

## Взаимоотношения между фоскоритами и карбонатитами в Ковдорском комплексе

*Расс И.Т., Ковальчук Е.В.*

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии  
(ИГЕМ) РАН, Москва, Россия*

[rass@igem.ru](mailto:rass@igem.ru)

Известно, что дифференциация в земной коре первичных магм, выплавленных из мантии при низких степенях плавления приводит к образованию месторождений стратегических металлов – Zr, Nb, REE, Sr и др. [Когарко, 1977, Когарко и др., 1988]. Согласно модели дифференциации первичных магм Релея, фракционная кристаллизация в закрытых системах при более или менее постоянных комбинированных коэффициентах распределения редких элементов может быть описана уравнением  $C^L = C_0(M^L/M)^{k-1}$ , где  $C_0$  – начальная концентрация элемента,  $C^L$  – его концентрация в жидкой фазе,  $k$  – комбинированный коэффициент распределения, а  $(M^L/M)$  – степень дифференциации, измеряемая отношением весового количества жидкой фазы к массе всей системы [McIntire, 1963]. Поскольку коэффициенты распределения некогерентных элементов крайне малы –  $K_{Nb,Zr,La,Ce}^{O/silicate\ melt} < 0.0001$  [Green, 1994], то в последовательных дифференциатах происходит их накопление.

В щелочно-ультраосновных массивах с щелочными породами – производными мантийных магм генетически связаны карбонатиты, обладающие огромным рудным потенциалом. До последнего времени предполагалось, что уникально высокие содержания ниобия, циркония и редких земель в карбонатитах возникают при несмесимости карбонатных и силикатных магм при достаточно высокой степени дифференциации первичных щелочно-ультраосновных расплавов. Однако эксперименты последних лет по определению коэффициентов распределения между несмесимыми силикатной магмой и магмами другого состава [Veksler et al., 2012] показали, что эти элементы концентрируются в силикатной жидкости по сравнению с карбонатной, но выявили их концентрирование во фторидных или фосфатных, а не карбонатных расплавах, по сравнению с силикатными. Экспериментальные данные по распределению редких земель при частичном плавлении в системе перидотит-карбонат-фосфат фиксировали несмесимость силикатных и фосфатноносных карбонатитовых расплавов при высоких давлениях (20-30 кбар) и температурах 950-1000°C [Рябчиков и др., 1989; Ryabchikov I.D. et al., 1993], и концентрирование редких земель и титана (?) в последних.

Ковдорский массив – типичный и один из наиболее изученных кольцевых комплексов щелочно-ультраосновных пород, карбонатитов и фоскоритов, с уникальным магнетит-апатит-редкометальным месторождением. Комплексные окислы Ti, Nb и Zr, минералы перовскитовой, пироклоровой и ильменитовой групп являются основными концентраторами редких элементов [Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006], и именно они в большей мере представлены в фоскоритах, чем в карбонатитах.

Методами XRF и ICP определены составы 7 образцов фоскоритов и 6 – карбонатитов, которые кристаллизовались в последовательные стадии образования Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса, выделенные Н.И. Красновой с соавторами [Римская-Корсакова, Краснова, 2002; Krasnova et al., 2004]. Наибольшие концентрации стронция определены в кальцитовых карбонатитах. Концентрации Zr и Nb в фоскоритах заметно выше, чем в одновременно с ними образованных карбонатитах. Концентрации REE в тех и других, во всяком случае, сравнимы между собой.

На парных логарифмических графиках концентраций некогерентных элементов (Zr-Y и др.) видны различные тенденции изменения их концентраций в фоскоритах и карбонатитах, причем, ни та, ни другая не являются продолжением тенденции их изменения в силикатных породах – дифференциатах первичной магмы.

Понятие локального равновесия [Коржинский, 1973] подразумевает наличие термодинамического равновесия в каждой точке системы, в каждый данный момент необратимого процесса, если процесс (фракционной кристаллизации, фильтрации растворов или диффузии компонентов) происходит достаточно медленно по сравнению со скоростью установления равновесия между внешней частью твердой фазы и жидкостью, будь то расплав или раствор. Отражением смены последовательных равновесий между поверхностным слоем твердых фаз и жидкой фазой является зональность минералов. Зональность минералов фиксирует изменение физико-химических условий во время роста кристалла. Исследование зональности сосуществующих минералов в сочетании с принципом фазового соответствия Л.Л. Перчука [Перчук, Рябчиков, 1976] позволяет выявить связи между зональностью минералов и физико-химическими условиями (P, T, fO<sub>2</sub>, pCO<sub>2</sub>, αSiO<sub>2</sub>) и кинетическими характеристиками их генезиса для магматических и метасоматических пород.

Выявлены различные составы и зональность породообразующих сосуществующих магнетита, апатита, кальцита и доломита (и, где удалось определить – аксессуарных ильменита, бадделеита и пироклора) в карбонатитах и фоскоритах. Концентрации титана в магнетите карбонатитов уменьшаются от центра к периферии кристаллов. Концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимальные (больше 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в некоторых фоскоритах, причем, убывающие от центра к периферии кристаллов. Наибольшие содержания магнезиоферритового компонента отмечается в магнетитах фоскоритов, до 7.5 вес.% MgO, тогда как его концентрации в магнетитах

карбонатитов не превышают 2.6 вес.%. Температура раннего фоскорита по ильменит-магнетитовому термометру [Spencer, Lindsley, 1981] = 647°C, и  $\text{IgfO}_2$  -18; позднего – 474°C.

Апатиты фоскоритов и карбонатитов – фтор-apatиты. Содержания **F** в них варьируют от 1.09 до 2.12 вес.% в фоскоритах и от 1.35 до 2.00 в карбонатитах. Почти все зональны: концентрации **F** возрастают от центров к краям кристаллов. Концентрации **SrO** в них практически одинаковые в пределах 0.20-0.44 вес.%, и только в 2ух образцах он зонален (от центра к периферии кристалла от 0.23 до 0.37) в раннем фоскорите. От ранних к поздним фоскоритам его концентрации незначительно понижаются. Концентрации **Ce2O3** в апатитах фоскоритов и карбонатитов также близки, но несколько повышаются от ранних к поздним. Это, по-видимому, находится в соответствии с тем, что  $K_d \text{ Sr Ap/карбонатитовый расплав} = 2.4$ , а  $K_d \text{ Ce2O3 Ap/карбонатитовый расплав} = 0.49$  (Klemme, Dalpe, 2003). Карбонаты представлены кальцитом и доломитом в карбонатитах и фоскоритах. По сравнению с сосуществующим апатитом кальцит содержит гораздо меньшие концентрации редких земель, но большие – стронция. Коэффициенты распределения **SrO** и **Ce2O3** между апатитом и кальцитом в ранних фосфоритах и карбонатитах одинаковые и равны, соответственно, 0.43-0.46 и 1.95-2.11. Коэффициенты распределения **MnO** и **MgO** между магнетитом и кальцитом в ранних фосфоритах и карбонатитах также одинаковые и равны, соответственно, 5.60-5.00 и 2.79-2.77.

Геологические исследования Ковдорского комплексного магнетит-apatит-редкометалльного месторождения [Krasnova et al., 2004], исследования зональности пироклора в фоскорит-карбонатитовом комплексе Сокли, Финляндия [Lee et al., 2006], наши петрохимические данные позволяют предполагать существование несмесимости фосфат-магнетитовой и карбонатитовой жидкостей при относительно меньшей температуре, возможно, немного превышающей температуры солидуса карбонатитовой магмы. Несмесимость фосфатной и карбонатной жидкостей, замеченная в расплавных включениях [Andreeva, Kovalenko, 2003] при предполагаемых  $500 < T < 900^\circ\text{C}$  и экспериментальные данные по наибольшей растворимости циркония во фторидных комплексах [Migdisov et al., 2011] подтверждают гипотезу возможного расслоения фосфатных и карбонатных расплавов, и полученные нами результаты исследования зональности сосуществующих магнетитов, апатитов и кальцитов Ковдорских фоскоритов и карбонатитов могут быть подтверждением этой гипотезы.

#### Литература

- Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агапитовых магм. М.: Наука, 1977. 294 с.
- Когарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Д. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. М.: Наука, 1988, 121с.
- Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976.
- Римская-Корсакова О.М., Краснова Н.И. Геология и месторождения Ковдорского массива. СПб Университет, СПб, 2002, 146 с.
- Рябчиков И.Д., Бэйкер М., Уайли П.Дж. Фосфатоносные карбонатитовые расплавы, равновесные с мантийными лерцолитами при 30 кбар. // Геохимия, 1989, №5, с. 725-729.
- Andreeva I.A., Kovalenko V.I. Magma compositions and genesis of the rocks of the Mushugai-Khuduk carbonatite-bearing alkaline complex (southern Mongolia): evidence from melt inclusions // Per. Mineral., 2003, vol. 72, special issue, pp.
- Chakhmouradian A.R., Williams C.T. Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula, Russia // Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province. Zaitsev A., Wall F. – Eds., 2004: 293-340.
- Chakhmouradian A.R. High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites // Chemical geology, 2006, vol.235:138-160
- Green T.H. Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later // Chemical geology, 1994, vol. 117, p. 1-36
- Klemme S., Dalpe C. Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt // American Mineralogist, 2003, vol. 88, p. 639-646.
- Krasnova N.I., Balaganskaya E.G., Garcia D. Kovdor – classic phoscorites and carbonatites // Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province. Zaitsev A., Wall F. – eds., 2004: 99-132
- Lee M.J., Lee J.I., Garcia D., Moutte J., Williams C.T., Wall F., Kim Y. Pyrochlor chemistry from the Sokli phoscorite-carbonatite complex, Finland: Implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association // Geochemical Journal, 2006, vol.40: 1-13.
- Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., van Hinsberg V., Salvi S. An experimental study of the solubility of baddeleyite ( $\text{ZrO}_2$ ) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature // Geoch. Cosmoch. Acta, 2011, vol. 75, p. 7426-7434.
- Ryabchikov I.D., Orlova G.P., Senin V.G., Trubkin N.V. Partitioning of rare earth elements between phosphate-rich carbonatite melts and mantle peridotites. // Mineral. Petrol., 1993, vol. 49, pp. 1-12
- Spencer K.J., Lindsley D.H. A solution model for coexisting iron-titanium oxides // Amer.Mineral., 1981, vol.66, p.1189-1201.

*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 // *Geoch. Cosmoch Acta*, 2012, vol. 79, p.20-40.