

Экспериментальное моделирование метасоматического взаимодействия карбонатита и апатитового пироксенита

Чеботарев Д.А.^{1,2}, Козлов Е.Н.²

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 4ebotarev@gmail.com

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, e.kozlov@ksc.ru

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментов по моделированию взаимодействия кальцитового карбонатита с апатит-содержащим пироксенитом при коровых условиях – 650 °С и 100 МПа. Эксперименты проводились на гидротермальной установке высокого давления с автоклавами с системой быстрой закалки. В результате метасоматоза, диопсид распадается и замещается гранатом и монтцеллитом, в то время как апатит не вступает в реакцию с карбонатитом, не изменяет своих характеристик и не образуется новых фаз редких земель. Полученные в результате экспериментов минеральные ассоциации воспроизводят обстановки формирования природных щелочных комплексов с карбонатитами – например, гранат-монтцеллитовую ассоциацию жерловой фации карбонатитов щелочного комплекса Контозеро (Кольская щелочная провинция).

Ключевые слова: карбонатит, апатит, пироксенит, метасоматоз, гранат, монтцеллит.

Experimental modeling of metasomatic interaction between carbonatite and apatite pyroxenite

Chebotarev D.A.^{1,2}, Kozlov E.N.²

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, 4ebotarev@gmail.com

² Geological Institute of Kola Science Centre of Russian Academy of Sciences (GI KSC RAS), Apatity, Russia, e.kozlov@ksc.ru

Abstract. The paper presents the results of experiments on modeling the interaction of calcite carbonatite with apatite-bearing pyroxenite under crustal conditions – 650 °C and 100 MPa. The experiments were carried out on a high pressure hydrothermal plant with autoclaves with a rapid quenching system. As a result of metasomatism, diopside breaks up and is replaced by garnet and monticellite, while apatite does not react with carbonatite, does not change its characteristics, and no new phases of rare earths are formed. The mineral associations obtained as a result of experiments reproduce the conditions of formation of natural alkaline complexes with carbonatites, for example, the garnet-monticellite association of the vent facies of carbonatites of the Kontozero alkaline complex (Kola alkaline province).

Keywords: carbonatite, apatite, pyroxenite, metasomatism, garnet, monticellite.

Введение

Карбонатиты – малочисленные (> 550 проявлений в мире), насыщенные летучими компонентами породы, состоящие из магматических карбонатов (> 50 % по объёму), силикатов, оксидов, фосфатов, фторидов (Le Maitre, 2002; Wooley, Kjarsgaard, 2008). Как правило, карбонатитовые тела в магматических комплексах генетически ассоциированы с силикатными породами, которые могли образоваться из общего родительского расплава.

Карбонатиты характеризуются повышенными содержаниями редкоземельных и высокозарядных металлов, образующих первичные богатые рудные минерализации внутри карбонатитовых тел (в апатите, монаците, бастнезите, пироклоре), либо во вмещающих породах внутри контактовых ореолов фенитизации. С отдельными проявлениями карбонатитового магматизма связаны основные мировые экономически значимые месторождения – заключенные, главным образом, в корях выветривания по карбонатитам, либо в участках скопления рудных минералов в первичных карбонатитах или в областях, затронутых гидротермальными процессами. Однако не в каждом проявлении карбонатитов совпали условия для повышенного содержания этих рассеянных металлов. Помимо этого, ассоциирующие с карбонатитами силикатные породы содержат на порядки меньшие валовые количества этих элементов, хотя экспериментальные и натурные исследования показывают, что

силикатная составляющая кристаллизуется раньше карбонатитовой, а экспериментальные исследования поведения редкоземельных элементов в расплавных силикатно-карбонатных системах показывают, что редкоземельные элементы предпочитают сегрегироваться в силикатную часть системы (расплав и минералы) (Veksler et al., 1998, 2012).

В силу своей насыщенности разнообразными летучими компонентами, карбонатиты являются довольно агрессивными агентами не только ко вмещающим породам, но и к ассоциирующим более ранним сингенетичным продуктам кристаллизации силикатных расплавов и даже собственным ранним минералам. Вероятно, такое взаимодействие играет важную роль в образовании рудной минерализации в карбонатитовых телах или же во вмещающих породах. Однако такая агрессивность и высокая склонность карбонатитов ко многим посткристаллизационным изменениям значительно осложняет натурное изучение ранних событий, связанных с карбонатитовым магматизмом. В связи с этим, особую важность в изучении щелочного магматизма приобретают методы экспериментальной петрологии.

В этой работе мы ставили цель экспериментально, путем моделирования, изучить взаимодействие кальцитового карбонатита (карбонатитового расплава) с апатитовым пироксенитом и оценить его влияние на изменение кристаллических фаз и образование рудной минерализации на ранних этапах формирования карбонатитов при коровых условиях (650 °C и 100 МПа).

Методы

Для моделирования взаимодействия карбонатита с апатитовым пироксенитом, на дно ампулы из золота (диаметр 3 мм, толщина стенки 0.5 мм) укладывали навеску фрагментов кристаллов диопсида из комплекса Африканда (Кольская щелочная изверженная провинция), поверх которой укладывали навеску фрагментов кристаллов апатита из карбонатитового комплекса Мушугай-Худуг (Монголия). Остаток ампулы плотно заполняли смесью химически чистых реактивов CaCO_3 , MgO , FeO , MnO , моделирующей кальцитовый карбонатит. Составы исходных компонентов приведены в таблице 1. Реактивы предварительно выдерживались ночь в сушильном шкафу при 180 °C, смешивались в агатовой ступке в ацетоне и просушивались повторно. После укладывания смеси реактивов, ампула слегка обжималась для дополнительного уплотнения материала, и её концы герметично сваривались дуговой сваркой в потоке аргона.

Эксперименты были проведены при давлении 100 МПа (1 кбар) и температуре 650 °C в гидротермальных установках высокого давления с автоклавами с системой быстрой закалки в ИГМ СО РАН (Новосибирск). Детальное описание устройства и принципа работы приведены в Matthews et al. (2003). Автоклавы изготовлены из Ni-Cr стали марок Waspaloy и Rene-41. Фугитивность кислорода не контролировалась, но считается, что во время экспериментов на таких установках, она близка к равновесию Ni-NiO за счёт реакций Ni-Cr стали автоклава и окисления воды, которая используется для нагнетания давления внутри автоклава. Температура измерялась внешней Ni-CrNi термопарой, калиброванной по температуре плавления золота. Измерения температуры скорректированы с учетом температурного градиента внутри автоклавов, который был измерен с помощью второй внутренней термопары во время первоначальной калибровки автоклавов. Внешняя термопара имеет погрешность примерно ± 1 °C, а общая погрешность измерения температуры, включая погрешности, связанные с температурными градиентами, оценивается в ± 5 °C. Давление измерялось электронными датчиками, откалиброванными заводом-производителем, и имеют точность в пределах ± 0.1 МПа. Длительность экспериментов составила 30 часов и является достаточной для моделирования процессов в карбонатитовых системах (Chebotarev et al., 2019; 2022). Закалка образцов в таких аппаратах высокого давления происходит менее, чем за секунду.

После закалки, образцы извлекались из экспериментальной ампулы, помещались в эпоксидную смолу Struers EpoFix Resin и полировались алмазными пастами без использования воды для предотвращения растворения карбонатов и вымывания щелочей. Анализ главных компонентов производился растровым сканирующим электронным микроскопом с EDS системой химического анализа MIRA 3LMU SEM (TESCAN Ltd.), оборудованном системой микроанализа INCA Energy

450 XMax 80 (Oxford Instruments Ltd.) в аналитическом центре многоэлементных и изотопных исследований в ИГМ СО РАН (Новосибирск).

Для анализов EDS, образцы были покрыты проводящим углеродным покрытием толщиной 25 мкм. Анализы EDS проводили при низком вакууме 60–80 Па, ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 1 нА и времени накопления 20 с. В качестве стандартных образцов для большинства элементов использовались простые соединения и металлы: SiO_2 (Si-K α), диопсид (Mg-K α), альбит (Na-K α), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Ca-K α), CaF_2 (F-K α), Al_2O_3 (Al-K α и O-K α), CePO_4 (P-K α и Ce-K α), FeS_2 (S-K α), NaCl (Cl-K α), Ti (Ti-K α), Mn (Mn-K α), Fe (Fe-K α), SrF_2 (Sr-K α) и различные (LREE) PO_4 (LREE-La). Поправку на матричные эффекты проводили по алгоритму XPP, реализованному в программном обеспечении системы микроанализа. Металлический Со служил для количественной оптимизации (нормировка по току зонда и калибровка спектрометра по энергии).

Результаты

В результате экспериментов, смесь химических реактивов в верхней части образцов преобразовалась в плотный агрегат расплава, кристаллов, оксидов железа, марганца и магния. Карбонатитовая смесь претерпела незначительное плавление, и расплав не образовал обособлений, а распределен в межзерновом пространстве образцов, что затрудняет диагностику его состава (рис. 1 а, табл. 2). Отметим, что в его составе диагностируются незначительные содержания фосфора, хлора и натрия, которые не были добавлены в стартовый состав, что указывает на прохождение реакции взаимодействия карбонатитовой составляющей с кристаллами апатита и диопсида из нижней части образца. Также в карбонатитовой части образца отмечаются новообразованные карбонаты железа и магния, что также указывает на плавление и реакцию карбонатитовой смеси.

Агрегаты кристаллов апатита и диопсида после экспериментов оказались слабо сцементированы, из-за чего извлечь образцы из золотых ампул в целости не удалось, однако в ряде осколков каждого из образцов отмечаются отдельные зерна как диопсида, так и апатита, окруженные карбонатами и расплавом, что указывает на распределение карбонатитовой составляющей во всем объеме образцов. Исходный диопсид характеризуется существенными содержаниями TiO_2 (до 2 вес. %), Al_2O_3 (до 4 вес. %), FeO (до 9 мас. %), MgO (до 12 мас. %), Na_2O (до 1 мас. %) (табл. 1). В некоторых фрагментах кристаллов диопсида отмечаются редкие включения магнетита (рис. 1 б). На контакте с карбонатитом диопсид разлагается с образованием граната и монтichelлита (рис. 1 б). Гранат имеет гроссуляр-андрадитовый состав с существенным содержанием TiO_2 (до 5 мас. %) и MgO (до 3 мас. %). Апатит на контакте с карбонатитом не проявляет заметных изменений: форма зерен не изменена, реакционные каймы не наблюдаются, но в краевых частях некоторых зерен незначительно повышено содержание фтора (рис. 1 в, табл. 2).

Обсуждение

Из проведенных опытов можно сделать вывод о том, что воздействие кальцитового карбонатита на апатит и силикатные фазы, как образовавшиеся вместе в ходе единого сингенетического процесса, так и образовавшиеся ранее, имеет разнонаправленный характер. Апатит практически не вступает во взаимодействие с карбонатитовым веществом, сохраняя свой состав и форму зерен. Исследование редкоэлементного состава не проводилось, однако в образцах не было обнаружено новообразованных фаз редкоземельных элементов, из чего можно заключить, что существенного влияния на редкоэлементный состав апатита и перераспределение РЗЭ кальцитовый карбонатит при 650 °С и 100 МПа также не оказывает. В то же время, кальцитовый карбонатит приводит к существенному преобразованию силикатных фаз и разложению пироксена с образованием граната и монтichelлита. Такая минеральная ассоциация весьма распространена в щелочных комплексах – например, описанная реакция может быть одной из причин происхождения гранат-монтichelлитовой ассоциации жерловой фации карбонатитовых вулканитов щелочного комплекса Контозеро (Fomina, Kozlov, 2020). При этом, в описании этой минеральной ассоциации в образцах пород комплекса

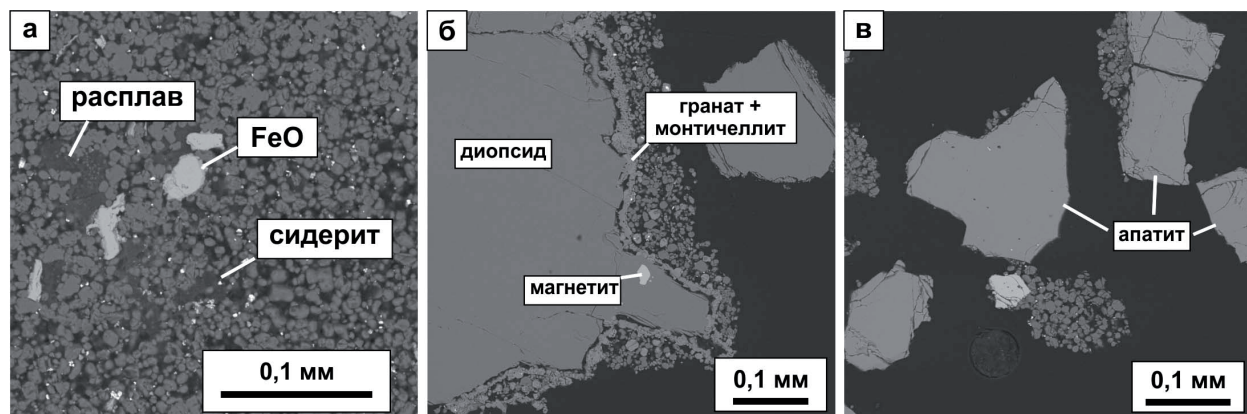


Рис. 1. Образцы после экспериментов. а – карбонатитовая смесь; б – реакционная кайма из граната и монтичеллита на контакте пироксена и карбонатита; в – зерна апатита.

Fig. 1. Samples after experiments. a – carbonatite mixture; б – reaction rim of garnet and monticellite at the contact of pyroxene and carbonatite; (c) apatite grains.

Контозеро встречается как упоминание диопсида, так и описание оксидов – например, магнетита. Это даёт основания полагать, что ряд рудных минералов-оксидов в карбонатитах может иметь метасоматическую природу образования.

В этой работе мы представили предварительные результаты серии экспериментов по моделированию взаимодействия довольно простого по составу карбонатита с апатитом и силикатными фазами. В природных условиях этот процесс характеризуется гораздо более разнообразными параметрами: как по составу карбонатита, наличия в его составе летучих, так и по температуре взаимодействия и разнообразию метасоматизируемых минералов. Отдельный интерес представляет перераспределение редких элементов. Поэтому мы продолжим исследования в данном направлении.

Таблица 1. Составы исходных компонентов (мас.%)

Table 1. The composition of starting materials (wt.%)

	Диопсид	Апатит	Карбонатит
SiO ₂	48.3	1.9	
TiO ₂	1.6		
Al ₂ O ₃	4		
FeO	9		3.05
MnO	0.2		1.02
MgO	12		5.1
CaO	24.1	52.8	51
SrO		1.1	
Na ₂ O	0.9	0.4	
Ce ₂ O ₃		1.1	
P ₂ O ₅		38.3	
SO ₃		1.9	
CO ₂			40
F		3.4	
Итого	100.1	100.8	100

Таблица 2. Составы фаз после экспериментов (мас. %)

Table 2. The composition of run products (wt. %)

	Пироксен (6)	Гранат (6)	Монтчеллит (6)	Апатит (6)	Апатит, край (1)	Расплав (2)
SiO ₂	47.9 (4)	36 (1)	37 (2)	1.9 (6)	1.93	
TiO ₂	1.7 (2)	5 (2)	0.9 (5)			
Al ₂ O ₃	4.3 (3)	6 (1)	1.2 (9)			
FeO	9.3 (3)	15 (2)	9 (1)			1 (0)
MnO		0.8 (5)	1.3 (7)			0.8 (2)
MgO	11.7 (2)	3 (3)	18 (2)			7 (3)
CaO	23.8 (2)	34.9 (4)	34 (2)	53.1 (3)	52.9	38 (2)
SrO				0.9 (1)	1	
Na ₂ O	0.9 (1)		0.6 (0)	0.4 (0)	0.5	0.4 (0)
Ce ₂ O ₃				1.2 (1)	1.2	
P ₂ O ₅				38.3 (5)	38.8	0.5 (3)
SO ₃				1.8 (1)	1.9	
F				3.6 (3)	4.2	
Cl						0.2 (0)
-O=F ₂ (Cl ₂)				1.5 (1)	1.8	
Итого	99.6 (4)	99.5 (3)	100 (1)	100 (1)	100.50	48 (2)

Примечание. Количество анализов указано в скобках рядом с названием фазы. В таблице приведены средние значения по выборке с указанным количеством анализов. В скобках приведено стандартное отклонение для последнего знака, т. е. 38.3 (5) означает 38.3 ± 0.5 .

Благодарности

Авторы выражают благодарность Анне Михайловне Николенко и Илье Владимировичу Векслеру за помощь при подготовке к экспериментам.

Исследования проведены при поддержке гранта РФФИ № 19-77-10039-П (эксперименты) и базового проекта НИР ИГМ СО РАН № 0330-2016-0002 (аналитика).

Литература

1. Fomina E., Kozlov E. Application of the method of statistical comparison of XRD- and XRF-data for identification of the most representative rock samples: a case study of an extensive collection of carbonatites and aluminosilicate rocks of the Kontozero alkaline complex (Kola peninsula, NW Russia) // 6th World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium, 2020, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. V. 609. doi:10.1088/1755-1315/609/1/012050.
2. Chebotarev D.A., Veksler I.V., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Doroshkevich A.G., Koch-Müller M. Experimental study of trace element distribution between calcite, fluorite and carbonatitic melt in the system $\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \pm \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ at 100 MPa // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2019. V. 174. P. 4.
3. Chebotarev D.A., Wohlgemuth-Ueberwasser C. & Hou, T. Partitioning of REE between calcite and carbonatitic melt containing P, S, Si at 650–900 °C and 100 MPa // Scientific Reports. 2022. V. 12. 3320. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07330-0>.
4. Le Maitre R.W. Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press, 2002. 236 p.
5. Matthews W., Linnen R.L., Guo Q. A filler-rod technique for controlling redox conditions in cold-seal pressure vessels // American Mineralogist. 2003. V. 88. P. 701–707.

6. Veksler I.V., Petibon C., Jenner G., Dorfman A.M., Dingwell D.B. Trace element partitioning in immiscible silicate and carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. P. 2095–2104.
7. Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts with implications to the origin of natrocarbonatite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. V. 79. P. 20–40.
8. Woolley A.R., Kjarsgaard B.A. Carbonatite occurrences of the world: map and database. *Geology Survey of Canada*. 2008. 28 p. doi:10.4095/225115.