

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА КАЛЬЦИРТИТА И ПЕРОВСКИТА В ФОСКОРИТАХ И КАРБОНАТИТАХ ГУЛИНСКОГО ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО КОМПЛЕКСА (ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ)

© 2025 г. Л. Н. Когарко*, Н. В. Сорохтина**, Н. Н. Кононкова***

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: kogarko@geokhi.ru*

*** nsorokhtina@gmail.com*

**** nnzond@geokhi.ru*

Поступила в редакцию 09.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.10.2024 г.

Исследован состав и фазовая неоднородность кальцитрита $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ и перовскита CaTiO_3 — оксидов высокозарядных элементов, кристаллизующихся на ранних стадиях формирования пород карбонатитовой серии Гулинского щелочно-ультраосновного комплекса (Полярная Сибирь). В ходе эволюции карбонатитового расплава от фоскоритов к карбонатитам состав минералов высокозарядных элементов последовательно изменялся от формирования в фоскоритах и ранних кальцитовых карбонатитах обогащенного до 6 мас. % Nb_2O_5 кальцитрита и обогащенного до 15 мас. % Nb_2O_5 , 7.7 мас. % ZrO_2 , 6 мас. % LREE_2O_3 перовскита к образованию в поздних кальцитовых карбонатитах низко примесного перовскита в ассоциации с U, Th, Ta-обогащенным фторкальциопирохлором, торинитом, цирконолитом и бадделитом. Эволюция состава перовскита проходит согласно следующим схемам изоморфных замещений: $\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Zr}^{4+}$; $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{REE}^{3+}$. Обогащение ранних генераций кальцитрита и перовскита высокозарядными элементами объясняется высокими коэффициентами распределения Nb, Zr, LREE в равновесиях карбонатитовый расплав — минерал. В ходе последовательной кристаллизации карбонатитового расплава активность щелочных элементов падает, что подтверждается уменьшением содержания натрия в перовските и сменой состава твердофазных включений. В ранних генерациях перовскита и кальцитрита из фоскоритов распространены многочисленные полифазные включения карбонатов Ca, Na, K, Ba и Sr, галоидов, сульфидов щелочных металлов, в поздних генерациях минералов отмечаются кальцит, фторapatит, пирофанит и барит. Показано, что кристаллизация фоскоритов происходила в сухих условиях, в отсутствии воды, что способствовало сохранению щелочных карбонатов в виде твердофазных включений в минералах.

Ключевые слова: фоскориты, карбонатиты, перовскит, кальцитрит, Гулинская интрузия, Полярная Сибирь

DOI: 10.31857/S0016752525020029, EDN: GPXHCР

ВВЕДЕНИЕ

Гулинский комплекс щелочно-ультраосновных пород с карбонатитами является одним из крупнейших в мире. Исследования редкометальной минерализации карбонатитов этого комплекса и других в Маймеча-Котуйской провинции проводились в течение длительного времени (Жабин и др., 1962; Гайдукова, Здорик, 1962; Bulakh et al., 1967; Багдасаров, 1969; Самойлов, Конев, 1974; Капустин, 1971; Егоров, 1991; Вильямс, Когарко, 1996; Когарко и др., 2013).

Изучение геохимической эволюции карбонатитового расплава имеет принципиальное значение для понимания концентрирования и рассеивания редких элементов в процессах кристаллизации карбонатитовой магмы и выделения этапов рудообразования. Международный рынок редких металлов и редкоземельных элементов контролируется месторождениями карбонатитов. Фоскориты и карбонатиты, в том числе Гулинские, в значительной степени обогащены редкими литофильными элементами (Woolley, Kempe, 1989; Когарко, 2012; Когарко и др., 2013; Расс и др., 2020;

Сорохтина и др., 2023; Chayka et al., 2023). Содержания ниобия, циркония, редких земель, стронция и бария в этих породах достигают высоких значений, определяя кристаллизацию редкометалльных оксидов и силикатов.

Породы карбонатитовой серии — фоскориты и карбонатиты являются поздними дифференциатами щелочно-ультраосновных магм и формируются в несколько стадий, при этом первыми всегда кристаллизуются фоскориты (Mitchell, 2005; Mitchell, Gittins, 2022; Yaxley et al., 2022). Как и для большинства щелочно-ультраосновных интрузий, для карбонатитов Гулинского комплекса характерно последовательное образование кальцитовых и доломитовых типов (Woolley, Kempe, 1989; Егоров, 1991; Woolley, Kjarsgaard, 2008).

В статье особое внимание уделено кальцириту $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ и перовскиту CaTiO_3 , кристаллизация которых определяет потенциальную рудоносность щелочных пород, поскольку они являются одними из главных минералов-концентраторов высокозарядных элементов (Chakhmouradian, 2006). В породах карбонатитовой серии Гулинского комплекса перовскит и кальциртит кристаллизуются одними из первых вблизи ликвидуса с фторапатитом (Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996). В генетической информации, записанной в составе этих минералов, а также в составе и распределении микровключений содержатся данные о физико-химических условиях среды кристаллизации различных генераций кальциррита и перовскита.

Целью настоящей работы являлось исследование эволюции состава оксидов высокозарядных элементов — перовскита и кальциррита, образующихся на ранних стадиях кристаллизации фоскоритов и карбонатитов. В задачи исследования входило: проведение сопоставлений с ранее опубликованными данными по этим минералам (Гайдукова, Здорик, 1962; Жабин и др., 1962; Самойлов, Конев, 1974; Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996; Wu, Fu-Y. et al., 2010; Когарко и др., 2013; Ghobadi et al., 2018; Reguir et al., 2021); получение новых оригинальных материалов для определения эволюции состава первичных минералов-концентраторов высокозарядных элементов в породах Гулинского комплекса; характеристика эволюции исходного карбонатитового расплава.

Включения в перовските, кальциртите и магнетите из Гулинских фоскоритов были изучены ранее (Kogarko et al., 1991). В данной работе показан минеральный состав твердофазных включений в перовските и кальциртите из кальцитовых карбонатитов первой и второй фаз внедрения. Показана связь минерального состава включений с активностью Na, K, Ba, Sr, REE в расплаве, которая закономерно менялась в ходе эволюции минералообразующей среды карбонатитовой си-

стемы Гулинского комплекса. Проведена оценка влияния щелочности на состав кальциррита и перовскита.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гулинский щелочно-ультраосновной комплекс расположен на севере Сибирского кратона на площади около 500 км², а по геофизическим данным — около 1600 км² (Егоров, 1991). Ультраосновные породы составляют большую часть комплекса, штокоподобные тела ийолитов, фоскоритов и карбонатитов распространены на площади около 35 км² в центральной и северо-восточной частях комплекса — Южный и Северный штоки (рис. 1). Породы формировались в следующей последовательности: дуниты, перидотиты, обогащенные магнетитом пироксениты (косьвиты), мелилитолиты, меланефелиниты и щелочные пикриты, якупирангит-мельтейгиты, ийолиты, щелочно-фельдшпатоидные и нефелиновые сиениты, фоскориты, кальцитовые карбонатиты двух фаз внедрения и доломитовые карбонатиты. Фоскориты — более ранняя фаза внедрения по отношению к карбонатитам, имеют аналогичный с ними минеральный состав, но обогащены фторапатитом (до 50 об. %), магнетитом (до 25 об. %), а в качестве темноцветных содержат минералы группы слюд, форстерит (до 35 об. %), монтчеллит, диопсид, клиногумит. Фоскориты и карбонатиты формируют крутопадающие жилообразные или штокверковые тела, секущие более ранние породы ийолит-карбонатитового комплекса — якупирангиты, метадуниты или рудные пироксениты (Егоров, 1992). Фоскориты также встречаются в виде ксенолитов в кальцитовых карбонатитах, форма фрагментов угловатая до округлой, размером от мелких до 30 см ксенолитов до крупных обломков с поперечным сечением до 5 м. Карбонатиты представлены кальцитовыми и доломитовыми разностями, при этом кальцитовые карбонатиты образуют две фазы внедрения. Минералы высокозарядных элементов в фоскоритах и кальцитовых карбонатитах первой фазы внедрения представлены перовскит-кальциртит-бадделеитовой ассоциацией, в карбонатитах второй фазы внедрения эти минералы ассоциируют с минералами группы пироклора, торианитом и цирконолитом (Когарко и др., 2013).

При исследовании состава кальциррита и перовскита были проанализированы образцы кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения из Южного карбонатитового штока и второй фазы внедрения из Северного штока. Для сравнения привлечен опубликованный материал по этим же минералам из сосуществующего с карбонатитом первой фазы внедрения флогопит-диопсид-монтчеллитового фоскорита (Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996). Изученный фоскорит

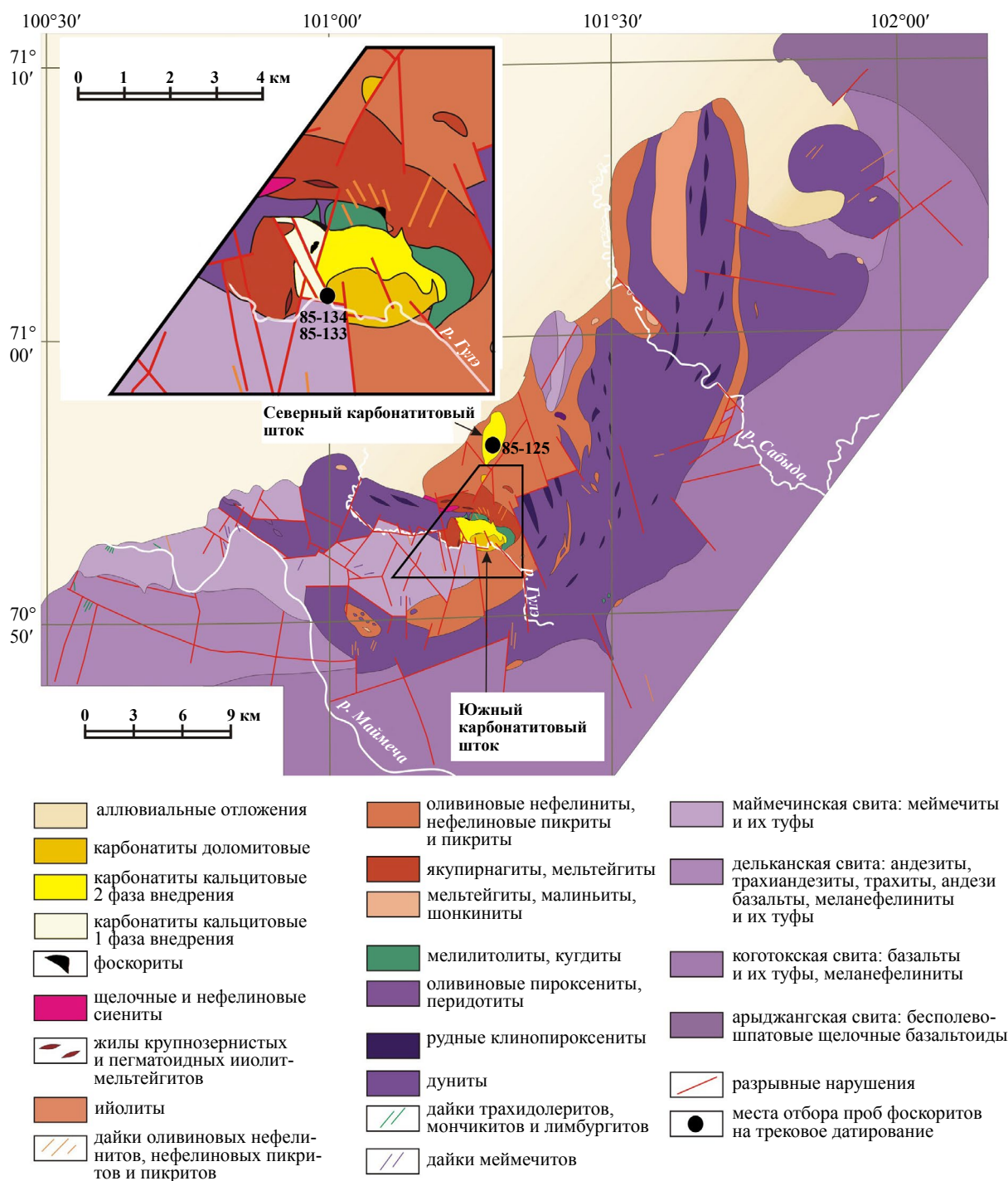


Рис. 1. Геологическая карта (с упрощениями) щелочно-ультраосновного с карбонатитами комплекса Гули, Полярная Сибирь (Егоров, 1991; Мышенкова и др., 2020).

представляет собой лейкократовую разновидность и находится в кальцитовом карбонатите в виде ксенолитов. Содержание в таком фоскорите фторапатита достигает 50 об. %, на флогопит, монтичеллит, магнетит и оливин приходится порядка 30 об. %, интерстициальный кальцит составляет 15 об. %. Дополнительно были рассмотрены литературные данные по составу перовскита из пироксенитов и кальцитовых карбонатитов из ряда скважин Се-

верного и Южного штоков Гулинского комплекса (Гайдукова, Здорик, 1962; Reguir et al., 2021), и для кальцитрита из различных месторождений мира (Жабин и др., 1962; Bulakh et al., 1967; Самойлов, Конев, 1974; Лапин, 1977; Субботин и др., 1985; Sinclair et al., 1986; Bellatreccia et al., 1999; Сорохтина, 2000; Traversa et al., 2001; Chakhmouradian, Williams, 2004; Wu et al., 2010).

Таблица 1. Аналитические параметры проведения микрозондового анализа для редкометалльных минералов многокомпонентного состава

Элемент	Аналитическая линия	Кристалл-анализатор	Образцы сравнения	Предел обнаружения, мас. %
F	K α	TAP/ 2d = 25.745Å	MgF ₂	0.05
Na	K α	TAP	жадеит	0.05
Mg	K α	TAP	авгит NMNH 122142	0.02
Al	K α	TAP	“ ”	0.02
Si	K α	TAP	“ ”	0.02
K	K α	PET/ 2d = 8.750Å	ортоклаз	0.05
Ca	K α	PET	волластонит	0.02
Ti	K α	PET	TiO ₂	0.02
Fe	K α	LIF/ 2d = 4.0267Å	авгит NMNH 122142	0.02
Mn	K α	LIF	родонит	0.02
Sr	L α	PET	SrSO ₄	0.07
Y	L α	TAP	YPO ₄ NMNH 168499	0.1
Zr	L α	PET	циркон NMNH 117288-3	0.07
Nb	L α	PET	ниобий металлический	0.07
Ba	L α	PET	BaSO ₄	0.1
La	L α	PET	LaPO ₄ NMNH 168490	0.07
Ce	L α	PET	CePO ₄ NMNH 168484	0.07
Pr	L α	LIF	PrPO ₄ NMNH 168493	0.1
Nd	L α	PET	NdPO ₄ NMNH 168492	0.1
Sm	L α	PET	SmPO ₄ NMNH 168494	0.2
Hf	L α	LIF	гафний металлический	0.2
Ta	L α	LIF	тантал металлический	0.07
Pb	M β	PET	PbS	0.07
Th	M β	PET	торианит	0.1
U	M β	PET	UO ₂	0.2

Все аналитические работы проводились в Аналитическом центре ГЕОХИ РАН (<http://www.geokhi.ru/AnalytCenter>). Состав минералов изучен методом рентгеноспектрального микроанализа на электронном микронзонде Cameca SX-100 (ГЕОХИ РАН) при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда варьировался от 20 до 50 нА, в зависимости от физико-химических особенностей исследуемого образца (толщина образца, наличия микровключений, гомогенность состава, физическое состояние поверхности),

аналитические параметры представлены в табл. 1. Стандартные образцы-сравнения, приведенные в таблице, предоставлены Смитсоновским институтом, США (Department of Mineral Sciences, National Museum of Natural History Smithsonian Institution, USA, Washington).

Для обсуждения результатов использовались данные содержания микроэлементов в образцах карбонатитов и фоскоритов из коллекции лаборатории, определенные методом МС-ИСП на квадрупольном масс-спектрометре X-series II (Thermo

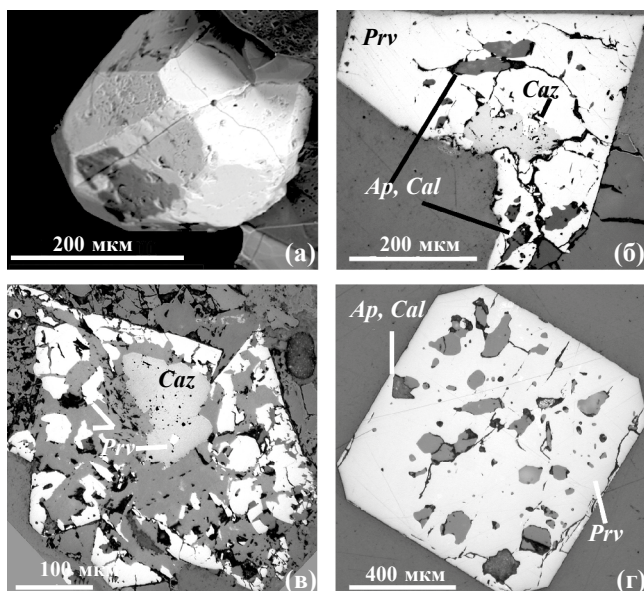


Рис. 2. Морфология и формы выделения кальцитита (Caz) и перовскита (Prv) из карбонатов первой фазы внедрения: (а) – двойникованный кристалл кальцитита, изображение в отраженных электронах; (б) – обрастание кальцитита перовскитом и (в) – скелетные кристаллы перовскита поздней генерации (кальцитовый карбонатит первой фазы внедрения); (г) – псевдокубический кристалл перовскита (кальцитовый карбонатит второй фазы внедрения); оптическая микроскопия, изображение в отраженном свете. Cal – кальцит, Ap – фторапатит.

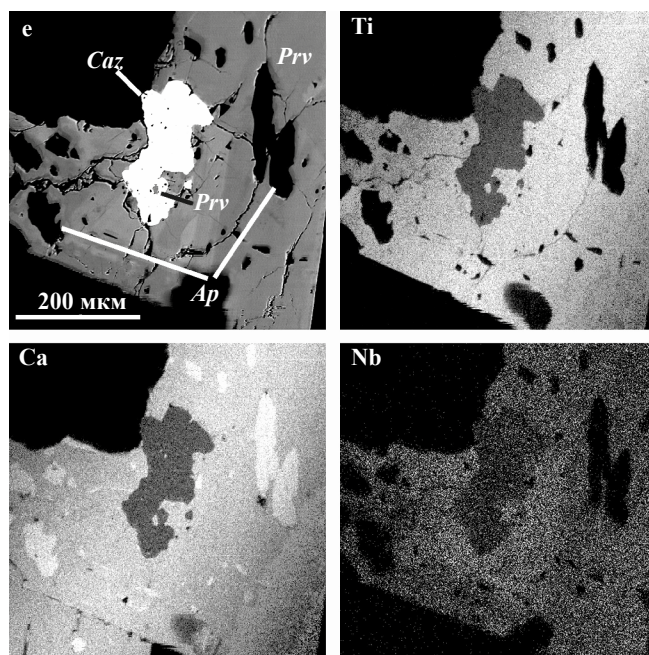


Рис. 3. Включение перовскита (Prv) ранней генерации в кальцитите (Caz) и нарастание на нем перовскита следующей генерации, кальцитовый карбонатит первой фазы внедрения. Изображение в отраженных электронах и характеристическом излучении указанных элементов. Ap – фторапатит.

Scientific, США). Подготовка проб проводилась по опубликованной методике (Колотов и др., 2020). В качестве внутреннего стандарта использовался раствор In 10 мкг/л. Качество химической пробоподготовки и анализа оценивалось с использованием образца сравнения, аттестованного карбоната CQQ-1 (Канада).

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА КАЛЬЦИРТИТА И ПЕРОВСКИТА

Кальцитрит, перовскит и фторапатит в фоскоритах и карбонатитах являются близликвидными минералами и кристаллизуются одними из первых.

Кальцитрит в Гулинском комплексе впервые описан в кальцитовых карбонатитах первой фазы внедрения, где он образует крупные кристаллы до 1.5 мм (Жабин и др., 1962). В фоскоритах минерал формируется раньше перовскита, который может частично обрастать поликристаллические агрегаты кальцитрита (Kogarko et al., 1991), в таком кальцитрите выявлены многочисленные твердофазные карбонатные включения (до 30 мкм), представленные кальцитом, шортитом и ньеререйтом. Нами был изучен кальцитрит из кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения, в которых он представлен одиночными удлиненными кристаллами размером около 300 мкм или двойниками округлой формы, такая морфология характерна для щелочных пород и карбонатитов (Булах, Шевалеевский, 1962), также он встречается в виде включений неправильной формы в матрице перовскита (рис. 2, 3). В кальцитрите из карбонатитов установлены мелкие около 30 мкм выделения перовскита, кальцит и фторапатит.

Согласно нашим и литературным данным (Жабин и др., 1962; Самойлов, Конев, 1974; Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996; Wu et al., 2010) состав Гулинского кальцитрита варьирует по отношению к Nb, Ta и Fe (табл. 2). Наибольшее содержание Nb₂O₅ до 6 мас. % установлено в кальцитрите из фоскоритов, что является довольно высокой концентрацией, если учесть, что среднее содержание Nb₂O₅ для минерала из пород карбонатитовой серии мира составляет 2.95 мас. % (Chakhmouradian, 2006). Самое высокое и, по-видимому, предельное содержание Nb₂O₅ – 8.5 мас. %, установлено в кальцитрите из карбонатитов Кайзерштуль, Германия (Sinclair et al., 1986). Кальцитрит из кальцитовых карбонатитов характеризуется составом близким к идеальному, содержание примесей в нем уменьшается (рис. 4), подобная закономерность характерна и для минерала из кальцитовых карбонатитов Кольской щелочной провинции (Сорохтина, 2000).

Для Гулинского кальцитрита, как и для минералов из других карбонатитовых интрузий в целом

Таблица 2. Представительные составы кальцитрита из пород карбонатитовой серии Гулинского комплекса, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	12.16	11.92	11.59	12.07	11.92	12	12.29	11.87	12.03	14.45
BaO	–	–	0.11	0.18	0.13	0.19	0.08	0.23	0.15	0.22
La ₂ O ₃	–	–	0.02	–	–	0.04	0.05	–	0.01	–
Ce ₂ O ₃	–	–	0.24	0.15	0.16	0.06	0.26	0.13	0.03	0.2
ThO ₂	0.1	0.1	–	–	–	–	–	–	–	0.25
UO ₂	0.22	0.44	–	–	–	–	–	–	–	–
PbO	0.22	0.19	0.14	0.08	–	–	0.19	–	–	0.07
ZrO ₂	68.43	67.83	67.18	66.93	66.65	68.29	66.15	66.6	66.6	65.09
HfO ₂	0.28	0.26	–	–	–	–	–	–	–	–
TiO ₂	14.25	12.29	14.33	13.54	12.76	13.93	13.71	12.41	13.69	16.32
Nb ₂ O ₅	3.86	5.95	4.39	4.55	4.81	3.67	3.5	5.08	3.84	2.99
Ta ₂ O ₅	0.05	0.05	0.34	0.06	0.21	0.05	–	0.09	–	0.08
FeO	1.00	1.17	0.98	0.68	1.30	1.04	0.97	1.23	1.05	0.97
MgO	0.1	0.13	0.13	0.12	0.14	0.1	0.1	0.12	0.08	0.09
MnO	0.05	0.06	0.07	0.1	0.09	0.06	0.04	0.1	0.07	0.11
Al ₂ O ₃	0.08	0.12	0.1	0.13	0.16	0.16	0.17	0.1	0.17	0.08
SiO ₂	0.05	0.05	0.03	0.04	0.04	0.01	0.06	0.03	0.06	0.05
Сумма	100.85	100.56	99.70	98.68	98.42	99.65	97.67	98.04	97.88	101.02

Формульные коэффициенты рассчитаны на O = 9

Ca	1.09	1.08	1.05	1.11	1.10	1.09	1.14	1.10	1.11	1.28
Ba	–	–	0.004	0.006	0.004	0.006	0.003	0.008	0.005	0.007
La	–	–	0.001	–	–	0.001	0.002	–	–	–
Ce	–	–	0.007	0.005	0.005	0.002	0.008	0.004	0.001	0.006
Th	0.002	0.002	–	–	–	–	–	–	–	0.005
U	0.004	0.008	–	–	–	–	–	–	–	–
Pb	0.005	0.004	0.003	0.002	–	–	0.004	–	–	0.002
Zr	2.80	2.80	2.78	2.80	2.80	2.83	2.79	2.81	2.80	2.63
Hf	0.007	0.006	–	–	–	–	–	–	–	–
Ti	0.90	0.78	0.91	0.87	0.83	0.89	0.89	0.81	0.89	1.02
Nb	0.146	0.228	0.168	0.176	0.187	0.141	0.137	0.199	0.150	0.112
Ta	0.005	0.005	0.008	0.001	0.005	–	–	0.002	0.001	0.002
Fe	0.070	0.083	0.069	0.049	0.094	0.074	0.070	0.089	0.076	0.067
Mg	0.013	0.016	0.016	0.015	0.018	0.013	0.013	0.015	0.010	0.011
Mn	0.004	0.004	0.005	0.007	0.007	0.004	0.003	0.007	0.005	0.008
Al	0.008	0.012	0.010	0.013	0.016	0.016	0.017	0.010	0.017	0.008
Si	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.001	0.005	0.003	0.005	0.004

Примечания. Отдельные кристаллы из: 1, 2 – флогопит-диопсид-монтичеллитового фоскорита, образец 85–134 (Вильямс, Когарко, 1996); 3–10 – кальцитового карбонатита первой фазы внедрения, образец 85–133; 7 – включение во фторопатите; 10 – включение в перовските; прочерк – ниже предела обнаружения элемента.

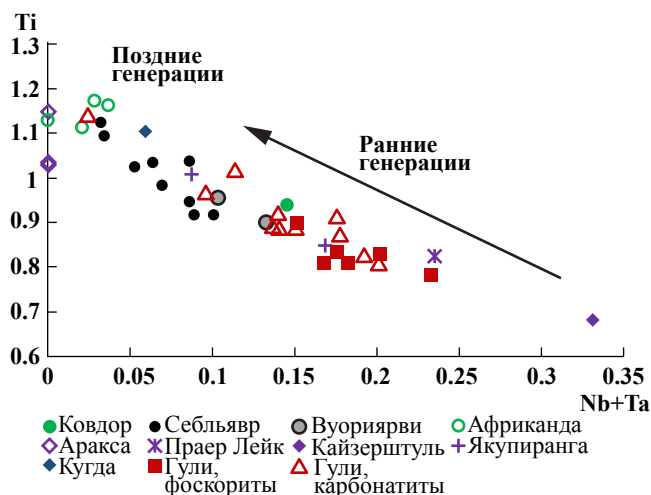


Рис. 4. Эволюция состава кальцитита (количество атомов в формульных единицах) из пород Гулинского комплекса (показана стрелкой) и вариации состава минерала из пород щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексов мира. Россия: фоскориты и карбонатиты, Гули (оригинальные данные, Жабин и др., 1962; Самойлов, Конев, 1974; Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996; Wu et al., 2010), карбонатит, Кугда (Bulakh et al., 1967), фоскориты и карбонатиты, Себляяр (Сорохтина, 2000; Лапин, 1977; Субботин и др., 1985), карбонатит, Вуориярви (Chakhmouradian, Williams, 2004), силикокарбонатиты, Африканда (Chakhmouradian, Williams 2004; Wu et al., 2010), карбонатит, Ковдор (Иванюк и др., 2002); карбонатит, Кайзерштуль, Германия (Sinclair et al., 1986), Бразилия: метасоматизированная порода, карбонатиты, Якупиранга (Sinclair et al., 1986; Bellatreccia et al., 1999; Wu et al., 2010), измененный пироксенит, Аракса (Traversa et al., 2001); карбонатит, Прайер Лейк, Канада (Wu et al., 2010).

(Bulakh et al., 1967, Лапин, 1977; Субботин и др., 1985; Chakhmouradian, Williams, 2004; Sinclair et al., 1986, Bellatreccia et al., 1999; Traversa et al., 2001; Wu et al., 2010), характерна обратная корреляционная зависимость между титаном и ниобием (рис. 4), которая свидетельствует о наличии широкого изоморфизма между этими компонентами.

Семейство природных и синтетических соединений перовскитовых структурных типов — производных от кубической структуры ABX_3 , объединяет фазы из классов оксидов, гидроксидов, фторидов, хлоридов, арсенидов, интерметаллических соединений и силикатов. Эти соединения, согласно кристаллохимической классификации (Mitchell et al., 2017), образуют супергруппу. Структурные вариации в супергруппе, полученные путем искажения октаэдрической позиции BX_6 , катионного упорядочения в позициях A и B или наличию вакансий в позициях A , B , X , позволяют выделить стехиометричные и нестехиометричные группы соединений. В каждой из групп различают одиночные ABX_3 или двойные $A_2BB'X_6$ структурные типы, в которых конкретные минеральные виды или синтетиче-

ские фазы объединены в подгруппы с одинаковой структурой. Минералы подгруппы перовскита описываются общей кристаллохимической формулой ABX_3 , где в позиции A располагаются Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , REE^{3+} , Pb^{2+} , Th^{2+} и Bi^{2+} , B — Ti^{4+} , Nb^{5+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , X — O^{2-} , и представлены перовскитом $CaTiO_3$, таусонитом $SrTiO_3$, лопаритом $(Na, REE)_2Ti_2O_6$, луешитом $NaNbO_3$, изолуешитом $(Na, La)NbO_3$, лакаргитом $Ca(Zr, Sn, Ti)O_3$, мегавитом $CaSnO_3$, бариоперовскитом $BaTiO_3$ и македонитом $(Pb, Bi)TiO_3$. Эволюция составов минеральных видов подгруппы перовскита демонстрируется трендами на классификационных диаграммах катионного состава (Mitchell, 1996; Mitchell et al., 2017).

В Гулинском комплексе выявлен только перовскит, который распространен в породах якупирангит-мельтейгитовой серии, флогопит-диопсидовых фоскоритах и кальцитовых карбонатитах (Гайдукова, Здорик, 1962; Kogarko et al., 1991; Reguir et al., 2021). В фоскоритах и кальцитовых карбонатитах первой фазы внедрения из минералов высокочarged элементов с перовскитом ассоциирует кальцитит, в редкометалльных кальцитовых карбонатитах второй фазы внедрения — бадделеит, минералы подгруппы пироклора, торинит и цирконолит.

Типичная морфология перовскита во всех породах карбонатитовой серии — псевдокубические или кубооктаэдрические кристаллы (Kogarko et al., 1991; Reguir et al., 2021), также встречаются простые двойники прорастания по флюоритовому закону и скелетные кристаллы, матрица которых заполнена кальцитом (рис. 2). Размер кристаллов минерала варьирует от 0.004 мм до первых сантиметров. Гулинский перовскит представлен несколькими генерациями, к ранним можно отнести 10–30 микронные включения в кальцитите из карбонатитов первой фазы внедрения (рис. 2в) и перовскит фоскоритов. Кристаллы перовскита часто зональные, отчетливо выделяется центральная зона с многочисленными твердофазными включениями, в краевой зоне количество включений уменьшается. Состав включений в перовските меняется в зависимости от типа породы, в которой он кристаллизуется. В минерале из якупирангитов это, как правило, пороодообразующие — диопсид, флогопит, фторапатит, магнетит, пектолит и Na—K силикат (Reguir et al., 2021). В минерале из пород карбонатитовой серии они более разнообразны. В кристаллах перовскита из фоскоритов, обрастающих кальцитит, зафиксированы прото- и сингенетические, часто полифазные включения фторапатита, джерфшерита, расвумита, сфалерита, кальцита, доломита, карбонатов Na, K, Sr и Ba, включая ньеререйт, шортит и бенстонит, галоиды, барит (Kogarko et al., 1991). Включения в перовските из карбонатитов первой фазы внедрения

крупные, размером до 300 мкм, и представлены кальцитомифторапатитом, реже встречаются кальцит-пирофанитовые (до 100 мкм) и кальцит-баритовые (до 5 мкм) включения (рис. 3, 5). В перовските из редкометалльных карбонатов второй фазы внедрения обнаружены включения только кальцита и фторапатита (рис. 2г).

Примеры химического состава перовскита из пород карбонатитовой серии Гулинского комплекса приведены в табл. 3. Для характеристики эволюции состава минералов из разных ассоциаций привлечены литературные данные (см. подписи к рис. 6, 7). По соотношению основных компонентов минерал из всех типов пород принадлежит подгруппе перовскита (Mitchell, 1996; Mitchell et al., 2017). Состав перовскита из якупирангитов, фоскоритов и карбонатов варьирует по содержанию примесей Na, Nb, Zr, Fe, REE и Ba. На классификационной диаграмме, основанной на соотношении перовскитовой (CaTiO_3), лопаритовой ($\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$) и луешитовой (NaNbO_3) составляющих, ранние генерации представлены Ce–Nb, Nb–Ce и Nb–Ce разновидностями (табл. 3, рис. 6а), а составы минерала из якупирангита и кальцитовых карбонатов второй фазы внедрения являются наиболее примитивными в отношении примесных элементов и располагаются в поле составов перовскита из кимберлитов (рис. 6б).

Перовскит из фоскоритов и центральные зоны минерала из кальцитовых карбонатов первой фазы внедрения обогащены Nb, Zr и REE, в меньшей степени Na и Fe (табл. 3). Содержание Nb_2O_5 может достигать 15 мас. %, что близко к выявленному в перовските из кальцитовых карбонатов Ковдорского комплекса, Кольский п-ов — 14 мас. % Nb_2O_5 (Chakhmouradian, Mitchell, 1997), но выше среднего содержания оксида ниобия в минерале из пород карбонатитовой серии мира — 10.5 мас. % (Chakhmouradian, 2006). Максимальные значения этого компонента — 19 мас. % Nb_2O_5 установлены в перовските из кальцитовых карбонатов вулcano-плутонического комплекса Кайзерштуль, Германия (Ghobadi et al., 2022). В целом перовскит ранних генераций отличается повышенным содержанием ZrO_2 около 1 мас. % по сравнению со средним значением — 0.6 мас. % ZrO_2 , характерным для минерала из карбонатитовых ассоциаций мира (Chakhmouradian, 2006). При этом в Гулинском перовските из микровключений в кальцитрите, который, вероятно, представляет самую раннюю генерацию, содержание может достигать 7.7 мас. % ZrO_2 , что является максимальным из известных в мире. Повышенные концентрации циркония не характерны для перовскита карбонатитовых парагенезисов (Сорохтина, 2000; Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian,

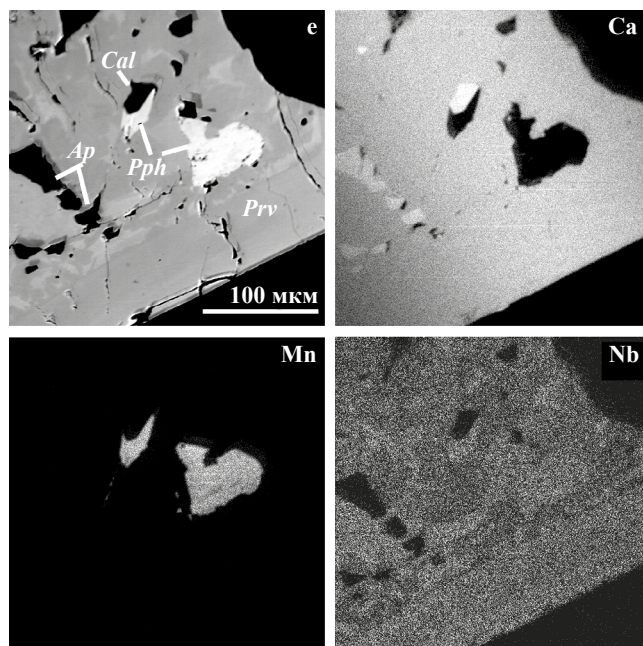


Рис. 5. Кальцит (Cal) — пирофанитовые (Pph) включения в перовските из кальцитового карбоната первой фазы внедрения. Изображение в отраженных электронах и характеристическом излучении указанных элементов.

2006), исключение составляет минерал их кальцитовых карбонатов диатремы Полино, Италия, в котором установлено около 3 мас. % ZrO_2 (Lupini et al., 1992). Одновременное обогащение Гулинского перовскита ниобием и цирконием отличает его от минерала из карбонатитовых ассоциаций мира (Mitchell et al., 2017), подобное сочетание отмечалось в единичных случаях в перовските из карбонатов щелочного комплекса Магнет Ков, США, где содержится до 1 мас. % ZrO_2 при 11.5 мас. % Nb_2O_5 (Braunger et al., 2020).

Ранние генерации Гулинского перовскита могут обогащаться до 6 мас. % LREE_2O_3 (табл. 3), что подтверждается и данными LA-ISP-MS (Ghobadi et al., 2018). Подобные концентрации редких земель являются типичными для минерала карбонатитовых ассоциаций щелочно-ультраосновных комплексов мира и характерны для обедненных примесями перовскитов из кимберлитов (Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian et al., 2013; Mitchell et al., 2017; Braunger et al., 2020; Voropaeva et al., 2024).

В краевых участках кристаллов Nb-обогащенного перовскита обнаружены двухфазные включения кальцита и пирофанита, содержащего до 8 мас. % Nb_2O_5 (рис. 3). Известно, что повышенное содержание ниобия достаточно характерно для минералов группы ильменита из карбонатитовых ассоциаций, где в среднем они содержат около 3 мас. % Nb_2O_5 , а максимальные значения могут достигать 8.5 мас. % (Chakhmouradian, 2006).

Таблица 3. Представительные составы перовскита из пород карбонатитовой серии Гулинского комплекса (мас. %)

Компонент	1	2	3C	3R	4C	4R	5	6	7	8	9	10C	10R	11C	11R
Na ₂ O	1.97	1.15	1.97	0.9	2.38	1.02	2.09	2.15	0.95	0.92	0.91	0.68	0.67	0.24	0.2
CaO	32.42	34.26	32.51	34.57	31.49	34.83	29.05	30.09	34.59	33.66	34.88	36.93	37.4	39.18	38.45
SrO	0.33	0.19	0.25	0.22	0.29	0.23	0.37	0.2	0.23	0.33	0.25	0.26	0.20	0.13	0.15
BaO	0.05	0.05	0.28	0.51	0.49	0.45	0.53	0.39	0.48	0.42	0.46	0.43	0.35	0.53	0.48
La ₂ O ₃	1.17	1.12	1.2	1.2	1.06	0.99	1.56	0.98	0.99	2.27	1.06	0.59	0.74	0.35	0.45
Ce ₂ O ₃	2.36	2.74	2.74	2.84	2.5	2.74	3.26	2.39	2.64	4.64	2.84	1.39	1.61	1.14	1.65
Pr ₂ O ₃	0.21	0.26	0.4	0.38	0.35	0.48	0.4	0.18	0.2	0.38	0.34	0.21	0.27	0.18	0.24
Nd ₂ O ₃	0.68	0.81	0.56	0.65	0.3	0.57	0.51	0.29	0.37	0.81	0.63	–	–	–	0.26
ΣREE	3.25	3.81	3.7	3.87	3.15	3.79	4.17	2.86	3.21	5.83	3.81	1.6	1.88	1.32	2.15
ThO ₂	–	–	0.02	0.05	–	–	–	0.16	–	–	–	–	0.05	0.15	0.04
TiO ₂	41.81	46.65	43.28	45.22	40.39	45.56	42.36	38.87	44.89	51.13	47.97	48.11	48.98	55.95	55.28
Fe ₂ O ₃	3.46	3.20	3.19	3.45	3.50	3.36	1.73	3.33	4.18	2.39	3.20	3.39	3.02	0.87	1.03
MgO	0.08	0.05	0.04	0.05	0.08	0.01	0.04	0.09	0.01	0.01	–	–	–	–	–
Nb ₂ O ₅	14.61	8.16	11.35	8.05	14.36	8.51	9.08	13.64	8.1	1.52	5.87	6.53	5.99	0.54	0.34
Ta ₂ O ₅	–	–	0.04	0.15	0.16	–	–	0.02	0.19	0.15	0.37	–	–	–	0.3
ZrO ₂	0.57	0.52	0.53	0.53	1.01	0.37	7.66	6.12	0.26	0.12	0.3	0.09	–	–	0.05
Al ₂ O ₃	0.06	0.15	0.13	0.19	0.1	0.17	0.07	0.09	0.15	0.05	0.19	0.06	0.06	0.12	0.18
SiO ₂	0.05	0.05	0.02	0.05	0.04	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.02	0.04	0.04
Сумма	98.66	98.24	97.31	97.81	97.44	98.34	97.21	98.05	97.29	96.58	98.26	98.12	98.62	99.07	98.69

Таблица 3. Окончание

Компонент	1	2	3C	3R	4C	4R	5	6	7	8	9	10C	10R	11C	11R
Формульные коэффициенты рассчитаны на O = 3															
Na	0.093	0.054	0.094	0.043	0.048	0.114	0.101	0.104	0.045	0.043	0.042	0.031	0.031	0.011	0.009
Ca	0.844	0.884	0.856	0.902	0.903	0.836	0.775	0.801	0.906	0.876	0.900	0.945	0.951	0.973	0.962
Sr	0.005	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.005	0.003	0.003	0.005	0.003	0.004	0.003	0.002	0.002
Ba	–	–	0.003	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003	0.005	0.004
La	0.010	0.010	0.011	0.011	0.009	0.010	0.014	0.009	0.009	0.020	0.009	0.005	0.006	0.003	0.004
Ce	0.021	0.024	0.025	0.025	0.024	0.023	0.030	0.022	0.024	0.041	0.025	0.012	0.014	0.010	0.014
Pr	0.002	0.002	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
Nd	0.006	0.007	0.005	0.006	0.005	0.003	0.005	0.003	0.003	0.007	0.005	–	–	–	0.002
Th	–	–	–	–	–	–	–	0.001	–	–	0.000	–	–	0.001	–
Сумма A	0.970	0.974	0.989	0.987	0.992	0.987	0.925	0.938	0.987	0.980	0.983	0.998	1.004	1.002	0.996
Ti	0.764	0.844	0.800	0.828	0.829	0.752	0.794	0.726	0.825	0.934	0.868	0.864	0.874	0.975	0.971
Fe	0.063	0.058	0.059	0.063	0.061	0.065	0.033	0.062	0.077	0.044	0.058	0.061	0.054	0.015	0.018
Mg	0.003	0.002	0.001	0.002	–	0.003	0.001	0.003	–	–	–	–	–	–	–
Nb	0.160	0.089	0.126	0.089	0.093	0.161	0.102	0.153	0.089	0.017	0.064	0.071	0.064	0.006	0.004
Ta	–	–	–	0.001	–	0.001	–	–	0.001	0.001	0.002	0.000	–	–	0.002
Zr	0.007	0.006	0.006	0.006	0.004	0.012	0.093	0.074	0.003	0.001	0.004	0.001	–	–	0.001
Al	0.002	0.004	0.004	0.005	0.005	0.003	0.002	0.003	0.004	0.001	0.005	0.002	0.002	0.003	0.005
Si	0.001	0.001	–	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	–	0.001	0.001
Сумма B	1.001	1.006	0.997	0.996	0.994	0.999	1.027	1.023	1.002	1.000	1.003	0.999	0.994	1.000	1.001

Примечания. Отдельные кристаллы: 1, 2 – из флогопит-диопсид-монтицеллитового фоскорита, образец 85–134 (Вильямс, Когарко, 1996); 3–9 – из кальцитового карбоната 1 фазы внедрения, образец 85–133; 5, 6 – микровключения в кальцитите; 10; 11 – из кальцитового карбоната 2 фазы внедрения, образец 85–125; C – центральные и R – краевые зоны кристаллов; прочерк – ниже предела обнаружения элемента.

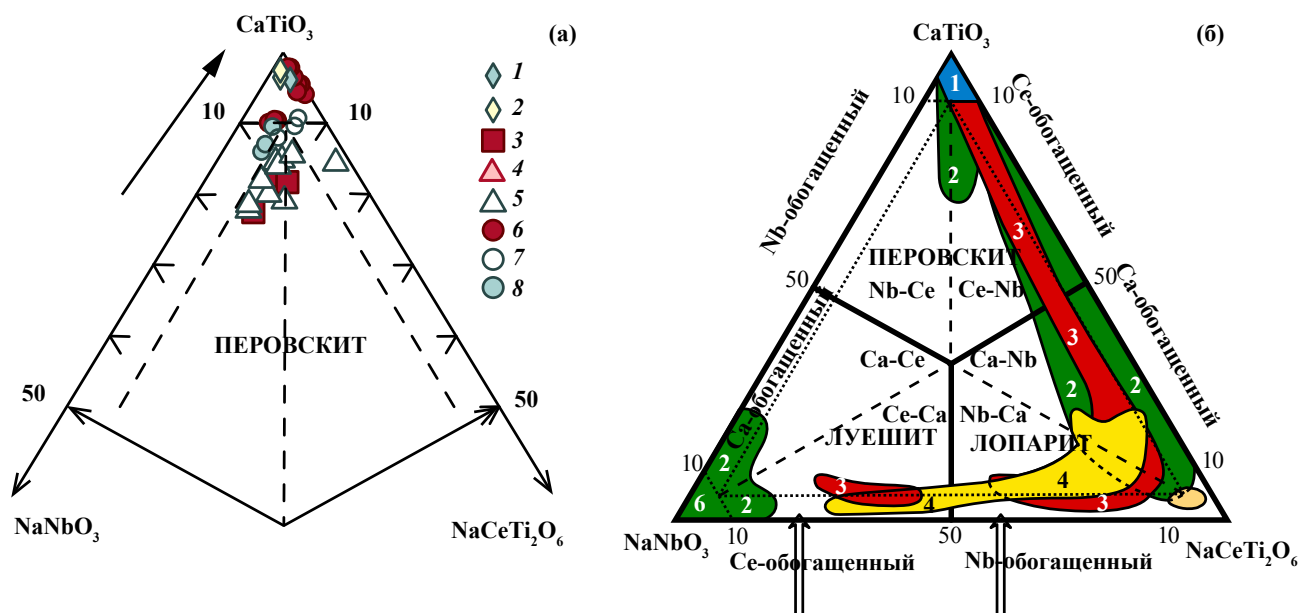


Рис. 6. (а) Эволюция состава перовскита (mol. %) из пород Гулинского комплекса на классификационной диаграмме в системе перовскит – лопарит – луешит (Mitchell, 1996; Mitchell et al., 2017). 1 – пироксениты (Гайдукова, Здорик, 1962); 2 – якупирангиты (Reguir et al., 2021); 3 – фоскориты (Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996); 4, 5 – центральные и краевые части кристаллов минерала из кальцитового карбонатита первой фазы внедрения; 6 – кальцитовый карбонатит второй фазы внедрения (оригинальные данные); 7, 8 – кальцитовые карбонатиты из Северного и Южного штоков (Reguir et al., 2021); стрелкой показана эволюция состава перовскита из пород карбонатитовой серии Гулинского комплекса. (б) Вариации состава минералов группы перовскита (mol. %) из пород щелочно-ультраосновных систем показаны в выделенных полях: 1 – из кимберлитов, 2 – из щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов, 3 – из сиенитов и ийолитов Хибинского и 4 – из сиенитов и уртитов Ловозерского комплексов, 5 – альбититов и эгиринитов Бурпалинского комплекса, (Россия); 6 – карбонатитов комплекса Луеш (Конго) (Mitchell et al., 2017).

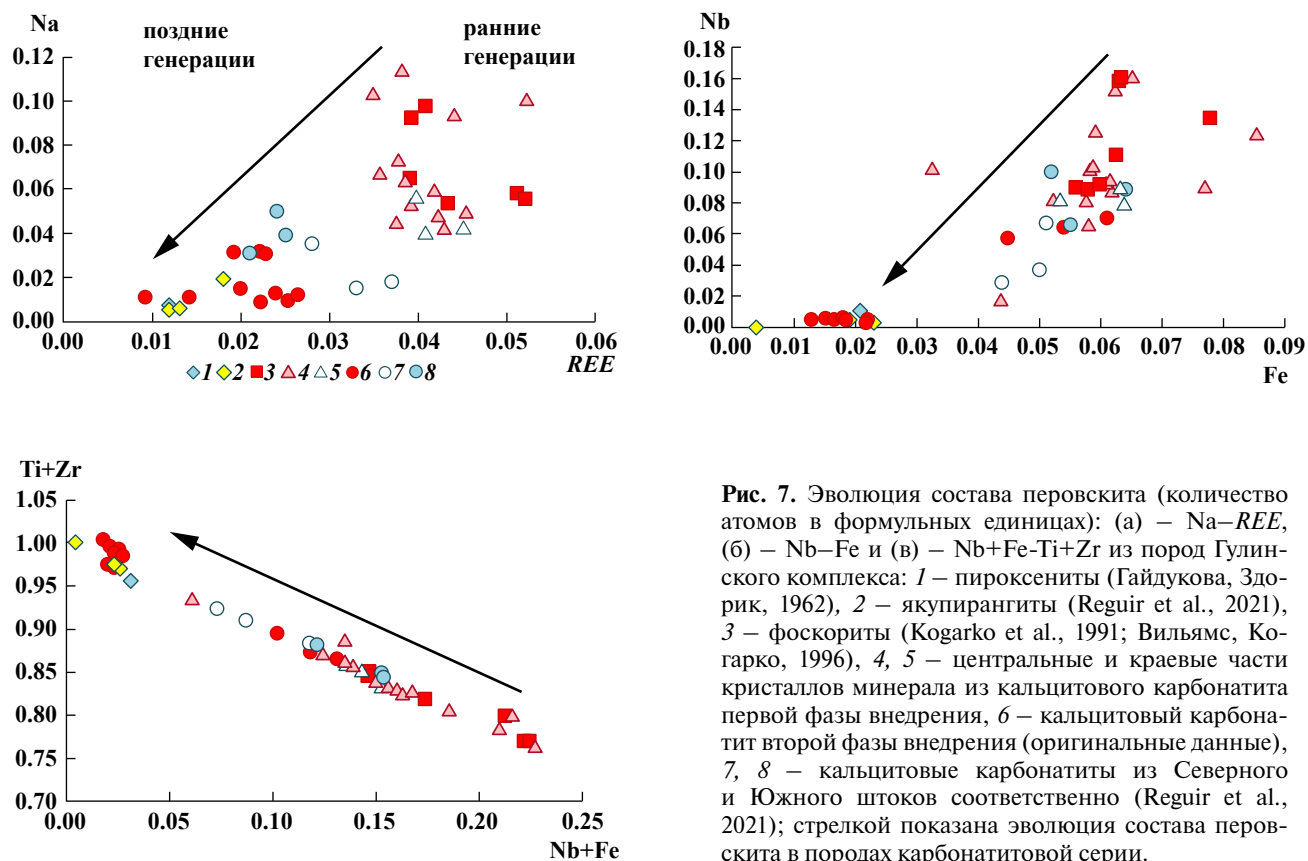


Рис. 7. Эволюция состава перовскита (количество атомов в формульных единицах): (а) – Na–REE, (б) – Nb–Fe и (в) – Nb+Fe–Ti+Zr из пород Гулинского комплекса: 1 – пироксениты (Гайдукова, Здорик, 1962), 2 – якупирангиты (Reguir et al., 2021), 3 – фоскориты (Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996), 4, 5 – центральные и краевые части кристаллов минерала из кальцитового карбонатита первой фазы внедрения, 6 – кальцитовый карбонатит второй фазы внедрения (оригинальные данные), 7, 8 – кальцитовые карбонатиты из Северного и Южного штоков соответственно (Reguir et al., 2021); стрелкой показана эволюция состава перовскита в породах карбонатитовой серии.

Согласно среднему составу, формула Гулинского пирогенита, рассчитанная на 3 формульных единицы кислорода следующая: $(\text{Mn}_{0.66}\text{Fe}_{0.23}\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_{0.01})_{0.96}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.1}\text{Si}_{0.01})_{1.02}\text{O}_3$. Такой состав минерала объясняется его реакционным образованием при замещении перовскита. Нестабильность перовскита в условиях повышенной активности CO_2 во флюиде и его замещение вторичными минералами достаточно известный факт (Zajzon et al., 2013), а образование Mn-обогащенного ильменита по перовскиту характерно для щелочно-ультраосновных и кимберлитовых парагенезисов (Chakhmouradian, Mitchell, 2000).

В краевых частях кристаллов зонального перовскита из кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения отмечается постепенное уменьшение содержаний примесных элементов, близким составом характеризуется и перовскит из кальцитовых карбонатитов Северного и Южного штоков (Reguir et al., 2021), перовскит поздних генераций обедняется в отношении примесных элементов еще больше. Основные эволюционные тренды состава минерала показаны на рис. 7а–в.

В целом для Гулинского перовскита из всех ассоциаций установлены положительные корреляции между Na и *LREE*, Nb и Fe, и общая отрицательная корреляция между Nb, Fe с одной стороны, и Ti, Zr с другой (рис. 7). Вариации состава перовскита в отношении этих примесных компонентов объясняются стандартными для минерала изоморфными схемами замещения соответствующих элементов в основных катионных позициях: $\text{Ti}^{4+} + \text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ и $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^{+} + \text{REE}^{3+}$. Последняя схема изоморфизма характерна для минерала из кимберлитов (Chakhmouradian et al., 2013).

Выявленные геохимические закономерности для Гулинского перовскита не являются типичными для минералов этой группы из интрузивных карбонатитов и природных систем. Высокие концентрации циркония в перовските реализуются в присутствии достаточного количества олова и описываются тройной системой CaTiO_3 (перовскит) — CaZrO_3 (лакаргиит) — CaSnO_3 (мегавит) (Mitchell et al., 2017), в природных объектах лакаргиит установлен в высокотемпературных скарных карбонатно-силикатных ассоциациях (Galuskin et al., 2008). Изоморфизм между крайними членами CaTiO_3 и CaZrO_3 в природных образцах ограничен.

Обогащение ранних генераций Гулинского перовскита не только цирконием, но и ниобием не является типичным для карбонатитовых щелочно-ультраосновных интрузий и наблюдается в единичных случаях. Обычно такое обогащение происходит для минерала поздних генераций из более дифференцированных по отношению к фоскоритам карбонатитов. Так, для карбонатитов Кольской

щелочной провинции, характерна последовательная кристаллизация минералов группы перовскита от низко примесных с незначительными содержаниями редких металлов к обогащенным Na—REE, Na—Nb краевым членам соответствующих изоморфных рядов: перовскит — лопарит-(Ce) — луешит (рис. 6) (Chakhmouradian & Williams, 2004).

Таким образом, в Гулинском комплексе, в более высокотемпературных фоскоритах и карбонатитах кристаллизуются Nb—Zr и Nb—Ce разновидности перовскита, а на поздних этапах формирования карбонатитов состав перовскита становится близким к идеальному, в то же время в парагенетической с ним редкометальной ассоциации кристаллизуются минералы Nb, Ta, U, Th, Zr, REE — минералы группы пироклора, бадделеит, торинит и цирконолит (Когарко и др., 2013).

Ранние генерации кальциртита и перовскита из фоскоритов Гулинского комплекса содержат большое число кристаллических включений, которые обогащены щелочами с преобладанием натрия над калием (Kogarko et al., 1991), состав включений в перовските представлен Ca—Na—K—Ba—Sr карбонатами, галоидами, джерфишеритом и фторапатитом (Kogarko et al., 1991). В перовските из кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения во включениях установлены пирогенит, кальциртит, кальцит, барит и фторапатит, в перовските из кальцитовых карбонатитов второй фазы внедрения фиксируются только кальцит и фторапатит. Вероятно, в ходе последовательной кристаллизации карбонатитовой расплава щелочи покидали систему путем отделения водно-карбонатной флюидной фазы, что может объяснить такую смену состава твердофазных включений. Согласно экспериментальным работам с природными и модельными образцами, карбонатитовые расплавы могут обогащаться Na, K, Sr, Ba, REE, F, Cl, H_2O , CO_2 , SO_3 (Hamilton et al., 1989; Kjarsgaard et al., 1995; Cooper et al., 1975; Walter et al., 2021), что подтверждается составом газовой-жидкой и твердофазных включений в таких минералах фоскоритов и карбонатитов, как форстерит, монтичеллит, фторапатит, магнетит, минералы подгрупп перовскита, кальциртит и др., описанных в Ковдоре, Вуориярви, Оке и др. карбонатитовых комплексах (Соколов и др., 1999, Исакова и др., 2015; Chen et al., 2013; Chayka et al., 2023).

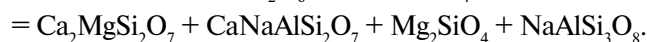
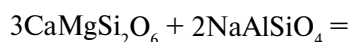
ЭВОЛЮЦИЯ РОДОНАЧАЛЬНЫХ МАГМ И МИНЕРАЛОВ ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Родоначальные магмы Гулинского комплекса представлены меймечитами, оливиновыми пикритами и оливиновыми меланефелинитами (Kogarko, Ryabchikov, 2000). Первыми кристаллическими фазами этих расплавов являются оливин и шпинель,

которая переходит в титаномagnetит и ильменит. Равновесный расплав эволюционирует в сторону котектического равновесия с клинопироксеном, по составу близкому к диопсиду, а затем к авгиту и эгирину.

Остаточный расплав обогащается щелочами, титаном, редкими высокозарядными элементами — Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th, REE, а также Sr и Ba. Так как первичный расплав был недосыщен кремнеземом, в результате реакционных взаимоотношений в расплаве достигается поле кристаллизации нефелина и мелилита, возникают кумулятивные породы мелилититового состава, согласно реакции H. S. Jr. Yoder (1973):

Диопсид Нефелин



Акерманит Мелилит Форстерит Альбит

дальнейшая фракционная дифференциация силикатного многокомпонентного расплава приводит к появлению равновесных ийолитовых силикатных жидкостей, из которых образуются кумулятивные якупирангиты и уртиты, а на самых поздних стадиях — агапитовые нефелиновые сиениты (Kogarko, Zartman, 2007). Мелилитсодержащие породы формируются в Гулинском комплексе в третью интрузивную фазу после дунитов и перидотитов. Наши экспериментальные данные (Brey et al., 1991) показали значительную растворимость CO_2 в ультраосновных щелочных первичных магмах, достигающую 4–8 мас. %. Результаты моделирования процессов кристаллизационной дифференциации первичных магм показывают, что полученные составы остаточных расплавов приближаются к экспериментальным данным для области несмесимости высокощелочных силикатных и карбонатных жидкостей (Kogarko et al., 1991). Впервые обнаруженные в перовските и кальцитите фоскоритов включения ньеререйта, шортита, бенстонита и джерфшерита, подтверждают участие процессов несмесимости в эволюции магматической системы Гулинского комплекса. Подобные полифазные включения встречаются и в ранних генерациях пирротина из фоскоритов, где во включениях изучены магнетит, доломит, кальцит, стронцианит, Sr–REE и K–Na–Ca карбонаты, карбоцернаит, сфалерит, минералы гр. слюд (Сорохтина и др., 2019).

Анализ щелочно-карбонатных включений в кальцитите и перовските фоскоритов показал, что состав равновесного щелочно-карбонатного расплава близок к ньеререйт-кальцитовой котектике в системе Na_2CO_3 – K_2CO_3 – CaCO_3 (Cooper et al., 1975) и к составу лавы вулкана Ольдонио–Ленгай, в формировании которой принимали участие процессы силико-щелочно-карбонатной несмесимости (Dawson, 1962; Kjarsgaard, 1998). Формирование щелочно-карбонатитового расплава свидетельствует

о сухом характере карбонатитовой системы Гулинского комплекса. Присутствие воды приводит к растворению щелочных карбонатов в водном флюиде. Отделение высокощелочного расплава препятствовало накоплению щелочных элементов в процессе эволюции Гулинской карбонатитовой системы, что привело к отклонению от классического тренда — роста щелочности в ходе дифференциации карбонатитовых расплавов (Jago, Gittins, 1993). Накопление натрия в ходе развития карбонатитовых систем, характерное, например, для Кольской щелочной провинции — комплексы Вуориярви, Ковдор, Себлявр, происходит на поздних стадиях. В доломит-кальцитовых, доломит-анкеритовых карбонатитах кристаллизуется большое число натриевых карбонатов, силикатов и оксидов высокозарядных и редкоземельных элементов, такие как шортит, ньеререйт, ремондит-Се, кордилит-Се, маккелькейт-Y, минералы гр. бурбанкита, катаплит, эльпидит, франконит, джорджаоит, минералы надгруппы лабунцовита, лоренценит, нескеварит-Fe, тумчаит, ненадкевичит и др. (Субботин, 1998; Сорохтина, 2000; Чуканов и др., 2003; Иванюк и др., 2002). Проведенные нами исследования показали заметный рост содержания кальция в эволюции перовскита (рис. 6, табл. 3) и пироклора из Гулинских карбонатитов (Когарко и др., 2013).

Значительное обогащение редкими высокозарядными элементами пород фоскоритовой серии Гулинского комплекса (табл. 4) связано с тем, что величины коэффициентов распределения REE, Nb, Zr, U, Th в минералах ранних дифференциатов первичного расплава (дуниты, перидотиты, мелилитолиты) чрезвычайно малы. Дуниты Гулинского комплекса занимают огромную площадь — около 1600 км². Фракционирование оливина мало влияет на распределение высокозарядных элементов, но, по данным последних исследований (Sanfilippo et al., 2017), массовая кристаллизация оливина может привести к преобладанию легких редкоземельных элементов над тяжелыми в равновесных расплавах, фракционирование пироксена также вызывает этот эффект. Клинопироксен значительно фракционирует титан (Klemme et al, 1995; Reguir et al., 2012), а в щелочных породах может содержать повышенные концентрации циркония — до 2.5 мас. % ZrO_2 (Когарко, 2016). В Гулинском комплексе развитие щелочных пород серии ийолит-мельтейгит–агапитовый нефелиновый сиенит настолько ограничено что, по-видимому, кристаллизация в них клинопироксенов не ограничивает накопление Zr в остаточном карбонатитовом расплаве. Среднее содержание Zr около 2200 ppm и максимальное до 12382 ppm (табл. 4) в Гулинских фоскоритах на порядки выше по сравнению со средним содержанием элемента в фоскоритах мира — 729 ppm (Chakhmouradian, 2006). Фоскориты, несомненно, являются кумулятивными породами,

Таблица 4. Содержание микроэлементов (мкг/г) в породах карбонатитовой серии Гулинского комплекса

Компонент	фоскориты		кальцитовые карбонатиты		доломитовые карбонатиты
	n = 7*	**	n = 17*	**	n = 9*
Rb	50	209	5.00	5.00	5.00
Cs	5.00	5.00	5.00	–	–
Sr	6130	19181	6347	3827	4663
Ba	1636	6290	385	394	250
Y	271	943	10.0	10.0	10.0
La	1904	9533	160	215	10.0
Ce	4363	22476	296	557	93
Pr	491	2590	10	69	10.0
Nd	1817	9683	113	268	10.0
Sm	253	1302.10	10.0	10.0	5.00
Eu	62	310	5.00	10.0	5.00
Gd	203	978	10.0	10.0	5.00
Tb	10.0	83	5.00	5.00	5.00
Dy	80	333	5.00	10.0	5.00
Ho	10.0	50	5.00	5.00	5.00
Er	10.0	104	5.00	5.00	5.00
Tm	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Yb	10.0	62	5.00	5.00	5.00
Lu	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Zr	2211	12383	70	179	10.0
Hf	107	411	5.00	5.00	5.00
Nb	2448	10343	108	695	156
Ta	87	312	10.0	142	5.00
Th	313	478	10.0	409	10.0
U	10.0	124	10.0	227	5.00
Nb/Ta	112.7	33.2	31	4.9	50.1
Nb/Ta***	–	–	35	–	–
Zr/Hf	33.9	30.1	108.2	59.6	131
Zr/Hf***	–	–	60	–	–
<i>LREE/TREE</i>	24.2	28.3	17	19.7	13.6
Th/U	12	1.5	9.2	1.8	8.7

Примечания. n – число проб породы; * – среднее значение; ** – проба с редкометальной минерализацией; *** данные для карбонатитов мира (Chakhmouradian, 2006); прочерк – нет данных.

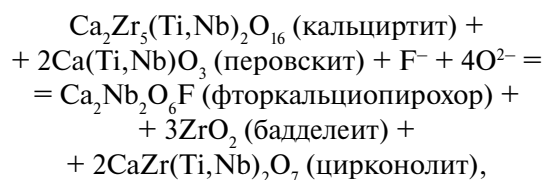
поэтому содержания редких элементов в них не соответствуют концентрации в равновесном расплаве. Учитывая величины коэффициентов распределения Zr в перовскитах (Beyer et al., 2013), рассчитанная концентрация элемента в фоскоритовом расплаве составляет около 2200 ppm, что отвечает величине, определенной для Гулинских фоскоритов. Ранняя кристаллизация шпинели в дунитах приводит к обеднению расплава магнием, железом и алюминием. Дальнейшая кристаллизация титаномагнетита и ильменита вызывает фракционирование титана и по данным (Chakhmouradian, 2006) — ниобия, тантала ($K_d \text{ Nb и Ta} \geq 1$) и Zr.

В карбонатитовых интрузивных комплексах кальцитрит и перовскит являются наиболее распространенными оксидами высокозарядных элементов — Ti, Nb, Ta, Zr, Hf и кристаллизуются одними из первых (Chakhmouradian & Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006). Вариации состава примесных компонентов в катионных позициях этих минералов показывают направление геохимической эволюции среды кристаллизации щелочно-ультраосновного расплава, в т. ч. его поздней карбонатитовой производной. В Гулинском комплексе (Когарко, 2012; Когарко и др., 2013), как и в карбонатитовых комплексах Кольской щелочной провинции (Сорохтина и др., 2023), общее содержание редких элементов увеличивается в ходе дифференциации первичного расплава, а их максимальные концентрации фиксируются в фоскоритах (табл. 4), в которых близиквидусными минералами являются кальцитрит, перовскит, фторапатит и титаномагнетит.

В ходе последовательной кристаллизации карбонатитового расплава Гулинской системы от фоскоритов к доломитовым карбонатитам происходит заметное уменьшение содержаний Ti, Nb, Ta, Zr и Hf (табл. 4), так как эти элементы активно фракционируют в кальцитрите, перовските, минералах группы пирохлора, цирконолите и бадделеите (Linnen, Keppler, 1997; Klemme, Meyer, 2003). Такое поведение элементов отражается и на эволюции состава кумулятивных кальцитрита и перовскита (табл. 2, 3, рис. 4, 6, 7). Ранние генерации кальцитрита существенно обогащены ниобием, а перовскита — ниобием, цирконием и редкими землями, что подтверждает насыщенность карбонатитового расплава в отношении этих элементов уже на ранних стадиях кристаллизации. В более поздних кальцититовых карбонатитах первой фазы внедрения концентрация этих элементов в минералах уменьшается, составы перовскита и кальцитрита приближаются к идеальным. Состав поздних генераций перовскита из карбонатитов подобен составу минерала из кимберлитов, оценка коэффициентов распределения Nb, Zr и Ce в кото-

ром показала их высокие значения: 15.9, 1.4 и 40.3 соответственно (Chakhmouradian et al., 2013).

Согласно экспериментальным данным и фазовым диаграммам в системе $\text{CaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ для разных температур, кальцитрит является продуктом реакции перовскита и бадделеита (Malmstrom, 2000). Действительно, анализ соотношений минералов в фоскоритах Гулинского комплекса показал, что ассоциация перовскит-кальцитрит широко распространена, в то время как бадделеит и перовскит вместе не встречаются в этих породах. Практически одновременно с кальцитритом и перовскитом выделялся фторапатит, который в фоскоритах является порообразующим минералом. Эволюция состава фторапатита в Гулинской карбонатитовой системе идет аналогично перовскиту и кальцитриту. Фторапатит в более ранних фоскоритах по сравнению с карбонатитами первой и второй фаз внедрения, в значительно большей степени (2–3 раза) обогащен редкими землями (Ghobadi et al., 2018). Такая эволюция состава порообразующего фторапатита является следствием высоких коэффициентов распределения редких земель (Klemme, Dalpré, 2003) в равновесном апатит-карбонатитовом расплаве. В равновесной кристаллизации фторапатита в карбонатном расплаве K_d фтора варьирует по разным оценкам от 0.5 до 1.5 (Klemme, Dalpe, 2003; Webster et al., 2009; Hammouda et al., 2010; Rass et al., 2023), оценочное среднее содержание фтора в Гулинском фоскоритовом расплаве составляет около 1 %. Экспериментальные исследования (Jago, Gittins, 1993) показали, что накопление фтора в карбонатитовом расплаве до 1 % приводит к кристаллизации пирохлора и бадделеита, согласно реакции:



в ходе которой более ранние кальцитрит и перовскит замещаются пирохлором и бадделеитом. Тесная ассоциация бадделеита с пирохлором, по-видимому, является следствием разложения более раннего кальцитрита в процессе эволюции фоскоритовой магмы при росте активности фтора.

Интересно отметить, что в ходе дифференциации карбонатитовой магмы Гулинского массива происходит значительное накопление ниобия, тантала, тория, урана, гафния, что выражается в кристаллизации на более поздних стадиях в карбонатитах пирохлора, обогащенного ураном, танталом и торием, содержащего до 20 мас. % ThO_2 (Когарко и др., 2013) ториянита и бадделеита с концентрацией гафния до 4.8 мас. % HfO_2 (Вильямс, Когарко, 1996). По всей вероятности, процесс

разложения раннего перовскита и циркониевых минералов в результате накопления фтора типичен для многих карбонатов.

Эти данные хорошо объясняют наблюдаемую нами последовательность смены генераций перовскита в фоскоритах и кальцитовых карбонатах. Высокотемпературный Zr-обогащенный перовскит из включений в кальциртите представляет первую генерацию, затем совместно с фторапатитом, Nb-обогащенным кальциртитом и бадделейтом образуются Nb-обогащенные и Nb–Ce-обогащенные разновидности перовскита. Третья генерация перовскита из карбонатов второй фазы внедрения — низкопримесная, кристаллизуется в равновесии с фторкальциопирохлором, цирконолитом, бадделейтом и торианитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе длительной дифференциации Гулинского ультраосновного щелочно-карбонатного комплекса в фоскоритах и кальцитовых карбонатах происходит накопление высоkozарядных редких элементов (Zr, Nb, U, Th, REE), а также Sr, Ba, P, так как коэффициенты распределения этих элементов в минералах ранних дифференциатов довольно низкие (оливин, шпинель, клинопироксен, мелилит). Интенсивность накопления элементов зависит от многих параметров, в том числе и от соотношения распространенности отдельных разновидностей пород (дунитов, пироксенитов, мелилитолитов, ийолитов, сиенитов). В поздних дифференциатах карбонатитового расплава увеличивается содержание тантала и падает отношение Nb/Ta, согласно экспериментальным данным, полученным для щелочных сред (Kjarsgaard, Mitchell, 2008).

Содержание высоkozарядных редких элементов достигают в фоскоритах насыщения в отношении перовскита, кальциртита и фторапатита. В фоскоритах и карбонатах первой фазы внедрения эти минералы являются ранними близиквидусными фазами, кристаллизуются практически одновременно и согласно экспериментальным данным фракционируют Zr, Nb, Ti, U, Th и Sr (Beyer et al., 2013; Hammouda et al., 2010). В карбонатах второй фазы внедрения кальциртит не образуется, в ассоциации появляются U-, Th-, Ta-обогащенный фторкальциопирохлор, торианит, бадделейт и Ce-обогащенный цирконолит.

Особенностью эволюции кальциртита и перовскита является обогащение их ранних генераций Nb, Zr, REE (цериевая группа), что объясняется высокими Kd этих элементов в равновесиях карбонатитовый расплав — минерал. В ходе этого процесса расплав теряет элементы высоких зарядов и более поздние генерации перовскита и кальциртита обедняются эти элементами.

В ходе последовательной кристаллизации карбонатитового расплава происходит его обеднение натрием и калием и обогащение кальцием. Включения в ранних генерациях кальциртита и перовскита представлены щелочными карбонатами, галоидами и сульфидами, в поздних — кальцитом, фторапатитом, пирофанитом, баритом. Анализ щелочно-карбонатных включений показал, что на раннем этапе состав равновесного щелочно-карбонатного расплава близок к ньерерит-кальцитовой котектике в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ и к составу лавы вулкана Ольдонио-Ленгаи, а кристаллизация фоскоритов происходила в сухих условиях, в отсутствии воды. В противном случае щелочные карбонаты были бы растворены в водяном паре и не могли бы сохраниться в виде твердых включений в минералах.

В процессе кристаллизации Гулинских фоскоритов и карбонатов в карбонатитовом расплаве растет концентрация фтора, вследствие чего вместо перовскита и кальциртита начинают кристаллизоваться в качестве близиквидусных фаз минералы подгруппы пирохлора и бадделейт.

На поздней стадии в карбонатах второй фазы внедрения появляется пирохлор с очень высокими содержаниями радиоактивных элементов и тантала в равновесии с бадделейтом и торианитом. Можно предполагать, что в условиях высокой активности фтора происходит фракционирование ниобия и тантала, и накопление радиоактивных элементов в остаточном расплаве за счет формирования фторидных комплексов.

Авторы выражают искреннюю благодарность научному редактору доктору геол.-мин. наук А.В. Гирнису, рецензентам докторам геол.-мин. наук И.Т. Расс и В.В. Шарыгину за замечания и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багдасаров Ю.А. (1969) О распределении редкометальной минерализации в карбонатах. *Записки ВМО*. **98**(4), 395–406.
- Булах А.Г., Шевалеевский И.Д. (1962) К минералогии и кристаллографии кальциртита из щелочных пород и карбонатов. *Записки ВМО*. **91**(1), 14–29.
- Вильямс Т., Когарко Л.Н. (1996) Новые данные о редкометальной минерализации карбонатов Гулинского массива (Полярная Сибирь). *Геохимия*. **6**, 483–491.
- Гайдукова В.С., Здорик Т.Б. (1962) Минералы редких элементов в карбонатах. *Геология месторождений редких элементов*. **17**, 86–117.
- Егоров Л.С. (1991) Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеч-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, 260 с.
- Егоров Л.С. (1992) Фоскориты Маймеч-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса. *Записки ВМО*. **121**(3), 13–26.

- Жабин А.Г., Пудовкина З.В., Быкова А.В. (1962) Кальцитрит из карбонатитов Гулинской интрузии ультраосновных-щелочных пород в Полярной Сибири. *ДАН СССР*. **146**(6), 1399–1400.
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. (2002) Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии, 326 с.
- Исакова А.Т., Панина Л.И., Рокосова Е.Ю. (2015) Карбонатитовые расплавы и генезис апатитового оруденения на Гулинском плутоне (север Восточной Сибири). *Геология и геофизика*. **3**, 595–607. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.02.007>
- Капустин Ю.Л. (1971) Минералогия карбонатитов. М.: Наука, 288 с.
- Когарко Л.Н. (2012) Геохимия радиоактивных элементов в породах Гулинского массива (Полярная Сибирь). *Геохимия*. (9), 803–810.
- Kogarko L.N. (2012) Geochemistry of radioactive elements in the rocks of the Guli massif, Polar Siberia. *Geochem. Int.* **50**(9), 719–725. DOI: 10.1134/S0016702912090042
- Когарко Л.Н. (2016) Геохимия процессов разделения когерентных элементов (Zr, Hf) в процессах глубокой дифференциации высокощелочных магматических систем (Ловозерский комплекс). *Геохимия*. (1), 1–7.
- Kogarko L.N. (2016) Geochemistry of fractionation of coherent elements (Zr and Hf) during the profound differentiation of peralkaline magmatic systems: A case study of the Lovozero Complex. *Geochem. Int.* **54**(1), 1–6.
- Когарко Л.Н., Сорохтина Н.В., Кононкова Н.Н., Климович И.В. (2013) Уран и торий в минералах карбонатитов Гулинского массива, Полярная Сибирь. *Геохимия*. (9), 1–11.
- Kogarko L.N., Sorokhtina N.V., Kononkova N.N., Klimovich I.V. (2013) Uranium and thorium in carbonatitic minerals from the Guli massif, Polar Siberia. *Geochem. Int.* **51**(10), 767–776. DOI: 10.1134/S0016702913090036
- Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкина Н.Н., Громьяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журнал аналитической химии*. **75**(5), 394–407.
- Лапин А.В. (1977) Минеральные парагенезисы апатитовых руд и карбонатитов Себлявры. *Геология рудных месторождений*. (4), 21–33.
- Мышенкова М.С., Зайцев В.А., Томсон С., Латышев А.В., Захаров В.С., Багдасарян Т.Э., Веселовский Р.В. (2020) Термальная история Гулинского плутона (Север Сибирской платформы) по результатам трекового датирования апатита и компьютерного моделирования. *Геодинамика и тектонофизика*. **11**(1), 75–87. <https://doi.org/10.5800/GT-2020-11-1-0464>
- Расс И.Т., Петренко Д.Б., Ковальчук Е.В., Якушев А.И. (2020) Фоскориты и карбонатиты: взаимоотношения, возможные петрогенетические процессы и исходная магма (массив Ковдор, Кольский п-ов). *Геохимия*. **65**(7), 627–653.
- Rass I.T., Petrenko D.B., Koval'chuk E.V., Yakushev A.I. (2020) Phoscorites and carbonatites: relations, possible petrogenetic processes, and parental magma, with reference to the Kovdor massif, Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **58** (7), 753–778.
- Самойлов В.С., Конев А.А. (1974) Новые данные о тажераните и кальцитрите. *Вопросы петрографии и минералогии основных и ультраосновных пород Восточной Сибири*. Иркутск, 98–103.
- Соколов С.В., Векслер И.В., Сенин В.Г. (1999) Щелочи в карбонатитовых магмах: новые данные о составе расплавных включений. *Петрология*. **7**(6), 644–652.
- Сорохтина Н.В. (2000) Минералогия карбонатитов в зонах контакта с ультраосновными, щелочными породами и фенитами Себляврского массива. Дис. кан. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 359.
- Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Кононкова Н.Н., Асавин А.М. (2019) Сульфидные ассоциации карбонатитов и фоскоритов Гулинского массива (Полярная Сибирь) и их перспективность на благородные металлы. *Геохимия*. **64**(11), 11–32. DOI: 10.31857/S0016-75256411111-1132
- Sorokhtina N.V., Kogarko L.N., Zaitsev V.A., Kononkova N.N., Asavin A.M. (2019) Sulfide mineralization in the carbonatites and phoscorites of the Guli massif, Polar Siberia, and their noble-metal potential. *Geochem. Int.* **57**(11), 1125–1146. DOI: 10.1134/S0016702919110107
- Сорохтина Н.В., Липницкий Т.А., Жилкина А.В., Якушев А.И., Кононкова Н.Н. (2023) Геохимия пород редкометалльного месторождения Нескевара щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви, Кольский полуостров. *Геохимия*. **68**(11), 1133–1160. DOI: 10.31857/S0016752523110109
- Sorokhtina N.V., Lipnitsky T.A., Zhilkina A.V., Yakushev A.I., Kononkova N.N. (2023) Geochemistry of rocks at the Neskevara rare-metal deposit of the Vuoriyarvi alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **61**(11), 1128–1154. DOI: 10.1134/S0016702923110101
- Субботин В.В., Кирнарский Ю.М., Курбатова Г.С., Стрельникова Л.А., Субботина Г.Ф. (1985) Вещественный состав апатитоносных пород Центральной зоны массива Себлявр. *Петрология и минералогия щелочных, щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Кольского полуострова*. Апатиты: КФАН СССР, 61–69.
- Субботин В.В. (1998) Минералогия циркония и ниобия в породах карбонатитовой серии щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. Автореф. дис. кан. геол.-мин. наук. СПб.: СПбГУ, 20.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Волошин А.В., Субботин В.В., Сорохтина Н.В., Расцветаева Р.К., Кривовичев С.В. (2003) Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 323.
- Bellatreccia F., Della Ventura G., Williams C.T., Parodi G.C. (1999) Crystal-chemistry of zirconolite and calzirtite from Jacupiranga, Sao Paulo (Brazil). *Miner. Mag.* **63**(5), 649–660.
- Beyer C., Berndt J., Tappe S., Klemme S. (2013) Trace element partitioning between perovskite and kimberlite to carbonatite melt: New experimental constraints. *Chemical Geology*. **353**, 132–139.
- Braunger S., Marks M.A.W., Wenzel T., Chmyz L., Azzone R.G., Markl G. (2020) Do carbonatites and alkaline rocks reflect variable redox conditions in their

- upper mantle source? *Earth Planet. Sci. Lett.* **533**, 116041 doi:10.1016/j.epsl.2019.116041
- Brey G.P., Kogarko L.N., Ryabchikov I.D. (1991) Carbon dioxide in kimberlitic melts. *Neues Jahrb Mineral Monatshefte*, **4**, 159–168.
- Bulakh A.G., Anastasenko G.F., Dakhiya L.M. (1967) Calzirtite from carbonatites of northern Siberia. *Amer. Miner.* **52**(11–12), 1880–1885.
- Chakhmouradian A.R. (2006) High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chemical Geology*, **235**, 138–160.
- Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. (1997) Compositional variation of perovskite-group minerals from carbonatite complexes of the Kola alkaline province, Russia. *The Can. Miner.* **35**, 1293–1310.
- Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. (2000) Occurrence, alteration patterns and compositional variation of perovskite in kimberlites. *Can. Mineral.* **38**, 975–994.
- Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Kamenetsky V.S., Sharygin V.V., Golovin A.V. (2013) Trace-element partitioning in perovskite: Implications for the geochemistry of kimberlites and other mantle-derived undersaturated rocks. *Chemical Geology*, **353**, 112–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.007>
- Chakhmouradian A.R., Williams C.T. (2004) 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* (eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Chapman & Hall. Mineral. Soc. **10**, 293–340.
- Chayka I.F., Kamenetsky V.S., Malitch K.N., Vasil'ev Y.R., Zelenski M.E., Abersteiner A.B., Kuzmin I.A. (2023) Behavior of critical metals in cumulates of alkaline ultramafic magmas in the Siberian large igneous province: Insights from melt inclusions in minerals. *Ore Geology Reviews*, **160**, 105577. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105577>
- Chen W., Kamenetsky V.S., Simonetti A. (2013) Evidence for the alkalic nature of parental carbonatite melts at Oka complex in Canada. *Nat. Commun.* **4**:2687. doi: 10.1038/ncomms3687
- Cooper A.F., Gittins J., Tuttle O.F. (1975) The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis. *Amer. J. Sci.* **275**, 534–560.
- Dawson J.B. (1962) Sodium carbonatite lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika. *Nature*, **195**, 1075–1076.
- Galuskin E.V., Gazeev V.M., Armbruster Th., Zadov A., Galuskin I.O., Pertsev N.N., Dzierzanowski P., Kadiyski M., Gurbanov A., Wrzalik R., Winiarski A. (2008) Lakargiite CaZrO_3 – a new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia. *Amer. Miner.* **93**, 1903–1910.
- Ghobadi M., Gerdes A., Kogarko L., Höfer H., Brey G. (2018) In situ LA-ICPMS isotopic and geochronological studies on carbonatites and phoscorites from the Guli massif, Maymecha-Kotuy, Polar Siberia. *Geochem. Int.* **56**(8), 766–783. DOI: 10.1134/S0016702918080049
- Ghobadi M., Brey G.P., Gerdes A., Höfer H.E., Keller J. (2022) Accessories in Kaiserstuhl carbonatites and related rocks as accurate and faithful recorders of whole rock age and isotopic composition. *Int. J. Earth sci. (geol. Rundschau)*, **111**, 573–588. doi:10.1007/s00531-021-02130-9
- Hamilton D.L., Bedson P., Esson J. (1989) The behavior of trace elements in the evolution of carbonatites. *Carbonatites: genesis and evolution* (ed. Bell K.). London: Unwin Hyman. 405–427.
- Hammouda T., Chantel J., Devidal J.-L. (2010) Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 7220–7235.
- Jago B., Gittins J. (1993) Pyrochlore crystallization in carbonatites: the role of fluorine // *S. Afr. J. Geol.* **96**, 149–160.
- Kjarsgaard B.A. (1998) Phase relations of a Carbonated High-CaO Nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa. *J. Petrol.* **39**(11–12), 2061–2075.
- Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L., Peterson T.D. (1995) Peralkaline Nephelinite/Carbonatite Liquid Immiscibility: Comparison of Phase Compositions in Experiments and Natural Lavas from Oldoinyo Lengai. *Carbonatite volcanism. Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites*. (eds. Bell K., Keller J.). Berlin: Springer-Verlag, 163–190. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79182-6>
- Kjarsgaard B.A., Mitchell R.H. (2008) Solubility of Ta in the system $\text{CaCO}_3\text{--Ca(OH)}_2\text{--NaTaO}_3\text{--NaNbO}_3 \pm \text{F}$ at 0.1 GPa: implications for the crystallization of pyrochlore-group minerals in carbonatites. *The Can. Miner.* **46**, 981–990. DOI: 10.3749/canmin.46.4.981
- Klemme S., van der Laan S.R., Foley S.F., Günther D. (1995) Experimentally determined trace and minor element partitioning between clinopyroxene and carbonatite melt under upper mantle conditions. *Earth Planet. Science Letters*, **133**, 439–448. doi:10.1016/0012-821X(95)00098-W
- Klemme S., Dalpé C. (2003) Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt. *Amer. Miner.* **88**, 639–646.
- Klemme S., Meyer H.-P. (2003) Trace element partitioning between baddeleyite and carbonatite melt at high pressures and high temperatures. *Chemical Geology*, **199**, 233–242.
- Kogarko L.N., Plant D.A., Henderson C.M.B., Kjarsgaard B.A. (1991) Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, Polar Siberia. *Contr. Miner. Petrol.* **109**, 124–129.
- Kogarko L.N., Ryabchikov I.D. (2000) Geochemical evidence for meimechite magma generation in the subcontinental lithosphere of Polar Siberia. *J. Asian Earth Sciences*, **18**, 195–203.
- Kogarko L.N., Zartman R.E. (2007) A Pb isotope investigation of the Guli massif, Maymecha-Kotuy alkaline-ultramafic complex, Siberian flood basalt province, Polar Siberia. *Miner. Petrol.* **89**, 113–132.
- Linnen R.L., Keppler H. (1997) Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**, 213–227.
- Lupini L., Williams C.T., Woolley A.R. (1992) Zr-rich garnet and Zr- and Th-rich perovskite from the Polino carbonatite, Italy. *Miner. Mag.* **56**, 581–586.

- Malmström J.C. Zirconolite: Experiments on the Stability in Hydrothermal Fluids. (2000) Zürich: Schweizerische Geotechnische Kommission, Physical description. 130 p.
- Mitchell R.H. (1996) Perovskites: A revised classification scheme for an important rare earth element host in alkaline rocks. *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. London: Chapman & Hall. Mineral. Soc. **6**, 41–76.
- Mitchell R.H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist*. **43**, 2049–2068.
- Mitchell R.H., Welch M.D., Chakhmouradian A.R. (2017) Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Miner. Mag.* **81**(3), 411–461.
- Mitchell R.H., Gittins J. (2022) Carbonatites and carbothermalites: a revised classification. *Lithos*. **430–431**. doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106861
- Rass I.T., Shmulovich K.I., Petrenko D.B. (2023) Distribution of trace elements between phases in the carbonate–phosphate system with fluorine at 500 MPa. *Lithos*. **440–441**, 107053. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2023.107053
- Reguir E.P., Chakhmouradian A.R., Pisiak L., Halden N.M., Yang P., Xu C., Kynický J., Couëslan C.G. (2012) Trace-element composition and zoning in clinopyroxene- and amphibole-group minerals: Implications for element partitioning and evolution of carbonatites. *Lithos*. **128–131**, 27–45.
- Reguir E.P., Salnikova E.B., Yang P., Chakhmouradian A.R., Stifeeva M.V., Rass I.T., Kotov A.B. (2021) U–Pb geochronology of calcite carbonatites and jacupirangite from the Guli alkaline complex, Polar Siberia, Russia. *Miner. Mag.* **85**, 469–483. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.53
- Sanfilippo A., Tribuzio R., Ottolini L., Hamada M. (2017) Water, lithium and trace element compositions of olivine from Lanzo South replacive mantle dunites (Western Alps): New constraints into melt migration processes at cold thermal regimes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **214**, 51–72.
- Sinclair W., Eggleton R.A., McLoughlin G.M. (1986) Structure refinement of calzirtite from Jacupiranga, Brazil. *Amer. Miner.* **71**(5–6), 815–818.
- Traversa G., Gomes C.B., Brotzu P., Buraglini N., Morbidelli L., Principato M.S., Ronca S., Ruberti E. (2001) Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rock from the Araxa complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). *An. Acad. Bras. Ci.*, **73**(1), 71–98. DOI: 10.1590/S0001–37652001000100008
- Voropaeva D., Arzamastsev A.A., Botcharnikov R., Buhre S., Gilbricht S., Götze J., Klemm R., Schulz B., Tichomirowa M. (2024) LREE rich perovskite in antiskarn reactions – REE transfer from pyroxenites to carbonatites? // *Lithos*. **468–469**, 107480. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2023.107480
- Walter B.F., Giebel R.J., Steele-MacInnis M., Marks M.A.W., Kolb J., Markl G. (2021) Fluids associated with carbonatitic magmatism: A critical review and implications for carbonatite magma ascent. *Earth Sci. Rev.* **215**, 103509. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103509
- Webster J.D., Tappen C.M., Mandeville C.W. (2009) Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite–melt–fluid. II: Felsic silicate systems at 200 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **73**, 559–581.
- Woolley A.R., Kempe D.R.C. (1989) Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distributions. *Carbonatites: genesis and evolution*. (ed. Bell K.) London: Unwin Hyman. 1–14.
- Woolley A. R., Kjarsgaard B.A. (2008) Carbonatite occurrences of the world: map and database. *Geol. Surv. Can.* **5796**, 1–28.
- Wu Fu-Y., Yang Y.-H., Mitchell R.H., Bellatreccia F. (2010) In situ U–Pb and Nd–Hf–(Sr) isotopic investigations of zirconolite and calzirtite. *Chem. Geol.* **277**(1–2), 178–195.
- Yaxley G.M., Anenburg M., Tappe S., Decree S., Guzmics T. (2022) Carbonatites: classification, sources, evolution and emplacement. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **50**, 261–293.
- Yoder H.S.Jr. (1973) Melilite stability and paragenesis. *Fortschr. Mineral.* **50**, 140–173.
- Zajzon N., Va’czi T., Fehe’r B., Taka’cs A., Szaka’l S., Weiszbürg T.G. (2013) Pyrophanite pseudomorphs after perovskite in Perkupa serpentinites (Hungary): a microtextural study and geological implications. *Phys. Chem. Minerals*. **40**, 611–623. DOI 10.1007/s00269-013-0596-2

COMPOSITIONAL EVOLUTION OF CALZIRTITE AND PEROVSKITE IN PHOSCORITES AND CARBONATITES OF THE GULI ALKALINE-ULTRAMAFIC COMPLEX (POLAR SIBERIA)

© 2025 L. N. Kogarko*, N. V. Sorokhtina**, N. N. Kononkova***

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Kosygin str., 19, Moscow, 119911 Russia*

**e-mail: kogarko@geokhi.ru*

***e-mail: nat_sor@rambler.ru*

****e-mail: nnzond@geokhi.ru*

Received July 9, 2024; revised September 6, 2024; accepted October 7, 2024

The paper presents data on the composition and phase heterogeneity of calzirtite $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ and perovskite CaTiO_3 , which are HFSE oxides that crystallized during the early stages of formation of the carbonatite rock series of the Guli alkaline–ultramafic complex in Polar Siberia. The composition of HFSE minerals systematically changed during the evolution of the carbonatite melt from phoscorites to carbonatites. The calzirtite enriched up to 6 wt % Nb_2O_5 , and the perovskite enriched up to 15 wt % Nb_2O_5 , 7.7 wt % ZrO_2 , and 6 wt % LREE_2O_3 in the phoscorites and early calcite carbonatites. Perovskite with low concentrations of admixtures crystallized in the late calcite carbonatites in association with U-, Th-, Ta-rich fluorcalciopyrochlore, thorianite, zirconolite, and baddeleyite. The composition of perovskite-group minerals evolved according to the following of isomorphic exchange schemes: $\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Zr}^{4+}$ and $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{REE}^{3+}$. The enrichment of the early calzirtite and perovskite generations in HFSE is explained by the high Nb, Zr, and *LREE* partition coefficients in carbonatite melt–mineral equilibria. During the crystallization of the carbonatite melt, the activity of alkaline elements decreased, which is confirmed by a decrease in sodium content in the perovskite and a change in the composition of the solid inclusions. The early generations of perovskite and calzirtite from the phoscorites commonly host numerous polyphase inclusions of Ca, Na, K, Ba, and Sr carbonates, halides, and alkali metal sulfides, whereas calcite, fluorapatite, pyrophanite, and barite are found in the late generations of these minerals. It is shown that the crystallization of the phoscorites have crystallized from anhydrous melt that contained no water, and this was favorable for the preservation of alkaline carbonates as solid inclusions in minerals.

Keywords: Phoscorites, carbonatites, perovskite, calzirtite, Guli complex, Polar Siberia