ПЕТРОГЕНЕЗИС ГРАНАТ-СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТИТА, РАЙОН ТРОМСЕ, НОРВЕГИЯ

© 2021 г. А. В. Костюк^{а, *}, Н. С. Горбачев^{а, **}, А. Н. Некрасов^{а, ***}

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии им. Академ. Д.С. Коржинского РАН, ул. Академ. Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

> *e-mail: nastya@iem.ac.ru **e-mail: gor@iem.ac.ru ***e-mail: alex@iem.ac.ru Поступила в редакцию 09.12.2020 г. После доработки 28.01.2021 г. Принята к публикации 29.01.2021 г.

Изучены фазовые соотношения гранат-содержащего карбонатита из Каледонского покрова Балтийского щита, район Тромсе, Норвегия. Матрица карбонатитов представлена карбонатом кальцит-доломитового состава с включениями граната (до 15-20%) трех генераций. Карбонаты и реликты первичных гранатов обеднены, а гранаты второй и третьей генераций обогащены (до 10-15 мас. %) легкими РЗЭ. Распределение РЗЭ между гранатом и карбонатом свидетельствуют об отсутствии равновесия. Плавление карбонатита при T = 950-1400°C, P = 4.0 ГПа показало, что температура сухого" солидуса равна 1150°С, ликвидуса >1300°С, а с H₂O + CO₂ флюидом *T* солидуса ≤950°С, ликвидуса 1250°C. Субсолидусная ассоциация представлена кальцитом, гранатом, клинопироксеном, биотитом и акцессорными минералами: апатитом, ильменитом, рутилом, титанитом. Наблюдаются реакционные соотношения между гранатом и карбонатитовым расплавом, о чем свидетельствует зональность граната с выносом FeO и привносом MgO, CaO, TiO₂, ЛРЗЭ. Геологическая позиция, фазовые соотношения и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что формирование гранат-содержащих карбонатитов района Тромсе связано с карбонатизацией и плавлением вещества верхней мантии, при высоких давлениях во время коллизии плит Балтика (Baltica) и Лавренция (Laurentia) в ходе Каледонского орогенеза с последующим внедрением и кристаллизацией силикатно-карбонатных магм.

Ключевые слова: гранат-содержащий карбонатит, геохимия, эксперимент, высокие *T*–*P* **DOI:** 10.31857/S0016752521080033

введение

Практический и научный интерес к карбонатитам вызван прежде всего, связанными с ними месторождениями апатита, магнетита, слюд, редких и редкоземельных элементов (Simandl, 2014; Simandl, Paradis, 2018; Verplank et al., 2016), a также существенной ролью карбонатитовых расплавов в метасоматозе верхней мантии. Мантийный метасоматоз приводит к обогащению мантийных резервуаров несовместимыми элементами, а также стимулирует плавление и формирование щелочных, карбонатитовых, кимберлитовых, лампроитовых магм (Bell, Tilton, 2001, 2002; Bell, Simonetti, 2010). О составе и эволюции первичных мантийных карбонатитовых жидкостей можно судить по флюидным и расплавным включениям в алмазах, гранатах и других мантийных минералах (Weiss et al., 2009; Korsakov, Hermann, 2006; Izraeli et al., 2001; Перчук и др., 2009; Зедгенизов и др., 2007). Однако находки таких включений редки.

В земной коре карбонатиты приурочены к интрузивным массивам шелочного, шелочно-ультраосновного и основного составов (Фролов и др., 2003). Формирование таких массивов зачастую происходило в течение длительного (десятки млн лет) времени (Богатиков и др., 2010; Шарков и др., 2000). В результате многостадийных процессов магматического и метасоматического минералообразования, в условиях, отличных от мантийных, состав карбонатитов может существенно изменяться. Поэтому для характеристики первичных мантийных карбонатитов и их генезиса, большой интерес представляют карбонатиты, содержащие включения высокобарических минералов. К их числу относятся гранат-содержащие карбонатиты района Тромсе, Норвегия (Ravna et al., 2006, 2017; Janák et al., 2012).

Дайки палеозойских карбонатитов совместно с карбонат-биотитовыми пироксенитами и эклогитами локализованы в каледонидах метаморфического покрова Тромсе (Fassmer et al., 2020; Gee et al., 2008; Ravna et al., 2006; Broska et al., 2014). Возраст циркона в эклогитах, определенный уран-свинцовым (U-Pb) методом, составляет приблизительно 452 млн лет (Corfu et al., 2003). Эти породы претерпели ультравысокобарный метаморфизм алмазной фации глубинности во время коллизии плит Балтика (Baltica) и Лавренция (Laurentia) в ходе Каледонского орогенеза (Janák et al., 2013, 2012; Ravna, Roux, 2006). Недавняя находка алмаза в виде включений в гранате из гнейсов на Севере Скандинавских каледонид в районе Тромсе (Janák et al., 2013) подтверждает ультравысокобарный метаморфизм этих пород.

Ниже приводятся результаты изучения фазового состава и петрохимии карбонатита и продуктов его плавления в "сухих" условиях и с $H_2O + CO_2 \phi$ люидом при $P = 4 \Gamma \Pi a$, в интервале $T = 950-1400^{\circ}$ С, характеризующие особенности фазовых соотношений и распределения микроэлементов при взаимодействии карбонатитового расплава с гранатом.

АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ

Образцы карбонатита были отобраны совместно с Э.К. Равна и К. Куллерудом в ходе научной командировки из дайки гранат-содержашего карбонатита, мощностью порядка 1 м, локализованной к северу от г. Тромсе в Норвегии и изучены в Институте экспериментальной минералогии РАН. Образцы изучались и анализировались на породообразующие элементы на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU. оснащенном детектором вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волновым спектрометром INCA WEVE в ИЭМ РАН (аналитик А.Н. Некрасов). Концентрации микроэлементов определялись методом ICP MS в ИПТМ РАН г. Черноголовка (аналитик В.К. Карандашев). Так как образцы карбонатита на 99% состоят из граната и карбоната, то карбонатная (Cb) и силикатная (Sil) фракции разделялись химическими методами и анализировались методом ICP MS отдельно. Карбонаты переводили в раствор путем обработки порошка карбонатита Тромсе 1 N раствором HCl. Оставшийся после фильтрования в осадке гранат растворяли в смеси кислот HCl, H₂SO₄, HF. Полученные растворы анализировались методом ICP MS, результаты анализа характеризовали концентрацию микроэлементов в карбонате и сосуществующем гранате карбонатита. Концентрация SiO₂ в карбонатной фракции ($< n \times 10^{-2}$ мас. %) свидетельствует о низкой растворимости граната в растворе HCl в ходе процедуры отделения. Расчет баланса силикатной фракции между карбонатитом и карбонатной фракцией (при допущении, что источником силикатной фракции в карбонате

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

служил гранат), показывает, что доля растворенного граната не превышает сотых долей %. Коэффициент корреляции между измеренными и стандартными концентрациями более чем 40 микроэлементов, характеризующий отклонение анализа от стандартного значения равен 0.9.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фазовый состав карбонатитов

На рис. 1 приведены микрофотография полированного образца карбонатита и диаграмма CaO-FeO-MgO, характеризующие фазовый состав гранат-содержащего карбонатита района Тромсе, в табл. 1 – химический состав карбонатита, а так же составы гранатов ($Grt_{1,3}$) и карбонатных фаз. Карбонатит состоит из кальцитовой (Cal) матрицы, содержащей овальной формы выделения Fe-содержащего доломита (Dol) (рис. 1, табл. 1). Такие соотношения можно рассматривать в качестве признака доломит-кальцитового распада в субсолидусе Ca-Mg-Fe карбонатного расплава (Podborodnikov et al., 2019). В карбонатной матрице локализованы включения граната, содержание которого варьирует от 20 до 30% и акцессорных минералов (<1%) — апатита (*Ap*), титанита (*Ttn*), ильменита (*Ilm*), рутила (*Rt*).

Гранаты по соотношению CaO-Cr2O3 (Соболев, 1974) относятся к эклогитовому типу. По структурным соотношениям и химизму выделено три генерации граната (рис. 1, табл. 1). Реликты ранних гранатов Grt_1 состава pyr_{15} - $gros_{25}$ - alm_{60} слагают ядро зональных гранатов, обеднены (<10⁻² мас. %) редкоземельными элементами, содержат около 0.5 мас. % SrO. Реакционные гранаты второй генерации Grt_2 состава pyr_5 - $gros_{65}$ - alm_{30} образуют каймы вокруг протовыделений первичного граната. Grt2 имеют низкие концентрации SrO около 1 мас. %, ЛРЗЭ до 10 мас. %. Гранаты третьей генерации Grt₃ образуют самостоятельные выделения в карбонатной матрице. По составу Grt₃ схожи с реакционными гранатами Grt₂. Как и Grt₂ они имеют низкие концентрации FeO и MgO, высокие концентрации CaO, SrO, аномально обогащены (до 15 мас. %) легкими редкими землями (табл. 1).

Геохимия

В табл. 2 и на рис. 2–3 приведены концентрации микроэлементов в образце, а также в его силикатной и карбонатной фракциях. Нормированные по примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995) концентрации РЗЭ в карбонатите и его силикатной фракции (рис. 2) характеризуются сходным отрицательным трендом РЗЭ. Концентрации легких РЗЭ уменьшаются от ~400 у La до



Рис. 1. Микрофотография в отраженных электронах и диаграмма CaO–FeO–MgO, характеризующие фазовый состав гранат-содержащего карбонатита района Тромсе. Гранаты трех генераций в карбонатной матрице кальцит-доломитового состава.

~40 у Eu-Gd, далее, после небольшого излома у Eu-Gd концентрации тяжелых РЗЭ уменьшаются до ~7 у Lu. Карбонатная и силикатная фракции карбонатита существенно различаются по кон-

центрациям и тренду микроэлементов. Если концентрации РЗЭ в силикатной фракции характеризуются отрицательным трендом РЗЭ, то в карбонатной фракции от La до Sm наблюдается

Таблица 1.	Представител	тьные химические	составы (мас. 9	б) гранат-содержа	ащего карбонатита	района	Тромсе и
его главнь	іх породообраз	зующих минералов	3				

Компонент	Cb	Dol	Cal	Grt_1	Grt ₂	Grt ₃
SiO ₂	27.40	0.10 ± 0.04	0.18 ± 0.04	37.77 ± 0.9	36.30 ± 1.05	35.08 ± 0.82
TiO ₂	2.78	<п/о	<п/о	0.13 ± 0.11	0.18 ± 0.12	0.32 ± 0.12
Al_2O_3	10.40	0.14 ± 0.06	<п/о	21.00 ± 0.73	23.09 ± 0.64	22.19 ± 0.58
FeO	16.47	7.03 ± 0.39	2.63 ± 0.23	23.00 ± 0.91	9.31 ± 0.29	8.40 ± 0.47
MnO	0.36	0.11 ± 0.04	<п/о	0.32 ± 0.06	0.07 ± 0.03	0.08 ± 0.05
MgO	5.99	16.72 ± 0.14	2.53 ± 0.66	5.92 ± 0.77	0.82 ± 0.21	1.68 ± 0.29
CaO	22.40	30.85 ± 0.75	49.01 ± 1.39	10.67 ± 0.89	18.78 ± 0.70	16.18 ± 0.83
Na ₂ O	0.44	0.19 ± 0.09	<п/о	0.22 ± 0.12	0.11 ± 0.05	0.12 ± 0.08
K ₂ O	1.86	<п/о	0.07 ± 0.02	<п/о	<п/о	<п/о
P_2O_5	2.85	<п/о	0.04 ± 0.01	<п/о	0.09 ± 0.01	0.14 ± 0.06
Cr ₂ O ₃	н/о	0.13 ± 0.04	<п/о	<п/о	0.07 ± 0.05	0.08 ± 0.06
Sr	н/о	0.60 ± 0.11	0.63 ± 0.14	0.54 ± 0.18	1.18 ± 0.31	0.87 ± 0.40
Y	н/о	0.27 ± 0.15	0.40 ± 0.17	0.19 ± 0.09	0.25 ± 0.11	0.33 ± 0.21
La	н/о	0.45 ± 0.18	0.45 ± 0.16	0.23 ± 0.11	1.72 ± 0.35	4.02 ± 0.68
Ce	н/о	<п/о	0.25 ± 0.07	0.14 ± 0.05	4.52 ± 0.72	7.47 ± 0.75
Pr	н/о	<п/о	0.12 ± 0.05	<п/о	0.60 ± 0.22	0.73 ± 0.41
Nd	н/о	<п/о	<п/о	<п/о	2.67 ± 0.42	2.72 ± 0.48
Sm	н/о	0.19 ± 0.08	0.25 ± 0.09	<п/о	0.40 ± 0.24	0.32 ± 0.18
Сумма	90.95	56.84 ± 0.36	56.56 ± 0.96	100.13 ± 1.91	100.16 ± 2.55	100.73 ± 2.55

Примечание. н/о – не определялось, <п/о – ниже предела обнаружения, *Cb* – карбонатит Тромсе, *Dol* – доломит, *Cal* – кальцит, *Grt*₁₋₃ – гранаты трех генераций.



Рис. 2. Нормированные по примитивной мантии (McDonough and Sun, 1995) концентрации редкоземельных и редких элементов в карбонатите (*1*), а также в его карбонатной (*2*) и силикатной (*3*) фракциях.

положительный тренд концентраций ЛРЗЭ, возрастая от ~25 у La до ~45 у Nd-Sm, затем, после небольшого минимума у Eu, наблюдается инверсия распределения концентрации РЗЭ со сменой положительно тренда на отрицательный. Начиная с Gd и до Lu концентрации тяжелых РЗЭ уменьшаются от ~40 до ~3. В целом же карбонатная фракция по сравнению с силикатной обогащена Cs, Rb, Ba, K, Sr, Pb обеднена Th, U, Nb, ЛРЗЭ (рис. 2).

На рис. 3 приведены отношения концентраций элементов в растворах силикатной фракции к карбонатной фракции, которые характеризуют коэффициенты разделения $D^{Sil/Cb}$ между ними. $D^{Sil/Cb}$ варьирует в широких пределах, от $n \times 10^{-4}$ до 20. Максимально высоким сродством к карбонату ($D^{Sil/Cb} \le 0.1$) отличаются Cs, Rb, Ba, Sr. Умеренным сродством к карбонату ($1 > D^{Sil/Cb} > 0.1$)

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021



Рис. 3. Распределение редких и редкоземельных элементов между силикатной и карбонатной фракциями гранат-содержащего карбонатита.

обладают К, Pb, Mo, Cd, W, Ni, Mg, Cr, Zn. Элементы с $1 < D^{Sil/Cb} < 10$ характеризуются умеренным сродством к гранату – Th, U, Nb, Ti, Y, Na, Al, Mn, Fe, Co, Ga и РЗЭ. Элементы с $D^{Sil/Cb} \ge 10 - Zr$, La, Ce, Hf характеризуются высоким сродством к гранату (рис. 3, табл. 2).

Обращает внимание аномальный тренд изменения $D^{Sil/Cb}$ в ряду РЗЭ между силикатной и карбонатной фракциями карбонатита, отличающийся в области легких РЗЭ от экспериментальных $D^{Sil/Cb}$ РЗЭ между гранатом и карбонатитовым расплавом (Dasgupta et al., 2009; Girnis et al., 2006, 2013; Gorbachev, Kostyuk, 2014) (рис. 4). По экспериментальным данным, в равновесии с карбонатитовым (как и с силикатным) расплавом гранат обогащается тяжелыми РЗЭ, а карбонатитовый расплав – легкими РЗЭ. Тренд изменения $D^{Grt/L}$ в ряду РЗЭ имеет положительную пологую зависи-

760

Таблица 2. Концентрации (ppm) микроэлементов в образце гранат-содержащего карбонатита, а также в его карбонатной и силикатной фракциях

Элемент	Карбонатит	Карбонатная фракция	Силикатная фракция		
Li	5.1	8.7	2.8		
К	13689	25337	3206		
Be	0.48	0.26	0.9		
Sc	42.2	11.6	60.9		
Ti	14080	9574	18527		
V	246	235	296		
Co	20.1	17.9	22.7		
Ni	24.2	12.9	2.9		
Zn	159.7	200	137		
Ga	8.7	11.4	17.9		
Rb	43.4	109	8.7		
Sr	1832	3772	190		
Y	63.9	51.4	64.8		
Zr	18.0	1.8	18.6		
Nb	10.1	3.6	16.3		
Мо	1.4	2.4	0.67		
Cd	0.34	0.40	0.34		
Cs	1.2	2.8	0.22		
Ba	1363	2765	241		
La	146	16.9	252		
Ce	339	53.3	539		
Pr	43.5	9.3	69.0		
Nd	174	57.9	239		
Sm	29.8	18.1	36.3		
Eu	6.5	4.3	6.8		
Gd	23.3	20.4	24.7		
Tb	3.0	2.7	3.4		
Dy	14.6	12.0	16.1		
Но	2.3	1.8	2.7		
Er	5.0	3.5	6.0		
Tm	0.53	0.33	0.66		
Yb	2.8	1.8	3.7		
Lu	0.34	0.22	0.44		
Hf	0.57	0.11	1.8		
Та	0.56	<п/о	0.93		
W	0.93	1.26	0.44		
Pb	16.4	36.2	4.9		
Th	2.6	1.1	4.0		
U	0.78	0.50	1.0		

мость. $D^{Sil/Cb}$ РЗЭ в экспериментальных работах увеличиваются от ~0.006–0.5 у La до ~2–10 у Lu. В карбонатите Тромсе зависимость $D^{Sil/Cb}$ имеет экстремальный характер с минимумом в области Gd, уменьшаясь от ~20 у La до ~1 у Gd и постепенно увеличиваясь затем до ~3 у Lu. Различие по коэффициентам разделения наблюдается у легких РЗЭ, тогда как тяжелые РЗЭ близки по значениям и ведут себя одинаково как в природных, так и в экспериментальных образцах. Наблюдаемое аномальное распределение РЗЭ между гранатом и карбонатом гранат-содержащего карбонатита свидетельствует об отсутствии равновесия между ними.

На рис. 5 приведены нормированные по примитивной мантии концентрации РЗЭ в карбонатитах трех различных формационных типов и возраста Балтийского щита (Шаповалов и др., 2015): 1) палеозойский (~452 млн лет) гранат-содержаший карбонатит каледонского покрова Тромсе, Норвегия; 2) палеозойский (440-360 млн лет) карбонатит-щелочно-ультраосновной массив Ковдора, Кольский п-ов; 3) протерозойский (1150-1050 млн лет) карбонатит-щелочно-габроидный массив Тикше-Озера, северная Карелия. Образцы карбонатитов в разное время были отобраны в ходе полевых работ и научных командировок. изучались и анализировались в ИЭМ РАН. Карбонатиты Тромсе, Ковдора и Тикше-Озера характеризуются сходным отрицательным трендом всех РЗЭ при некотором обогащении ими карбонатитов Тикше-Озера. Нормированные по ПМ концентрации РЗЭ в карбонатитах Тромсе, Ковдора и Тикше-Озера варьируют в пределах от 250-450 до 2-8 ррт (рис. 5). Отрицательный тренд РЗЭ и низкие концентрации тяжелых РЗЭ свидетельствуют о присутствии граната в рестите источника карбонатитовых расплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выяснения физико-химических условий формирования гранат-содержащего карбонатита изучено его плавление при T = 950-1400°C, $P = 4.0 \Gamma \Pi a$ в "сухих" условиях и с $H_2O + CO_2$ флюидом.

Экспериментальная методика

Эксперименты проводили в ИЭМ РАН на аппаратуре типа наковальня с лункой (НЛ-40) с использованием многоампульной методики с Au, Au–Pd и Pt ампулами (Gorbachev, 1990). Исходным материалом служили тонкие порошки гранат-содержащего карбонатита Тромсе, источником $H_2O + CO_2$ (15 мас. %) – дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6/Rh термопарой, давление при высо-



Рис. 4. Разделение РЗЭ между гранатом и карбонатитовым расплавом $D^{Grt/Cb}$: 1 – природный карбонатит Тромсе (наши данные, табл. 2); 2 – (Gorbachev, Kostyuk, 2014) эксперимент при 1200°С, 4 ГПа; 3 – (Girnis et al., 2006) эксперимент при 1300°С, 3.5–4 ГПа; 4 – (Dasgupta et al., 2009) эксперимент при 1300°С; 6.6 ГПа.



Рис. 5. Нормированные по примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995) концентрации редкоземельных элементов в карбонатитах: *1* – Тромсе, *2* – Ковдор, *3* – Тикше-Озеро (Шаповалов и др., 2015).

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

-		-										
Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	Cr ₂ O ₃	Сумма
950°C												
Grt	38.18	0.40	20.30	24.58	0.81	4.54	11.70	0.11	0.04	0.06	0.03	100.42
Cpx	52.21	0.39	3.95	11.80	0.09	10.61	19.94	1.77	0.18	0.02	0.03	100.99
Cal	0.09	0.05	0.06	3.39	0.13	2.88	47.15	0.06	0.08	0.02	0.04	53.95
Ilm	0.10	53.57	0.18	43.52	0.30	2.36	1.00	0.18	0.04	0.11	0.02	101.38
Bt	37.56	3.69	14.37	16.44	0.04	13.11	1.09	0.38	9.47	0.07	0.01	96.22
Ар	0.38	0.00	0.00	0.11	0.00	0.03	55.63	0.00	0.03	46.36	0.14	102.68
Ttn	29.40	36.81	1.92	1.29	0.15	0.21	28.87	0.09	0.03	0.34	0.00	99.09
1050°C												
Grt	38.26	0.47	20.45	22.50	0.69	4.64	12.97	0.11	0.05	0.03	0.12	100.28
Cpx	51.75	0.33	3.96	10.24	0.12	10.97	20.87	1.83	0.02	0.08	0.04	100.19
Cal	0.27	0.09	0.10	3.13	0.32	1.91	46.58	0.08	0.15	0.17	0.07	52.86
Ttn	28.91	35.55	2.68	1.57	0.08	0.10	27.18	0.05	0.08	0.74	0.01	96.97
Ilm	0.56	44.53	0.10	45.52	0.43	2.00	2.40	0.14	0.15	0.02	0.05	96.05
						1150°C					I.	•
Grt-1	36.88	0.19	20.08	24.53	0.89	4.15	10.76	0.08	0.01	0.07	0.00	97.63
Grt-2	37.91	1.00	21.03	14.80	0.42	6.50	16.09	0.04	0.02	0.03	0.16	97.98
Cpx	50.30	0.43	5.20	9.00	0.08	11.16	20.77	1.58	0.02	0.03	0.01	98.57
Cal	0.49	0.40	0.11	4.13	0.46	1.81	45.29	0.02	0.28	0.30	0.09	53.48
L _{Cb}	2.32	1.44	0.71	5.26	0.42	2.15	41.24	0.09	0.32	0.00	0.02	53.97
Bt	34.65	6.26	11.55	18.12	0.08	10.16	2.55	0.14	9.08	0.98	0.05	93.89
Ар	1.33	0.20	0.11	2.89	0.31	0.76	48.28	0.17	0.31	29.93	0.07	84.36
					1 -	1300°C		I	1		I	1
L _{CbSil}	19.02	1.66	4.82	4.97	0.08	7.48	28.51	0.43	2.76	4.87	0.02	74.73
Grt-1	37.65	1.12	20.06	20.86	0.71	5.61	12.65	0.12	0.04	0.11	0.05	99.00
Grt-2	41.49	0.91	19.38	9.11	0.37	9.24	18.34	0.43	0.04	0.07	0.05	99.53

Таблица 3. Состав (мас. %) сосуществующих фаз в экспериментах по плавлению гранат-содержащего карбонатита в "сухой" системе при $P = 4.0 \ \Gamma \Pi a$, $T = 950 - 1300^{\circ} C$

Примечание. Grt-1 – центр, Grt-2 – кайма граната.

ких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц-коэсит. Точность определения температуры и давления оценивается в $\pm 10^{\circ}$ C и ±1 кбар (Литвин, 1991). Длительность экспериментов составляла 8-16 ч. Полированные препараты закалочных образцов изучались и анализировались на цифровом электронном сканирующем микроскопе (PC-controlled Scanning Electron Microscope) VEGA TS 5130MM, оснащенным детекторами вторичных и отраженных электронов на ҮАС-кристаллах и энергодисперсионным рентгеновским (Energy Dispersive X-ray) микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Energy 350. Расчеты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы INCA ver. 4.06 с последующим пересчетом полученных результатов с помощью пакета программ, разработанного в

ИЭМ РАН. Результаты экспериментов приведены в табл. 3, 4 и на рис. 6, 7.

Плавление карбонатита в "сухой" системе

Экспериментальные исследования плавления карбонатита в сухой системе проводились при 950–1300°С, 4 ГПа. Температура "сухого" солидуса ~1150°С. Состав субсолидусной ассоциации при 950 и 1050°С – карбонат, гранат, клинопироксен, биотит + акцессорные минералы: апатит, ильменит, титанит (табл. 3). Карбонат преимущественно кальцитового состава (содержит FeO + MgO около 5–6 мас. %) характеризуется низкими (до 0.1 мас. %) концентрациями петрогенных оксидов – SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O, K₂O. Гранат представлен крупными зернами от 50 до 100 мкм с неправильными, оплавленными

762

2	2 1	· · · · I		,								
Фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	Cr ₂ O ₃	Сумма
950°C												
Grt	38.91	0.46	20.52	23.22	0.63	5.25	11.39	0.12	0.04	0.03	0.06	100.64
Cpx	54.00	0.18	1.68	7.76	0.11	14.45	23.09	0.29	0.03	0.03	0.04	101.64
Cal	0.75	0.10	0.12	3.13	0.06	2.94	46.15	0.02	0.16	0.36	0.06	53.85
L _{CbSil}	17.61	0.01	0.40	6.93	0.06	7.96	33.90	0.00	0.05	0.00	0.10	66.92
Ap	0.60	0.00	0.00	0.47	0.08	0.11	54.64	0.10	0.02	45.28	0.01	101.29
Bt	36.14	3.29	13.27	14.11	0.05	13.56	3.39	0.20	8.78	0.10	0.02	92.92
1050°C												
Grt	38.48	3.18	19.11	14.16	0.50	6.27	19.46	0.06	0.05	0.23	0.04	102.09
Cal	0.64	0.11	0.07	2.59	0.19	2.30	47.01	0.24	0.15	0.54	0.03	54.85
L_{Cb}	3.39	0.11	1.05	4.52	0.27	3.06	41.98	0.49	0.53	0.00	0.00	57.39
Bt	34.99	2.83	11.70	15.27	0.08	12.64	1.74	0.36	8.14	0.07	0.03	89.21
	1		1	I		1150°C	l	I			I	1
Grt-1	37.16	1.52	19.49	20.41	0.76	4.92	13.50	0.09	0.05	0.16	0.06	97.91
Grt-2	37.16	3.27	19.49	12.43	0.49	6.80	18.46	0.16	0.08	0.75	0.09	97.46
L _{CbSil}	14.68	1.26	5.20	7.44	0.24	5.39	29.49	0.36	2.09	1.98	0.00	67.78
1250°C	1		1	1				1			I	1
Grt-1	37.76	0.02	20.21	26.45	0.78	4.23	10.54	0.02	0.00	0.00	0.21	100.26
Grt-2	40.20	0.36	22.26	13.21	0.68	10.45	13.15	0.08	0.00	0.00	0.22	100.61
L _{CbSil}	14.47	1.00	2.92	8.63	0.09	7.22	30.01	0.77	0.57	5.66	0.00	71.40
1300°C												
L _{CbSil}	15.43	0.78	5.32	1.94	0.15	5.34	33.95	0.60	1.40	2.26	0.14	67.51
1400°C												
L_1	22.39	2.08	8.58	7.35	0.22	7.27	24.45	0.42	2.99	2.75	0.06	78.57
L_2	21.02	1.93	7.73	5.98	0.07	5.71	22.88	0.34	2.14	1.97	0.05	69.79

Таблица 4. Состав (мас. %) сосуществующих фаз в экспериментах по плавлению карбонатита в системе с $H_2O + CO_2 ф$ люидом при $P = 4.0 \Gamma \Pi a$, $T = 950 - 1400^{\circ}C$

Примечание. Grt-1 – центр, Grt-2 – кайма зонального граната.

границами, имеет pyr_{10} - $gros_{30}$ - alm_{60} состав. Клинопироксены представлены выделениями таблитчатой формы диопсид-геденбергитового состава (Ca_{0.7}Mg_{0.5}Fe_{0.3})(Al_{0.1}Na_{0.1})Si₂O₆ размером от 20 (при 950°С) до 100 мкм (при 1050°С) (рис. 6а, 6б).

Надсолидусная ассоциация при 1150°С представлена закаленным карбонатитовым расплавом, кальцитом, гранатом, клинопироксеном, биотитом и акцессорными минералами — апатитом, ильменитом, рутилом (рис. 6в). Крупные (до 100 микрон) зерна кинопироксена ($Ca_{0.8}Mg_{0.5}Fe_{0.3}$)($Al_{0.1}Na_{0.1}$) Si_2O_6 и такие же крупные зерна граната окружены карбонатной матрицей (L_{Cb}) с множеством мелких зерен акцессорных минералов и силикатных фаз (*Bt*, *Cpx*, *Ap*, *Ilm*). Присутствие в карбонатной матрице значимых концентраций петрогенных оксидов (более 7 мас. % FeO + MgO и до 5 мас. % в сумме SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O, K₂O), свидетельствует о существовании карбонатитового расплава. Гранаты зональны, центральная часть имеет состав такой же, как в субсолидусе pyr_{10} - $gros_{30}$ - alm_{60} , краевая область отличается более высоким содержанием TiO₂, CaO и MgO и имеет состав pyr_{20} - $gros_{40}$ - alm_{40} (табл. 3).

При 1300°С зональные гранаты сосуществуют с карбонатитовой матрицей. На рис. 6г отчетливо видна центральная (*Grt-1*), обогащенная FeO часть гранатов pyr_{15} - $gros_{30}$ - alm_{55} состава и краевая (*Grt-2*) часть, реакционная, обогащенная MgO и CaO pyr_{25} - $gros_{50}$ - alm_{25} состава. При закалке карбонатитового расплава образуется смесь микролитов переменного состава от карбонатно-силикат-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021



Рис. 6. Микрофотографии в отраженных электронах закаленных образцов после плавления карбонатита в "сухой" системе при: (а) 950, (б) 1050, (в) 1150, (г) 1300°С.

ного до силикатно-карбонатного. Усредненный состав карбонатно-силикатной матрицы (L_{CbSil}) приведен в табл. 3.

Плавление UHPC в системе с $H_2O + CO_2 \phi$ люидом

При плавлении гранат-содержащего карбонатита с участием $H_2O + CO_2 флюида солидус пони$ $жается до <math>T \le 950^{\circ}$ С. Карбонатитовый расплав сосуществует с кальцитом, гранатом, клинопироксеном, апатитом, биотитом (табл. 4). Образец плохо сцементирован. Отдельные крупные (до 100 µm) выделения граната *руг*₁₀-*gros*₃₀-*alm*₆₀ состава, окружены смесью мелких иголок, кристаллов и плохо сохранившихся зерен клинопироксена, биотита, кальцита и апатита (рис. 7а).

При повышении *T* до 1050°С увеличивается доля карбонатитового расплава, присутствуют

кальцит, гранат, биотит, исчезает клинопироксен (рис. 7б). Закаленный карбонатитовый расплав из смеси микролитов карбонатов заполняет пространство между обломками зерен граната pyr_{15} $gros_{50}$ - alm_{35} состава и длинными столбчатыми выделениями биотита.

В интервале 1150—1250°С с карбонатитовым расплавом (L_{CbSil}) сосуществует зональный гранат, реакционная кайма которого (*Grt-2*) по сравнению с центральной его частью (*Grt-1*) обеднена FeO, MnO, обогащена MgO, CaO, TiO₂ (рис. 7в). Температура ликвидуса равна 1250°С. Средний состав карбонатно-силикатной матрицы (L_{CbSil}) приведен в табл. 4.

С повышением температуры силикатные фазы исчезают, растворяясь и насыщая карбонатитовый расплав. В надликвидусной области (при $T \ge 1300^{\circ}$ С) образец представлен карбонатно-сили-



Рис. 7. Микрофотографии в отраженных электронах закаленных образцов после плавления карбонатита с H₂O + CO₂ флюидом при: (a) 950, (b) 1050, (b) 1150, (г) 1400°C.

катной матрицей, которая при 1400°С расслаивается на карбонатно-силикатные жидкости (L_1 и L_2) с выделением графита (табл. 4, рис. 7г). При пересчете на 100 мас. % химические составы L_1 и L_2 незначительно отличаются друг от друга. Вариации оксидов основных петрогенных элементов изменяются в пределах 1–2 мас. %.

Сравнительный анализ химического состава гранатов до эксперимента и после показал, что центральная зона экспериментальных гранатов (*Grt-1*) соответствует реликтовым гранатам (*Grt*₁) карбонатита Тромсе (рис. 8). Концентрации СаО, FeO, MgO и TiO₂ идентичны, в отличие от краевой, реакционной части. Содержания СаО и FeO в реакционной кайме экспериментальных гранатов (*Grt-2*) и в гранатах второй генерации (*Grt*₂)

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

близки, а концентрации MgO и TiO_2 на порядок выше в экспериментальных образцах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Согласно имеющимся литературным данным (Ravna et al., 2006, 2017; Ravna, Roux, 2006; Corfu et al., 2003; Broska et al., 2014), карбонатиты района Тромсе содержат высокобарную минеральную ассоциацию, включающую гранаты и омфацитовый пироксен, с большим количеством апатита, оксидов Fe—Ti и биотита. Породы обогащены Ba и легкими РЗЭ. Эти особенности рассматривались как доказательство их формирования при плавлении субдуцированной континентальной литосферы в условиях высокого давления.

В то же время, геохимическое сходство карбонатита Тромсе с карбонатитами магматических



Рис. 8. Диаграмма CaO–FeO–MgO отражающая химический состав гранатов в карбонатите и в эксперименте (система с $H_2O + CO_2 \phi$ люидом при 1150°C). *Grt*₁₋₃ – три генерации гранатов из карбонатита Тромсе; *Grt*-1 – центральная часть и *Grt*-2 – кайма зональных гранатов из эксперимента.

комплексов Балтийского щита и других районов мира, генезис которых связан с мантийными плюмами (Tschegg et al., 2012; Шаповалов et al., 2015), указывает на участие плюма в формировании карбонатита Тромсе. Об этом свидетельствуют более высокие температуры формирования характерной для карбонатита Тромсе ассоциации карбонатитовый расплав—гранат, чем температуры даже "горячей" субдуцированной океанической коры (Добрецов и др., 2015).

Это подтверждают и наши исследования. Фазовые соотношения гранатов с карбонатами природного карбонатита свидетельствуют о реакционных соотношениях между реликтовым гранатом и карбонатитовым расплавом с образованием 3-х генераций гранатов: реакционный Grt_2 , замещающий реликтовый Grt_1 и новообразованный Grt_3 в карбонатной матрице. Образование Grt_2 и Grt_3 сопровождалось выносом Fe из Grt_1 и привносом в Grt_2 и Grt_3 Ca, Mg, Sr, Ti, ЛРЗЭ из карбонатитового расплава.

Плавление гранат-содержащего карбонатита показало, что температура "сухого" солидуса равна 1150°С, ликвидуса >1300°С. В интервале T от 950 до 1150°С субсолидусная ассоциация представлена кальцитом, гранатом, клинопироксеном, биотитом и акцессорными минералами. Зональность граната свидетельствует о его взаимодействии с карбонатитовым расплавом. В сухой системе формирование ассоциации карбонатитовый расплав—гранат, характерной для природного карбонатита происходит в интервале 1150— 1300°С. В экспериментах с $H_2O + CO_2$ флюидом температура солидуса ≤ 950 °С, ликвидуса ≥ 1250 °С. Формирование характерной для карбонатита района Тромсе ассоциации карбонатитовый расплав—гранат происходит в интервале 950—1250°С.

Результаты проведенных исследований показали, что зональные гранаты экспериментальных образцов схожи по химическому составу с гранатами 1-3 генераций природного карбонатита. Центральная зона экспериментальных гранатов является реликтом природного граната (Grt_1), а краевая зона характеризуется повышенными концентрациями MgO и TiO2 по сравнению с реакционными гранатами второй генерации (Grt₂) природных гранатов. Как обсуждалось выше, в природных образцах при взаимодействии карбонатитового расплава с гранатом происходило образование реакционного граната (Grt_{2-3}) аномально обогащенного ЛРЗЭ и обеднение карбонатитового расплава этими элементами. В эксперименте столь эффектного обогащения реакционных гранатов легкими РЗЭ не наблюдалось.

Аномальное, отличное от равновесного, распределения РЗЭ между гранатом и карбонатитовым расплавом свидетельствует о том, что кристаллизация гранатов *Grt*₂ и *Grt*₃ завершилась до достижения их равновесия с карбонатитовым расплавом, возможно в результате быстрого его внедрения и кристаллизации. При этом фракционирование РЗЭ, приведшее к обогащению гранатов 2 и 3 генераций (*Grt*₂₋₃) и обеднению карбонатитового расплава ЛРЗЭ, обусловлено кинетическими факторами, большей подвижностью легких РЗЭ по сравнению с тяжелыми РЗЭ. В результате такого не равновесного процесса сформировался "истощенный" карбонатитовый расплав, израсходовавший легкие РЗЭ при образовании вторичных (реакционных и новообразованных) гранатов в процессе метасоматоза и плавления карбонатизированной плиты.

Авторы выражают глубокую благодарность за сотрудничество В.К. Карандашеву (ИПТМ РАН), за совместные полевые работы и полезные дискуссии Э. Равна (UiT The Arctic University of Norway) и К. Куллеруду (Norwegian Mining Museum), а также О.Г. Сафонову за ценные советы и рекомендации.

Работа выполнена на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590140-7, на разных этапах была поддержана грантами РФФИ (гранты № 12-05-00777а, 14-04-00752а), а также совместным Российско-Норвежским проектом "Norway-NWRussia; initiation of project on alkaline rocks 2009–2010".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богатиков О.А., Коваленко В.И., Шарков Е.В. (2010) *Магматизм, тектоника, геодинамика Земли*. М.: Наука, 605 с.

Добрецов Н.Л, Зедгенизов Д.А., Литасов К.Д. (2015) Доказательства и следствия "горячей" модели субдукции. *ДАН*. **462**(3), 330-334.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. и Шацкий В.С. (2007) Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из ксенолита эклогита. *ДАН*. **415**(6), 800-803.

Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука. 312 с.

Перчук А.Л., Давыдова В.В., Бурхард М., Мареш В.В., Шертл Х.П., Япаскурт В.О., Сафонов О.Г. (2009) Эффекты преобразования минеральных включений в гранате при высоком давлении: эксперимент и его приложение к карбонатно-силикатным породам Кокчетавского массива. *Геология и геофизика*. **50**(12), 1487-1505.

Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблемы состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 265 с.

Фролов А.А., Толстов А.В., Белов С.В. (2003) *Карбонатитовые месторождения России*. М.: НИА-Природа, 493 с. Шаповалов Ю.Б., Горбачев Н.С., Костюк А.В., Султанов Д.М. (2015) Геохимические особенности карбонатитов Фенноскандинавского щита. *ДАН*. **463**, 592-597.

Шарков Е.В., Богатиков О.А., Красивская И.С. (2000) Роль мантийных плюмов в тектонике раннего докембрия восточной части Балтийского щита. *Геотектони-ка*. (2), 3-25.

Bell K., Simonetti A. (2010) Source of parental melts to carbonatites-critical isotopic constraints. *Mineral Petrol.* **98**, 77-89.

https://doi.org/10.1007/s00710-009-0059-0

Bell K., Tilton G.R. (2001) Nd, Pb and Sr isotopic compositions of east African carbonatites: evidence for mantle mixing and plume inhomogeneity. *J. Petrol.* **42**, 1927-1945. https://doi.org/10.1093/petrology

Bell K., Tilton G.R. (2002) Probing the mantle: the story from carbonatites. *Eos Trans Am Geophys Union*. **83**(273), 276-277.

Broska I., Ravna E.J.K., Vojtko P., Jana' K.M., Konecny P., Pentrak M., Bacik P., Luptakova J., Kullerud K. (2014) Oriented inclusions in apatite in a post-UHP fluid-mediatedregime (Tromsø Nappe, Norway). *Europ J. Mineralogy*. **26**, 623-634.

Corfu F., Ravna E.J.K., Kullerud K. (2003) A late Ordovician U–Pb age for the Tromsø Nappe eclogites, uppermost allochthon of the Scandinavian Caledonides. *Contrib Mineral Petrol.* **145**, 502-513.

Dasgupta R., Hirschmann M.M., McDonough W.F., Spiegelman M., Withers A.C. (2009) Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts. *Chem Geol.* **262**, 57-77.

Fassmer K., Martinet I., Miladinova I., Sprung P., Froitzheim N., Fonseca R.O.C., Münker C., Janák M., Kullerud K. (2020) Lu–Hf geochronology of ultra-highpressure eclogites from the Tromsø-Nappe, Scandinavian Caledonides: evidence for rapid subduction and exhumation. *Intern. J. Earth Sci.* **109**, 1727-1742.

Gee D.G., Fossen H., Henriksen N., Higgins A.K. (2008) From the early Paleozoic platforms of Baltica and Laurentia to the Caledonide Orogen of Scandinavia and Greenland. *Episodes.* **31**, 44-51.

Girnis A.V., Bulatov V.K., Lahaye Y., Brey G.P. (2006) Partitioning of trace elements between carbonate-silicate melts and mantle minerals: experiment and petrological consequences. *Petrology*. **14**(5), 492-514.

Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Gerdes A., Hofer H.E. (2013) Trace element partitioning between mantle minerals and silico-carbonate melts at 6–12 GPa and applications to mantle metasomatism and kimberlite genesis. *Lithos.* 160-161, 183-200.

Gorbachev N.S. (1990) Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems. *Int. Geol. Review.* **32**(8), 749-831.

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V. (2014) Distribution of rare and rare earth elements between Grt, Cpx and Cb at mantle PT (from experimental data). *Experimental geochemistry*. **2**(2), 70-72.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. (2001) Brine inclusions in diamonds: A new upper mantle fluid. *Earth Planet. Sci. Lett.* **187**, 323-332.

Janák M., Krogh Ravna E.J., Kullerud K., Yoshida K., Milovský R., Hirajima T. (2013) Discovery of diamond in the Tromsø Nappe, Scandinavian Caledonides (N. Norway). *J. Metamorphic Geol.* **31**, 691-703.

Janák M., Ravna E.J.K., Kullerud K. (2012) Constraining peak P-T conditions in UHP eclogites: Calculated phase equilibria in kyanite- and phengite-bearing eclogite of the Tromsø Nappe, Norway. *J Metamorphic Geol.* **30**, 377-396.

Korsakov A.V., Hermann J. (2006) Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 104-118.

McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem Geol.* **120**, 223-253.

Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Litasov K.D. (2019) Phase relations in the system Na_2CO_3 -CaCO₃-MgCO₃ at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution. *Lithos.* **330–331**, 74-89.

Ravna E.J.K., Kullerud K., Ellingsen E. (2006) Prograde garnet-bearing ultramafic rocks from the Tromsø Nappe, northern Scandinavian Caledonides. *Lithos.* **92**, 336-356.

Ravna E.J.K., Roux M.R.M. (2006) Metamorphic evolution of the Tønsvika eclogite, Tromsø Nappe – Evidence for a new UHPM province in the Scandinavian Caledonides. *Intern. Geol. Review.* **48**, 861-881. Ravna E.K., Zozulya D., Kullerud K., Corfu F., Nabelek P.I., Janák M., Slagstad T., Davidsen B., Selbekk R.S., Schertl H.P. (2017) Deep-seated carbonatite intrusion and metasomatism in the UHP Tromsø Nappe, northern Scandinavian Caledonides-a natural example of generation of carbonatite from carbonated eclogite. *J. Petrol.* **58**, 2403-2428.

Simandl G.J. (2014) Geology and market-dependent significance of rare earth element resources. *Mineralium Deposita*. **49**, 889-904.

Simandl G.J., Paradis S. (2018) Carbonatites: related ore deposits, resources, footprint, and exploration methods. *Applied Earth Science: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*. **127**, 123-152.

Tschegg C., Ntaflos T., Akinin V.V., Hauzenberger C. (2012) Carbonate-rich melt infiltration in peridotite xenoliths from the Eurasian-North American modern plate boundary (Chersky Range, Yakutia). *Contrib Mineral Petrol.* **164**, 441-455.

Verplanck P.L., Mariano A.N., Mariano A. (2016) Rare earth element ore geology of carbonatites. *Rev Econ Geol.* **18**(5), 32.

Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein–Ben-David O., Bell D.R., Harris J.W., Navon O. (2009) A new model for the evolution of diamond–forming fluids: Evidence from microinclusion–bearing diamonds from Kankan, Guinea. *Lithos.* **112**(2), 660-674.