

Znamenskii S. E., Danilenko S. A., Kovalev S. G., Snachev V. I. Genetic types and platinum potential of Nurali gabbro-ultramafic massif chromites (the South Urals). In: *Cognition, development and conservation of the interior of the Republic of Bashkortostan*. Ufa, 1996. P. 33—34 (in Russian).

Поступила в редакцию
5 апреля 2016 г.

УДК 553.25

ЗРМО, №1, 2017
Zapiski RMO, N 1, 2017

© Д. члены Е. А. ХРОМОВА,* А. Г. ДОРОШКЕВИЧ,*,**
В. В. ШАРЬГИН,** И. А. ИЗБРОДИН*

ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА В КАРБОНАТИТАХ БЕЛОЗИМИНСКОГО МАССИВА (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

* Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба;
e-mail: lena.khromova00@mail.ru

** Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Акад. Коптюга, 3

Статья посвящена минералам группы пироклора — основным концентраторам Nb в карбонатитах Белозиминского щелочного массива. Среди них по химическому составу были выявлены фторкальциопироклор, кенопироклор и гидропироклор. Приведены основные характеристики (вариации химического состава, морфологические особенности, зональность) этих минералов. Эволюция их состава от ранних кальцитовых к поздним анкеритовым карбонатитам была направлена в сторону постепенного увеличения содержаний UO_2 , TiO_2 , REE и Y. Предполагается, что изначально во всех типах карбонатитов присутствовал фторкальциопироклор. Однако в кальцит-доломитовых и анкеритовых карбонатитах он подвергся частичной или полной гидратации за счет метасоматических гидротермальных процессов на поздних стадиях становления массива. Это приводило к образованию кенопироклора и гидропироклора за счет выноса Ca, Na и F и привноса Ba, H_2O , K, Si, Fe, возможно U и REE. На самых последних стадиях гидратированный пироклор замещался Fe-колумбитом.

Ключевые слова: надгруппа пироклора, фторкальциопироклор, кенопироклор, гидропироклор, карбонатиты, Белозиминский массив.

E. A. KHROMOVA,* A. G. DOROSHKEVICH,*,** V. V. SHARYGIN,** L. A. IZBRODIN.*
EVOLUTION OF PYROCHLORE GROUP
MINERAL COMPOSITION IN CARBONATITES OF THE BELAYA ZIMA MASSIF
(EASTERN SAYAN)

* Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia

** V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

Pyrochlore-group minerals are the main concentrators of niobium in carbonatite of the Belaya Zima alkaline massif. There were identified among them the following species, by chemical composition: fluorcalcio-pyrochlore, kenopyrochlore and hydro-pyrochlore. Their principal characteristics: variations in composition, morphology, zoning, are given in the paper. In general, chemical evolution of these minerals, from early calcite to the late ankerite carbonatites, is directed towards gradual increase of UO_2 , TiO_2 , REE and Y concentrations. It is suggested that all types of carbonatites initially contained fluorcalcio-pyrochlore. However, in calcite-dolomite and ankerite carbonatites it was partially or completely hydrated due to metasomatic/hydrothermal processes at late stages of the massif forma-

tion. This hydration led to appearance of kenopyrochlore and hydropyrochlore due to loss of Ca, Na and F, and inflow of Ba, H₂O, K, Si, Fe, and probably U and REE. At latest stages of the massif formation, this hydrated pyrochlore was replaced by Fe-bearing columbite.

Key words: pyrochlore group, fluorcalciopyrochlore, kenopyrochlore, hydropyrochlore, carbonatites, Belaya Zima massif.

ВВЕДЕНИЕ

Белозиминское месторождение ниобия и редкоземельных элементов (РЗЭ) было открыто и детально разведано в 50—80-е годы прошлого столетия и характеризуются значительным экономическим потенциалом: высокими концентрациями ниобия, РЗЭ, фосфора, стронция и циркония. Предыдущими исследователями был проведен геолого-структурный анализ комплекса, созданы методы структурного геокартирования карбонатитов (Багдасаров, Вороновский, 1980; Фролов и др., 2003). По результатам минералого-геохимических исследований была разработана схема расчленения карбонатитов по стадиям их образования, выдвинута гипотеза о генезисе редкометалльных карбонатитов (преимущественно метасоматическая природа), рассмотрена геохимическая история поведения ведущих элементов на различных стадиях становления массива (Гайдукова, Здорик, 1962; Пожарицкая, 1962; Березина, 1972; Пожарицкая, Самойлов, 1972; Сомина, 1975). На основании изучения расплавных включений в минералах из кальцитовых карбонатитов и ийолитов были получены данные о составе первичных расплавов и температурах их кристаллизации (Панина, Подгорных, 1975, 1979; Андреева и др., 2004, 2007; Андреева 2014).

В представленной статье приведены новые данные по составу минералов группы пироклора, включая характеристику редких элементов, поскольку эти минералы являются основными концентраторами ниобия. Ниобий остается стратегическим элементом в связи с развитием сталелитейной промышленности. По некоторым подсчетам, 98 % Nb извлекается из пироклора (Chakhmouradian et al., 2015). Исследование химического состава и особенностей внутреннего строения его индивидов может быть основополагающим для определения наиболее приемлемого и перспективного варианта извлечения ниобия. В процессе эволюции карбонатитовых комплексов происходят значительные изменения в составе и структуре минералов группы пироклора, сопровождающиеся обменными реакциями и гидратацией, что отражается на уровне содержания и поведения элементов в изучаемом минерале. Основной целью данной работы является прослеживание эволюции химического состава пироклора в контексте многостадийного образования карбонатитового комплекса Бelaya Zima. Это дает представление о роли гидротермального процесса, а также о подвижности ниобия во флюидах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Степень однородности состава минералов группы пироклора, их микроструктурные особенности, а также полиминеральные включения в них были детально изучены на электронных сканирующих микроскопах с энергодисперсионным спектрометром (EDS): LEO-1430 (система микроанализа IncaEnergy-300, Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ) и MIRA 3 LNU (сис-

тема микроанализа IncaEnergy-450 XMax-80, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск). Условия EDS-анализа: ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток электронного пучка — 1.5 нА, время набора спектров — 20—40 с. В качестве образцов сравнения для большинства элементов были использованы простые химические соединения и металлы: SiO₂ (Si, O), Al₂O₃ (Al), диопсид (Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), BaF₂ (Ba, F), Ca₂P₂O₇ (P), Ti, Nb, Zr, Fe, Mn, Zn и др. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применялся металлический Co. Также были получены карты распределения химических элементов в пироклорах. Время набора спектров для построения карт составило 40—70 мин.

Часть анализа пироклоров и других минералов была проведена на электронных микронзондах в режиме волновой дисперсии (WDS): LEOL Hyperprobe JXA-8500F (Научно-исследовательский центр по наукам о Земле, Потсдам, Германия) и JEOL JXA-8100 (Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск). Условия WDS-анализа: ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток — 20—40 нА, размер пучка — 2 мкм. В качестве стандартов на основные элементы были использованы: гематит (Fe), диопсид (Ca, Si, Mg), Mn-гранат (Mn), альбит (Na, Al), ортоклаз (K), рутил (Ti), циркон (Zr), LiNbO₃ (Nb), фторфлогопит (F). По результатам рентгеноспектральных анализов (WDS + EDS) формулы минералов группы пироклора были рассчитаны по кислородному методу при условии, что сумма катионов в позиции В равна 2 (Hogarth, 1977; Булах, 1987; Atencio et al., 2010; Christy, Atencio, 2013).

Редкоземельный состав пироклора определялся методом LA-ICP-MS с использованием системы ESI New Wave UP193-FX, соединенной с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 7500i ICP-MS (Фридрих-Александр Университет, Эрланген-Нюрнберг, Германия). Анализ осуществлялся при мощности плазмы 1350 Вт, с использованием He (0.65 л/мин) и Ar (1.10 л/мин) в качестве газов-носителей. Кроме того, Ar выступал в качестве плазмы (14.9 л/мин) и вспомогательного газа (0.9 л/мин). Плотность энергии лазерного излучения составляла 2.7 Дж/см² при частоте повторения 16 Гц и диаметре пучка 10—50 мкм. Калибровка масс определяемых элементов проводилась по стандарту NIST SRM 610 (Pearce et al., 1997). Для проверки аналитической точности анализ второстепенных элементов в минерале был сопоставлен с соответствующими результатами микронзондовых анализов. Расчет концентраций редких элементов осуществлялся с использованием программы GLITTER (van Achterbergh et al., 2001).

КРАТКАЯ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Карбонатитовый комплекс находится в Тулунском районе Иркутской области, в бассейне левых притоков р. Зима. Он наряду с Большетагнинским и Среднезиминским карбонатитовыми комплексами входит в состав Зиминского рудного узла. Последний расположен на пересечении северо-западного Урикско-Ийского грабена (Гладкочуб и др., 2014) с субмеридиональным Таймыро-Ангарским палеорифтом. Грабен представляет собой вытянутую в северо-западном направлении линейную зону протяженностью до 200 км и шириной 30 км (Фролов и др., 2003).

Белозиминский карбонатитовый комплекс является многофазной интрузией центрального типа, занимающей на поверхности площадь около 18 км².

Массив несколько вытянут в северо-западном направлении согласно простирацию контролирующего его разлома. Вмещающими являются породы песчано-сланцевой толщи верхнего протерозоя с пластами кварцитов и согласными дайками диабазов. Центр массива — это сложно построенный шток площадью около 10 км², выполненный карбонатами и прослеженный бурением до глубины 1.5 км. Щелочные силикатные породы представлены мельтейгитами, ийолитами, нефелиновыми сиенитами, они образуют полукольцевое тело, обрамляющее карбонатитовый шток по периферии.

Мельтейгиты и породы ийолит-уртитового ряда сложены нефелином, клинопироксеном и второстепенными минералами — перовскитом, Ti-гранатом, флогопитом, титанитом и апатитом. В нефелиновых сиенитах также присутствует ортоклаз.

Карбонаты представлены кальцитовыми, кальцит-доломитовыми и анкеритовыми разновидностями. Текстура пород массивная, иногда полосчатая. Структура — от мелко- до крупнозернистой. Помимо карбонатов типоморфными минералами являются флогопит-тетраферрифлогопит, клинопироксен состава диоксид-геденберgit-эгирин, магнетит, гидроксил-фторапатит, минералы группы пирохлора, щелочной амфибол (магнезиорибекит, магнезио-арфедсонит), сульфиды (преимущественно пирротин, сфалерит), реже оливин. Акцессорные фазы представлены минералом группы цирконолита, баотитом, цирконом, колумбитом, рутилом, бадделеитом, анкилитом-(Ce), минералами группы бурбанкита, катаплеитом, илеритом, фторкарбонатами P3Э [бастнезит-(Ce), синхизит-(Ce)], монацитом-(Ce), торитом и другими (Doroshkevich et al., 2016). По термобарогеохимическим данным, кальцитовые карбонаты образовались при температуре около 1000 °С (Андреева и др., 2004, 2007; Андреева, 2014). Более широкий интервал температуры гомогенизации включений в силикатах и апатите (990—1260 °С) установлен в других типах карбонатитов Белой Зимы, а в анкеритовых карбонатитах он превышает 730 °С (Панина, Подгорных, 1975, 1979). Согласно изотопным термометрам, температуры минералообразования для кальцитовых и анкеритовых карбонатитов составляют 800 и 570—430 °С соответственно (Doroshkevich et al., 2016). Исследования минерального и химического состава и оценки температур позволяют выделить магматический (для кальцитовых) и гидротермальный (для анкеритовых) этапы образования карбонатитов (Андреева, 2014; Doroshkevich et al., 2016).

Возраст нефелиновых сиенитов (U-Pb датирование циркона) составляет 643 млн лет (Ярмлюк и др., 2005), кальцитовых карбонатитов (K-Ar датирование флогопита) — 543 млн лет (Багдасаров, Вороновский, 1980). Ar-Ar возраст по флогопиту из анкеритовых карбонатитов соответствует 645 млн лет (Doroshkevich et al., 2016), что хорошо согласуется с возрастом нефелиновых сиенитов.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА

Минералы группы пирохлора являются основными ниобиевыми фазами в карбонатитах Белозиминского массива. Они образуют неравномерную вкрапленность, а их содержание варьирует от 3—5 % в кальцитовых карбонатитах до акцессорных примесей в анкеритовых карбонатитах. Окраска зерен меня-

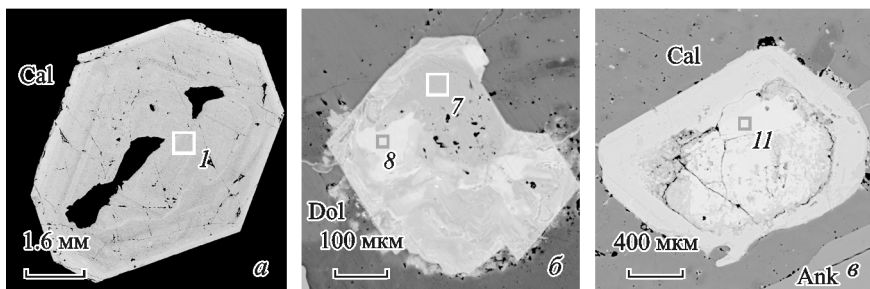


Рис. 1. Зональность и секториальность в кристаллах пирохлора из карбонатитов Белозиминского массива.

a — ритмичная зональность в кристалле из кальцитового карбонатита; *б* — пятнистая зональность-секториальность в кристалле из кальцит-доломитового карбонатита; *в* — измененный кристалл из анкеритового карбонатита (по минералу развивается кайма колумбита). Cal — кальцит, Dol — доломит, Ank — анкерит. 1, 7, 8, 11 — участки анализа (табл. 1). Изображение в обратнорассеянных электронах.

Fig. 1. Zoning and sectoring in pyrochlore crystals from Belaya Zima carbonatites, BSE images. Cal — calcite, Dol — dolomite, Ank — ankerite; spots 1, 7, 8, 11 see Table 1.

ется от светло-желтой до темно-коричневой. Форма кристаллов различна, но наиболее часто встречаются кристаллы октаэдрического облика с малоразвитыми гранями куба. По внутреннему строению нами было выделено три разновидности кристаллов пирохлора: ритмично-зональные (первичная зональность), пятнисто-секториальные (вторичная зональность) и вторично-замещенные, часто с каймой колумбита (рис. 1, 3). Анализ зерен проводился как точечным методом (индивидуальные точки по зонам роста, в основном WDS), так и площадным методом (валовый состав по площади, EDS). Было изучено около 60 зерен и выполнено более 285 точечных определений химического состава.

Представительные анализы минералов группы пирохлора приведены в табл. 1. В целом химический состав минералов варьирует в широких пределах, что также характерно для пирохлоров из карбонатитовых массивов мира (Ефимов и др., 1985; Lottermoser, Englan, 1988; Лапин, Куликова, 1989, 2000; Hogarth, Home, 1989; Jago, Gittins, 1993; Lumpkin, Ewing, 1995; Wall et al., 1996; Williams et al., 1997; Chakhmouradian, Mitchell, 1998; Субботин, Субботина, 2000; Hogarth et al., 2000; Nasraoui, Bilal, 2000; Viladkar, Ghose, 2002; Zurevinski, Mitchell, 2004; Ярошевский, Багдасаров, 2008; Зайцев и др., 2011; Чеботарев и др., 2016), а иногда и для карбонат-серпентинового матрикса кимберлитов (Snarygin et al., 2009). На Белозиминском массиве кристаллы с ритмичной (первичной) зональностью преимущественно характерны для кальцитовых карбонатитов, реже в них встречаются пятнисто-секториальные кристаллы. В кальцит-доломитовых карбонатитах доминируют пятнисто-секториальные кристаллы, а в анкеритовых карбонатитах — вторично-замещенные зерна с оторочкой Fe-содержащего колумбита. Замещение Fe-содержащим колумбитом, как правило, происходит неравномерно вокруг одного и того же зерна пирохлора. Лишь изредка колумбит образует полные псевдоморфозы по минералу группы пирохлора (Пожарицкая, 1962; Doroshkevich et al., 2016).

В кристаллах пирохлора с тонкоритмичной (первичной) зональностью в кальцитовых карбонатитах были выявлены обильные полифазные и монофазные кристаллические включения. Они расположены хаотично, не приуро-

**Представительные анализы минералов группы пирохлора
из карбонатитов Белозиминского массива, мас. %**

**Representative analyses of the pyrochlore-group minerals
from carbonatites of the Belaya Zima massif, wt %**

| Компонент | Карбонатит | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|--------|---------|--------|--|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|
| | кальцитовый | | | | кальцит-доломитовый | | | | анкеритовый | | | |
| Минерал | Фторкальциопирохлор | | | | Фторкенопирохлор, гидроксикальциопирохлор | | | | Гидропирохлор | | | |
| Зона | темная | | светлая | | | | | | | | | |
| № анализа | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Nb ₂ O ₅ | 64.15 | 62.55 | 58.56 | 64.42 | 55.78 | 54.39 | 54.68 | 57.82 | 42.62 | 41.28 | 39.90 | 39.56 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.28 | 0.43 | 0.60 | 0.05 | 1.90 | 1.10 | 1.51 | 3.81 | 1.65 | 0.02 | 0.12 | 0.19 |
| SiO ₂ | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 3.14 | 4.58 | 3.09 | 2.33 | 4.06 | 9.91 | 1.15 | 0.94 |
| TiO ₂ | 1.97 | 3.94 | 4.30 | 3.00 | 5.47 | 4.05 | 2.85 | 1.49 | 12.91 | 6.65 | 11.31 | 10.73 |
| ZrO ₂ | 1.81 | 1.30 | 2.38 | 3.27 | 1.40 | 0.12 | 0.43 | 0.17 | 1.10 | 1.85 | 0.14 | 0.25 |
| HfO ₂ | Н. о. | 0.11 | 0.02 | 0.11 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. |
| UO ₂ | То же | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 2.37 | 3.05 | 3.38 | 1.23 | 15.82 | 7.44 | 16.06 | 15.05 |
| ThO ₂ | 1.13 | 1.79 | 4.62 | 0.00 | 0.14 | 0.09 | 0.34 | 1.55 | 2.69 | 2.88 | 0.23 | 0.20 |
| Al ₂ O ₃ | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 0.12 | 0.03 | 0.11 | 0.27 | 0.10 | 0.32 | 0.28 | 0.34 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.80 | 0.58 | 0.82 | 0.92 | 2.46 | 2.75 | 3.10 | 0.84 | 4.63 | 4.18 | 1.14 | 1.23 |
| Y ₂ O ₃ | 0.17 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. |
| La ₂ O ₃ | 0.33 | 0.27 | 0.28 | 0.27 | 0.39 | 0.11 | 0.67 | 0.19 | 0.34 | 0.80 | 0.17 | 0.12 |
| Ce ₂ O ₃ | 2.47 | 1.97 | 2.25 | 1.95 | 0.95 | 0.72 | 1.70 | 1.40 | 1.27 | 2.34 | 0.63 | 0.63 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.12 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 0.04 | Н. о. | 0.07 | 0.00 | 0.04 | 0.12 | Н. о. | Н. о. |
| Nd ₂ O ₃ | 0.49 | 0.39 | 0.67 | 0.37 | 0.24 | 0.17 | 0.52 | 0.64 | 0.31 | 0.60 | 0.07 | 0.05 |
| Sm ₂ O ₃ | 0.11 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 0.02 | 0.07 | Н. о. | 0.11 | 0.09 | 0.02 | 0.00 | 0.03 |
| MnO | 0.08 | 0.09 | 0.16 | 0.09 | 0.19 | 0.27 | 0.32 | 0.37 | 1.08 | 0.96 | 0.99 | 0.98 |
| MgO | 0.03 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 0.13 | 0.10 | 0.57 | 0.14 | 0.14 | 0.65 | 0.06 | 0.09 |
| CaO | 16.74 | 16.72 | 16.67 | 16.73 | 13.26 | 13.03 | 9.27 | 8.22 | 3.77 | 5.84 | 3.95 | 3.98 |
| BaO | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 3.28 | 5.04 | 6.48 | 11.24 | 4.43 | 6.36 | 10.93 | 10.84 |
| SrO | 0.21 | 0.31 | 0.24 | 0.29 | 2.19 | 1.25 | 2.87 | 1.08 | 0.42 | 0.51 | 2.01 | 2.12 |
| PbO | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 0.33 | 0.40 | Н. о. | Н. о. |
| Na ₂ O | 6.27 | 6.27 | 5.46 | 6.31 | 4.04 | 4.99 | 3.48 | 2.25 | 0.05 | 0.02 | 0.15 | 0.39 |
| K ₂ O | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 0.19 | 0.15 | 0.36 | 0.11 | 0.27 | 0.06 | 0.29 | 0.33 |
| F | 4.20 | 5.00 | 5.00 | 4.71 | 2.16 | 2.45 | 0.26 | 2.29 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. |
| Сумма | 101.37 | 101.71 | 102.01 | 102.49 | 99.86 | 98.51 | 96.06 | 97.56 | 98.11 | 93.21 | 89.58 | 88.05 |
| O=F ₂ | 1.77 | 2.11 | 2.11 | 1.98 | 0.91 | 1.03 | 0.11 | 0.96 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. |
| Сумма | 99.60 | 99.61 | 99.91 | 100.50 | 98.95 | 97.48 | 95.95 | 96.60 | 98.11 | 93.21 | 89.58 | 88.05 |

Коэффициенты в формулах (B = 2)

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca | 1.119 | 1.104 | 1.128 | 1.064 | 0.797 | 0.805 | 0.601 | 0.556 | 0.215 | 0.329 | 0.292 | 0.300 |
| Mn | 0.004 | 0.005 | 0.008 | 0.005 | 0.009 | 0.013 | 0.016 | 0.020 | 0.049 | 0.043 | 0.058 | 0.059 |
| Mg | 0.003 | — | — | — | 0.011 | 0.009 | 0.051 | 0.013 | 0.011 | 0.051 | 0.007 | 0.009 |
| Ba | — | — | — | — | 0.072 | 0.114 | 0.154 | 0.278 | 0.092 | 0.131 | 0.296 | 0.299 |
| Sr | 0.008 | 0.011 | 0.009 | 0.010 | 0.071 | 0.042 | 0.101 | 0.040 | 0.013 | 0.015 | 0.080 | 0.087 |
| Na | 0.759 | 0.749 | 0.669 | 0.726 | 0.439 | 0.558 | 0.409 | 0.276 | 0.005 | 0.002 | 0.019 | 0.053 |
| K | — | — | — | — | 0.014 | 0.011 | 0.028 | 0.009 | 0.018 | 0.004 | 0.026 | 0.030 |
| REE+Y | 0.086 | 0.059 | 0.074 | 0.056 | 0.034 | 0.022 | 0.065 | 0.054 | 0.040 | 0.075 | 0.022 | 0.021 |

Таблица 1 (продолжение)

| Компонент | Карбонатит | | | | | | | | | | | |
|------------------|---------------------|-------|---------|-------|--|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|
| | кальцитовый | | | | кальцит-доломитовый | | | | анкеритовый | | | |
| | Фторкальциопирохлор | | | | Фторкенопирохлор, гидроксикальциопирохлор | | | | Гидропирохлор | | | |
| Минерал | темная | | светлая | | | | | | | | | |
| Зона | | | | | | | | | | | | |
| № анализа | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Th+U+Pb | 0.016 | 0.025 | 0.066 | — | 0.031 | 0.040 | 0.050 | 0.040 | 0.225 | 0.128 | 0.250 | 0.239 |
| Сумма А | 1.995 | 1.953 | 1.954 | 1.860 | 1.478 | 1.615 | 1.476 | 1.286 | 0.667 | 0.777 | 1.050 | 1.097 |
| Nb | 1.810 | 1.742 | 1.673 | 1.728 | 1.414 | 1.418 | 1.497 | 1.652 | 1.024 | 0.982 | 1.245 | 1.260 |
| Ta | 0.005 | 0.007 | 0.010 | 0.001 | 0.029 | 0.017 | 0.025 | 0.065 | 0.024 | — | 0.002 | 0.004 |
| Ti | 0.093 | 0.183 | 0.204 | 0.134 | 0.231 | 0.176 | 0.130 | 0.071 | 0.516 | 0.263 | 0.587 | 0.569 |
| Zr+Hf | 0.055 | 0.041 | 0.074 | 0.096 | 0.038 | 0.003 | 0.013 | 0.005 | 0.028 | 0.047 | 0.005 | 0.008 |
| Al | — | — | — | — | 0.008 | 0.002 | 0.008 | 0.020 | 0.006 | 0.020 | 0.022 | 0.028 |
| Fe ³⁺ | 0.038 | 0.027 | 0.039 | 0.041 | 0.104 | 0.119 | 0.141 | 0.040 | 0.185 | 0.165 | 0.059 | 0.065 |
| Si | — | — | — | — | 0.176 | 0.264 | 0.187 | 0.147 | 0.216 | 0.522 | 0.079 | 0.066 |
| Сумма В | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| F | 0.83 | 0.97 | 1.00 | 0.88 | 0.38 | 0.45 | 0.05 | 0.46 | — | — | — | — |
| Миналы, мол. % | | | | | | | | | | | | |
| Nb* | 92.23 | 88.31 | 85.30 | 88.21 | 82.60 | 87.84 | 89.94 | 92.11 | 64.31 | 75.95 | 67.70 | 68.45 |
| Ta* | 0.24 | 0.36 | 0.52 | 0.04 | 1.69 | 1.07 | 1.49 | 3.65 | 1.50 | 0.02 | 0.13 | 0.19 |
| Ti* | 7.52 | 11.33 | 14.17 | 11.76 | 15.71 | 11.09 | 8.56 | 4.24 | 34.19 | 24.03 | 32.18 | 31.35 |

Примечание. Идеальные миналы надгруппы пирохлора: Nb* — группа пирохлора; Ta* — группа микролита; Ti* — группа бетафита. Ан. 2—3 — индивидуальные зоны в одном кристалле.

чены к каким-либо зонам роста минерала-хозяина, и их размер обычно не превышает 100 мкм (рис. 2). В этих включениях помимо главных фаз карбонатита (кальцита, доломита, гидроксилфторопатита, тетраферрифлогопита, магнетита, пирротина) был выявлен очень широкий набор минералов, концентрирующих Zr, Nb, REE, Th и Sr: бадделеит, Nb-обогащенный минерал группы цирконолита, катаплеит, колумбит, стронцианит, анкилит-(Ce), Nb-содержащий рутил («ильменорутил»). Химический состав некоторых из них представлен в табл. 2. Следует отметить, что во включениях Ca-Mg-Fe-карбонаты образуют тонкокристаллический агрегат, в котором присутствуют кальцит, доломит и фазы промежуточного состава, приближающиеся к анкериту, иногда к кутнагориту и родохрозиту. Минерал группы цирконолита имеет специфический состав и обогащен Nb₂O₅ (табл. 2). Его эмпирическая формула (расчет на 8 катионов и 14 анионов) — (Ca_{1.77}REE_{0.14}Na_{0.03}Th_{0.03}Mn_{0.02}Y_{0.01})_{2.0} · Zr_{1.98}Nb_{1.81}Ti_{0.07}(Fe_{0.27}³⁺Fe_{0.68}²⁺Mn_{0.13}Mg_{0.06})_{1.14}O₁₄. На данный момент по химическому составу этот минерал может рассматриваться как аналог лаахита (Ca,Mn)₂Zr₂Nb₂TiFeO₁₄ (Chukanov et al., 2014), обедненный MnO, REE₂O₃ и Al₂O₃. Взаимоотношения фаз во включениях показывают, что бадделеит и минерал группы цирконолита, по-видимому, являются более ранними фазами, чем пирохлор-хозяин (рис. 2).

Обобщающая статья по вариациям состава пирохлора и по номенклатуре этой надгруппы была опубликована А. А. Ярошевским и Ю. А. Багдасаровым (2008). В ней учитывались предыдущие аналитические данные по Белой

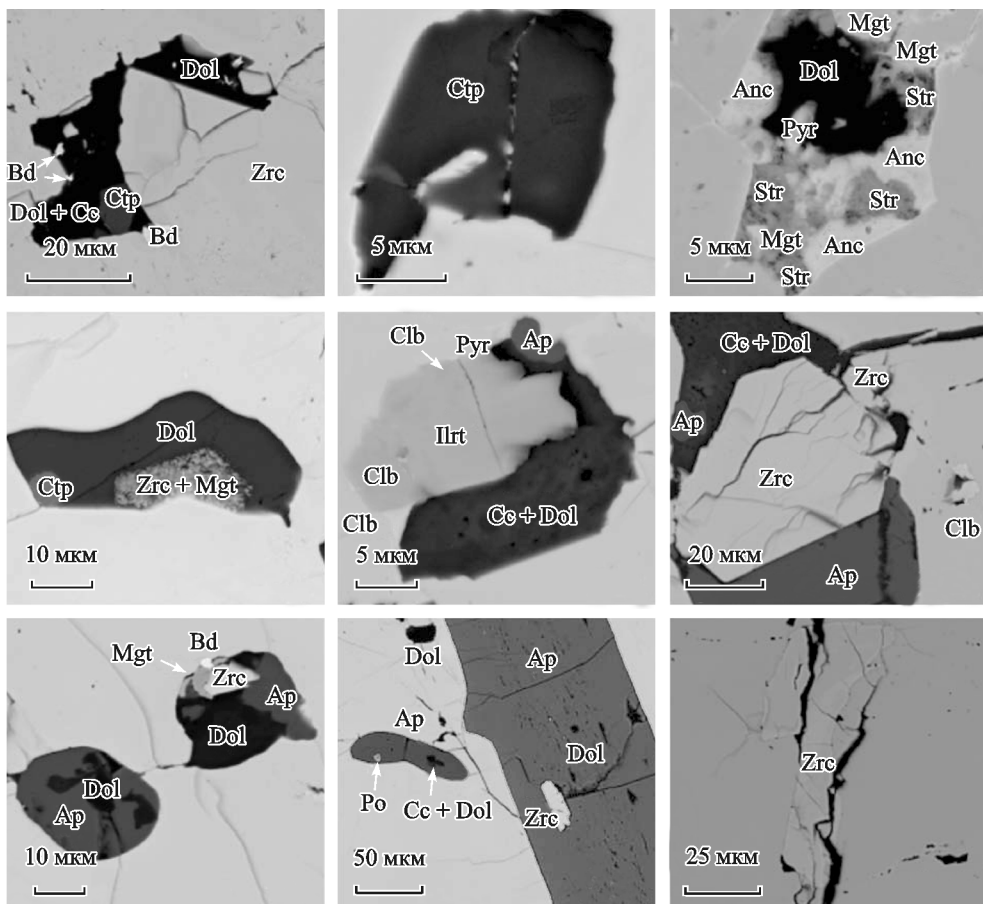


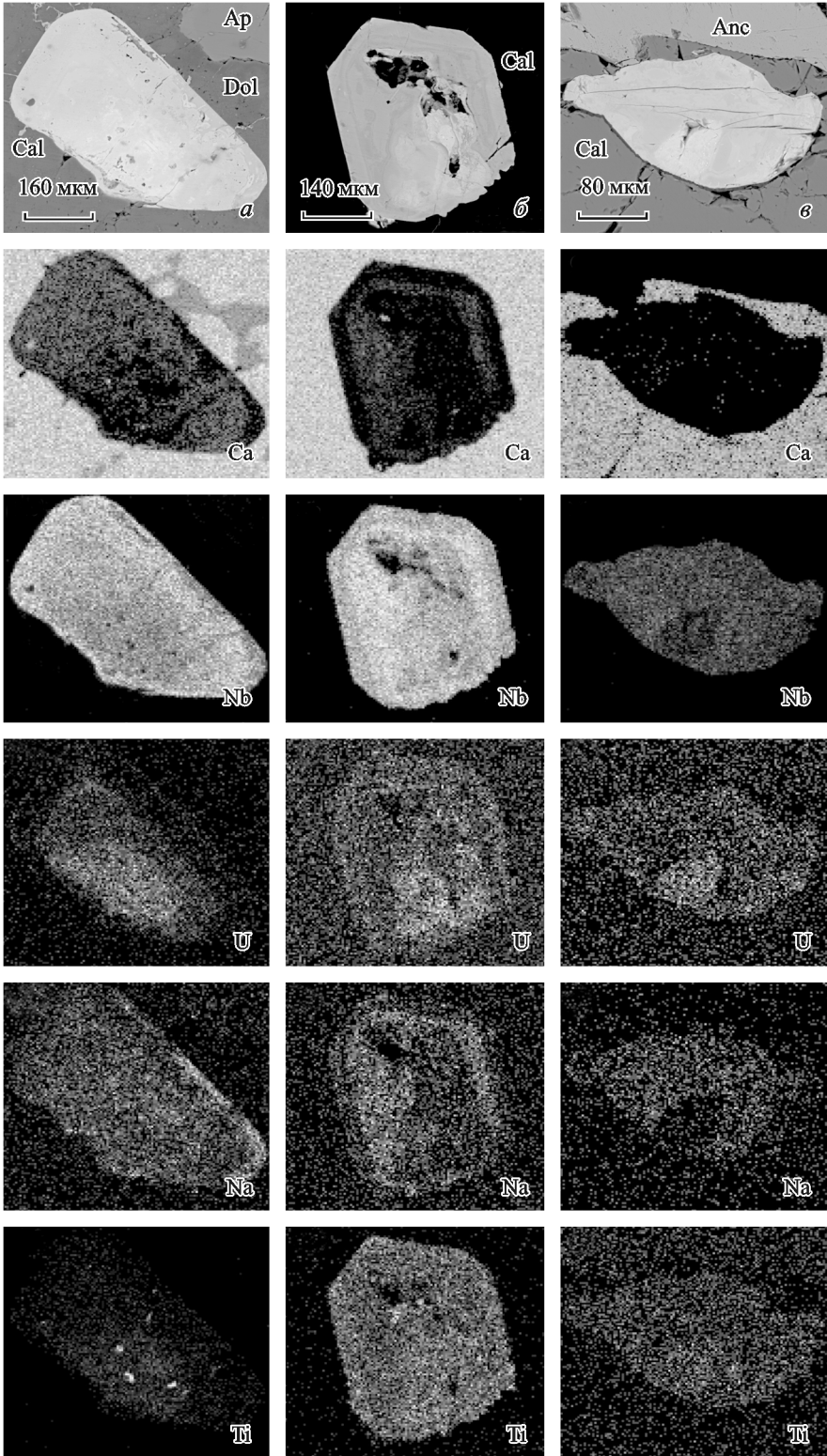
Рис. 2. Полиминеральные и мономинеральные включения во фторкальциопирохлоре, кальцитовый карбонатит, обр. BZ-2550, Белозиминский щелочной массив (BSE фотографии).

Pyr — фторкальциопирохлор; Dol — доломит; Cc — кальцит; Bd — бадделейт; Ctp — катплеит; Zrc — Nb-содержащий минералы группы цирконолита; Anc — анкилит-(Ce), Str — стронцианит; Mgt — магнетит; Clb — колумбит; Ilrt — Nb-рутил («ильменорутил»); Ap — гидроксил-фторапатит; Po — пирротин.

Fig. 2. Polymineral and monomineral inclusions in fluorcalciopyrochlore, calcite carbonatite, sample BZ-2550, Belaya Zima alkaline massif (BSE images). Anc — ankyrite-(Ce); Str — strontianite; Mgt — magnetite; Clb — columbite; Ilrt — Nb-rutile («ilmnenorutile»); Ap — hydroxyl-fluorapatite; Po — pyrrhotite.

Зиме. На данный момент в плане номенклатуры этой надгруппы мы придерживаемся классификации, недавно принятой ММА (Atencio et al., 2010). Она составлена с учетом доминирующих элементов в позициях А и В, хотя в целом мы не отвергаем более раннюю классификацию (Hogarth, 1977), показывающую четкое разделение минералов группы пирохлора по катионам в позиции А.

Согласно нашим данным, все составы минералов из карбонатитов Белозиминского массива попадают в группу пирохлора с соотношением $Nb > (Ti + Ta)$ в позиции В (рис. 4, 5). Ритмично-зональные кристаллы (кальцитовые карбонатиты) по химическому составу близко соответствуют фторкальциопирохлору $(Ca,Na)_2(Nb,Ti)_2O_6F$, а отклонения по составу (контрастные зоны) в основном обусловлены разными концентрациями ThO_2 (табл. 1). В отдельных зонах (более светлые на BSE фотографиях) содержание ThO_2



**Химический состав фаз из полиминеральных включений
во фторкальциопирохлоре, кальцитовый карбонатит, образец BZ-2550,
Белозиминский щелочной массив, мас. %**

**Chemical composition of phases from polymineral inclusions
in fluorcalciopyrochlore, calcite carbonatite, sample BZ-2550, Belaya Zima massif, wt %**

| Компонент | Минерал, число анализов, <i>n</i> | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------|-------|-------|-------|--------|
| | «Nb» рутил | бадде- леит | катап- леит | цирко- нолит | карбонаты | | | | апатит |
| | 1 | 1 | 4 | 15 | 1 | 1 | 1 | 1 | 5 |
| SiO ₂ | 0.00 | 0.00 | 43.68 | 0.00 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | 0.71 |
| TiO ₂ | 40.52 | 0.19 | 0.09 | 10.81 | То же | То же | То же | То же | Н. о. |
| ZrO ₂ | 0.10 | 96.09 | 30.01 | 30.69 | » » | » » | » » | » » | То же |
| HfO ₂ | 0.00 | 0.59 | 0.23 | 0.16 | » » | » » | » » | » » | » » |
| Nb ₂ O ₅ | 45.27 | 3.20 | 2.10 | 30.21 | » » | » » | » » | » » | » » |
| Ta ₂ O ₅ | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.26 | » » | » » | » » | » » | » » |
| ThO ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.93 | » » | » » | » » | » » | » » |
| FeO | 12.11 | 0.41 | 0.21 | 8.60 | 0.00 | 15.50 | 9.84 | 2.79 | 0.02 |
| MnO | 0.04 | 0.28 | 0.25 | 1.23 | 0.18 | 1.96 | 2.58 | 2.00 | » |
| MgO | 0.00 | 0.09 | 0.13 | 0.33 | 0.46 | 9.57 | 12.85 | 16.73 | » |
| CaO | 0.55 | 0.00 | 3.27 | 12.52 | 54.05 | 28.38 | 28.79 | 31.66 | 54.52 |
| SrO | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.99 | 0.10 | 0.20 | 0.28 | 1.74 |
| Y ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. |
| La ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.24 | То же | То же | То же | То же | То же |
| Ce ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.39 | » » | » » | » » | » » | » » |
| Nd ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.39 | » » | » » | » » | » » | » » |
| Na ₂ O | 0.00 | 0.00 | 7.02 | 0.12 | » » | » » | » » | » » | 0.17 |
| P ₂ O ₅ | Н. о. | Н. о. | Н. о. | Н. о. | » » | » » | » » | » » | 41.42 |
| F | То же | То же | То же | То же | » » | » » | » » | » » | 1.83 |
| Сумма | 98.59 | 100.85 | 87.07 | 99.00 | 55.68 | 55.51 | 54.26 | 53.46 | 100.41 |
| O = F ₂ | | | | | | | | | 0.77 |
| Сумма | 98.59 | 100.85 | 87.07 | 99.00 | 55.68 | 55.51 | 54.26 | 53.46 | 99.64 |

может достигать 7.3 мас. % (рис. 4). В кальцитовых карбонатитах составы с большим количеством вакансий в позиции А (кенопирохлоры) встречаются достаточно редко и обычно приурочены к краевым зонам первичного фторкальциопирохлора (рис. 4, 5).

Пятнисто-секториальные зерна (кальцит-доломитовые карбонатиты) относятся к кенопирохлорам [фторкепирохлору ($\square, \text{Ca, Na, Sr, Ce}$)₂(Nb, Ti)₂O₆F и гидроксикальциопирохлору ($\text{Ca, Na, U, } \square$)₂(Nb, Ti)₂O₆(OH) вплоть до гидропирохлора ($\text{H}_2\text{O, } \square$)₂Nb₂(O, OH)₆(H₂O), Atencio et al., 2010]. В них коэффициенты

Рис. 3. BSE фотографии и элементные карты для зональных зерен пирохлора из карбонатитов Белозиминского массива.

a, б — пятнисто-секториальные кристаллы из кальцит-доломитового карбонатита; *в* — замещенный кристалл из анкеритового карбонатита.

Fig. 3. BSE images and elemental maps for zoned pyrochlore-group minerals from Belaya Zima carbonatites. *a, б* — mottled-sectorial crystal from the calcite-dolomite carbonatite; *в* — altered crystal from ankerite carbonatite.

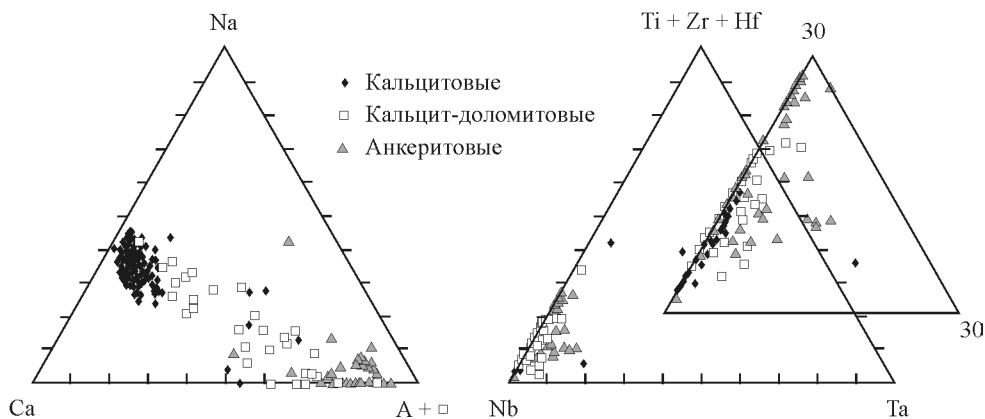


Рис. 4. Тройные диаграммы для минералов группы пирохлора в карбонатитах Белозиминского массива: составы для А и В позиций.

A+□ — остальные элементы и вакансии в позиции А.

Fig. 4. Pyrochlore-group minerals from the Belaya Zima carbonatites: A- and B-site compositions. A+□ — other elements and the vacancy in the A site.

в формуле вакансий в позиции А варьируют от 0.3 до 1.2, коэффициенты фтора в формуле становятся меньше 0.3—0.8, в составе появляются Fe, Ta, Ba, Sr, K, U, Su и Al (табл. 1; рис. 4, 5). Частично замещенный минерал (в анкеритовых карбонатитах) соответствует гидропирохлору $(\text{H}_2\text{O}, \square)_2\text{Nb}_2(\text{O}, \text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Коэффициенты в формулах у вакансии составляют 0.8—1.5, фтор стремится к нулевым значениям, Ca и Na снижаются до 0.2—0.4, коэффициенты U возрастают до 0.2—0.3 (табл. 1; рис. 4, 5). В целом кенопирохлор и гидропирохлор характеризуются более неоднородным строением (рис. 3), чем фторкальциопирохлор (рис. 1, а).

Характеристика особенностей химического состава выявленных минералов группы пирохлора дана с учетом количества катионов в позиции А, так как известно, что геологические процессы отражаются именно в этой части структуры пирохлора (Лапин, Куликова, 1980; 2000; Ефимов и др., 1985; Lumpkin, Ewing, 1995; Wall et al., 1996; Nasraoui, Bilal, 2000). Согласно полученным данным, отмечается прямая взаимосвязь между содержаниями Ca, Na и суммарным количеством катионов (включая вакансии) в позиции А. Ca преобладает над Na в пирохлорах из всех трех типов карбонатитов (табл. 1; рис. 4, 5). Наблюдается понижение содержания Na и Ca в минерале от кальцитовых к кальцит-доломитовым и анкеритовым карбонатитам (рис. 4, 5).

В позиции А отмечается общий тренд обратной зависимости содержаний, с одной стороны, UO_2 (до 16 мас. %) и изредка ThO_2 (до 3 мас. %) при понижении CaO и Na_2O от фторкальциопирохлора до гидропирохлора (табл. 1, рис. 5). Но есть единичные случаи, когда высокие содержания UO_2 (до 20 мас. %) были зафиксированы и в зональных пирохлорах из кальцитовых карбонатитов (Хромова, 2015). Для тория характерно достаточно равномерное распределение содержаний во всех минералах группы пирохлора (рис. 5). Содержания кремния и железа в основном увеличиваются от раннего фторкальциопирохлора к позднему гидропирохлору (табл. 1).

По соотношению главных катионов в позиции В фторкальциопирохлор из кальцитовых карбонатитов характеризуется низкими количествами Ta_2O_5 (до

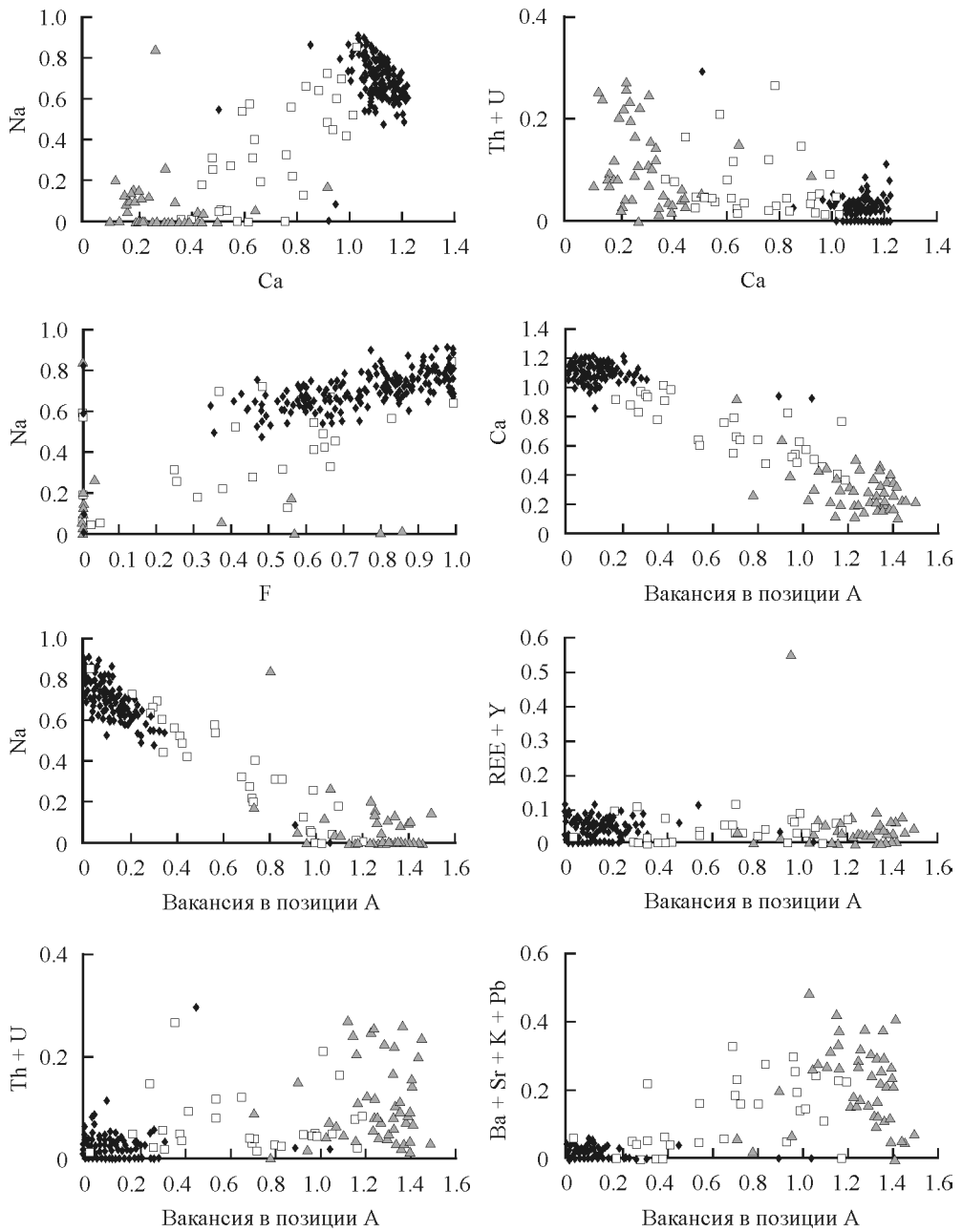


Рис. 5. Бинарные диаграммы составов минералов группы пирохлора (к. ф.) в карбонатитах Белозиминского массива. Условные обозначения см. на рис. 4.

Fig. 5. Binary plots of pyrochlore group mineral composition (a. p. f. u.) in the Belaya Zima carbonatites. Symbols see on Figure 4.

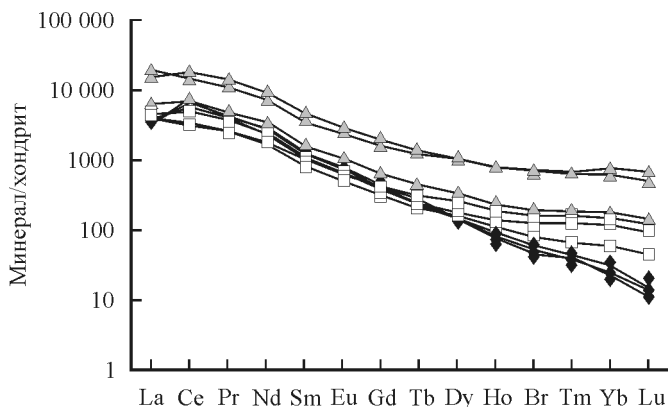


Рис. 6. График нормированных к хондриту (McDonough, Sun, 1995) распределений РЗЭ в минералах группы пирохлора из карбонатов Белозиминского массива. Условные обозначения см. на рис. 4.

Fig. 6. Chondrite-normalized distribution of REE (McDonough, Sun, 1995) in pyrochlore group minerals from the Belaya Zima massif. Symbols see on Figure 4.

1 мас. %) и относительно равными содержаниями TiO_2 (до 6 мас. %) по сравнению с кенопирохлорами из кальцит-доломитовых карбонатитов. В гидропирохлоре из анкеритовых карбонатитов общее содержание TiO_2 значительно больше (до 10—15 мас. %) при невысоком содержании Ta_2O_5 (рис. 4).

Содержание F во фторкальциопирохлоре из кальцитовых карбонатитов составляет 4—5 мас. %. Более низкие концентрации, по-видимому, указывают либо на изоморфизм $F \rightarrow OH$ в позиции Y, либо на первые признаки его замещения. В кенопирохлорах из кальцит-доломитовых карбонатитов содержание фтора редко превышает 4 мас. %. В гидропирохлоре из анкеритовых карбонатитов количество F значительно уменьшается и приближается к нулевым значениям (рис. 5).

Во всех минералах группы пирохлора, как видно на рис. 6, наблюдается преобладание легких лантаноидов над тяжелыми с La/Yb_{CN} отношением равным 30—100 в кенопирохлоре из кальцит-доломитовых карбонатитов, 30—50 в гидропирохлоре из анкеритовых карбонатитов и 160—240 во фторкальциопирохлоре из кальцитовых карбонатитов (табл. 3). Стоит отметить, что церий обычно доминирует над лантаном, и довольно часто отмечается Ce-положительная аномалия (Ce/Ce^* — от 4 до 10), которая в наибольшей степени проявлена в гидропирохлоре из анкеритовых карбонатитов (8—10). Ряд исследователей (Mariano, 1989; Willet et al., 1999) связывает это с окислением Ce^{+3} до Ce^{+4} . Суммарное содержание редкоземельных элементов в пирохлорах из кальцитовых и кальцит-доломитовых карбонатитов колеблется в интервале 4000—9000 ppm и значительно увеличивается в гидропирохлоре из анкеритовых карбонатитов (23 000 ppm). Выборочные представительные анализы приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение минералов группы пирохлора из карбонатитов Белозиминского массива подтверждает факт многостайности процессов их образования. По нашим данным, первичный фторкальциопирохлор из кальцитовых карбо-

**Содержание РЗЭ и редких элементов в минералах группы пирохлора
из карбонатитов Белозиминского массива, ppm**

**Contents of REE and trace elements in the pyrochlore-group minerals
from carbonatites of the Belaya Zima massif, ppm**

| Компонент | Карбонатит | | | | | | | | |
|-----------|---------------------|------|------|---------------------|------|------|---------------|-------|-------|
| | кальцитовый | | | кальцит-доломитовый | | | анкеритовый | | |
| Минерал | Фторкальциопирохлор | | | Кенопирохлор | | | Гидропирохлор | | |
| La | 1010 | 946 | 857 | 947 | 994 | 1106 | 1409 | 4058 | 4386 |
| Ce | 4438 | 3845 | 4084 | 2195 | 2060 | 3175 | 4305 | 11458 | 9836 |
| Pr | 478 | 412 | 438 | 259 | 263 | 355 | 499 | 1319 | 1149 |
| Nd | 1576 | 1393 | 1472 | 818 | 877 | 1213 | 1681 | 4339 | 3537 |
| Sm | 211 | 186 | 195 | 129 | 156 | 173 | 252 | 729 | 579 |
| Eu | 52.7 | 44.6 | 47.2 | 32.6 | 39.3 | 41.1 | 63.5 | 178 | 155 |
| Gd | 86.7 | 77.7 | 82.9 | 67.9 | 91.1 | 77.6 | 137 | 402 | 339 |
| Tb | 10.2 | 8.9 | 9.0 | 8.5 | 12.0 | 9.6 | 16.9 | 52.1 | 47.6 |
| Dy | 46.2 | 39.2 | 41.2 | 50.8 | 67.5 | 43.9 | 91.6 | 291 | 272 |
| Ho | 5.7 | 4.6 | 5.1 | 8.16 | 11.0 | 6.41 | 14.0 | 46.1 | 46.0 |
| Er | 10.3 | 7.9 | 8.9 | 21.2 | 27.8 | 14.7 | 34.7 | 117 | 119 |
| Tm | 1.2 | 0.95 | 0.96 | 3.3 | 4.1 | 1.7 | 4.8 | 17.3 | 18.3 |
| Yb | 6.3 | 4.1 | 4.7 | 21.2 | 26.4 | 10.7 | 31.6 | 110 | 131 |
| Lu | 0.53 | 0.33 | 0.38 | 2.5 | 3.3 | 1.2 | 3.9 | 13.8 | 17.2 |
| Сумма REE | 8118 | 7076 | 7373 | 4588 | 4644 | 6258 | 8580 | 23208 | 20711 |
| Ta | 119 | 557 | 440 | 2144 | 2891 | 8471 | 13605 | 21252 | 8806 |
| Sc | 8.2 | 3.1 | 4.9 | 27.0 | 32.9 | 11.6 | 51.8 | 148 | 204 |
| V | 21.7 | 12.2 | 16.5 | 227 | 299 | 177 | 708 | 1461 | 1780 |
| Cr | <3.6 | 8.9 | 11.1 | <3.8 | <4.6 | <7.2 | <3.8 | <11.0 | <8.2 |
| Ga | 2.2 | 0.5 | 0.5 | 11.0 | 10.5 | 14.5 | 22.0 | 52.1 | 44.4 |
| Y | 99.1 | 77.3 | 83.2 | 142 | 186 | 116 | 233 | 770 | 772 |
| Zr | 9010 | 4042 | 5390 | 1858 | 1153 | 5313 | 4469 | 8777 | 5993 |
| Hf | 185 | 106 | 127 | 23.6 | 11.5 | 29.4 | 36.3 | 78.1 | 78.9 |
| Ba | 203 | 24.1 | 31.4 | 8239 | 8823 | 5067 | 44328 | 45808 | 28943 |
| Sr | 4139 | 3124 | 3226 | 13121 | 6725 | 7638 | 12865 | 27268 | 25453 |

Примечание. Анализы выполнены с помощью метода LA-ICP-MS.

натитов, имеющий зональное строение, характеризуется довольно выдержанным химическим составом, а его формула близка к теоретической $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$. Во фторкальциопирохлоре и кенопирохлорах позиция Y частично или полностью заполнена атомами F, что может свидетельствовать о высокой активности фтора в среде минералообразования. В кальцит-доломитовых и анкеритовых породах минерал группы пирохлора подвергся частичной гидратации за счет метасоматических/гидротермальных процессов. Учитывая этот факт, а также инертность некоторых элементов в структуре минерала, можно предположить, что в этих карбонатитах исходный пирохлор был также представлен фторкальциопирохлором. В этом случае можно считать, что эволюция состава этого минерала от ранних кальцитовых к поздним анке-

ритовым карбонатитам состояла в постепенном увеличении концентрации UO_2 , TiO_2 , REE и Y (табл. 1, 3).

При частичной гидратации и, возможно, изменении физических параметров процессов минерализации ритмично-зональный фторкальциопирохлор преобразовывался в пятнистый кенопирохлор, а затем в гидропирохлор. Под воздействием гидротермальных процессов по минералу развивался Fe-содержащий колумбит и происходило изменение его химического состава с широкими ионно-обменными реакциями в позиции А. Эти реакции сопровождалось входением Ba, S, Fe, H_2O , возможно U и Sr, в состав минерала и одновременным выносом Na, Ca и F и, как правило, частичной потерей ниобия в позиции В. Согласно исследованиям (Nasraoui, Bilal, 2000), обменные реакции между пирохлором и гидротермальным флюидом могут происходить при относительно низкой активности Ca и Na. Кроме того, замещение пирохлора колумбитом должно происходить в кислой среде, чтобы облегчить удаление Na, Ca, F и привнос Fe (Nasraoui, Bilal, 2000). Это подтверждается минеральными парагенезисами анкеритовых карбонатитов (анкерит + доломит + фторкарбонаты РЗЭ + Fe-содержащий колумбит + барит) (Doroshkevich et al., 2016).

Стоит отметить зафиксированные повышенные количества кремния в гидратированных пирохлорах. Некоторые исследователи (например, Hogarth, 1989) считают, что такие содержания элемента в минерале связаны с наличием включений силикатов и рекомендуют исключать кремний из расчетов структурной формулы. Отсутствие включений силикатов в местах анализа минералов группы пирохлора дало нам основание считать, что кремний все же может входить в структуру минерала при замещающих реакциях. Подтверждением этого являются опубликованные данные о пирохлоре с высоким содержанием кремния (Williams et al., 1997; Nasraoui, Bilal, 2000).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эволюция химического состава, морфология и зональность минералов группы пирохлора в кальцитовых, кальцит-доломитовых и анкеритовых карбонатитах Белозиминского месторождения в силу длительного временного диапазона их формирования показывают, что эти фазы хорошо характеризуют общую эволюцию исследуемой системы и могут быть важными индикаторами при моделировании процессов взаимодействия карбонатитов с гидротермальным флюидом. Это отражается на текстурных особенностях и химическом составе пирохлора. Ритмично-зональный фторкальциопирохлор с многочисленными включениями минерала группы цирконолита, кальцита, апатита, бадделеита и других ранних минералов преобразуется в пятнистый кенопирохлор и далее в гидропирохлор, постепенно замещающийся Fe-содержащим колумбитом. Все это характеризует позднюю стадию эволюции карбонатитовой системы, обогащенную барием, ураном, железом, РЗЭ. Именно на гидротермальной стадии из пирохлора происходит вынос кальция и натрия и привнос бария, воды, калия и, возможно, урана и РЗЭ в позиции А, привнос кремния, железа, отчасти алюминия в позиции В, значительно уменьшается количество фтора в позиции Y за счет замещения H_2O и OH.

Авторы крайне признательны У. Аппельт (Потсдам, Германия), Х. Братц (Эрланген, Германия), Н. С. Карманову и Е. Н. Нигматулиной (ИГМ СО РАН, Новосибирск) за помощь в проведении рентгеноспектральных и LA-ICP-MS исследований. Авторы благодарны рецензенту А. Г. Булаху за ценные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 15-17-20036.

Список литературы

Андреева И. А. Карбонатитовые расплавы в оливине и магнетите из редкометалльных карбонатитов щелочного карбонатитового комплекса Белая Зима (Восточный Саян, Россия) // Докл. РАН. **2014**. Т. 455. № 3. С. 562—566.

Андреева И. А., Коваленко В. И., Кононкова Н. Н. Химический состав магмы (расплавных включений) мелилитсодержащего нефелинита карбонатитового комплекса Белая Зима, Восточный Саян // Докл. РАН. **2004**. Т. 394. № 4. С. 518—522.

Андреева И. А., Коваленко В. И., Никифоров А. В., Кононкова Н. Н. Состав магм, условия образования и генезис карбонатсодержащих ийолитов и карбонатитов щелочного комплекса Белая Зима, Восточный Саян // Петрология. **2007**. Т. 15. № 6. С. 594—619.

Багдасаров Ю. А., Вороновский С. Н. Новые данные К-Аг-возраста ультраосновных-щелочных карбонатитовых комплексов Восточного Саяна и некоторые вопросы их образования // Докл. АН СССР. **1980**. Т. 254. № 1. С. 171—175.

Березина Л. А. Геохимия радиоактивных элементов в редкометалльных карбонатитовых комплексах (на примере одного из массивов Сибири) / Геология месторождений редких элементов. М.: Недра, **1972**. С. 154—174.

Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, **1987**. 110 с.

Гайдукова В. С., Здорик Т. Б. Минералы редких элементов в карбонатитах / Геология месторождений редких элементов. М.: Госгеолтехиздат, **1962**. С. 86—117.

Гладкочуб Д. П., Мазукабзов А. М., Станевич А. М., Донская Т. В., Мотова З. Л., Ванин В. А. Возрастные уровни и геодинамические режимы накопления докембрийских толщ Урикско-Ийского грабена, юг Сибирского кратона // Геотектоника. **2014**. Т. 48. № 5. С. 17—31.

Ефимов А. Ф., Еськова Е. М., Лебедева С. И., Левин В. Я. Типохимизм акцессорного пироксена в породах щелочного комплекса Урала // Геохимия. **1985**. № 2. С. 201—208.

Зайцев А. Н., Вилльямс Ч. Т., Уолл Ф., Золотарёв А. А. Эволюция химического состава минералов группы пироксена из фоскоритов и карбонатитов Хибинского щелочного массива // ЗРМО. **2011**. № 3. С. 40—55.

Латин А. В., Куликова И. М. Процессы изменения пироксена и их продукты в корях выветривания карбонатитов // ЗВМО. **1989**. № 1. С. 41—49.

Латин А. В., Куликова И. М. Онтогенетические типы зональности кристаллов пироксена в карбонатитах и их диагностика // ЗВМО. **2000**. № 1. С. 75—82.

Панина Л. И., Подгорных Н. М. Включения расплавов в минералах карбонатитов Белозиминского массива // Докл. АН СССР. **1975**. Т. 233. № 6. С. 1447—1450.

Панина Л. И., Подгорных Н. М. Температуры кристаллизации минералов в карбонатитах щелочно-ультраосновных комплексов / Проблемы глубинного магматизма. М.: Наука, **1979**. С. 222—230.

Пожарицкая Л. К. Геохимические особенности процесса формирования карбонатитов / Геология месторождений редких элементов. М.: Госгеолтехиздат, **1962**. С. 117—125.

Пожарицкая Л. К., Самойлов В. С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М.: Наука, **1972**. 268 с.

Сомина М. Я. Доломитовые и анкеритовые карбонатиты Восточной Сибири. М.: Недра, **1975**. 191 с.

Субботин В. В., Субботина Г. Ф. Минералы группы пироксена в фоскоритах и карбонатитах Кольского полуострова // Вестник МГТУ «Станкин». **2000**. Т. 3. № 2. С. 273—284.

Фролов А. А., Толстов А. Р., Белов С. В. Карбонатитовые месторождения России. М.: НИИ—Природа, **2003**. 287 с.

Хромова Е. А. Эволюция состава пироксена в породах карбонатитового комплекса Белая Зима / Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, **2015**. С. 136—138.

Чеботарев Д. А., Дорошкевич А. Г., Шарыгин В. В. Ниобиевая минерализация в карбонатитах Чуктуконского массива, Чадобецкое поднятие, Красноярский край / Щелочной магматизм Земли. М.: ГЕОХИ РАН, **2016**. С. 143—146.

Ярмолюк В. В., Коваленко В. И., Сальникова Е. Б., Никифоров А. В., Котов А. Б., Владыкин Н. В. Позднерифейский рифтогенез и распад Лавразии: данные геохронологических исследований щелочно-ультраосновных комплексов южного обрамления Сибирской платформы // Докл. РАН. **2005**. Т. 404. № 3. С. 400—406.

Ярошевский А. А., Багдасаров Ю. А. Геохимическое разнообразие минералов группы пирохлора // Геохимия. **2008**. Т. 46. № 12. С. 1322—1345.

References

Andreeva I. A. Carbonatitic melts in olivine and magnetite from rare-metal carbonatite of the Belaya Zima alkaline carbonatite complex (East Sayan, Russia). *Doklady Earth Sci.* **2014**. Vol. 455. N 2. P. 436—440.

Andreeva I. A., Kovalenko V. I., Kononkova N. N. Chemical composition of magma (melt inclusions) of melilite-bearing nephelinite from the Belaya Zima carbonatite complex, Eastern Sayan. *Doklady Earth Sci.* **2004**. Vol. 394. N 1. P. 116—119.

Andreeva I. A., Kovalenko V. I., Nikiforov A. V., Kononkova N. N. Compositions of magmas, formation conditions, and genesis of carbonate-bearing ijolites and carbonatites of the Belaya Zima alkaline carbonatite complex, Eastern Sayan. *Petrology*. **2007**. Vol. 15. N 6. P. 551—574.

Atencio D., Andrade M. B., Christy A. G., Giere R., Kartashov P. M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *Canad. Miner.* **2010**. Vol. 48. P. 673—698.

Bagdasarov Y. A., Voronovsky S. N., Arakelyants M. M. New K-Ar dating of ultrabasic-alkaline carbonatite massifs of the East Sayan and some questions of their formation. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1980**. Vol. 254. P. 171—175 (in Russian).

Berezina L. A. Geochemistry of radioactive elements in the rare-metal carbonatite complexes (on example of a massif in Siberia). In: *Geology of deposits of rare elements*. Moscow: Nedra, **1972**. P. 154—174 (in Russian).

Bulakh A. G. Manual and tables for formula calculating of minerals. Moscow: Nedra, **1987**. 110 p. (in Russian).

Chakhmouradian A. R., Reguir E. P., Kressall R. D., Crozier J., Pisiak L. K., Sidhu R., Yang P. Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada): Mineralogy, geochemistry and petrogenesis. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 64. P. 642—666.

Chakhmouradian A. R., Mitchell R. H. Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **1998**. Vol. 62. P. 769—782.

Chebotarev D. A., Doroshkevich A. G., Sharygin V. V. The niobium mineralization in carbonatites of the Chuktukon massif, Chadobets upland, Krasnoyarsk territory. In: *Alkaline magmatism*. Moscow: GEOKHI RAS, **2016**. P. 143—146 (in Russian).

Christy A. G., Atencio D. Clarification of status of species in the pyrochlore supergroup. *Miner. Mag.* **2013**. Vol. 77. P. 13—20.

Chukanov N. V., Krivovichev S. V., Pakhomova A. S., Pekov I. V., Schäfer C., Viggasina M. F., Van K. V. Laachite (Ca,Mn)₂Zr₂Nb₂TiFeO₁₄, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *Eur. J. Miner.* **2014**. Vol. 26. P. 103—111.

Doroshkevich A. G., Veksler I. V., Izbrodin I. A., Ripp G. S., Khromova E. A., Posokhov V. F., Travin A. V., Vladykin N. V. Stable isotope composition of minerals in the Belaya Zima plutonic complex, Russia: Implications for the sources of the parental magma and metasomatizing fluids. *J. Asian Earth Sci.* **2016**. Vol. 26. P. 81—96.

Efimov A. F., Es'kova E. M., Lebedeva S. I., Levin V. Y. Typochemistry of accessory pyrochlore in the rock of alkaline complex of the Ural. *Geokhimiya*. **1985**. Vol. 2. P. 201—208.

Frolov A. A., Tolstov A. V., Belov S. V. Carbonatite deposits of Russia. Moscow: NIA-Priroda. **2003**. 287 p. (in Russian).

Gaidukova V. S., Zdorik T. B. Minerals of rare elements in carbonatites. In: *Geology of deposits of rare elements*. Moscow: Gosgeoltekhizdat, **1962**. P. 86—117 (in Russian).

Gladkochub D. P., Mazukabzov A. M., Stanevich A. M., Donskaya T. V., Motova Z. L., Vanin V. A. Precambrian sedimentation in the Urik-Iya graben, Southern Siberian craton: main stages and tectonic settings. *Geotectonics*. **2014**. Vol. 48. N 5. P. 359—370.

Hogarth D. D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *Amer. Miner.* **1977**. Vol. 62. P. 403—410.

Hogarth D. D., Home J. E. T. Non-metamict uranian pyrochlore and uranopyrochlore from tuff near Ndale, Fort Portal area, Uganda. *Miner. Mag.* **1989**. Vol. 53. P. 257—262.

- Hogarth D. D., Williams C. T., Jones P. Primary zoning in pyrochlore group minerals from carbonatites. *Miner. Mag.* **2000**. Vol. 64. P. 683—697.
- Jago B. C., Gittins J. Pyrochlore crystallization in carbonatites: the role of fluorine. *South African J. Geol.* **1993**. Vol. 96. P. 149—159.
- Khromova E. A. The evolution of the composition of pyrochlore in the rocks in carbonatites of the Belaya Zima complex. In: *Baikal Youth Sci. Conf. on Geology and Geophysics*. Ulan-Ude. **2015**. P. 136—138 (in Russian).
- Lapin A. V., Kulikova I. M. Alteration processes in pyrochlore and their products in weathering crusts of carbonatites. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1989**. Vol. 118. N 1. P. 41—49 (in Russian).
- Lapin A. V., Kulikova I. M. Ontogenic types of zonality in crystals of pyrochlore from carbonatites and their diagnostics. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2000**. Vol. 129. N 1. P. 75—82 (in Russian).
- Lee M. J., Lee J. I., Garcia D., Moutte J., Williams C. T., Wall F., Kim Ye. Pyrochlore chemistry from Sokli phoscorite-carbonatite complex, Finland: implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association. *Geochem. J.* **2006**. Vol. 40. P. 1—13.
- Lottermoser B. G., England B. M. Compositional variation in pyrochlore from the Mt Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Miner. Petrol.* **1988**. Vol. 38. P. 37—51.
- Lumpkin G. R., Ewing R. C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: pyrochlore subgroup. *Amer. Miner.* **1995**. Vol. 80. P. 732—743.
- Mariano A. N. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. Ed. by Bell K. *Carbonatite: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, **1989**. P. 149—176.
- McDonough W. F., Sun S.-S. Composition of the Earth. *Chem. Geol.* **1995**. Vol. 120. P. 223—253.
- Nasraoui M., Bilal E. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages. *J. Asian Earth Sci.* **2000**. N 18. P. 237—251.
- Panina L. I., Podgornykh N. M. Melt inclusions in minerals of carbonatites of the Belaya Zima massif. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1975**. Vol. 233. N 6. P. 1447—1450 (in Russian).
- Panina L. I., Podgornykh N. M. The temperatures of crystallization of minerals in carbonatites of alkaline-ultramafic complexes. In: *Problems of deep magmatism*. Moscow: Nauka, **1979**. P. 222—230 (in Russian).
- Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E., Neal C. R., Chery S. P. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newslett.* **1997**. Vol. 21. P. 115—144.
- Pozharitskaya S. K. Geochemical features of the formation of carbonatites. In: *Geology of deposits of rare elements*. Moscow: Gosgeoltekhizdat, **1962**. P. 117—125 (in Russian).
- Pozharitskaya L. K., Samoilov V. S. Petrology, mineralogy and geochemistry of carbonatites from East Siberia. Moscow: Nauka. **1972**. 265 p. (in Russian).
- Sharygin V. V., Sobolev N. V., Channer D. M. DeR. Oscillatory-zoned crystals of pyrochlore-group minerals from the Guaniamo kimberlites, Venezuela. *Lithos.* **2009**. Vol. 112. P. 976—985.
- Somina M. J. Dolomite and ankerite carbonatites of Eastern Siberia. Moscow: Nedra, **1975**. 191 p. (in Russian).
- Subbotin V. V., Subbotina G. F. Minerals of the pyrochlore group in phoscorites and carbonatites of the Kola Peninsula. *Proc. Murmansk State Technical Univ.* **2000**. Vol. 3. N 2. P. 273—284 (in Russian).
- Van Achterbergh E., Ryan C. G., Jackson S. E., Griffin W. L. Data reduction software for LA-ICP-MS: appendix. Laser Ablation-ICP Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications. Ed. by P. J. Sylvester. *MAC Short Course Series*. **2001**. Vol. 29. P. 239—243.
- Viladkar S. G., Ghose I. U-rich pyrochlore in carbonatite of Newania, Rajasthan. *Neues Jahrb. Miner. Monat.* **2002**. Vol. 3. P. 97—106.
- Wall F., Williams C. T., Woolley A. R., Nasraoui M. Pyrochlore from weathered carbonatite at Lueshe, Zaire. *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. P. 731—750.
- Willett G. C., Duncan R. K., Rankin R. A. Geology and economic evaluation of the Mt Weld carbonatite, Laverton, Western Australia. *Geol. Soc. Aust. Spec. Publ.* **1999**. N 14. P. 97—99.
- Williams C. T., Wall F., Woolley A. R., Phillipso S. Compositional variation in pyrochlore from the Bingo carbonatite, Zaire. *J. African Earth Sci.* **1997**. Vol. 25. N 1. P. 137—145.
- Yarmolyuk V. V., Kovalenko V. I., Sal'nikova E. B., Nikiforov A. V., Kotov A. B., Vladykin N. V. Late Riphean rifting and breakup of Laurasia: data on geochronological studies of ultramafic alkaline complexes in the southern framing of the Siberian craton. *Doklady Earth Sci.* **2005**. Vol. 404. N 7. P. 1031—1036.

Yaroshevskii A. A., Bagdasarov Yu. A. Geochemical diversity of minerals of the pyrochlore group. *Geochem. Int.* **2008**. Vol. 46. N 12. P. 1245—1266.

Zaitsev A. N., Williams C. T., Wall F., Zolotarev A. A. Evolution of chemical composition of pyrochlore group minerals from phoscorites and carbonatites of the Khibina alkaline massif. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. Vol. 140. N 3. P. 40—55 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2012**. Vol. 54. N 7. P. 503—515).

Zurevinski S. E., Mitchell R. H. Extreme compositional variation of pyrochlore-group minerals at the Oka Carbonatite Complex, Quebec: evidence of magma mixing? *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 1159—1168.

Поступила в редакцию
13 января 2016 г.