

Минералы-концентраторы редкоземельных элементов в ксенолитах эклогитов из кимберлитов

Михайленко Д.С.^{1,2,3}, Губанов Н.В.^{1,3}, Подугольникова Е.Е.¹, Корсаков А.В.¹, Шу Ю-Г.², Степанов А.С.⁴

¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, mikhailenkodenis@gmail.com*

² *Институт геохимии Китайской академии наук, Гуанчжоу, Китай*

³ *Институт геологии и геохимии им. академика Заварицкого УРО РАН, Екатеринбург*

⁴ *Совместный инновационный центр по разведке стратегических минеральных ресурсов, Китайский университет наук о Земле, Ухань, Китай*

Аннотация. Редкоземельные элементы являются ключевыми геохимическими индикаторами корово-мантийного взаимодействия в процессе субдукции океанической коры в мантию. Однако, данные о минералах концентраторах редкоземельных элементов в мантийных ксенолитах по-прежнему фрагментарны. Реконструированный на основе породообразующих минералов состав мантийных эклогитов часто деплетирован легкими редкоземельными элементами (ЛРЗЭ), в то время как фактически измеренный валовый состав не демонстрирует обедненности в ЛРЗЭ. Подобное различие может указывать на ключевую роль аксессуарных фаз в переносе несовместимых и высокозарядных элементов. В данной работе мы представляем первую находку алланита и титанита в ксенолитах эклогитов из кимберлитов. Наши данные свидетельствуют о том, что алланит и титанит являются ключевыми минералами концентраторами легких редкоземельных элементов в мантийных породах.

Ключевые слова: алланит, титанит, эклогиты, субдукция, кимберлиты.

Key host minerals for rare earth elements in kimberlite-borne eclogites

Mikhailenko D.S.^{1,2,3}, Gubanov N.V.^{1,3}, Podugolnikova E.E.¹, Korsakov A.V.¹, Xu Yu-G.², Stepanov A.S.⁴

¹ *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

² *State Key Laboratory of Isotope Geochemistry and CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, China*

³ *Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia*

⁴ *Collaborative Innovation Center for Exploration of Strategic Mineral Resources, School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan, China*

Abstract. Rare earth elements are key geochemical tracers of crust-mantle interaction during the subduction of oceanic crust into the mantle. However, data on rare earth element concentrator minerals in mantle xenoliths are still fragmentary. The composition of mantle eclogites reconstructed on the basis of rock-forming minerals is often depleted by light rare earth elements (LREE), whereas the measured bulk composition does not demonstrate depletion in LREE. Such a difference may indicate the key role of accessory phases in the transfer of incompatible and high field strength elements. In this paper we present the first discovery of allanite and titanite in xenoliths of eclogites from kimberlites. Our data indicate that allanite and titanite are key mineral concentrators of light rare earth elements in mantle rocks.

Keywords: allanite, titanite, eclogites, subduction, kimberlites.

Введение

Мантийные эклогиты являются уникальным источником информации об эволюции древней океанической коры и процессах, происходящих в верхней мантии. Ксенолиты мантийных эклогитов из кимберлитов являются наиболее глубинными метаморфизованными разновидностями глубоко субдуцированных океанических пород (Соболев, 1974). По минеральному составу среди мантийных эклогитов преобладают биминеральные высокобарические разности (Jacob, 2004), состоящие

из граната, омфацита и акцессорного рутила, в то время как кианитовые и коэсит-кианитовые эклогиты являются более редкими разновидностями (Соболев, 2006).

В связи с трудностью определения первичного минерального состава значительной проблемой при изучении эклогитов из кимберлитов является реконструкция протолита этих пород. Валовой реконструированный состав мантийных ксенолитов эклогитов из кимберлитов в большинстве своем характеризуется значительной деплетированностью по содержанию легких редкоземельных элементов (ЛРЗЭ, La-Sm), что объясняется частичным плавлением протолита (океанических пород) в процессе субдукции на мантийные глубины (например, Jerde et al., 1993). Однако измеренный валовый состав эклогитов, в отличие от реконструированного, не имеет обедненности по содержанию ЛРЗЭ (Agashev et al., 2018). Этот факт может объясняться тем, что при реконструкции валового состава используются гранат, клинопироксен и, гораздо реже, рутил/кианит, что не может охарактеризовать первичный химический состав породы из-за того, что концентрации некоторых элементов (таких как ЛРЗЭ, U, Th, Nb и Ta) контролируют акцессорные минералы (например, лавсонит, алланит, слюды, титанит и др.). Цель нашего исследования заключалась в систематическом и детальном минералого-петрографическом изучении первичных/вторичных акцессорных минералов из ксенолитов эклогитов кимберлитовой трубки «Удачная».

Материалы и методы

Аналитические работы выполнены в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН» (г. Новосибирск) и в институте Геохимии Китайской Академии наук (Гуанчжоу, Китай). Состав минералов ксенолита определен на рентгеноспектральном микроанализаторе Jeol JXA-8100; для анализа пороодообразующих силикатов (граната, омфацита и титанита) использовались ускоряющее напряжение 15 кВ и ток зонда 20 нА, время набора сигнала на пике и фоне при определении концентраций петрогенных элементов и микропримесей (P, Mn, Ti, Cr) составляло 80 и 40 с соответственно. Концентрации редких и рассеянных элементов в гранате, омфаците и алланите были определены с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS) ELEMENT XR (Thermo Fisher Scientific) и лазерной абляцией (ArF Excimer) с лазером 193 нм (ComrexPro 102, Coherent) в институте Геохимии Китайской Академии Наук (Гуанчжоу, Китай). Детальное описание параметров измерений представлены в работе Mikhailenko et al. (2021).

Результаты

Изученные эклогиты из кимберлитовой трубки «Удачная-Восточная» имеют массивную текстуру и гранобластовую среднезернистую структуру с размером зерен от 0.5 до 2 мм. Пороодообразующие минералы представлены оранжево-красным гранатом и светло-зеленым/молочно-белым омфацитом. Первичные минералы интенсивно изменены: зерна граната окружены различными по мощности келифитовыми каймами; первичный клинопироксен (омфацит) частично замещен «губчатой» структурой, состоящей из диопсид-плаггиоклаз-калишпатового симплектита; кианит фрагментарно замещен плаггиоклаз-корунд-шпинелевым симплектитом, а реликты коэсита окружены псевдоморфозами кварца с характерными палисадными структурами. Акцессорные минералы представлены первичными: кианитом, коэситом, алмазом, графитом, рутилом, пентландитом, пирротином и халькопиритом; вторичными: шпинелью, плаггиоклазом, корундом, ильменитом, титанитом, амфиболом, хлоритом, кальцитом, флогопитом, мусковитом, джерфишеритом, серпентином и др. (см. табл. 1).

Из всего широкого разнообразия акцессорных минералов в описанных ранее мантийных эклогитах, в нашей работе найдены два принципиально новых – алланит и титанит.

Идиоморфные зерна алланита (~50–70 мкм) диагностированы в межзерновом пространстве на границе между гранатом и омфацитом (рис. 1 А) в окружении вторичных минералов (диопсид, плаггиоклаз, калиевый полевой шпат, содалит, кальцит и др.). Алланит характеризуется крайне высокими концентрациями легких и средних РЗЭ (~10–14.7 мас. %), Sr (0.2–0.4 мас. %) и Th (2–5 гр/т).

В межзерновом пространстве также диагностированы идиоморфные зерна титанита размером 40–100 мкм. Помимо этого, титанит обнаружен в продуктах замещения рутила. В титаните, находящемся в межзерновом пространстве, присутствуют многочисленные включения апатита и кли-

нопироксена (рис. 1 Б). Титанит содержит высокие концентрации легких и средних РЗЭ, а также F (0.1–1 мас. %) и ZrO (~ 0.5 мас. %).

Таблица 1. Схема, демонстрирующая основные этапы образования породообразующих и аксессуарных минералов эклогитового парагенезиса в процессе эволюции породы.

Table 1. Scheme showing major formation stages of rock-forming and accessory minerals of the eclogitic paragenesis during the rock evolution.

Минерал	«Первичный» минерал	Специфичные процессы преобразования породы		
		Мантийный метасоматоз	Транспортировка кимберлитовым расплавом на поверхность	Вторичные изменения (Гидротермальные)
Омфацит	+			
Гранат	+			
Кианит	+			
Коэсит	+			
Рутил	+			
Алмаз	+	+		
Графит	+	+		
Циркон	+	+		
Титанит	+	+	+	
Кальцит	+	+	+	
К-рихтерит	+	+		
Апатит			+	
Корунд	+		+	
Алланит	+	+	+	
Диопсид			+	
Калиевый полевой шпат			+	
Плагиоклаз			+	
Кварц			+	
Шпинель			+	
Флогопит			+	
Биотит			+	
Мусковит			+	
Пентландит	+	+		
Пирит	+	+		
Халькопирит	+	+		
Джерфишерит			+	+
Пикроильменит		+	+	
Фторapatит			+	
Ильменит			+	
Содалит			+	
Оливин		+	+	
Ортопироксен		+	+	
Серпентин				+
Клинохлор				+

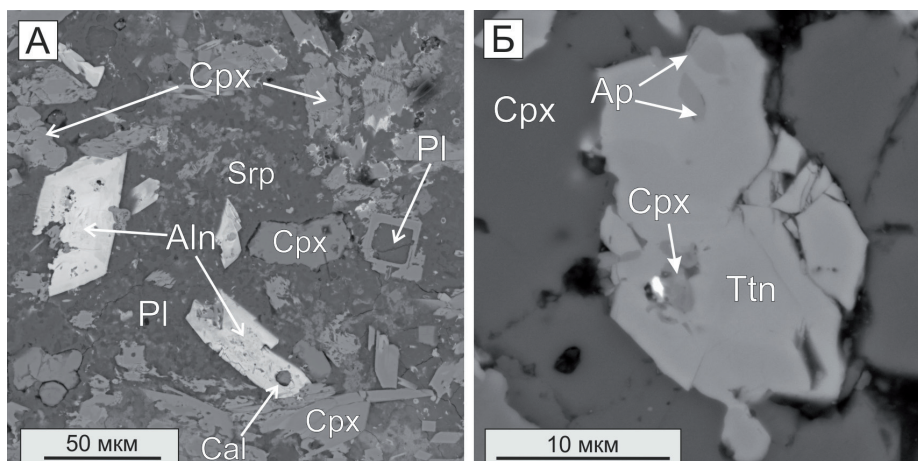


Рис. 1. Микрофотографии в режиме обратно-рассеянных электронов алланита (А) и титанита (Б) в межзерновом пространстве. Условные обозначения согласно (Whitney and Evans, 2010).

Fig. 1. Back-scattered electron micrographs of allanite (A) and titanite (B) in intergranular space. Nomenclature according to (Whitney and Evans, 2010).

Обсуждение результатов и выводы

Ранее было показано, что мантийные ксенолиты из кимберлитов содержат ряд акцессорных «ключевых» минералов-концентраторов: апатит (P-ЛРЗЭ), перовскит (ЛРЗЭ, Nb, Ta), кальцит/арагонит (Sr, Ba), рутил (Ti, Nb, Ta) и слюды (Ba, Rb, Cs). Среди перечисленных минералов в ксенолитах эклогитов широко представлены лишь «первичные» рутил и флогопит, а также метасоматически наложенные кальцит и апатит (единичные упоминания).

Алланит – акцессорный минерал в метаморфических породах различной степени глубинности, контролирующей концентрацию 90 % ЛРЗЭ и тория, а также 75 % урана (Hermann, 2002). Экспериментально было продемонстрировано, что алланит стабилен вплоть до 4.5 ГПа и 1050 °С в различных коровых породах (Hermann, 2002).

На сегодняшний день, преобладает точка зрения, что деплетированность валового состава эклогитов по содержанию ЛРЗЭ связана с частичным плавлением протолита в процессе субдукции, при котором происходила миграция ЛРЗЭ в расплав, который становился основным концентратором ЛРЗЭ, Th и U (например, Jerde et al., 1993). Однако измеренный валовый состав эклогитов, в отличие от реконструированного, не имеет деплетированности по содержанию ЛРЗЭ (Agashev et al., 2018). Этот факт может объясняться тем, что при реконструкции валового состава используются гранат, клинопироксен и гораздо реже рутил/кианит. Этот минеральный состав не может полностью охарактеризовать первичный химический состав породы из-за того, что концентрации некоторых элементов (таких как ЛРЗЭ, U, Th, Nb и Ta) контролируют другие акцессорные минералы. Например, ранее было установлено, что разница содержания ЛРЗЭ в породе между рассчитанным и измеренным валовым составом может быть скорректирована с учетом алланита $4 \cdot 10^{-4}$ (Tribuzio et al., 1996). Помимо алланита, важную роль в валовом составе породы может играть титанит, который заслуживает отдельного внимания при изучении акцессорных минералов в ксенолитах эклогитов из кимберлитов.

Базируясь на наших наблюдениях, алланит и титанит в изученных образцах, вероятнее всего, являются вторичными по отношению к гранату, омфациту, рутилу и кианиту. Алланит и титанит в изученных образцах могли образоваться по следующим сценариям: (i) при метаморфическом преобразовании пород океанического дна в процессе субдукции (первичный акцессорный минерал); (ii) при метасоматическом взаимодействии флюида/расплава с эклогитом в мантии (докимберлитовый этап) и (iii) при реакции эклогита с протокимберлитовым/кимберлитовым расплавом во время или незадолго до выноса эклогита на поверхность.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод о крайней важности и слабой изученности алланита и титанита в мантийных породах. Оба эти минерала были упущены из виду в силу их крайней редкости и неравномерного распределения в породе. Алланит и титанит играют важную роль при расчете валового состава породы, что может значительно повлиять на реконструкцию метаморфической истории и, как следствие, установлению протолита для глубоко субдуцированных пород. Тем не менее, вопрос происхождения этих минералов в мантийных эклогитах остается крайне дискуссионным и требует дальнейшего комплексного изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда (проект № 21-77-10006). Отбор образцов выполнен в рамках госзадания ИГМ СО РАН.

Литература

1. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск. Изд-во: Наука. 1974. 246 с.
2. Соболев Н.В. Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 1. С. 95–104.
3. Agashev A.M., Pokhilenko L.N., Pokhilenko N.P., and Shchukina E.V. Geochemistry of eclogite xenoliths from the Udachnaya Kimberlite Pipe: Section of ancient oceanic crust sampled // *Lithos*. 2018. V. 314. P. 187–200. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.05.027>.
4. Hermann J. Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust // *Chemical Geology*. 2002. V. 192. P. 289–306. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00222-X).
5. Jacob D.E. Nature and origin of eclogite xenoliths from kimberlites // *Lithos*. 2004. V. 77. № 1–4. P. 295–316. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.038>.
6. Jerde E.A., Taylor L.A., Crozaz G., Sobolev N.V., Sobolev V.N. Diamondiferous eclogites from Yakutia, Siberia: evidence for a diversity of protoliths // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1993. V. 114. № 2. P. 189–202. <https://doi.org/10.1007/BF00307755>.
7. Mikhailenko D.S., Aulbach S., Korsakov A.V., Golovin A.V., Malygina E.V., Gerdes A., Stepanov A.S., Xu Y.-G. Origin of graphite–diamond-bearing eclogites from Udachnaya kimberlite pipe // *Journal of Petrology*. 2021. V. 62. № 8. P. 1–32. <https://doi.org/10.1093/petrology/egab033>.
8. Tribuzio R., Messiga B., Vannucci R., Bottazzi P. Rare earth element redistribution during high-pressure–low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy): Implications for light REE mobility in subduction zones // *Geology*. 1996. V. 24. № 8. P. 711–714. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0711:REERDH>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0711:REERDH>2.3.CO;2).
9. Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // *American mineralogist*. 2010. V. 95. № 1. P. 185–187. <https://doi.org/10.2138/AM.2010.3371>.