

Сочетание мантийного метасоматоза в условиях повышенного режима летучих компонентов, в основном углекислоты, вариаций параметров частичного плавления мантийного субстрата, несомненно, является причиной глубокой геохимической дифференциации глубинных зон магмаобразования и приводит к фракционированию редких элементов и возникновению обогащенных ими резервуаров-источников карбонатитового магматизма и связанных с ним месторождений стратегических металлов. Этот процесс приобретает крупномасштабный характер в зонах магмаобразования крупных магматических провинций, являющихся результатом ассоциации с мантийными плюмами.

Литература

1. Kogarko L.N., Henderson C.M.B., Pacheco H. Primary Ca-rich carbonatite magma and carbonate-silicate-sulphide liquid immiscibility in the upper mantle // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1995. V. 121. P. 267-274.
2. Ionov D.A., Dupuy C., O'Reilly S.Y., Kopylova M.G., Genshaft Y.S. Carbonated peridotite xenoliths from Spitsbergen: implications for trace element signature of mantle carbonate metasomatism // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 119. P. 282-297.
3. Rudnick R.L., McDonough W.F., Chappell B.W. Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 114. P. 463-475.
4. Kogarko L. N., Kurat G., and Ntaffos T. Henrymeyerite in the metasomatized upper mantle of eastern Antarctica // *The Canadian Mineralogist* 2007. V. 45 № 3. P. 497-501.
5. Mercier S.C.C & Nicolas A. Textures and fabrics of upper mantle peridotites as illustrated by basalt xenoliths // *J. Petrol.* 1975. V. 16. P. 454-487.
6. Mitchell R.H., Yakovenchuk V.N., Chakhmouradian A.R., Burns P.C. & Pakhomovsky Y.A. Henrymeyerite, a new hollandite-type Ba-Fe titanite from the Kovdor complex, Russia // *Can. Mineral.* 2000. V. 38. P. 617-626.
7. Palme H., O'Neill H.St.C. Cosmochemical estimates of mantle composition // *Treatise on geochemistry.* 2003. V. 2. P. 1-38.
8. Girmis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Gerdes A., Höfer H.E. Trace element partitioning between mantle minerals and silico-carbonate melts at 6–12 GPa and applications to mantle metasomatism and kimberlite genesis. *Lithos*, 2013. V. 160-161 P. 183-200.
9. Hoernle K., Tilton G., Le Bas M. J., Duggen S. & Garbe-Schoenberg D. Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate // *Contrib Mineral Petrol* 2002. V. 142. P. 520-542.
10. Chakhmouradian A.R. High-field-strength elements in carbonatitic rocks: geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites // *Chemical Geology.* 2006. V. 235. P. 138-160.
11. Dupuy C., Liotard J.M. & Dostal J. Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: Carbonate metasomatism in the mantle source // *Geochim Cosmochim Acta.* 1992. V. 56. P. 2417-2423.