УДК 549.5+553.493.541

Nb-Fe-МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЦИРКОНОЛИТА В КАЛЬЦИТОВЫХ КАРБОНАТИТАХ БЕЛОЗИМИНСКОГО МАССИВА (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

В.В. Шарыгин[1], А.Г. Дорошкевич[1,2], Е.А. Хромова[2]
[1]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск; sharygin@igm.nsc.ru
[2]Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ

Nb-Fe-RICH ZIRCONOLITE GROUP MINERALS IN CALCITE CARBONATITES OF THE BELAYA ZIMA MASSIF (EASTERN SAYAN)

V.V. Sharygin[1], A.G. Doroshkevich[1,2], E.A. Khromova[2]
[1]Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk; sharygin@igm.nsc.ru
[2]Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude

Два типа Nb-Fe-цирконолитов по составу были выявлены в кальцитовых карбонатитах Белозиминского щелочного массива: «лаахит» $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14}$ (Nb_2O_5 > 28 мас. %; TiO_2 < 14 мас. %) и «Nb-Fe^{3+}-цирконолит» $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ (Nb_2O_5 < 25 мас. %; TiO_2 > 16 мас. %). Максимальные концентрации второстепенных компонентов в этих Nb-Fe-цирконолитах составили (мас. %): ThO_2 2.2; MnO 1.5; MgO 0.6; Ta_2O_5 1.1; HfO_2 0.6; Y_2O_3 0.5; REE_2O_3 5.7; FeO 9.4. Характер химической зональности индивидуальных зёрен указывает на гетеровалентный изоморфизм $Nb^{5+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Ti^{4+} + Fe^{3+}$, при этом выявлена эволюция состава «лаахита» $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14} \rightarrow Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ от центра к краю зёрен, тогда как в «Nb-Fe^{3+} цирконолите» отмечена обратная тенденция. Концентрация гипотетического минала $CaREEZr_2NbTi_2Fe^{2+}O_{14}$ в обоих минералах не превышает 15 мол. %. «Лаахит» присутствует в карбонатитах центральной части массива с высоким содержанием фторкальциопирохлора и низким количеством Na-Fe-силикатов, а «Nb-Fe^{3+}-цирконолит» обнаружен в карбонатитах, обогащённых Na-Fe-амфиболами и эгирином и обеднённых фторкальциопирохлором (вблизи контакта с силикатными породами массива). Появление контрастных составов Nb-Fe-цирконолитов связывается с локальными T-X-fO_2 условиями кристаллизации кальцитовых карбонатитов. Кратко обсуждается номенклатура группы цирконолита, а именно: вопрос о возможном выделении Nb-Fe-цирконолитов в отдельную подгруппу (лаахит, гипотетические минералы $CaREEZr_2NbTi_2(Mn,Fe)^{2+}O_{14}$ и $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$).

Илл. 7. Табл. 3. Библ. 59. *Приложение* (таблиц 2, иллюстраций 3).

Ключевые слова: группа цирконолита, Nb-Fe-цирконолит, лаахит, фторкальциопирохлор, карбонатит, Белозиминский щелочной массив, Восточный Саян.

Two compositional varieties of Nb-Fe-zirconolites have been found in calcite carbonatites of the Belaya Zima alkaline massif: «laachite» $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14}$ (Nb_2O_5 > 28 wt. %; TiO_2 < 14 wt. %) and «Nb-Fe^{3+}-zirconolite» $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ (Nb_2O_5 < 25 wt. %; TiO_2 > 16 wt. %). Maximum contents of minor components in these minerals are (wt. %): ThO_2 2.2; MnO 1.5; MgO 0.6; Ta_2O_5 1.1; HfO_2 0.6; Y_2O_3 0.5; REE_2O_3 5.7; FeO 9.4. Chemical zoning patterns of individual grains are evident of heterovalent $Nb^{5+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Ti^{4+} + Fe^{3+}$ isomorphism; the core-to-rim evolution of $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14} \rightarrow Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ was revealed in «laachite» in contrast to reverse trend in «Nb-Fe^{3+}-zir-

conolite». The content of hypothetical Ca*REE*$Zr_2NbTi_2(Mn,Fe)^{2+}O_{14}$ end-member in both phases is < 15 mole %. «Laachite» occurs in carbonatites enriched in fluorcalciopyrochlore and depleted in Na-Fe-silicates (central part of the massif), whereas «Nb-Fe^{3+}-zirconolite» was found in carbonatites with abundant Na-Fe-amphiboles and aegirine and low amount of fluorcalciopyrochlore (near the contact with silicate rocks). The occurrence of diverse Nb-Fe-zirconolites can be related to local T-X-fO_2 conditions of calcite carbonatite crystallization. The nomenclature of the zirconolite group is briefly discussed, namely, possible allocation of Nb-Fe-zirconolites into individual subgroup (laachite, hypothetical minerals Ca*REE*$Zr_2NbTi_2(Mn,Fe)^{2+}O_{14}$ and $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$).

Figures 7. Tables 3. References 59. *Supplement* (Tables 2, Figures 3).

Keywords: zirconolite group, Nb-Fe-zirconolite, laachite, fluorcalciopyrochlore, carbonatite, Belaya Zima alkaline massif, Eastern Sayan.

Введение

Минералы группы цирконолита являются акцессориями, кристаллизующимися в различных геологических обстановках. Они наиболее характерны для SiO_2-недосыщенных пород, в частности, для щелочных пород и карбонатитов (Бородин и др., 1960; Harding et al., 1982; Gieré, 1986; Williams, Gieré, 1988, 1996; Platt et al., 1987; Bayliss et al., 1989; D'Orey, 1991; Zakrzewski et al, 1992; Harley, 1994; Hoog, Bergen, 1997; Gieré et al., 1998; Bulakh et al., 1999; Chakhmouradian, Williams, 2004; и др.). В настоящее время к группе цирконолита относят три политипных модификации цирконолита с общей формулой $CaZrTi_2O_7$ (ромбический цирконолит-3*O*, моноклинный цирконолит-2*M* и тригональный цирконолит-3*T*), кубический циркелит (Ca,Th,*REE*)$Zr(Ti,Nb)_2O_7$, рентгеноаморфные цирконолиты (Bayliss et al., 1989) и лаахит $(Ca,Mn)_2(Zr,Mn)_2Nb_2TiFeO_{14}$ – моноклинный аналог цирконолита-3*O* с Nb > Ti (Chukanov et al., 2014). Большинство природных цирконолитов иногда достаточно сильно отклоняются от идеального состава $CaZrTi_2O_7$ за счёт вхождения целого ряда элементов, заметно различающихся по ионному радиусу и валентности (Williams, Gieré, 1996; Gieré et al., 1998). Это свидетельствует о том, что кристаллическая структура цирконолита достаточно хорошо адаптируется к различным изоморфным замещениям (Gatehouse et al., 1981; Sinclair, Eggleton, 1982; Mazzi, Munno, 1983; White, 1984; Rossel, 1992 a,b; Cheary, Coelho, 1997). Статистическая обработка химических данных (до 2000 г.) по природным цирконолитам позволила выделить пять основных гипотетических членов в пределах группы: $CaZrTi_2O_7$, $CaZrMe^{5+}Me^{3+}O_7$, $(Th,U)ZrTiMe^{2+}O_7$, *REE*$ZrTiMe^{3+}O_7$ и *REE*$ZrMe^{5+}Me^{2+}O_7$, где Me^{5+} = Nb^{5+}, Ta^{5+}; Me^{3+} = Fe^{3+}, Al^{3+}; Me^{2+} = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+} (Gieré et al., 1998). Начиная с 2000 года, банк данных по минералам группы цирконолита пополнился очень значительно: были выявлены фаза с существенной долей *REE*$ZrNb^{5+}(Mn,Fe)^{2+}O_7$ (Della Ventura et al., 2000) и другие Y-, *LREE*-, *HREE*-доминантные фазы (Корчак, 2008; Szeleg, Škoda, 2008; Yakovleva, Pekov, 2010; Меньшиков и др., 2014; Sharygin, 2014), охарактеризованы минералы из новых проявлений (Bellatreccia et al., 2002; Della Ventura et al., 2001; Blass et al., 2003; Chakhmouradian, Williams, 2004; Rajesh et al., 2006; Старикова, 2007; Tropper et al., 2007; Azzone et al., 2009) и открыт лаахит (Chukanov et al., 2014).

В данной статье приведены составы Nb-Fe-доминантных минералов группы цирконолита из Белозиминского массива в Восточном Саяне, т.к. эти минералы являются дополнительными концентраторами циркония и ниобия в карбонатитовых комплексах.

Методы исследования

Химический состав минералов группы цирконолита изучен на электронных сканирующих микроскопах с энергодисперсионными спектрометрами (EDS): MIRA 3 LMU (система микроанализа INCA Energy-450 XMax-80, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск) и LEO-1430 (система микроанализа IncaEnergy-300, Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ), получены фотографии в обратно-рассеянных электронах (BSE) и элементные карты для цирконолитов и ассоциирующих с ними минералов. Условия EDS-анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 1.5 нА, время набора спектров 20–60 с. В качестве образцов сравнения для большинства элементов использованы простые химические соединения и чистые металлы: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al),

диопсид (Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), BaF_2 (Ba, F), $Ca_2P_2O_7$ (P), Ti, Nb, Zr, Fe, Mn, Zn и др. Для количественной оптимизации (нормировки на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применялся металлический Co.

Часть анализов Nb-Fe-цирконолитов и других минералов выполнена на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8100 (Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск) в режиме волновой дисперсии (WDS). Условия WDS-анализа для цирконолита: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 10 нА, диаметр пучка 2 мкм, стандарты – гематит (Fe), диопсид (Ca, Si, Mg), Mn-гранат (Mn), альбит (Na, Al), ортоклаз (K), рутил (Ti), циркон (Zr, Hf), $LiNbO_3$ (Nb).

Одно зерно цирконолита, предварительно изученное на сканирующем микроскопе, было проанализировано на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL Hyperprobe JXA-8500F (WDS-метод, Научно-исследовательский центр по наукам о Земле, г. Потсдам, Германия), а затем методом LA-ICP-MS с использованием системы ESI New Wave UP193-FX, соединённой с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 7500i ICP-MS (Фридрих-Александр Университет, г. Эрланен-Нюрнберг, Германия). LA-ICP-MS 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/см^2 при частоте повторения 16 Гц и диаметре пучка 10–50 мкм. Калибровка масс определяемых элементов проводилась по стандарту NIST SRM 610.

Краткая геолого-минералогическая характеристика Белозиминского массива

Белозиминский 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, расположенного 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 протяжённостью до 200 км и шириной 30 км (Фролов и др., 2003).

Белозиминский массив, а также одноимённое Nb-*REE*-месторождение детально исследовались в 1950–80-е годы. Было изучено строение массива, 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; Багдасаров, Вороновский, 1980; Фролов и др., 2003).

Белозиминский массив представляет собой многофазную интрузию центрального типа, занимающую на поверхности площадь около 18 км^2. Массив несколько вытянут в северо-западном направлении согласно простиранию контролирующего его разлома (Пожарицкая, Самойлов, 1972; Doroshkevich et al., 2016). Вмещающими являются породы песчано-сланцевой толщи верхнего протерозоя с пластами кварцитов и согласными дайками диабазов. Контакты с вмещающими породами резкие и хорошо маркируются по ореолу фенитов (иногда до сотен метров в ширину). Центр массива – это сложно построенный шток площадью около 10 км^2, выполненный карбонатитами и прослеженный бурением до глубины 1.5 км. Щелочные силикатные породы (мельтейгиты, ийолиты, нефелиновые сиениты) образуют полукольцевое тело вокруг карбонатитового штока.

Карбонатиты представлены кальцитовыми, кальцит-доломитовыми и анкеритовыми разновидностями, при этом кальцитовые карбонатиты являются самыми ранними и преобладают над другими типами карбонатитов (Doroshkevich et al., 2016). Появление кальцит-доломитовых и анкеритовых разновидностей связывают с поздне- или постмагматическими процессами (Пожарицкая, 1962; Пожарицкая, Самойлов, 1972; Doroshkevich et al., 2016).

Текстура кальцитовых карбонатитов массивная, иногда полосчатая, а структура – от мелко- до крупнозернистой (рис. 1). Помимо карбонатов, типоморфными минералами являются флогопит, клинопироксен состава диопсид-геденбергит-эгирин, магнетит, гидроксил-фторапатит (близок к $Ca_5(PO_4)_3F_{0.5}(OH)_{0.5}$), минералы группы пирохлора, оливин, сульфиды (преимущественно пирротин, сфалерит), иногда щелочной амфибол (магнезиоарфведсонит, магнезиорибекит); акцессорные и

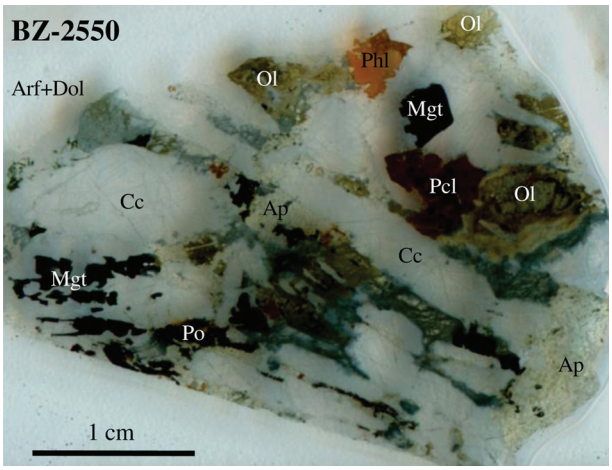

Рис. 1. Общий вид кальцитового карбонатита Белозиминского щелочного массива.

Образец BZ-2550: Cc – кальцит; Phl – флогопит-тетраферрифлогопит; Pcl – фторкальциопирохлор; Ap – гидроксил-фторапатит; Ol – оливин; Mgt – магнетит; Po – пирротин; Dol – доломит; Arf – магнезиоарфведсонит.

Fig. 1. General view of calcite carbonatite from the Belaya Zima alkaline massif.

Sample BZ-2550: Cc – calcite, Phl – phlogopite-tetraferriphlogopite, Pcl – fluorcalciopyrochlore, Ap – hydroxyl-fluorapatite, Ol – olivine, Mgt – magnetite, Po – pyrrhotite, Dol – dolomite, Arf – magnesioarfvedsonite.

второстепенные минералы – тетраферрифлогопит, минералы группы цирконолита, циркон, колумбит-(Fe), рутил, бадделеит, анкилит-(Ce), минералы группы бурбанкита, баотит, катаплеит, илерит, *REE*-фторкарбонаты и другие (Doroshkevich et al., 2016). В некоторых образцах кальцитовых карбонатитов видны признаки поздне- и постмагматического преобразования, в частности, локально появляется ассоциация доломит + щелочной амфибол ± эгирин, а оливин частично серпентинизирован (см. рис. 1). К настоящему времени в кальцитовых карбонатитах Белозиминского массива выявлены 73 минерала (см. *Приложение*, Таблица 1S). Химический состав основных и второстепенных минералов в этих карбонатитах представлен в Таблице 2S (см. *Приложение*). По термобарогеохимическим данным, кальцитовые карбонатиты образовались при температурах около 1000 °C (Андреева и др., 2004, 2007; Андреева, 2014). Более широкий интервал по температурам гомогенизации включений в силикатах и апатите (990–1260 °C) приводится для других типов карбонатитов Белой Зимы, а для анкеритовых карбонатитов – более 730 °C (Панина, Подгорных, 1975, 1979). Согласно изотопным термометрам, полученным для кальцитовых и анкеритовых карбонатитов, температуры попадают в интервал 800 °C и 570–430 °C, соответственно (Doroshkevich et al., 2016). Именно вещественные исследования и оценки температур позволили выделить магматический (для кальцитовых) и гидротермальный (для анкеритовых) этапы образования карбонатитов (Андреева, 2014; Doroshkevich et al., 2016).

Возраст нефелиновых сиенитов (U-Pb датирование цирконов) составляет 643 млн лет (Ярмолюк 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 согласуется с возрастом нефелиновых сиенитов.

Изученные образцы кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива были отобраны из керна скважин и немного различаются по минеральному составу. Образцы BZ-2550 и BN-3 содержат больше пирохлора, магнетита, Sr-содержащих карбонатов и циркона, чем образец BZ-OL, для которого более характерны Na-Fe-Mg силикаты (диопсид-эгирин, магнезиоарфведсонит), ильменит и малое количество пирохлора.

Минерал группы цирконолита в кальцитовых карбонатитах

Следует отметить, что первые сведения о минерале группы цирконолита в карбонатитах массивов Восточного Саяна (иногда без упоминания конкретного массива) относятся к началу 1960-х годов. Он описывался как циркелит, обогащённый FeO_t (общее железо) и Nb_2O_5, и для него были приведены оптические, физические и химические данные (Гайдукова, Здорик, 1962; Гайдукова и др., 1964; Пожарицкая и др., 1966; Пожарицкая, Самойлов, 1972). Нам удалось обнаружить акцессорные Nb-Fe-цирконолиты в трёх образцах кальцитовых карбонатитов массива Белая Зима. Они встречаются преимущественно как включения во фторкальциопирохлоре, реже – в магнетите и гидроксил-фторапатите, а также и в карбонатно-силикатном агрегате в виде одиночных призматических кристаллов или их сростков (рис. 2–4). Цирконолит достаточно чётко отличается от фторкальциопирохлора в проходящем свете по красно-коричневому цвету, а в отражённом свете – по более яркому отражению

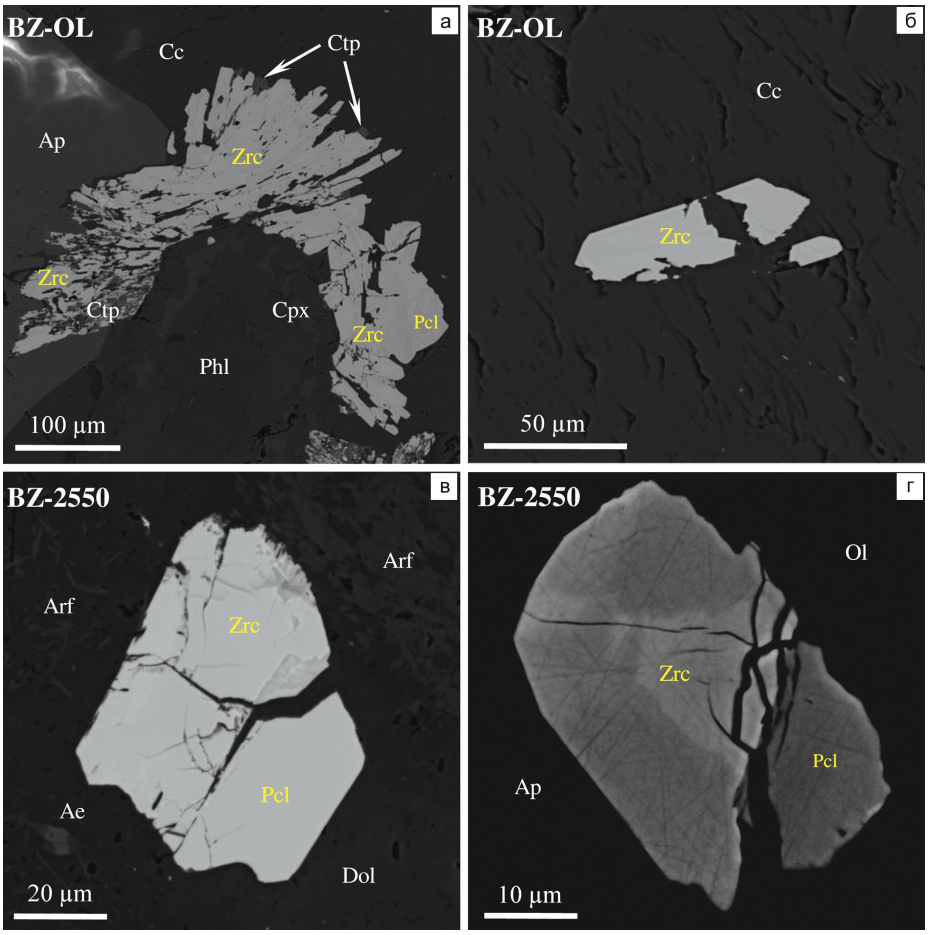

Рис. 2. Nb-Fe-содержащие минералы группы цирконолита (Zrc) в карбонатно-силикатном агрегате кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива.

Ctp – Na-Zr-H_2O-силикат (катаплеит *или* илерит); Cpx – клинопироксен (состава от диопсида до эгирина); Ae – эгирин; Ol – оливин (форстерит); Cc, Phl, Pcl, Ap, Dol, Arf – см. рис. 1. BSE-фото.

Fig. 2. Nb-Fe-rich zirconolite group minerals in carbonate-silicate aggregate of calcite carbonatite from the Belaya Zima massif.

Ctp – Na-Zr-H_2O silicate (catapleiite or hilairite); Cpx – clinopyroxene (composition varies from diopside to aegirine); Ae – aegirine; Ol – olivine (forsterite); Cc, Phl, Pcl, Ap, Dol, Arf – see Fig. 1. BSE-images.

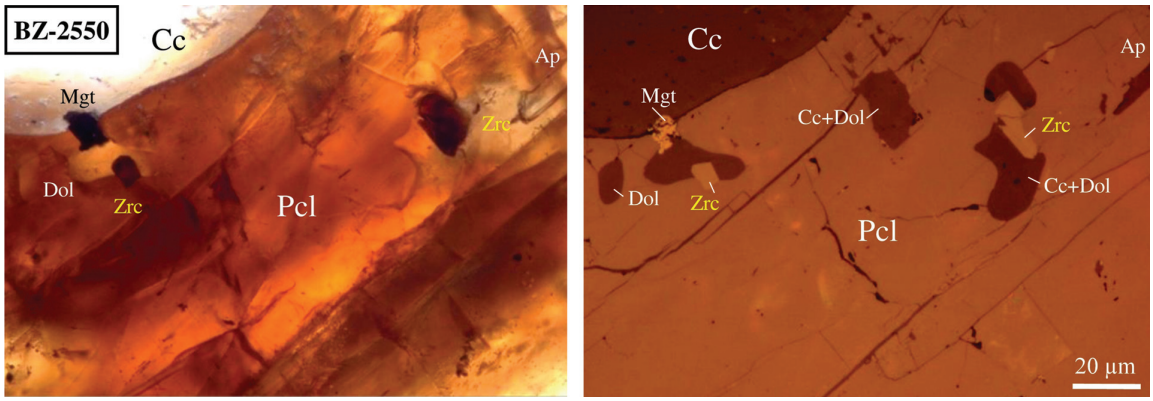

Рис. 3. «Лаахит» (Zrc) в краевой зоне кристалла фторкальциопирохлора в кальцитовом карбонатите Белозиминского массива.

Шлиф BZ-2550; обозначения минералов см. рис. 1 и 2. Проходящий и отражённый свет.

Fig. 3. Zirconolite group mineral («laachite») in the outer zone of fluorcalciopyrochlore crystal in the calcite carbonatite from the Belaya Zima massif.

Thin section BZ-2550; for mineral abbreviations, see Figs. 1 and 2. Transmitted and reflected light.

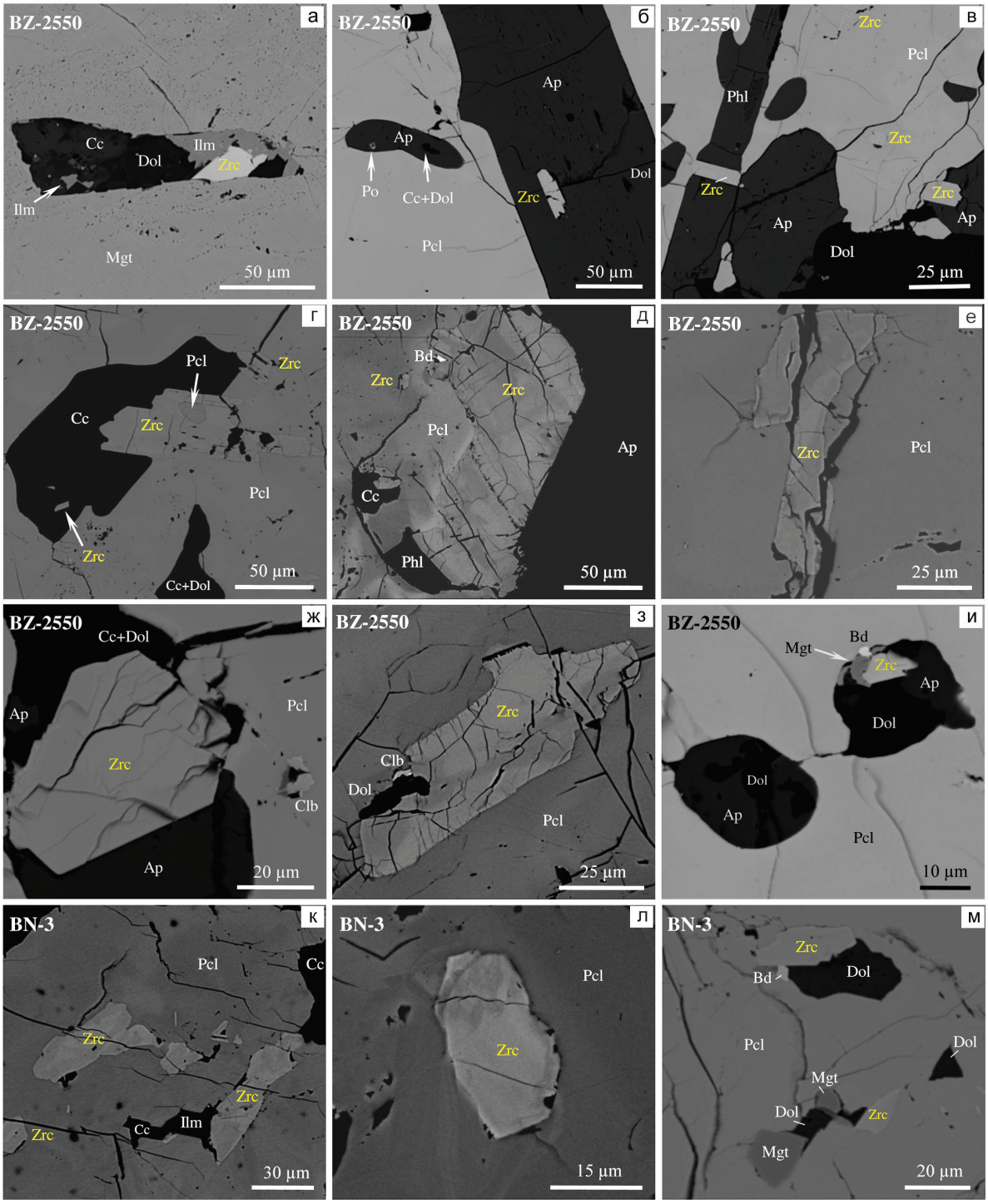

Рис. 4. «Лаахит» (Zrc) из включений в магнетите (Mgt), гидроксил-фторапатите (Ap) и фторкальциопирохлоре (Pcl) из кальцитовых карбонатитов (Белозиминский массив).

Bd – бадделеит; Clb – колумбит-(Fe); Ilm – ильменит; Phl – флогопит-тетраферрифлогопит. Cc, Dol, Po – см. рис. 1. BSE-фото.

Fig. 4. «Laachite» (Zrc) from inclusions in magnetite (Mgt), hydroxyl-fluorapatite (Ap) and fluorcalciopyrochlore (Pyr) from calcite carbonatites, (Belaya Zima alkaline massif).

Bd – baddeleyite; Clb – columbite-(Fe); Ilm – ilmenite. Cc, Dol, Po – see Fig. 1. BSE-images.

(см. рис. 3). Однако на BSE-фотографиях различия между этими двумя минералами не столь значительны и выявляются лишь на высококонтрастных снимках. Иногда в проходящем свете в минерале группы цирконолита фиксируются участки тёмно-коричневого или чёрного цвета, что, по-видимому, связано с процессами метамиктизации. На высококонтрастных BSE фотографиях в некоторых зёрнах цирконолитовой фазы выявляются участки разного состава (см. рис. 2 и 4), не воспринимающиеся как ростовая зональность, которая более обычна для кристаллов фторкальциопирохлора в исследованных породах*). Мы не исключаем того, что такая неоднородность может быть связана с перераспределением вещества при метамиктизации. Для рентгенометрических исследований было отобрано зерно цирконолита размером 40 × 40 микрон (обр. BZ-2550), но данные не удалось получить из-за рентгеноаморфности фазы.

Хотелось бы немного остановиться на составе пирохлоров, которые постоянно ассоциируют с Nb-Fe цирконолитами в кальцитовых карбонатитах Белой Зимы. На данный момент в плане номенклатуры этой надгруппы мы придерживаемся классификации, недавно принятой ММА (Atencio et al., 2010; Christy, Atencio, 2013). Ритмично-зональные кристаллы в кальцитовых карбонатитах по химическому составу близко соответствуют фторкальциопирохлору $(Ca,Na)_2(Nb,Ti)_2O_6F$, а отклонения от этого состава (контрастные зоны, см. Приложение табл. 2S) в основном обусловлены разными концентрациями ThO_2. В отдельных зонах содержания ThO_2 могут достигать до 10.5 мас. %. Кенопирохлоры, гидропирохлор и «гидроксилстронциопирохлор» (до 33 мас. % SrO) в исследованных карбонатитах встречаются достаточно редко и иногда приурочены к краевым зонам первичного фторкальциопирохлора.

В кристаллах фторкальциопирохлора с тонкоритмичной (первичной) зональностью в кальцитовых карбонатитах Белой Зимы были выявлены обильные полифазные и монофазные кристаллические включения (см. рис. 4). Они расположены хаотично, не приурочены к каким-либо зонам роста минерала-хозяина, и их размер обычно не превышает 100 мкм. В этих включениях помимо главных минералов карбонатита (кальцита, доломита, гидроксил-фторапатита, флогопита, магнетита, пирротина) выявлен широкий спектр минералов, концентрирующих Zr, Nb, REE, Th и Sr: бадделеит, Nb-Fe-обогащённый цирконолит, катаплеит, колумбит, стронцианит, анкилит-(Ce), Nb-рутил («ильменорутил») и другие (Sharygin, Doroshkevich, 2016). Во включениях Ca-Mg-Fe-карбонаты иногда образуют тонкокристаллический агрегат, в котором присутствуют кальцит, доломит и фазы промежуточного состава, приближающиеся к анкериту, иногда к кутногориту и родохрозиту. В целом, взаимоотношения минералов как во включениях, так и в карбонатно-силикатном агрегате показывают, что бадделеит и минералы группы цирконолита, по-видимому, являются более ранними, чем фторкальциопирохлор (см. рис. 2–4).

Химический состав минерала группы цирконолита

В результате микрозондовых исследований были получены 142 анализа минералов группы цирконолита из кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива. Минералы имеют специфический состав и обогащены Nb_2O_5 и FeO_t (табл. 1–3), как отмечалось в ранних работах (Гайдукова, Здорик, 1962; Гайдукова и др., 1964; Пожарицкая и др., 1966; Пожарицкая, Самойлов, 1972). Следует отметить, что минерал из образца BZ-OL в среднем характеризуется относительно более высокими концентрациями Ti, Ca и Fe^{3+} и более низкими – Nb, чем цирконолиты из других образцов карбонатитов (BZ-2550, BN-3) (см. табл. 1–3; рис. 5); эмпирические формулы (по среднему из *n* анализов) приведены ниже.

BZ-OL (*n = 12*):

$(Ca_{1.85}REE_{0.13}Th_{0.01}Y_{0.01})_{\Sigma 2.0}Zr_{1.93}Nb_{1.37}Ti_{1.68}Fe^{2+}_{0.38}Fe^{3+}_{0.51}Mn_{0.08}Mg_{0.06}O_{14}$

BZ-2550 (*n = 100*):

$(Ca_{1.75}REE_{0.16}Na_{0.01}Th_{0.03}Mn_{0.05}Y_{0.01})_{\Sigma 2.1}Zr_{1.95}Nb_{1.81}Ti_{1.16}Fe^{2+}_{0.77}Fe^{3+}_{0.15}Mn_{0.09}Mg_{0.07}O_{14}$

BN-3 (*n = 30*):

$(Ca_{1.75}REE_{0.17}Th_{0.01}Mn_{0.06}Y_{0.01})_{\Sigma 2.0}Zr_{2.00}Nb_{1.77}Ti_{1.19}Fe^{2+}_{0.73}Fe^{3+}_{0.18}Mn_{0.07}Mg_{0.05}O_{14.}$

Различия состава цирконолитов из включений в разных минералах и в карбонатно-силикатном агрегате карбонатита не очень существенны в пределах одного образца (см. табл. 1, 3). Максимальные концентрации второстепенных компонентов,

*) По составу некоторые зёрна Nb-Fe цирконолитов неоднородны – зональны и секториальны в сечениях (*Прим. Ред.*: см. рис. 2г, 4д, з, к, л).

Таблица 1

Химический состав (мас. %) минералов группы цирконолита из карбонатно-силикатного агрегата кальцитовых карбонатитов Белозиминского щелочного массива

Table 1

Chemical composition (wt. %) of the zirconolite group minerals from carbonate-silicate aggregate of calcite carbonatite of the Belaya Zima alkaline massif

№ образца	BZ-2550			BZ-OL					
n	*3* c	*1* c	*1* r	*1* c	*1* r	*1* c	*2* m	*1* r	*1* c
TiO_2	13.49	12.13	12.41	17.55	18.23	22.60	18.91	16.45	18.00
ZrO_2	30.21	30.76	31.22	32.34	31.77	32.64	32.63	32.28	31.01
HfO_2	0.18	0.20	0.30	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10
Nb_2O_5	28.02	30.25	28.84	23.85	23.02	17.57	21.69	24.41	24.90
Ta_2O_5	0.21	0.20	0.24	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ThO_2	1.06	0.74	0.73	0.50	0.50	0.55	0.50	0.50	0.50
FeO_t	8.26	8.38	8.72	8.54	8.34	8.49	8.49	8.88	8.53
MnO	1.19	1.21	1.17	0.67	1.06	0.68	0.84	1.03	1.10
MgO	0.26	0.36	0.32	0.30	0.30	0.35	0.30	0.30	0.30
CaO	12.41	12.79	12.75	13.79	14.06	14.17	13.75	13.47	13.97
Y_2O_3	0.19	0.06	0.08	0.13	0.13	0.15	0.13	0.13	0.24
La_2O_3	0.28	0.10	0.26	0.19	0.19	0.17	0.19	0.19	0.03
Ce_2O_3	1.53	1.26	1.33	1.04	1.04	1.64	1.75	1.34	0.70
Nd_2O_3	1.48	1.14	1.19	0.94	0.93	0.83	1.23	1.21	0.79
Na_2O	0.19	0.15	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	98.95	99.73	99.60	99.99	99.72	100.00	100.55	100.34	100.23
Расчёт формулы на 14 атомов кислорода									
Ca	1.74	1.78	1.78	1.86	1.88	1.86	1.83	1.82	1.86
Na	0.05	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LREE+Y	0.17	0.12	0.14	0.11	0.11	0.13	0.15	0.13	0.08
Th	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
ΣCa	1.99	1.96	1.95	1.98	2.00	2.01	1.99	1.96	1.95
Ti	1.33	1.19	1.21	1.66	1.71	2.08	1.77	1.56	1.69
Zr+Hf	1.93	1.96	1.99	1.98	1.94	1.95	1.98	1.99	1.89
Nb+Ta	1.67	1.78	1.70	1.36	1.30	0.97	1.22	1.39	1.40
$\Sigma(Ti+Zr+Nb)$	4.93	4.93	4.91	5.00	4.95	5.00	4.97	4.94	4.98
Fe^{3+}	0.30	0.24	0.31	0.51	0.65	0.87	0.65	0.58	0.53
Fe^{2+}	0.60	0.68	0.64	0.38	0.22	0.00	0.23	0.36	0.36
Mn	0.13	0.13	0.13	0.07	0.11	0.07	0.09	0.11	0.12
Mg	0.05	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
ΣFe	1.08	1.12	1.14	1.02	1.04	1.00	1.03	1.11	1.07

Примечание. Здесь и в табл. 3: Микрозондовый анализ. SiO_2, Al_2O_3, SrO, F – ниже предела обнаружения (менее 0.005 мас. %); Pr_2O_3, $HREE_2O_3$, UO_2, SnO_2, ZnO – не определялись; *n* – количество анализов; c, m, r – центр-середина-край зерна.

Note. Here and hereafter in Table 3: EMPA. SiO_2, Al_2O_3, SrO and F are below detection limits (< 0.005 wt. %); Pr_2O_3, $HREE_2O_3$, UO_2, SnO_2 and ZnO are not determined; *n* – amount of analyses; c, m, r – core-middle-rim of grain.

выявленные в зёрнах цирконолитов, соответствуют (в мас. %): ThO_2 2.2; MnO 1.5; MgO 0.6; Ta_2O_5 1.1; HfO_2 0.6; Y_2O_3 0.5; REE_2O_3 5.7; FeO_t 9.4.

По химическому составу Nb-Fe^{2+}-доминантную цирконолитовую фазу Белозиминского массива (обр. BZ-2550, BN-3) условно можно рассматривать как рентгеноаморфный аналог лаахита $(Ca,Mn)_2Zr_2Nb_2TiFeO_{14}$ (Chukanov et al., 2014), обеднённый MnO, ThO_2, Y_2O_3, REE_2O_3 и Al_2O_3. Отсутствие структурных данных для белозиминского минерала пока не позволяет проводить полную аналогию (возможны, например, различия по политипам). В целом, по соотношению главных компонентов «лаахит» Белозиминского массива более

Таблица 2

Химический (мас. %) и редкоэлементный (г/т) состав минерала группы цирконолита из агрегата кальцитового карбонатита Белозиминского массива

Table 2

Contents of major oxides (wt. %) and trace elements (ppm) in the zirconolite group mineral from aggregate of calcite carbonatite of the Belaya Zima massif

№ ан.	1	2	3
Микрозондовый анализ, *мас. %*			
TiO_2	17.72	18.00	16.02
ZrO_2	30.30	31.01	29.32
HfO_2	0.08	0.06	0.13
Nb_2O_5	24.80	24.90	27.87
Ta_2O_5	0.06	0.02	0.10
ThO_2	0.50	0.50	0.50
FeO	8.21	8.53	8.46
MnO	0.72	0.72	0.72
MgO	0.30	0.30	0.30
CaO	13.58	13.97	13.55
Y_2O_3	0.30	0.24	0.27
La_2O_3	0.21	0.03	0.17
Ce_2O_3	1.10	0.70	1.12
Nd_2O_3	0.88	0.57	0.86
Sm_2O_3	0.23	0.14	0.23
Gd_2O_3	0.16	0.08	0.10
Na_2O	0.00	0.00	0.00
Сумма	99.15	101.77	99.72
ЛА-ИСП-МС, *г/т*			
V	229	248	211
Ga	5.02	6.33	7.09
Sr	365	226	341
Ba	26.9	4.89	59.8
Hf	951	951	927
Ta	1403	1584	1374
Y	1980	1846	2002
La	1594	1429	1228
Ce	6907	6232	5529
Pr	1388	1339	1247
Nd	6409	6170	5454
Sm	1446	1383	1289
Eu	391	406	407
Gd	922	991	917
Tb	142	144	125
Dy	745	796	749
Ho	129	126	120
Er	264	284	280
Tm	34.6	35.4	34.5
Yb	176	207	201
Lu	19.5	20.2	19.5
$\sum REE$	20567.1	19562.6	17600.0

Примечание. Образец BZ-OL. Микрозондовый анализ (EMPA) выполнен в г. Потсдаме (Германия), LA-ICP-MS – в г. Эрлангене (Германия).

Note. Sample BZ-OL. EMPA was carried out in Potsdam (Germany), LA-ICP-MS analysis was conducted in Erlangen (Germany).

близок к идеальному составу $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14}$, чем голотип лаахита из Восточного Айфеля (Германия). По-видимому, «лаахит» в кальцитовых карбонатитах Белой Зимы является третьей находкой этого Nb-Fe-цирконолита после санидинитов Лаахерского вулкана (Chukanov et al., 2014) и ксенолитов фаялит-аннит-анортоклазовых фенитов в фойяитах Хибинского массива на Кольском полуострове (Меньшиков и др., 2014). Цирконолиты с высоким содержанием Nb_2O_5 (> 20 мас. %) и FeO_t (> 7 мас. %) были ранее выявлены в карбонатитах и фоскоритах щёлочно-ультраосновных массивов Карело-Кольского региона (Вуориярви, Ковдор, Сокли), в карбонатитах Кайзерштуля (Германия) и Прери Лейк (Канада) (Бородин и др., 1960; Капустин, 1971; Williams, 1996; Williams, Gieré, 1996 and reference herein; Bulakh et al., 1999; Chakhmouradian, Williams, 2004; Zaitsev et al., 2015; Шарыгин, 2016). По-видимому, некоторые из них также следует относить к лаахитам.

Тёмные и светлые участки, выявляемые на высококонтрастных BSE-фотографиях в некоторых зёрнах «лаахита» из кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива (см. рис. 2 и 4), немного различаются по составу. Светлые участки в большей степени обогащены REE_2O_3 и иногда ThO_2, но обеднены CaO (разница в пределах 1–2 мас. %), чем тёмные участки; остальные компоненты ведут себя поразному. Такие неоднородности иногда не совпадают с общей зональностью от центра к краю, которая фиксируется по увеличению концентраций Ti, *REE*, Th, Fe и уменьшению содержаний Nb и Ca на элементных картах (см. *Приложение*, рис. 1S-3S).

Цирконолитовая фаза с более высоким содержанием TiO_2 (> 16 мас. %) и низкой концентрацией Nb_2O_5 (< 25 мас. %) из кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива (обр. BZ-OL; см. табл. 1, 2) в большей степени близка к гипотетическому миналу $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ («Nb-Fe^{3+}-цирконолит»), чем к «лаахиту». Такие цирконолиты имеют зональное строение: от центра к краю повышаются концентрации Nb_2O_5, отчасти FeO_t и MnO, и понижаются содержания TiO_2 и CaO (см. табл. 1). Иногда проявляется тонкоритмичная зональность. Для них также получены данные по редкоэлементному составу (см. табл. 2).

Статистическая обработка данных химического состава всех цирконолитов из кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива позволяет выявить преобладающие изоморфные схемы (см. рис. 5). В целом, наблюдаются ярко выраженные нега-

Таблица 3

Химический состав (мас. %) минерала группы цирконолита из включений в минералах кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива

Table 3

Chemical composition (wt.%) of the zirconolite group mineral from inclusions in minerals of calcite carbonatites of the Belaya Zima massif

№ образца	BZ-2550								BN-3							
Включения	во фторкальциопирохлоре				в магнетите		в апатите		во фторкальциопирохлоре							
n	*1* с	*3* г	*1* с	*1* с	*1* с	*1* г	*2* с	*1* г	*1* с	*1* г	*1* с	*2* г	*2* с	*1* г	*2* с	*1* с
TiO_2	9.91	10.57	10.05	11.43	13.89	15.86	12.43	11.63	11.34	11.83	14.94	14.10	12.44	13.36	14.68	16.96
ZrO_2	31.34	30.42	30.60	30.48	31.76	32.50	30.91	31.98	31.79	31.70	30.48	31.14	30.74	29.77	30.60	29.99
HfO_2	0.21	0.16	0.33	0.06	0.11	0.18	0.17	0.10	0.21	0.17	0.20	0.16	0.11	0.06	0.13	0.18
Nb_2O_5	31.56	30.89	31.85	29.04	29.18	26.34	28.62	29.06	28.60	29.33	26.80	27.80	29.32	29.63	27.89	25.93
Ta_2O_5	0.27	0.22	0.20	0.27	0.03	0.07	0.36	0.35	0.00	0.00	0.08	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
ThO_2	0.33	0.77	0.85	1.88	0.07	0.04	1.14	1.00	0.00	0.00	0.95	0.25	0.37	0.24	0.18	0.17
FeO_t	9.23	9.00	8.50	8.91	8.94	9.42	7.81	7.86	8.76	8.54	8.19	8.23	8.01	7.81	7.71	8.04
MnO	1.19	1.24	1.25	1.16	1.13	1.06	1.24	1.27	1.19	1.02	1.06	1.04	1.43	1.30	1.23	1.20
MgO	0.40	0.38	0.30	0.32	0.27	0.25	0.27	0.29	0.26	0.19	0.32	0.27	0.26	0.22	0.18	0.19
CaO	13.17	12.64	12.36	12.30	13.51	13.71	12.33	12.62	11.79	11.70	12.09	12.46	11.70	12.19	12.76	13.02
Y_2O_3	0.09	0.14	0.03	0.16	0.00	0.00	0.20	0.13	0.15	0.00	0.21	0.21	0.24	0.19	0.24	0.17
La_2O_3	0.15	0.27	0.26	0.20	0.04	0.15	0.28	0.24	0.35	0.27	0.22	0.29	0.30	0.29	0.24	0.25
Ce_2O_3	1.14	1.39	1.20	1.68	0.56	0.54	1.52	1.27	3.20	3.19	1.95	1.80	2.75	2.47	1.76	1.79
Nd_2O_3	1.01	1.30	1.16	1.80	0.28	0.26	1.60	1.45	2.22	1.57	1.87	1.62	2.09	1.98	1.52	1.74
Na_2O	0.00	0.05	0.21	0.09	0.00	0.00	0.20	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00
Сумма	100.00	99.44	99.15	99.78	99.77	100.38	99.06	99.39	99.86	99.51	99.36	99.37	99.75	99.51	99.24	99.63
Расчёт формулы на 14 атомов кислорода																
Ca	1.83	1.78	1.75	1.73	1.84	1.84	1.74	1.78	1.67	1.66	1.69	1.74	1.66	1.72	1.77	1.78
Na	0.00	0.01	0.05	0.02	0.00	0.00	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
LREE+Y	0.12	0.15	0.13	0.19	0.04	0.04	0.17	0.15	0.29	0.24	0.20	0.18	0.27	0.24	0.19	0.18
Th	0.01	0.02	0.03	0.06	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
ΣCa	1.96	1.96	1.96	2.00	1.88	1.88	1.99	2.00	1.96	1.91	1.93	1.93	1.94	1.96	2.00	1.96
Ti	0.97	1.04	1.00	1.13	1.33	1.49	1.23	1.15	1.13	1.18	1.47	1.38	1.24	1.32	1.43	1.63
Zr+Hf	2.00	1.95	1.99	1.96	1.98	1.99	1.99	2.05	2.06	2.06	1.95	1.98	1.99	1.91	1.94	1.87
Nb+Ta	1.86	1.84	1.91	1.74	1.68	1.49	1.72	1.74	1.71	1.76	1.58	1.64	1.75	1.76	1.63	1.50
$\Sigma(Ti+Zr+Nb)$	4.83	4.84	4.90	4.83	4.99	4.97	4.94	4.94	4.89	4.99	5.00	5.00	4.97	4.99	5.00	5.00
Fe^{3+}	0.34	0.30	0.16	0.35	0.30	0.51	0.20	0.20	0.22	0.01	0.15	0.15	0.01	0.00	0.20	0.30
Fe^{2+}	0.66	0.68	0.78	0.63	0.65	0.47	0.66	0.66	0.75	0.94	0.74	0.74	0.87	0.85	0.64	0.56
Mn	0.13	0.14	0.14	0.13	0.12	0.11	0.14	0.14	0.13	0.11	0.12	0.11	0.16	0.14	0.13	0.13
Mg	0.08	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04
ΣFe	1.21	1.20	1.14	1.17	1.13	1.14	1.05	1.06	1.15	1.10	1.07	1.06	1.10	1.05	1.01	1.03

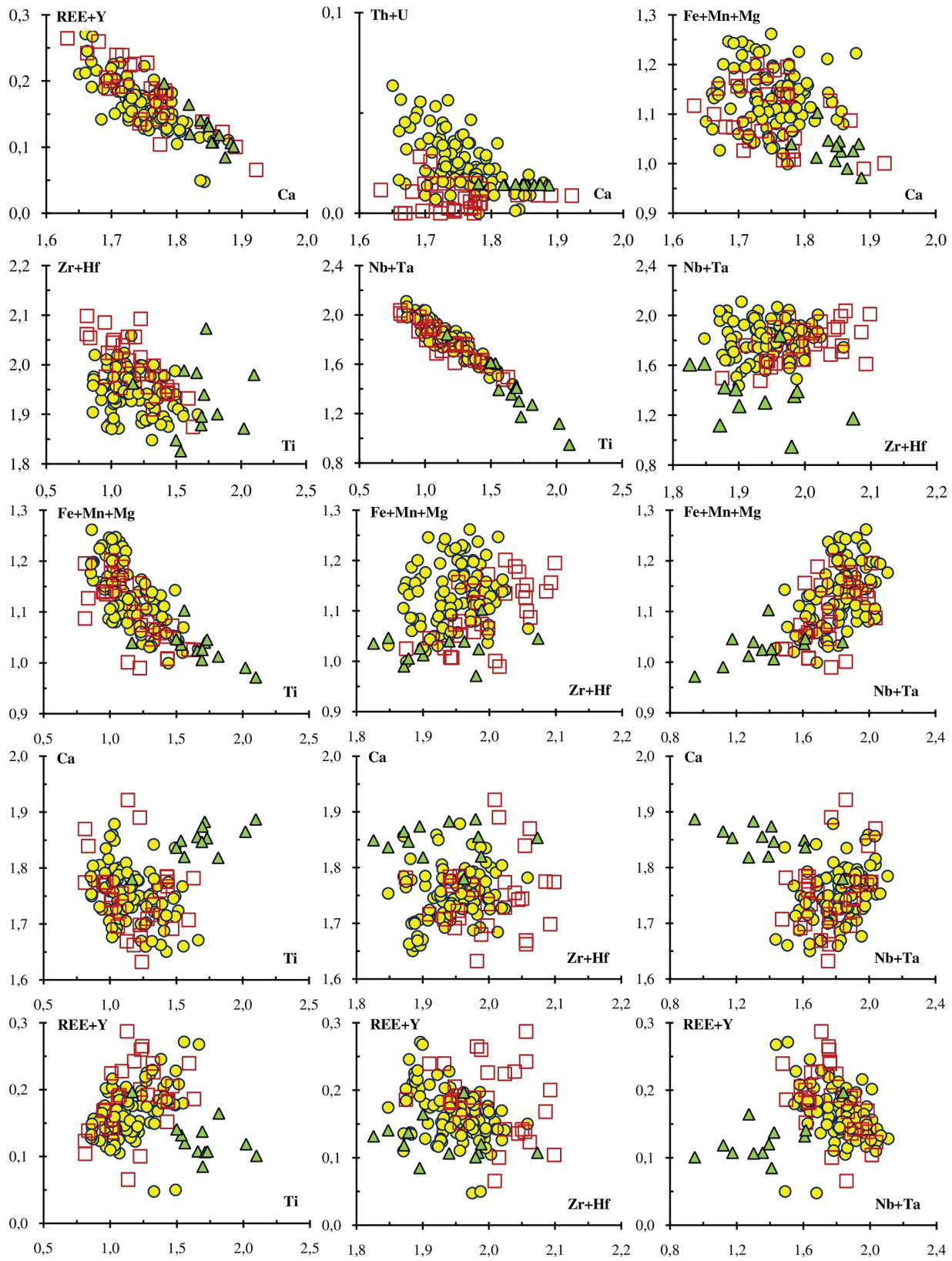

Рис. 5. Вариации состава (к.а.ф.) Nb-Fe-цирконолитов из кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива. Образцы: BZ-2550 *(кружки)*, BN-3 *(квадраты)*, BZ-OL *(треугольники)*.

Fig. 5. Compositional variations (a.p.f.u.) of Nb-Fe zirconolites from calcite carbonatites of the Belaya Zima massif. Circles – sample BZ-2550; squares – sample BN-3; triangles – sample BZ-OL.

тивные корреляции: Ca – (*REE* + Y); Ti – (Nb + Ta); Ti – (Fe_t + Mn + Mg); также ярко выражена положительная корреляция (Nb + Ta) – (Fe_t + Mn + Mg). Зависимости Ca и *REE* + Y с Ti и Nb + Ta, а также Zr с другими элементами, не проявляются четко. Однако если разбить составы на две группы («лаахит» и «Nb-Fe^{3+}-цирконолит»), то для «лаахита» выявлена позитивная корреляция Ti – (*REE* + Y) и отрицательная для Ti – Ca (возможный изоморфизм *REE* + 3Ti ↔ Ca + 2Nb + Fe^{3+}), а для «Nb-Fe^{3+}-цирконолита» – противоположные характеристики (возможный изоморфизм Ca + 2Ti ↔ *REE* + Nb + Fe^{2+}). На диаграмме (Ca+Nb) – (Ti + *REE* + Y) все точки составов укладываются вдоль линии $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14}$ – Ca*REE*$Zr_2NbTi_2Fe^{2+}O_{14}$ (рис. 6а), однако этот изоморфизм не учитывает разное валентное состояние Fe в «лаахите» и «Nb-Fe^{3+}-цирконолите». Взаимоотношения между гипотетическими миналами $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14}$ и $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ контролируются гетеровалентным изоморфизмом Nb^{5+} + Fe^{2+} ↔ Ti^{4+} + Fe^{3+}, что хорошо отображается на соответствующей диаграмме (см. рис. 6б). К сожалению, в случае реальных составов это может быть и «наведённая» корреляция, поскольку расчёт Fe^{2+} и Fe^{3+} производился формально (по балансу зарядов), и возможное замещение O^{2-} → $(OH)^{1-}$ не учитывалось. Следует отметить, что для исследованных цирконолитов возможны и другие схемы изоморфизма, в частности, 2Ti ↔ (Nb,Ta) + Fe^{3+} (рис. 7), Ti ↔ Zr и Ca ↔ Mn, но их вклад не столь значителен. В целом, для Nb-Fe цирконолитов Белой Зимы, по-видимому, могут реализовываться большинство изоморфных схем, предлагаемых для минералов группы цирконолита (Gieré et al., 1998). Однако «двойственность» Fe и Mn (разная валентность, разная позиция в структуре), а также низкие концентрации некоторых элементов не позволяют чётко отследить их. Структурные данные для лаахита Восточного Айфеля показали, что Mn может частично занимать позиции Ca, Zr и Fe (Chukanov et al., 2014).

Обсуждение и выводы

Исследование химического состава цирконолитов из кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива показало, что они имеют Nb-Fe специфику. Для этих пород характерны два типа составов Nb-Fe-цирконолита: «лаахит» $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14}$ и «Nb-Fe^{3+}-цирконолит» $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$, при этом концентрация *REE* миналов не превышает 15 мол. % (см. рис. 5). В целом, эволюция состава от центра к краю индивидуальных зёрен «лаахита» соответствует $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14}$ → $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$, тогда как в «Nb-$Fe^{3+}$ цирконолите» наблюдается обратная тенденция (см. табл. 1, 3). Такой характер химической зональности косвенно указывает на гетеровалентный изоморфизм Nb^{5+} + Fe^{2+} ↔ Ti^{4+} + Fe^{3+} (см. рис. 7). Появление контрастных составов Nb-Fe цирконолитов, по-видимому, отражает различные T-X-fO_2 условия кристаллизации разновидностей кальцитовых карбонатитов и их различное положение в пределах карбонатитового штока Белозиминского массива. Так, «Nb-Fe^{3+} цирконолит» характерен для разновидностей карбонатитов с вы-

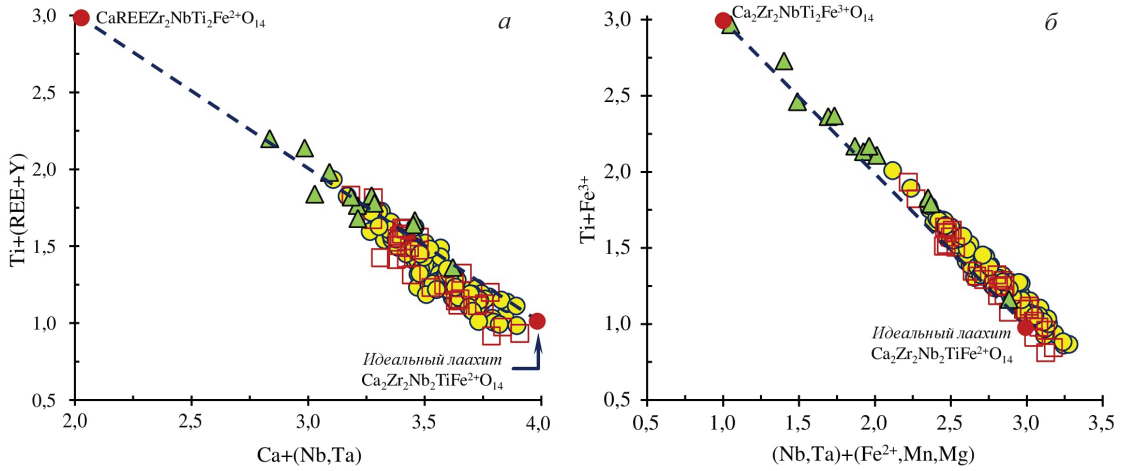

Рис. 6. Изоморфизм Ca + (Nb,Ta) ↔ Ti + REE (а) и (Nb,Ta) + (Fe^{2+},Mn,Mg) ↔ Ti + Fe^{3+} (б) (к.а.ф.) в Nb-Fe-цирконолитах из кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива. Обозначения см. рис. 5.

Fig. 6. Ca + (Nb,Ta) ↔ Ti + REE (a) and (Nb,Ta) + (Fe^{2+},Mn,Mg) ↔ Ti + Fe^{3+} (b) (in a.p.f.u.) isomorphism in Nb-Fe zirconolites from calcite carbonatites of the Belaya Zima massif. For legend, see Fig. 5.

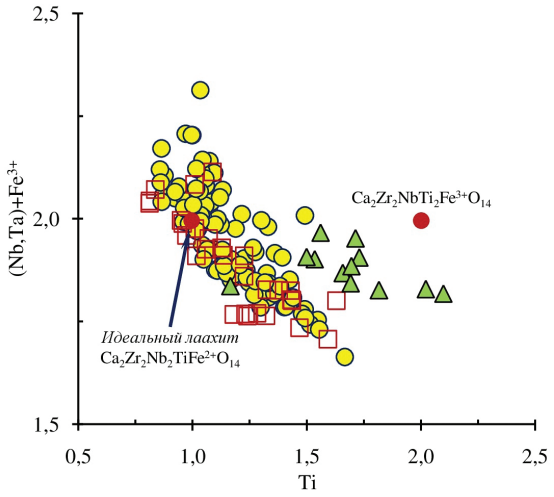

Рис. 7. Вариации состава на диаграмме Ti – (Nb, Ta) + Fe^{3+} (к.а.ф.) Nb-Fe-цирконолитов из кальцитовых карбонатитов Белозиминского массива. Обозначения см. рис. 5.

Fig. 7. Compositional variations on the Ti – (Nb,Ta) + Fe^{3+} diagram (a.p.f.u.) for Nb-Fe zirconolites from calcite carbonatites of the Belaya Zima massif. For legend, see Fig. 5.

соким содержанием Na-Fe-амфиболов и эгирина, которые обычно располагаются вблизи контакта с силикатными породами – мельтейгитами-ийолитами (Пожарицкая, Самойлов, 1972). «Лаахит» присутствует в карбонатитах с относительно высоким содержанием пирохлора и низкими концентрациями Na-Fe-амфиболов и эгирина (в центральной части штока).

Обзор данных по щёлочно-ультраосновным комплексам мира (Бородин и др., 1960; Капустин, 1971; Williams, 1996; Williams, Gieré, 1996; Bulakh et al., 1999; Chakhmouradian, Williams, 2004; и наши данные) показывает, что Nb-Fe специфика, по-видимому, является типоморфным признаком для цирконолитов интрузивных карбонатитов. При этом концентрации Nb и Fe достаточно высоки в этих цирконолитах, что уже позволяет определять их как индивидуальные минеральные виды. В связи с этим «назревает» выделение «лаахитовой» подгруппы в пределах группы цирконолита, в которую, по-видимому, можно отнести собственно лаахит $Ca_2(Zr,Mn)_2Nb_2Ti(Fe,Mn)^{2+}O_{14}$ (Chukanov et al., 2014) и гипотетические минералы Ca*REE*$Zr_2NbTi_2(Mn,Fe)^{2+}O_{14}$ (Della Ventura et al., 2000) и $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$. Реалистичность существования последнего минерального вида подтверждается нашими данными, а также микрозондовыми анализами «ниобоцирконолита» из карбонатитов и фоскоритов Ковдорского массива (Williams, 1996), из фоскоритов Сокли и Вуориярви (Chakhmouradian, Williams, 2004). В ковдорских породах цирконолит имеет ритмично-зональное строение, и более светлые зоны на BSE фотографиях содержат больше Nb_2O_5 и меньше TiO_2 («лаахит»), чем более тёмные зоны ($Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$). При этом общая зональность от центра к краю направлена в сторону повышения концентраций TiO_2 и Fe_2O_3 (Williams, 1996; Williams, Gieré, 1996), что характерно и для «лаахитов» Белозиминского массива. В целом, утверждение нового минерального вида $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ – это дело будущего, поскольку банк химических данных для этой фазы пока невелик как для щёлочно-ультраосновных комплексов Карело-Кольского региона, так и Белозиминского массива. При этом могут возникнуть проблемы с изучением реальной кристаллической структуры из-за метамиктности «Nb-Fe^{3+}-цирконолита» и определением валентного состояния Fe.

Благодарности. Авторы признательны Н.С. Карманову и Е.Н. Нигматулиной (ИГМ СО РАН, Новосибирск) за помощь в проведении рентгеноспектральных исследований, У. Аппельт (г. Потсдам, Германия) и Х. Братц (г. Эрланен, Германия) за EMPA и LA-ICP-MS анализ зёрен «Nb-Fe^{3+}-цирконолита», а также И.В. Пекову (МГУ) и В.И. Поповой (ИМин УрО РАН) за критические замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 15-17-20036.

Приложение высылается по электронной почте по требованию к первому автору (sharygin@igm.nsc.ru), либо загружается с сайта журнала «Минералогия» (http://journal.mineralogy.ru).

Литература

Андреева И.А. Карбонатитовые расплавы в оливине и магнетите из редкометальных карбонатитов щелочного карбонатитового комплекса Белая Зима (Восточный Саян, Россия) // Докл. АН. 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. АН. 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 K-Ar-возраста ультраосновных-щёлочных 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 редкометальных карбонатитовых комплексах (на примере одного из массивов Сибири) // Геол. месторожд. редких элементов. Вып. 37. М.: Недра. 1972. С. 154–174.

Бородин Л.С., Быкова А.В., Капитонова Т.А., Пятенко Я.А. Новые данные для цирконолита и его ниобиевой разновидности // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 1188–1192.

Гайдукова В.С., Здорик Т.Б. Минералы редких элементов в карбонатитах // Геол. месторожд. редких элементов. Вып. 17. М.: Госгеолтехитздат. 1962. С. 86–117.

Гайдукова В.С., Сидоренко Г.С., Яковлевская Т.А. Новые данные о циркелите // Минерал. сб. Львов. университета. 1964. № 17. С. 10–15.

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.

Капустин Ю.Л. Минералогия карбонатитов. М.: Наука. 1971. 288 с.

Корчак Ю.А. Минералогия пород ловозерской свиты и продуктов их контактово-метасоматического преобразования в щелочных массивах / Автореф. дис… канд. геол.-мин. наук. СПбГУ. 2008. 18 с.

Меньшиков Ю.П., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю. Минералы группы цирконолита из фенитизированных ксенолитов в нефелиновых сиенитах Хибинского и Ловозерского массивов // Зап. РМО. 2014. № 4. С. 60–72.

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 щёлочно-ультраосновных комплексов / Проблемы глубинного магматизма. М.: Наука, 1979. С. 222–230.

Пожарицкая Л.К. Геохимические особенности процесса формирования карбонатитов // Геол. месторожд. редких элементов. Вып. 17. М.: Госгеолтехитздат. 1962. С. 117–125.

Пожарицкая Л.К., Павлинский Г.В., Развозжаева Э.А., Самойлов В.С. О циркелите одного из карбонатитовых массивов / Особенности петрологии, минералогии и геологии карбонатитов Восточной Сибири. М.: Наука. 1966. С. 109–120.

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.

Старикова А.Е. Ti-Zr-минерализация в кальцифирах Тажеранского массива (Западное Прибайкалье) // Тр. VII Международ. семинара «Щелочной магматизм, его источники и плюмы», Иркутск–Неаполь. Изд-во Института географии СО РАН, Иркутск, 2007. С. 223–237.

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

Шарыгин В.В. Скандиевые фазы во включениях в оливине карбонатитов Ковдорского массива, Кольский полуостров // Матер. XVII Всеросс. конфер. по термобарогеохимии. Улан-Удэ: ГИН СО РАН. 2016. С. 174–176.

Шарыгин В.В., Дорошкевич А.Г. Полифазные включения в минералах карбонатитов Белозиминского щелочного комплекса, Восточный Саян // Матер. XVII Всеросс. конфер. по термобарогеохимии. Улан-Удэ: ГИН СО РАН. 2016. С. 177–179.

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. АН. 2005. Т. 404. № 3. С. 400–406.

Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Giere R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // Can. Mineral. 2010. Vol. 48. P. 673–698.

Azzone R.G., Ruberti E., Enrich G.E.R, Gomes C.B. Zr- and Ba-rich minerals from the Ponte Nova alkaline mafic-ultramafic massif, southeastern Brazil: Indication of an enriched mantle source // Can. Mineral. 2009. Vol. 47. P. 1087–1103.

Bayliss P., Mazzi F., Munno R., White T.J. Mineral nomenclature: zirconolite // Mineral. Mag. 1989. Vol. 53. P. 565–569.

Bellatreccia F., Della Ventura G., Williams C.T., Lumpkin G.R., Smith K.L., Colella M. Non-metamict zirconolite polytypes from the feldspathoid-bearing alkali syenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Latium, Italy) // Eur. J. Mineral. 2002. Vol. 14. P. 809–820.

Blass G., Graf H.-W., Kolitsch U. Zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) from the volcanic Eifel – Verification of three different polytypoids // Mineralien-Welt. 2003. Vol. 14 (3). P. 32–35.

Bulakh A.G., Nesterov A.R., Onastasenko J.F. Crystal morphology and intergrowths of calzirtite $Ca_2Zr_5Ti_2O_{10}$, zirkelite $(Ti,Ca,Zr)O_{2-x}$, zirconolite $CaZrTi_2O_7$ in phoscorites and carbonatites of the Kola Peninsula (Russia) // N. Jb. Mineral. Mh. 1999. № 1. P. 11–20.

Chakhmouradian A.R., Williams C.T. Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula, Russia / *in*: Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall and A.N. Zaitsev, eds.). Mineral.Soc. London. Mineral. Soc. Series. 2004. No. 10. P. 293-340.

Cheary R.W., Coelho A.A. A site occupancy analysis of zirconolite $CaZr_xTi_{3-x}O_7$ // Phys. Chem. Minerals. 1997. Vol. 24. P. 447–454.

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., Vigasina, M.F., Van K.V. Laachite, $(Ca,Mn)_2Zr_2Nb_2TiFeO_{14}$, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany // Eur. J. Mineral. 2014. Vol. 26. P. 103–111.

Della Ventura G., Bellatreccia F., Williams C.T. Zirconolite with significant $REEZrNb(Mn,Fe)O_7$ from a xenolith of the Laacher See eruptive center, Eifel volcanic region, Germany // Can. Mineral. 2000. Vol. 38. P. 57–65.

Della Ventura G., Williams C.T., Raudsepp M., Bellatreccia F., Caprilli E., Giordano G. Perrierite-(Ce) and zirconolite from a syenitic ejectum of the Roccamonfina volcano (Latium, Italy): implications for the mobility of Zr, Ti and REE in volcanic environments // N. Jb. Mineral. Mh. 2001. Iss. 9. P. 385–402.

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.

D'Orey F.L.C. Optical and physical characteristics of a niobium-rich zirconolite from Cape Verde // Garcia de Orta, Série de Geologia. 1991. Vol. 14. № 1–2. P. 7–8.

Gatehouse B.M., Grey I.E., Hill R.J., Rossell H.J. Zirconolite, $CaZrxTi_{3-x}O_7$: structure refinements for near-end-member compositions with x = 0.85 and 1.30 // Acta Cryst. 1981. Vol. B37. P. 306–312.

Gieré R. Zirconolite, allanite and hoegbomite in a marble skarn from the Bergell contact aureole: implications for mobility of Ti, Zr and REE // Contrib. Mineral. Petrol. 1986. Vol. 93. P. 459–470.

Gieré R., Williams C.T., Lumpkin G.R. Chemical characteristics of natural zirconolite // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1998. Vol. 78. P. 432–459.

Harding R.R., Merriman R.J., Nancarrow P.H.A. A note on the occurrence of chevkinite, allanite, and zirkelite on St. Kilda, Scotland // Mineral. Mag. 1982. Vol. 46. P. 445–448.

Harley S.L. Mg-Al yttrian zirconolite in a partially melted sapphirine granulite, Vestfold Hills, East Antarctica // Mineral. Mag. 1994. Vol. 58. P. 259–269.

Hoog J.C.M., Bergen M.J. Notes on the chemical composition of zirconolite with thorutile inclusions from Walaweduwa, Sri Lanka // Mineral. Mag. 1997. Vol. 61. P. 721–725.

Mazzi F., Munno R. Calciobetafite (new mineral of the pyrochlore group) and related minerals from Campi Flegrei, Italy; crystal structures of polymignite and zirkelite: comparison with pyrochlore and zirconolite // Am. Mineral. 1983. Vol. 68. P. 262–276.

Platt R.G., Wall F., Williams C.T., Woolley A.R. Zirconolite, chevkinite and other rare-earth minerals from nepheline syenites and peralkaline granites and syenites of the Chilwa Alkaline Province, Malawi // Mineral. Mag. 1987. Vol. 51. P. 253–263.

Rajesh V.J., Yokoyama K., Santosh M., Arai S., Oh C.W., Kim S.W. Zirconolite and baddeleyite in an ultramafic suite from southern India: early Ordovician carbonatite-type melts associated with extensional collapse of the Gondwana crust // J. Geol. 2006. Vol. 114. P. 171–188.

Rossell H.J. Solid solution of metal oxides in the zirconolite phase $CaZrTi_2O_7$. I. Heterotype solid solutions // J. Solid State Chem. 1992 a. Vol. 99. P. 38–51.

Rossell H.J. Solid solution of metal oxides in the zirconolite phase $CaZrTi_2O_7$. II: The ternary phase

$CaZr_xTi_{3-x}O_7$ // J. Solid State Chem. 1992 b. Vol. 99. P. 52–57.

Sharygin V.V. Y-REE-dominant zirconolite-group mineral from Dmitrovka metasomatites, Azov Sea region, Ukrainian shield // Abstract book of 30th Intern. Conference on «Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism» (eds., Ilbeyli N., Yalcin M.G.), Antalya, Turkey. 2014. P. 156–158.

Sinclair W., Eggleton R.A. Structure refinement of zirkelite from Kaiserstuhl, West Germany // Am. Mineral. 1982. Vol. 67. P. 615–620.

Szeleg E., Škoda R. Y, REE-rich zirconolite from the Skalna Brama pegmatite near Szklarska Poręba (Karkonosze Massif, Lower Silesia, Poland) // Mineralogia Polonica – Special Papers. 2008. Vol. 32. P. 159–159.

Tropper P., Harlov D., Krenn E., Finger F., Rhede D., Bernhard F. Zr-bearing minerals as indicators for the polymetamorphic evolution of the eastern, lower Austroalpine nappes (Stubenberg Granite contact aureole, Styria, Eastern Alps, Austria) // Lithos. 2007. Vol. 95. P. 72–86.

White T.J. The microstructure and microchemistry of synthetic zirconolite, zirkelite and related phases // Am. Mineral. 1984. Vol. 69. P. 1156–1172.

Williams C.T. The occurrence of niobian zirconolite, pyrochlore and baddeleyite in the Kovdor carbonatite complex, Kola Peninsula, Russia // Mineral. Mag. 1996. Vol. 60. P. 639–646.

Williams C.T., Gieré R. Zirconolite: a review of localities worldwide, and a compilation of its chemical compositions // Bull. Natural History Museum London (Geology). 1996. Vol. 52. P. 1–24.

Williams C.T., Gieré R. Metacomatic zonation of REE in zirconolite from a marble skarn at the Bergell contact aureole (Switzerland/Italy) // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1988. Vol. 68. P. 133–140.

Yakovleva O.S., Pekov I.V. Zirconolite family minerals in the alumina-rich fenites of the Khibiny alkaline complex (Kola Peninsula, Russia) // Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series. 2010. Vol. 6. P. 438–438 (Abstracts of the 20th General Meeting of IMA, Budapest).

Zaitsev A.N., Kamenetsky V.S., Chakhmouradian A.R. Magnetite-hosted multiphase inclusions in phoscorites and carbonatites of the Kovdor complex, Kola alkaline province // Kogarko, L.N., ed., XXXII International Conference «Alkaline Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits», Apatity, Russia. 2015. p. 144–145.

Zakrzewski M.A., Lustenhouwer W.J., Nugteren H.J., Williams C.T. Rare-earth minerals yttrian zirconolite and allanite-(Ce) and associated minerals from Koberg mine, Bergslagen, Sweden // Mineral. Mag. 1992. Vol. 56. P. 17–35.

Поступила в редакцию 15 октября 2016 г.