

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В.С. СОБОЛЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПРОКОПЬЕВ Илья Романович

**ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Fe-F-REE КАРБОНАТИТОВ
ЦЕНТРАЛЬНОЙ ТУВЫ**

25.00.11 – «Геология, поиски и разведка твердых
полезных ископаемых, минерагения»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геол.-мин. наук
Галина Геннадьевна Павлова

НОВОСИБИРСК – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3-9
ГЛАВА 1. КАРБОНАТИТЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ И ВОПРОСЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ	
1.1. Определение, общие сведения и классификации карбонатитов.....	11-18
1.2. Сидеритовые карбонатиты: известные факты и вопросы происхождения....	18-21
1.3. Рудоносность карбонатитовых комплексов.....	22-23
ГЛАВА 2. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ВОЗРАСТ КАРБОНАТИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ТУВЫ	
2.1. Мезозойский магматизм и оруденение Центральной Азии.....	24-27
2.2. Позднемезозойская Центрально-Азиатская карбонатитовая провинция.....	27-30
2.3. Геологическая характеристика карбонатитового района в Туве.....	30-33
2.4. Геологическое строение рудных полей карбонатитов.....	34-40
2.5. Минеральный состав карбонатитов Центральной Тувы.....	40-43
2.6. Новые карбонатитовые проявления ЮЗ Тувы и СЗ Монголии.....	44-46
2.7. Кобальтовая минерализация в ареале проявления карбонатитов.....	46-48
2.8. Вопросы изучения карбонатитов Тувы и их связи с магматизмом.....	48-49
2.9. Новые результаты изучения карбонатитовых и Cu-Ni-Co-As проявлений...	49-52
2.10. Геологические условия формирования и критерии связи карбонатитов Тувы с магматизмом.....	53
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ КАРБОНАТИТОВ ТУВЫ	
3.1. Описание и типизация включений.....	54-60
3.2. Термо-крио-барометрические исследования включений.....	60-73
3.3. Результаты изучения фаз включений методом КР-спектроскопии.....	73-84
3.4. Изучение состава фаз включений методом СЭМ.....	84-90
3.5. LA-ICP-MS анализ индивидуальных включений.....	91-108
3.6. Результаты изучения включений в минералах карбонатитов Тувы.....	108-112
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТИТОВ ТУВЫ	
4.1. Физико-химические условия формирования карбонатитов Тувы.....	113-119
4.2. Обсуждение результатов исследований.....	119-127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	128-129
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	130-132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133-152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Резко возросшая в последние десятилетия потребность разных отраслей промышленности в редких и редкоземельных элементах обусловила необходимость существенного расширения минерально-сырьевой базы и освоения новых месторождений, в том числе и нетрадиционных типов. Одним из таких типов являются Fe-F-REE карбонатитовые месторождения. Наиболее крупным районом развития такого оруденения является республика Тува, где выделен Центрально-Тувинский карбонатитовый пояс с уникальным по составу руд и масштабу Fe-F-REE карбонатитовым месторождением Карасуг (Смелянская и др., 1950; Митропольский и др., 1955, 1958, 1975; Онтоев, 1984, 1988; Коваленко и др., 2006; Лебедев В.И. и др., 2004, 2006, 2009; Болонин, 1999, 2007, 2009; Никифоров и др., 2005, 2006; Лебедев Н.И., 2012 и мн. др.) и др. проявлениями. Уникальность этих месторождений выражается также в том, что вмещающая оруденение порода – карбонатит, сложена сидеритом и сама является железной рудой. В ней присутствуют в промышленных количествах флюорит, барит, REE, U и др. элементы. Работами многих исследователей получены обширные данные по геологии этих месторождений, минеральному составу и геохимии руд, пространственным и временным соотношениям разных типов карбонатитов с магматизмом. Однако многие вопросы генезиса таких месторождений до настоящего времени остаются спорными, поэтому исследования, направленные на их решение, являются важными и актуальными.

Состояние проблемы

Первые исследования физико-химических условий формирования Fe-F-REE карбонатитовых месторождений Центральной Тувы привели к выводу о низкотемпературном гидротермально-метасоматическом генезисе карбонатных пород (Коростин, 1957; Митропольский, 1959; Хомяков, Семенов, 1971; Онтоев, 1963, 1966). Позже их формирование связывали с гидротермальными высокотемпературными растворами-рассолами (Онтоев и др., 1979; Онтоев, Кандинов, 1980; Онтоев, 1984, 1988; Бредихина, Мельгунов, 1989). Модель магматического генезиса Fe-F-REE карбонатитов Центральной Тувы обосновывалась в работах (Пузанов, 1975, 1978; Пузанов, Кандинов, 1975; Пузанов и др., 1978; Болонин и др., 1984; Болонин, 1999, 2002; Никифоров и др., 2005, 2006; Лебедев и др., 2004, 2009 и др.). Хотя вопрос генезиса этих пород до сих пор остается открытым, мы вслед за А.В. Никифоровым,

А.В. Болониным, В.И. Лебедевым и др. называем их карбонатитами. Они представлены двумя минеральными типами: ранние анкерит-кальцитовые и более поздние рудоносные флюорит-барит-сидеритовые (Никифоров и др., 2005). Вопросы их генезиса, особенно сидеритовых карбонатитов, а также пространственно-временной связи карбонатитов с ассоциирующими магматическими породами до сих пор являются дискуссионными.

С одной стороны, сидерит магматического происхождения входит в состав магматических пород карбонатитовых комплексов: в составе лампрофировых даек (Ulrich et al., 1993; Vichi et al., 2005), щелочных сиенитов (Andersen et al., 2012) и оливиновых базальтов (Хуе, Zhu, 2007), и присутствует в самих карбонатитах на ранних стадиях формирования массивов (Buckley, Wooley, 1990), но его количество невелико. С другой стороны, экспериментальные исследования по изучению процессов кристаллизации в системах силикат-карбонат (Harlow, 1997; Lee, Wyllie, Lee, 1998; Matveev et al., 1998) показали, что при снижении температуры несмешивающаяся карбонатная жидкость может отделяться от высокотемпературного силикатного расплава, охлаждаться с выделением силикатов и формировать кальцитовые или доломитовые карбонатиты, но поля устойчивости сидеритового расплава как такового на диаграммах не отмечалось.

Таким образом, *проблема обоснования генезиса карбонатитов Центральной Тувы заключается в недостатке современных данных об условиях формирования и составе минералообразующей среды.*

Цель работы

На основе современных термобарогеохимических методов исследования включений в минералах обосновать магматический или гидротермально-метасоматический генезис карбонатитов Центрально-Тувинского пояса, установить физико-химические параметры их формирования, состав и металлоносность расплавов и гидротермальных растворов, определивших специфику минерального состава, геохимии и рудоносности карбонатитов.

Объекты исследования.

Анкерит-кальцитовые и сидеритовые карбонатиты Центрально-Тувинского пояса: рудное поле Карасугского месторождения и рудный узел Улатай-Чоз, включающий рудные поля Улатайское, Тээли-Оргудыдское, Северо-Чозское и Южно-Чозское, а также выявленные в последние годы Fe-Ba-Sr-REE карбонатные породы,

расположенные в хр. Цаган-Шибету в верховье р. Барлык на территории ЮЗ Тувы и рч. Борошивейн-Булак СЗ Монголии.

Предмет исследования

Предметом исследования служат Fe-F-REE карбонатиты Центрально-Тувинского пояса, а также расплавные и флюидные включения материнских сред в минералах карбонатитов.

Фактический материал

Фактический материал представляет собой образцы карбонатитов и ассоциирующих магматических пород Карасугского и Улатай-Чозского рудных узлов, отобранные в ходе полевых работ при участии автора в 2009 - 2013 гг., а также предоставленные сотрудниками ТИКОПР СО РАН: В.И. Лебедевым и А.М. Сугораковой. Образцы карбонатных пород, отобранные в районе хр. Цаган-Шибету (р. Барлык, ЮЗ Тува и р. Борошивейн-Булак, СЗ Монголия), предоставлены сотрудниками ИГМ СО РАН: А.Э. Изох, А.В. Вишневым и А.С. Борисенко.

Задачи исследования

1. Анализ геологических условий образования, пространственно-временных и генетических связей карбонатитов Центрально-Тувинского пояса с проявлением позднемезозойского магматизма и оруденения в данном регионе.
2. Выяснение фазового состояния минералообразующих сред на разных стадиях формирования карбонатитов Центрально-Тувинского пояса.
3. Анализ РТ-параметров образования карбонатитов.
4. Изучение состава и металлоносности расплавов и гидротермальных растворов, их эволюции на разных стадиях формирования карбонатитов.
5. Сравнительный анализ состава и металлоносности расплавов и флюидов карбонатитов разных минеральных типов.

Методы исследования

1. Для изучения расплавных и флюидных включений в минералах карбонатитов использовались традиционные и новые инструментальные методы термобарогеохимии:
 - *Изучение включений оптическим методом* проводилось на поляризационном микроскопе Olympus BX51 с цифровой фотокамерой ColorView III.

- *Термометрическим методом* определены температуры гомогенизации включений и температуры плавления солевых компонентов включений. Для этого использовались микротермокамера THMSG-600 фирмы Linkam с диапазоном измерений $-196\dots+600^{\circ}\text{C}$, а также контрольно-измерительный комплекс ТК-1500 в диапазоне $+20\dots+1350^{\circ}\text{C}$.
 - *Методом КР-спектроскопии (Рамановской спектроскопии)* определялись состав газовой и твердых солевых фаз включений: спектрометр Ramanor U-1000 и детектор Horiba DU420E-OE-323 фирмы Jobin Yvon, лазер Millennia Pro фирмы Spectra-Physics; Confocal Raman Microscope alpha300 R фирмы WITec.
 - *Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-анализ)* устанавливался состав твердых фаз во вскрытых вакуолях включений, а также минеральный состав нововывявленных карбонатных объектов. Для исследований использовался электронный сканирующий микроскоп LEO 1430VP.
 - *Микрорентгеноспектральный (микрондовый) анализ* минеральных фаз проводился на сканирующем электронном микроскопе с Si (Li) энергетическим детектором фирмы "OXFORD". Метод позволяет проводить количественный химический анализ и изучать распределение элементов в образце.
 - *Метод LA-ICP-MS* (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией) использовался для определения концентрации элементов в индивидуальных включениях. Установка состоит из квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой - XSERIES2 ICP-MS компании ThermoScientific. Масс-спектрометр объединен с устройством лазерного пробоотбора NewWaveResearch, Nd:YAG твердотельный лазер. Для калибровки прибора использовались сертифицированные стандарты NIST-612 Государственного Института Стандартов и Технологии (США).
2. Изотопно-геохронологический метод Ar-Ar датирования использовался для определения абсолютного возраста пород и оруденения.
 3. Геохимические методы исследования: спектральный полуколичественный и количественный *ICP-MS* анализы применялись для определения содержания химических элементов в породах.

Все исследования проведены на базе Аналитического Центра ИГМ СО РАН.

Основные защищаемые положения

1. Своеобразие магматических расплавов, формировавших анкерит-кальцитовые и Fe-F-REE сидеритовые карбонатиты Центрально-Тувинского пояса выражается в обогащенности их F, SO_4^{2-} и особенно Cl, хлоридно-карбонатном или сульфатно-карбонатно-хлоридном составе, что существенно отличает их от кальцитовых и доломитовых карбонатитов, связанных со щелочными комплексами, в других регионах.
2. Анкерит-кальцитовые и сидеритовые карбонатиты Центрально-Тувинского пояса кристаллизовались из карбонатных расплавов с различной концентрацией Cl, SO_4^{2-} , Ca и Fe, что определило разные тренды их эволюции и генерацию разных по составу гидротермальных флюидов:
 - 1) Анкерит-кальцитовые карбонатиты: карбонатитовый расплав \rightarrow карбонатно-хлоридный рассол-расплав (87-95 мас.%, $\text{H}_2\text{O} < 15$ мас.%) \rightarrow карбонатно-хлоридный раствор (60-40 мас.% NaCl-экв.) \rightarrow гидрокарбонатно-хлоридный раствор (30-15 мас.% NaCl-экв.) \rightarrow хлоридный раствор (< 15 мас.% NaCl-экв.).
 - 2) Сидеритовые карбонатиты: сульфатно-карбонатно-хлоридный расплав \rightarrow сульфатно-карбонатно-хлоридный рассол-расплав (87-92 мас.%, $\text{H}_2\text{O} < 15$ мас.%) \rightarrow углекислотно-сульфатно-хлоридный раствор (60-30 мас.% NaCl-экв.) \rightarrow углекислотный хлоридный раствор (< 30 мас.% NaCl-экв.).
3. Породообразующие рассол-расплавы сидеритовых карбонатитов отличались от рассол-расплавов анкеритовых карбонатитов более высокими концентрациями Fe, Co, Cu, Ag, As, Sb, Mo, La, Ce, Nd. Содержание большинства рудных элементов (Co, As, Sb, Mo, La, Ce, Nd, U, Mn, Ba, Sr, Cs и др.) в концентрированных растворах гидротермальной стадии формирования карбонатитов существенно превышает их содержание в карбонатитовых расплавах. Это свидетельствует о направленном повышении металлоносности гидротермальных растворов относительно минералообразующих расплавов в ходе их эволюции.

Научная новизна и теоретическая значимость

1) Впервые для сидеритовых и анкерит-кальцитовых карбонатитов Центрально-Тувинского пояса на основе термобарогеохимических исследований расплавных и флюидных включений в минералах (LA-ICP-MS, КР-спектроскопия, СЭМ, микрозонд) доказано участие в их формировании своеобразных карбонатно-хлоридных и сульфатно-карбонатно-хлоридных магматических расплавов-рассолов.

2) Приведены новые данные о магматической природе Fe-F-REE карбонатитов Тувы, выявлены особенности состава и металлоносности расплавов и флюидов анкерит-кальцитовых и сидеритовых типов карбонатитов, изучены связи процессов становления позднемезозойских карбонатитовых комплексов Тувы с проявлением синхронного щелочного сиенитового магматизма в ареале распространения карбонатитов, все это позволяет уточнить модели формирования Fe-F-REE карбонатитов Центрально-Тувинского пояса.

На основании выполненных соискателем исследований разработана новая модель генезиса карбонатитовых пород в Центрально-Тувинском регионе, предложена современная научная гипотеза их происхождения в результате дифференциации щелочно-базитового магматического расплава и ликвации на силикатный и карбонатитовый расплав, который, в свою очередь, при дальнейшем снижении температуры вследствие несмесимости фракционирует на преимущественно карбонатный и преимущественно солевой расплавы. Доказано наличие закономерностей в изменении РТХ-параметров системы и ее металлоносности в процессах эволюции карбонатитовых расплавов к гидротермальным растворам. Введены новые понятия о рассол-расплавах, участвующих в формировании сидеритовых карбонатитов Тувы.

Практическая значимость и ценность научных работ соискателя

Полученные автором результаты изучения Fe-F-REE карбонатитов Центрально-Тувинского пояса позволяют уточнить представление об их генезисе и использовать термобарогеохимические характеристики этих пород в качестве критериев разбраковки рудных и нерудных карбонатитовых не только в Центрально-Тувинском регионе, но и в других районах в сходных геологических обстановках. В работе представлены рекомендации по дальнейшему изучению выявленных карбонатных пород с Fe-Ba-Sr-REE минерализацией в Цаганшибетинском металлогеническом поясе на территории ЮЗ Тувы и СЗ Монголии и обоснованию перспектив выявления новых объектов с промышленным оруденением.

Личный вклад соискателя и объем исследований

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в отборе образцов карбонатитовых пород в ходе экспедиционных работ в 2010-2013 гг. на территории ЮЗ Тувы и ЮВ Монголии. Кроме того, автор участвовал в изготовлении и дальнейшем изучении более 500 полированных пластинок и 200 препаратов для

термобарогеохимических исследований. Соискателем проведено и обработано свыше 100 термометрических измерений, более 200 КР- и СЭМ-анализов для диагностики твердых кристаллических фаз и состава газовой фазы, около 50 микронзондовых анализов и более 80 LA-ICP-MS анализов химического состава включений.

Апробации и публикации исследований по теме диссертации

Результаты исследований неоднократно представлялись автором в виде устных докладов на международных конференциях: Конференции по исследованиям флюидных включений ACROFI IV в рамках 34-го Геологического Конгресса (34th IGC) (Брисбен, Австралия, 2012), 11-й Международной конференции по рудным месторождениям SGA (Антофагаста, Чили, 2011), международной Конференции по флюидным включениям и термобарогеохимии ACROFI III и TBG XIV (Новосибирск, 2010), Сибирских международных конференциях молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2008, 2010), 2-й Международной конференции молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, 2010), XIV Международном симпозиуме им. академика Усова студентов и молодых ученых (Томск, 2010), Научных студенческих школах: «Металлогения древних и современных океанов» (Миасс, 2008, 2009).

По результатам исследований по теме диссертации автором с коллективом составлено и опубликовано 11 изданий научных трудов, из которых 2 статьи в рецензируемых российских журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из титульного листа, оглавления, введения, 4 глав, заключения и списка литературных источников, общий объем 152 страницы. В работе содержится 59 рисунков и 12 таблиц. Список литературы включает 263 источника.

Соответствие диссертации специальности:

Научно-квалификационная работа соответствует Формуле и Области исследований (пункт 1. Условия образования месторождений твердых полезных ископаемых) специальности 25.00.11 «геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения», поскольку в работе проводится разработка теоретических основ генезиса (условий образования) Fe-F-REE карбонатитовых месторождений,

изучаются особенности их геологического строения и закономерности пространственного размещения.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность за научное руководство и помощь в подготовке диссертационной работы д.г.-м.н. Г.Г. Павловой, за ценные советы и рекомендации в проведении исследований и интерпретации полученных результатов к.г.-м.н. А.А. Боровикову и заведующему лабораторией 214 ИГМ СО РАН д.г.-м.н. А.С. Борисенко, а также за обсуждение результатов и полезные советы автор благодарит: к.г.-м.н. И.Г. Третьякову, к.г.-м.н. Е.А. Наумова, к.г.-м.н. Г.С. Федосеева, к.г.-м.н. С.З. Смирнова, к.г.-м.н. Л.И. Панину, к.г.-м.н. Андрееву И.А. (ИГЕМ РАН). За помощь в проведении экспедиционных работ, за предоставленные образцы карбонатитов и магматических пород, за помощь и поддержку автор благодарит сотрудников ТИКОПР СО РАН: В.И. Лебедева, А.М. Сугоракову, Р.В. Кужугет, А.А. Монгуш. Автор также благодарит сотрудников лаборатории № 211 ИГМ СО РАН: А.Э. Изох, А.В. Вишневого, Р.А. Шелепаева, В.М. Калугина за предоставленные образцы, ценные советы и рекомендации. Автор выражает признательность сотрудникам АЦ ИГМ СО РАН аналитикам И.В. Аборневой, А.Т. Титову, М.В. Хлестову, А.В. Травину, И.В. Николаевой, за помощь в проведении LA-ICP-MS исследований автор благодарит А.Л. Рагозина и С.Ю. Скузоватова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (грант 27.2), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 11-05-00662, 13-05-00662), а также Министерства образования и науки РФ (соглашение 14.В 37.21.0879)

ГЛАВА 1. КАРБОНАТИТЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ И ВОПРОСЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

1.1. Определение, общие сведения и классификации карбонатитов

Карбонатитами называются магматические породы (интрузивные и эффузивные) с первичной карбонатной составляющей (>50%), содержащие <20% SiO₂ (Петрографический кодекс России, 2009), согласно рекомендациям Международного Совета по Наукам о Земле (IUGS) (Le Maitre, 2002). Характерными и преобладающими по составу минералами карбонатитов являются карбонаты: кальцит, анкерит, доломит, сидерит. Характерными для карбонатитов и идентифицирующими их магматический генезис являются типичные минералы магматических пород: флогопит, апатит, оливин (форстерит), монацит, оксиды Fe, Ti и Zr (ильменит, магнетит, пирофанит, бадделеит и др.), диопсид, эгирин-авгит, мелилит, минералы группы перовскита (перовскит, таусонит), пироклор, силикаты группы гумита, нефелин, амфиболы (катофорит, рихтерит, арфведсонит и др.), гранаты (Ti-андрадит, шорломит), цирконосиликаты и другие более редкие минералы. Распространенным и характерным минералом карбонатитов является флюорит. К редким карбонатам Na, Ca, Ba, Sr и REE относятся шортит, ньеререйт, бенстонит, бурбанкит, альстонит, бастнезит, паризит, анкилит.

По минеральному составу преобладающих карбонатов выделяются следующие минеральные типы карбонатитов (Woolley & Kempe, 1989, Le Maitre, 2002, <http://wiki.web.ru/>):

- кальцитовые (альвикит – мелко-среднезернистый карбонатит, сёвит – крупнозернистые карбонатит)
- доломитовые
- кальцит-доломитовые (50-10% кальцита)
- анкеритовые
- сидеритовые

Большинство карбонатитовых проявлений в мире (около 500) относятся к кальцитовым разновидностям. Иногда названия даются согласно преобладающим карбонатным и силикатным минералам, например: флогопит-доломитовый или биотит-доломитовый карбонатит (бефорсит).

По химическому составу среди карбонатитов различаются следующие разновидности:

- кальциокарбонатит ($\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{FeO}+\text{MgO})>0.80$)
- доломитовый карбонатит (Ca, Mg)
- феррокарбонатит ($(\text{FeO}^{\text{T}}+\text{MnO})>\text{MgO}$)
- магнезиокарбонатит ($\text{MgO}>(\text{FeO}+\text{MnO})$)
- редкоземельный карбонатит ($\text{RE}_2\text{O}_3>1$ мас.%)
- натрокарбонатит ($(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})>(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})$)

Примечание: FeO^{T} – суммарное содержание оксидов Fe, RE_2O_3 – суммарное содержание оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ).

В химической классификации редкоземельные карбонатиты выделены на основе формального рудоносного признака и имеют разные вариации соотношений Ca, Mg и Fe в составе.

Свойства карбонатитовых расплавов при различных давлениях существенно различаются. Геологические исследования природных карбонатитовых систем и экспериментальные работы на основе искусственных карбонатитовых расплавов показали, что их особенными свойствами являются низкая вязкость, текучесть и подвижность, они быстро кристаллизуются, не образуя стекла, и не полимеризуются (Treiman, Schedl, 1983; Dawson et al., 1990; Dobson et al., 1996; Jones et al., 2013). При добавлении в расплав щелочей и летучих компонентов температуры ликвидуса и солидуса снижаются (Wyllie, Tuttle, 1960; Cooper, Paterson, 2008). Растворимость воды в карбонатитовом расплаве достигает почти 10 мас.% только при давлении 100 МПа, что в два-три раза превышает объем, наблюдаемый для большинства силикатных расплавов в аналогичных условиях, и повышается при более высоком давлении (Keppler et al., 2003). Высокая растворимость железа обуславливает его существование в жидкой фазе расплава, обогащенной солями, щелочами и углекислотой. Существующая жидкая фаза при температурах и давлениях выше чем ТР-параметры гидротермального процесса, рассматривается как рассол-расплав, остающийся жидким за счет высокой концентрации солей при T 650°C и давлениях выше 100 МПа. Fe-карбонатитовые расплавы являются наименее вязкими по сравнению с карбонатными расплавами магнезитового и кальцитового составов при давлениях до 80 ГПа. Fe-Mg карбонатные расплавы являются наиболее устойчивыми к высоким давлениям. Значительное увеличение плотности карбонатных расплавов при переходе к высоким давлениям

(Genge et al., 1995) и способность карбонатов, особенно магнезита, изменять структуру при сверхвысоких давлениях (только постмагнезитовая фаза близкая к структуре перовскита может существовать при $P > 2$ ГПа) демонстрирует бóльшую сжимаемость карбонатных расплавов, что существенно отличает их от силикатных. Вязкость карбонатных расплавов при сверхвысоких давлениях > 100 ГПа возрастает и становится сравнимой с вязкостью силикатных расплавов, поэтому в условиях нижней мантии карбонатный расплав высоковязкий и не такой мобильный, и по этим параметрам сравним с силикатным расплавом.

Карбонатитовые проявления. Первые карбонатитовые проявления были найдены и описаны на территории Фено-Скандинавского щита в 1890-х гг. – комплексы Ально в Швеции (Högbom, 1895) и Фен в Норвегии (Brögger, 1920). К концу 1990-х гг. в мире было известно порядка 56 карбонатитовых комплексов (Le Bas, 1987). На сегодняшний день их число составляет более 527 (Woolley and Kjarsgaard, 2008), при этом только около 49 из них относятся к вулканическим (Woolley and Church, 2005). Большинство карбонатитовых комплексов находятся в ассоциации с широким спектром ультраосновных и щелочных силикатных пород: нефелиновыми сиенитами, мелилититами, базитами, сиенитами, лампрофирами, кимберлитами и др. (Woolley, 1987, 2001, Рипп и др., 2002, Фролов, 2003, Владыкин, 2009, Дорошкевич и др., 2012а,б, и др.), однако, существует ряд примеров отсутствия находок ассоциирующих силикатных пород в поле карбонатитов (Bailey, 1990, Woolley, Kjarsgaard, 2008 и др.).

Возрастной диапазон карбонатитов весьма широк. Самые древние датировки имеются для архейских карбонатитов Сиилиньярви в Финляндии (U-Pb, циркон, 2580 ± 200 млн.л., Patchett et al., 1981), Грей Бей и Долодау в провинциях Онтарио и Квебек/Канада (2 600-2 500 млн.л.) (Villeneuve, Relf, 1998; Bédard, Chown, 1992), для палеопротерозойских карбонатитов Палабора (Phalaborwa) в Южной Африке (2063-2013 млн.л., Masaki et al., 2003), Каргилл, Борден, Спэниш Ривер в Канаде около Седбери (~1900 млн.л.) (Sage, 1988; Bell et al., 1989), мезопротерозойских карбонатитов Гардар в Гренландии (1250-1150 млн.л., Andersen, 2008) и Спиткоп в Африке (1400-1200 млн.л., Harmer, 1999) и неопротерозойских карбонатитов Енисейского кряжа (730-630 млн.л., Vrublevskii et al., 2011; Vernikovskaya et al., 2013), Канады (610-565 млн.л., Tarpe et al., 2008), Швеции (Ально) и Норвегии (Фен) (580 млн.л., Meert et al., 2007), Аргентины (580-560 млн.л., Casquet et al., 2008) и др. Палеозойский возраст установлен для девонских карбонатитов Кольской провинции (Ситникова, 2004 и др.), Урала (Левин и др., 1997, Иванов, 2011) и Канадских Кордильер (McLeish et al., 2010 и др.). Известны раннемезозойские карбонатиты Таймыра и Маймеча-Котуйской провинции

(Гулинское и др.) (Когарко, Зартман, 2001; Петров, Проскурнин, 2010; Проскурнин и др., 2010), позднемезозойские карбонатиты Забайкалья (130-120 млн.л., Дорошкевич, 2012 а, б), меловые и палеогеновые карбонатиты в Бразилии и Парагвае (~130-120 млн.л., 90-50 млн.л., Якупиранга, Аракса, и др.) (Gaspar, Wyllie, 1983; Rodrigues, Lima, 1984; Travers et al., 2001), в Африке (116-0 млн.л., Bell, Tilton. 2001), комплекс Ока в Квебеке/Канада (120 млн.л.), Бивер Лодж в штате Вайоминг/США (50 млн.л., Andersen et al., 2013) и карбонатитовые туфы в Приморье (25 млн.л., Popov et al., 2007). К современным карбонатитам относятся карбонатитовые лавы вулкана Ольдонио Ленгаи (Oldoinyo Lengai) в Восточной Африке.

При классификации карбонатитов в отечественной и зарубежной литературе разные авторы используют различные свойства карбонатитовых тел, включая морфологию, геохимию, минералогию, механизмы формирования и пространственно-генетические связи карбонатитов с магматическими комплексами (Карбонатиты, 1969, Tuttle and Gittins, 1966, Bell, Blenkinsop, 1989, Bell et al., 1989 Bell, 1998, Woolley, Kempe, 1989, Kogarko et al., 1995, Расс, 1998, Jones et al., 2000, Woolley, 2001, Mitchell, 2005, Woolley and Church, 2005, Woolley, Kjarsgaard, 2008, Downes et al, 2012 и др.).

А.А. Фролов с соавторами (2003) в книге «Карбонатитовые месторождения России» при классификации карбонатитов использует пространственно-генетические, морфологические и геохимические особенности карбонатитов. В его классификации выделяется четыре формационных типа: карбонатиты щелочно-ультраосновных комплексов центрального типа, карбонатиты щелочно-ультраосновного комплексов линейно-трещинного типа, карбонатиты, связанные с К-щелочными комплексами, а также карбонатиты отдельного типа Палабора.

Н.В. Владыкин (2009) предложил классификацию карбонатитов по типу щелочности и связи с магматическими источниками:

- 1) К-ультраосновные кимберлитовые магмы;
- 2) ультраосновные-щелочные комплексы натриевой специализации;
- 3) щелочные комплексы калиевой специализации;

Р.Х. Митчелл в своей работе (Mitchell, 2005), обобщая сведения по карбонатитам, и разделяет их на две группы: первичные магматические карбонатиты и остаточные карбонатиты «carbothermal residua». Согласно его определению, к остаточным карбонатитам следует относить обогащенные REE карбонатиты, связанные с калиевыми плутоническими комплексами, с натровыми щелочными комплексами, и карбонатиты, проявленные без видимой связи с магматическими породами.

В работах российских исследователей карбонатиты по большому счету делились на «ранние» магматические и «поздние» карбонатные породы. Последние, представленные сидеритовыми карбонатитами с флюоритом, сульфидной и редкоземельной минерализацией, не относились исследователями к карбонатитам магматического генезиса (Егоров, 1990 а, б, Самойлов, 1984, Багдасаров, 1992, Онтоев, 1984). Такие карбонатиты в Африке, на Таймыре, в Китае и Туве (включая карбонатиты месторождения Карасук) относили к специфической формации карбонат-содержащих F-Ba-Sr-Fe-TR-месторождений (Хомяков, Семенов, 1971, Онтоев, 1984 и др.). Основная роль в образовании «поздних» карбонатных пород отводилась гидротермально-метасоматическим процессам (Пожарицкая Л.К., 1962, Гинзбург, Эпштейн, 1968; Ситникова, 2004). Некоторыми авторами такие карбонатиты рассматривались как «вторичные», образованные в результате взаимодействия доломитовых и анкеритовых карбонатитов с магматическими флюидами (Ситникова и др., 2000).

Вместе с тем, от карбонатитов отделяли так называемые «псевдокарбонатиты», к которым относили: а) карбонат-содержащие метасоматиты серпентин-хлорит-кальцитового и серпентин-цеолит-кальцитового состава, б) «радикально карбонатизированные...щелочные породы» – карбонатизированные лампрофиры, кимберлиты и др., в) «инъективные» и метаморфические карбонатные тела первично осадочного происхождения (Алдан, Таймыр, Турция) (Самойлов, 1984, Егоров, 1990 б). Также велись активные дискуссии по поводу нецелесообразности употребления терминов «лампрофировые карбонатиты», «силикокарбонатиты», «кимберлитовые карбонатиты и карбонатитовые кимберлиты» - жильно-дайковые карбонатиты (Капустин Ю.Л., 1991).

В середине XIX в российские ученые к карбонатитам относили полиформационные образования, которые связаны с породами массивов центрального типа ультраосновной-щелочной, щелочно-габброидной и нефелин-сиенитовой карбонатитовых формаций (Бородин, 1965, Егоров, 1990 а, б, Багдасаров, 1992 и др.). В линейно-трещинный формационный тип были выделены некоторые карбонатиты Урала и Приазовья (Багдасаров, 1979, Левин и др., 1978, 1997, Глевасский, Кривдик, 1981, Гинсбург, Самойлов, 1983, Лапин и др., 1987, Ефимов и др., 1989).

В России карбонатиты Кольского полуострова исследовали с 1920х гг.: Д.С. Белянкин, В.И. Влодавец, Н.А. Волотовская, А.И. Гинсбург, Е.М. Эпштейн, Л.С. Бородин, А.А. Кухаренко, О.М. Римская-Корсакова, Л.Н. Когарко, О.Б. Дудкина, Ю.Л. Капустина, А.В. Лапин, А.А. Арзамасцев, А.Г. Булах, В.В. Векслер, А.В. Волошин, А.Н. Зайцев, В.В. Иваников, Н.И. Краснова, Р.В. Лиферович, И.В. Песков, Н.С.

Рудашевский, А.С. Рухлов, С.В. Соколов, В.В. Субботин, М.А. Ситникова, А.Р. Шахмурадян и многие др.

Исследователи карбонатитов Урала (К.К. Золоев, Б.М. Роненсон, В.Я. Левин, В.С. Самков, И.А. Левина, Н.С. Сергеев, А.П. Киселев, Б.А. Попов, Л.К. Пожарицкая, Л.Л. Фесютина, Е.М. Еськова, А.Ф. Ефимов, В.А. Утенков, Т.Ю. Должанская, Г.П. Кузнецов, В.И. Петров, А.Г. Баженов, А.Н. Заварицкий, К.С. Иванов, И.Л. Недосекова, А.Г. Жабин и др.) показали генетическую связь карбонатитов с нефелиновыми сиенитами миаскитового ряда. Были выделены два генетических типа кальцитовых карбонатитов – (1) интрузивные мантийные карбонатиты и (2) производные фракционирования миаскитового расплава в интрузивной камере при участии мантийного флюида (Левин и др., 1997). Исследования, включая изотопные данные, показали участие в образовании магматических пород и карбонатитов Урала двух источников: умеренно деплетированной мантии и обогащенного мантийного вещества.

В последнее время изучали карбонатиты Сибири, Восточного Саяна и Монголии В.И. Коваленко, И.А. Андреева, В.Б. Наумов, И.Т. Расс (ИГЕМ РАН, Москва), Н.Н. Кононкова (ГЕОХИ, Москва), С.В. Соколов (ВИМС, Москва), Н.В. Владыкин (Институт геохимии, Иркутск) и др. В их работах было показано, что источником для щелочных магматических пород и карбонатитов является метасоматизированная деплетированная мантия, при этом подчеркивалась гетерогенность по-разному метасоматизированных участков литосферной мантии и возможность образования карбонатитов из любого возможного исходного расплава.

Карбонатитовые месторождения Забайкалья исследовали Г.С. Рипп, П.Ю. Ходанович, А.Г. Дорошкевич, К.Б. Булнаев (ГИН СО РАН, Улан-Удэ), С.В. Рассказов (ИЗК СО РАН) и др., ими были получены многочисленные данные по возрасту и изотопному составу магматических пород и карбонатитовых комплексов. Установлено, что большая часть карбонатитов Западного Забайкалья генетически связана с комплексами ультраосновных щелочных пород натровой специализации. На основе работ в Западном Забайкалье, а также на Алдане и в Южной Монголии (Мурун, Мушугай-Худук) были сделаны выводы о высоком кислородном потенциале карбонатитовых расплавов и высоких содержаниях сульфатной серы в нем.

В.В. Врублевский (ТГУ) связывал генетически образование карбонатитов Горного Алтая, Южной Монголии, Западного Забайкалья и Южного Тянь-Шаня с калиевыми и субкалиевыми магматическими комплексами, образование которых, по его мнению, связано с рифтогенной деструкцией континентальной литосферы (Врублевский, 2003).

В работах Л.И. Паниной, И.В. Моториной (ИГМ СО РАН), И.П. Солововой, А.В. Гирнис, В.Б. Наумова (ИГЕМ РАН) по данным изучения включений в минералах карбонатитов были сделаны важные выводы о несмесимости силикатного и карбонатно-солевого расплавы при охлаждении карбонатитового расплава от 1200 до 800–600°C и о его фракционировании на щелочно-сульфатную, щелочно-фосфатную, щелочно-фторидную, щелочно-хлоридную и Fe, Mg, Ca-карбонатную составляющие.

А.В. Никифоров, А.В. Болонин (ИГЕМ РАН), В.И. Лебедев, А.М. Сугоракова (ТИКОПР СО РАН, Кызыл) достаточно детально изучают карбонатитовые месторождения в Центральной Туве. Авторы выделяют ранние анкерит-кальцитовые карбонатиты и более поздние флюорит-барит-сидеритовые, с которыми связана основная рудная минерализация (Никифоров и др., 2005, 2006). Карасугская группа Fe-F-REE карбонатитов отмечалась как редкое и уникальное по масштабам проявление рудоносных сидеритовых карбонатитов. Одни исследователи рассматривали их генезис магматическим (Пузанов, 1975, 1978, Болонин и др., 1984, Болонин, 1999, Никифоров и др., 2006 и др.), другие полагали, что их происхождение связано с гидротермально-метасоматическими процессами (Бредихина, Мельгунов, 1989, Онтюев, 1963, 1984, Хомяков, Семенов, 1971, Кулик, Мельгунов, 1992, 1995).

Эволюция щелочного карбонатитового комплекса через магматическую и гидротермально-метасоматическую стадии обсуждалась во многих работах (Минаков и др., 1981; Булах, Иванников, 1984; Zaitsev et al., 1998; Рипп и др., 2000; Никифоров и др., 2000; Doroshkevich et al., 2008).

В настоящее время существует несколько *гипотез происхождения карбонатитовых расплавы*:

- (1) исходные карбонатные или карбонатитовые расплавы, существующие в мантии (Le Bas, 1977, Wallace, Green, 1988, Dalton, Wood, 1993, Harmer, Gittins, 1998, Gittins, Harmer, 2003, Wyllie, Lee, 1998; Gibson et al., 2000);
- (2) остаточные расплавы длительной дифференциации и фракционирования щелочной магмы (Gittins, 1989, Gittins, Jago, 1998, Левин и др., 1997);
- (3) продукты жидкостной несмесимости щелочной магмы (Rankin, Le Bas, 1974, Kjarsgaard, Hamilton, 1988, 1989, Kogarko, 1995, Kjarsgaard, 1998, Brooker, 1998, Lee, Wyllie, 1998, Halama et al., 2005; Veksler et al., 2012 и др.);
- (4) появление карбонатитового расплава в связи с деятельностью плюма и его воздействием на породы литосферы (Арзамасцев и др., 2001).

В поддержку теории формирования карбонатитового расплава в мантии служат находки силикатно-солевых и карбонатно-солевых расплавных включений в минералах

кимберлитов (Головин и др., 2003, Kamenetsky et al., 2004, Maas et al., 2005). Проведенные теоретические и экспериментальные исследования фазовых равновесий в SiO₂-недосыщенных магмах показали, что существенно кальциевые расплавы могут существовать при мантийных параметрах (Когарко, Грин, 1998), и это подтверждалось исследованиями расплавных включений в минералах мелилит-содержащих пород щелочно-ультраосновных комплексов Гули, Белая Зима, Крестовское (Россия) и Кайзерштуль (Германия) (Расс, Плечов, 2000; Андреева и др., 2007; Panina, 2005; Соловова и др., 2005). Опубликованные данные многих авторов показывали, что латеральные неоднородности в мантии проявляются как за счет различий в составе субстрата, так и за счет изменения значения K/Na-отношения в магме в зависимости от предшествующих метасоматических изменений (Расс, 1998), и экспериментальные данные подтверждали, что это фактически определяется соотношением амфибола и флогопита в источнике (Klemme et al., 1995; Sweeney et al., 1995; Dalton, Wood, 1993; Dasgupta et al., 2009). Из этого можно сделать вывод, что различные источники карбонатитового расплава, вследствие неоднородности состава мантии, могут порождать процессы образования карбонатитов и соответствующих магматических пород в составе карбонатитовых комплексов.

Широкое распространение в настоящее время получила теория карбонатитового перидота. В основе теории заложена гипотеза происхождения карбонатитов в результате несмесимости карбонатно-силикатной и карбонатно-солевой фаз (Panina, 2005, Панина, Моторина, 2008, Соловова и др., 2008 и др.).

Несмотря на множество классификаций и работ, посвященных вопросам образования карбонатитов, проблема источников и механизмов образования карбонатитов остается дискуссионной. В частности, это относится и к вопросу происхождения сидеритовых карбонатитов.

1.2. Сидеритовые карбонатиты: известные факты и вопросы происхождения

В настоящее время имеется информация о морфологических особенностях карбонатитов, количественных и временных соотношениях сидеритовых и других минеральных типов карбонатитов в месторождениях, а также их возрастные соотношения с магматическими породами карбонатитовых комплексов и положение в пространстве и в схемах зональности. Для большинства карбонатитовых комплексов отмечается выдержанность минерального и химического состава различных фаз карбонатитового расплава.

Сидеритовые карбонатиты часто входят в состав карбонатитовых комплексов, но обычно их доля среди других минеральных типов невелика. Например, в Томторском массиве (Якутия) по минеральному составу выделяются кальцитовые, доломит-кальцитовые, доломитовые, кальцит-анкеритовые, анкеритовые и сидеритовые карбонатиты. При этом поздние анкеритовые и сидеритовые карбонатиты являются наиболее рудоносными (Владыкин и др., 2005; Vladykin, 2010).

Минералами ряда магнезит-сидерит часто сложены жилы в щелочных массивах Кольского полуострова (Вуориярви, Ковдозеро, Кандагуба) и других регионов мира (Луеш/Заир, Канганкунде, Чилва Айланд/Малави, Каргилл и Чипман Лейк/Канада, Невания/Индия). Сидеритовые карбонатиты в виде жил и линзообразных тел секут ранние кальцитовые или доломитовые карбонатиты, а также образуют трубо- и линзообразные тел, локализованные по периферии массивов, известны сравнительно крупные тела такие как массив Салланлатва в Карелии (Guilbert, Park, 1985; Sage, 1988; Erdosh, 1989; Buckley, Wooley, 1990; Sitnikova et al., 2001; Ситникова, 2004; Doroshkevich et al., 2010b).

В магматических комплексах сидеритовые карбонатиты обычно относятся к образованиям поздней стадии. Карбонатитовая провинция Кольского полуострова характеризуется преимущественно развитием кальцитовых и доломитовых карбонатитов, но кроме того исследователи различали кальцит-магнетитовые и доломит-магнетитовые руды как магматического, так и постмагматического этапов (Владыкин, 2009). К наиболее ранним высокотемпературным образованиям были отнесены кальцит-магнетитовые карбонатиты, типичным примером которых является Ковдорское железорудное месторождение (Прокофьев и др., 2005). Также установлено, что более низкотемпературными являются кальцитовые (кальцит-флюоритовые) карбонатиты следующей стадии, в течение которой карбонатитовый расплав дифференцировал с образованием Fe-доломитовых и анкеритовых карбонатитов. К поздней стадии отнесены кальцитовые и сидеритовые карбонатиты, также как на месторождениях Маунтин-Пасс/США, Баян-Обо/Китай, Мушугай-Худук/Монголия и др.. Геохимические анализы показывают наличие повышенных и часто промышленных концентраций Fe, F, Ba, Sr, U, Th, REE в поздних карбонатитах.

Жильно-прожилковые карбонатитовые породы раннемезозойского пояса на полуострове Таймыр состоят из Sb-содержащего кальцита, сидерита, Fe-Са карбонатов промежуточного состава, эпидота, гематита, хлорита, щелочного амфибола, аксинита, в кальците отмечается Sr-содержащий барит. Сульфидная минерализация представлена пиритом, пирротинном, магнетитом, гематитом, гетитом, маггемитом, сфалеритом,

галенитом, шеелитом, халькопиритом, второстепенными клейофаном, арсенопиритом, герсдорфитом, киноварью, борнитом, ковеллином, гидроцинкитом, минрекордитом, вюртцитом, станнином, цинкитом (Проскурин и др., 2010). Fe-Ca карбонатиты с золотосодержащей халькопирит-пиритовой, галенит-сфалеритовой, гематит-сидеритовой и флюорит-баритовой минерализацией образовались после сиенитов и в схеме зональности Л.С. Егорова (1991) занимают самое верхнее положение.

Имеются также примеры присутствия сидерита в высокотемпературной ассоциации в сидерит-криолитовой породе месторождения Ивигтут (Гренландия), содержащей до 10-20% сидерита. Температуры образования этой породы составляют 510-590°C, а генезис этого месторождения некоторые исследователи связывают с аккумуляцией остаточных флюидов и летучих компонентов в верхних частях куполообразного штока щелочных гранитов Ивигтут (Прокофьев и др., 1990, Pauly, Bailey, 1999), другие авторы происхождение его связывают с коровой контаминацией мантийного расплава (Goodenough et al., 2000).

Сидерит также находится в ассоциации с криолитом и некоторыми редкоземельными минералами на стадиях метасоматических процессов альбитизации и окварцевания на редкоземельном месторождении Улуг-Танзек (Гречищев и др., 2010).

Карбонатиты Центральной Тувы являются уникальным объектом с наиболее широкомасштабным проявлением рудоносных сидеритовых карбонатитов на территории Южной Сибири, который был выбран для решения вопросов генезиса сидеритовых карбонатитов. Их уникальность заключается в том, что оруденение носит комплексный характер, поскольку кроме сидерита, который является железной рудой, здесь сосредоточены крупные запасы редкоземельных элементов, барита и флюорита. Район Центральной Тувы является западным флангом Центрально-Азиатского карбонатитовой провинции, в котором отмечаются наиболее молодые карбонатиты в Сибири. Карбонатиты Центральной Тувы представлены двумя разновидностями, отличающимися по минеральному составу: ранними анкерит-кальцитовыми и более поздними сидеритовыми карбонатитами с флюорит-барит-редкоземельным оруденением. Вопросы их генезиса и пространственно-временной связи с ассоциирующими магматическими породами являются дискуссионными. Д.О. Онтоев (1984) считал карбонатные породы Тувы гидротермальными образованиями, но позднее их относили к карбонатитам (Болонин, 2002, 2009, Фролов и др., 2003, Никифоров и др., 2005, 2006).

Чтобы решить проблему генезиса сидеритовых карбонатитов, была обобщена имеющаяся опубликованная информация для ответа на следующие вопросы:

- 1) есть ли в природных карбонатитовых комплексах сидерит магматического происхождения;
- 2) каковы вариации состава магматических пород карбонатитовых комплексов с сидеритовыми карбонатитами;
- 3) могли ли сидеритовые карбонатиты образоваться из расплава, и из расплава какого состава они могли бы образоваться.

Достоверно магматический сидерит отмечался в небольших количествах в составе оливиновых базальтов в поздней минеральной ассоциации $Px + Pl + \text{сидерит} + \text{ильменит} + \text{FeO-обогащенное стекло}$ (Xue, Zhu, 2007), по мнению авторов, сидерит кристаллизовался в результате фракционной кристаллизации при движении магмы вверх, причем его состав менялся от доломит-сидерита до сидерита по мере снижения содержания CaO в магме за счет кристаллизации плагиоклаза. Сидерит также описан в составе щелочных микросиенитов в ассоциации: $\text{щел. ПШ} + \text{CPx} + \text{щел. Amf} + \text{сидерит}$ (Andersen et al., 2012). Сидерит магматического происхождения отмечался и в карбонатитах в виде мелких кристаллов, замещающихся анкеритом и кальцитом или магнезитом на ранних стадиях формирования основной части карбонатитовых массивов Канады и Индии (Buckley, Wooley, 1990), но его количество невелико. Карбонаты магматического происхождения были обнаружены в составе лампрофировых даек Богемского массива в Чехии (Ulrich et al., 1993), Fe-доломит и сидерит в лампрофирах нескольких районов Италии (Vichi et al., 2005). Следовательно, в принципе сидерит магматического происхождения может присутствовать в составе карбонатитовых комплексов.

Сидеритовые карбонатиты отмечались в составе магматических комплексов различного состава, как Na-щелочно-ультраосновного (Хибины, Урал, Сибирь, Якутия, ЮАР, Бразилия) и Na-K (Забайкалье) состава, так и в связи с K-щелочными и иногда ультраосновными породами (Алданский щит, Китай и Монголия, Марокко, Новая Зеландия, Гренландия), лампрофирами, сиенитами и граносиенитами (Карасуг). Интрузивные породы олигоцен-миоценового магматического комплекса в Новой Зеландии представлены свитой даек ультраосновных лампрофиров, тингуаитами, трахитами и карбонатитами (Cooper, Paterson, 2008).

Экспериментальные исследования по изучению процессов кристаллизации в системах силикат-карбонат (Harlow, 1997; Lee, Wyllie, 1998; Matveev et al., 1998) показали, что при снижении температуры несмешивающаяся карбонатная жидкость

может отделяться от высокотемпературного силикатного расплава, охлаждаться с выделением силикатов и формировать кальцитовые или доломитовые карбонатиты, но поля устойчивости сидеритового расплава как такового на диаграммах не отмечалось. Возникает вопрос: тогда магматический ли сидерит карбонатитов?

В связи с тем, что вопрос о происхождении сидеритовых карбонатитов Тувы до сих пор остается неясным, перед нами была поставлена цель с помощью традиционных и современных методов термобарогеохимии ответить на вопрос какова была среда образования минералов карбонатитов: магматический расплав или гидротермальный раствор.

1.3. Рудоносность карбонатитовых комплексов

Внимание отечественной и зарубежной промышленности особым образом приковано к находкам карбонатитовых объектов и оценке содержаний полезных компонентов в них. В большинстве случаев карбонатиты несут комплекс полезных компонентов, таких как Fe, F, Ba, Sr, Zr, Nb, Th, U, REE, Cu, флогопит, вермикулит, флюорит, апатит, цементное и известковистое сырье и т.д.

Характеризуя карбонатитовые месторождения, используют названия карбонатитов согласно преобладающему рудному минералу:

- 1) магнетитовые (магнетит-оливин-апатит), в которых $Fe > P > Nb$
- 2) флогопитовые (флогопит-апатит-пироклор) $Nb > P > Fe$
- 3) редкоземельные (Nb, Ta, Ce, Sc, Y, La)
- 4) флюорит-бастнезитовые (F, Ce)
- 5) криолит-сидеритовые (F, Fe)

Крупными месторождениями магнетитовых руд являются Ковдор на Кольском п-ве; Палабора в ЮАР, попутно на Ковдоре добывают слюду флогопит и вермикулит. Промышленные запасы слюды также найдены в Гулинском массиве (Полярная Сибирь), фосфора, циркония и меди - Палабора в ЮАР, фосфора - Сукулу в Уганде. Богатые месторождения тантала сосредоточены в Замбии (Нкомбва), флюорита - Тагна (Россия), Окорусу (Намибия), цементного и известковистого сырья - Тороро и Сукулу (Уганда). Возможно извлечение из некоторых месторождений барита и стронцианита. В гипергенных условиях кора выветривания развивается по карбонатитам, содержание полезных компонентов в которой (апатита, пироклора, бастнезита и др.) повышается в 3-5 раз по сравнению с коренными породами.

Основной интерес к карбонатитовым месторождениям объясняется тем, что их роль в добыче редкоземельных элементов (РЗЭ) и ниобия из руд и кор выветривания

стала ведущей в середине XX века. Крупными карбонатитовыми месторождениями по запасам редких земель в мире являются Маунтин-Пасс (Mountain Pass) и Айрон Хилл (Iron Hill) в США, Баян-Обо (Bayan-Obo) в Китае, Окорусу (Okorusu) в Намибии, Амба Донжер (Amba Dongar) в Индии, Barra do Itapirapuã в Бразилии. Крупные запасы ниобия сосредоточены в Бразилии – карбонатитовый комплекс Араша, Заире – Луэш, Канаде – Ока.

Активные геологоразведочные работы на редкие земли ведут австралийские и канадские компании, как на собственной территории, так и в Африке: карбонатитовые месторождения проекта Маунт-Уэлд (Mount Weld), месторождение Ноланс-Бор (Nolans Bore), проект Янджибана (Yangibana) в Австралии, месторождение Зандкопсдрифт (Zandkopsdrift) в ЮАР, месторождение Мрима-Хилл (Mrima Hill) в Кении, Лофдальский (Lofdal) карбонатитовый комплекс в Намибии (<http://www.usgs.gov>). Однако бесспорным лидером по добыче и экспорту редких земель на мировой рынок является Китай, который является монополистом и контролирует около 97% поставок при оцененных запасах РЗЭ в 36 млн. т. Для сравнения, по запасам РЗЭ второе место занимают страны СНГ – 19 млн. т, на третьем месте США – 13 млн. т. В настоящее время в России производится лишь около 2 тысяч из 140 тысяч т, добываемых в мире (данные 2010 г., USGS, <http://www.usgs.gov>).

В России на сегодняшний день первоочередными ресурсными источниками на РЗЭ являются апатитовые месторождения Хибинской группы (Кольский п-ов), пегматиты Ловозерского (Лопарит) месторождения в Мурманской области, карбонатитовое Fe-F-REE месторождение Томтор на севере Якутии, Монацит (Красноуфимск), в перспективе рассматриваются Чуктуконское месторождение (Красноярский край) и такой источник как утилизация фосфогипса. Карбонатитовые Fe-F-(Ba)-(Sr)-REE объекты Центральной Тувы рассматривают как один из перспективных источников добычи комплексного сырья в России (Болонин, 2007). Уникальные карбонатитовые месторождения Тувы, с запасами 110 и 376 млн. т соответственно разведанного и прогнозируемого железа, 7.5 и 46 млн. т SrO, 35 и 125 млн. т флюорита, 62 и 187 млн. т барита и более 10 млн. т редкоземельных элементов, являются подходящим объектом для изучения (Н.И.Лебедев, 2013).

ГЛАВА 2. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ВОЗРАСТ КАРБОНАТИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ТУВЫ

Геологическое строение и минеральный состав руд карбонатитов Центральной Тувы в разное время изучались А.С. Митропольским, Д.О. Онтоевым, А.П. Хомяковым, Е.И. Семеновым, В.В. Шуруповым, П.В. Коростинным, Д.В. Вознесенским, А.А. Додиним, А.Ф. Головачевым, С.В. Мельгуновым, Н.А. Кулик, М.Н. Кандиновым, А.В. Никифоровым, А.В. Болониним, А.М. Сугораковой, В.А. Поповым, Н.С. Анастасиевым, Д.А. Лыхиним и другими исследователями (Коростин, 1957, Онтоев, 1963, 1966, 1984, 1988, Болонин и др., 1984, 1987, 1999, 2002, 2004, Кулик, Мельгунов, 1992, 1995, Митропольский, 1959, 1962, Хомяков, 1964, Хомяков, Семенов, 1971, Никифоров и др., 2005 и др.). Изучение геологического строения рудных полей карбонатитов проводилось с учетом данных геолого-разведочных работ, проведенных ВСЕГЕИ, Горной экспедицией в 1946-1959 гг., Березовским ПГО в 1980-1989 гг. и последующих геологических экспедиций.

В данной главе по литературным источникам приводятся сведения по геологии района распространения карбонатитовых комплексов в Центральной Туве, показано строение рудных полей карбонатитов, минеральный состав пород и руд, возрастные датировки по карбонатитам Тувы и ассоциирующим магматическим породам. В главе затронуты вопросы проявления щелочного магматизма в пределах позднемезозойской Центрально-Азиатской карбонатитовой провинции и обобщены геохронологические данные по мезозойскому магматизму и связанному с ним оруденению на территории Алтае-Саянской складчатой области (АССО). Результаты собственных исследований уточнили возраст сидеритовых карбонатитов Тувы (Ar-Ar данные), изучение новых карбонатитовых проявлений на территории ЮЗ Тувы и СЗ Монголии позволило выделить перспективную металлоносную область с комплексным Cu-Co-As, Ni-Co-As и Fe-Ba-Sr-REE оруденением (данные Ar-Ar датирования, СЭМ, микрозонд, ICP-MS, спектральный анализ).

2.1. Мезозойский магматизм и оруденение Центральной Азии

К концу силура - началу девона Алтае-Саянская складчатая область, Хакасия и Тува представляли собой коллаж островодужных террейнов, который был сформирован в результате аккреции Западно-Саянской островной дуги с Тувинским и Монгольским микроконтинентальными блоками, и последующей аккреции с Сибирским континентом. В раннем девоне в результате постколлизинного

внутриконтинентального рифтинга здесь формировались грабены, такие как Минусинский, Тувинский, Делюно-Юстыдский и др., которые заполнялись вулканогенно-осадочными отложениями. Магматические ареалы базитового, щелочно-базитового, щелочно-гранитного магматизма, а также бимодального базальт-трахитового-риолитового вулканизма сопровождали девонский и более поздние этапы трещинообразования и сдвиговых деформаций: девонский (405-350 млн. лет), Р-Т (250-234 млн. лет), и Мz (J-K). Пограничные сутурные (шовные) зоны образовали мобильную и проницаемую рифтогенную зону, сквозь которую низковязкие щелочно-базитовые расплавы поступали в породы коры в виде малых интрузий (даек) или эффузивных пород щелочно-базитового состава в течение девонского времени и позднее при подновлении этих разломов.

Проявленный в течение девонского времени в континентальных и мелководных шельфовых обстановках интрузивный габбро-гранитный/сиенитовый магматизм или базальт-риолитовый вулканизм сопровождался формированием кобальтового оруденения в Ховуаксинском и Абаканском рудных узлах. Крупное промышленное Co-Ni-As месторождение Хову-Аксы девонского возраста приурочено к региональному разлому вдоль восточной границы Тувинского грабена. Месторождения Абакан, Бутрахта и Хараджувль находятся в Западном Саяне на границе Минусинской депрессии того же возраста. Ni-Co-As оруденение Абаканского месторождения приурочено к разлому, ограничивающему структуру грабена.

Мезозойский этап в Азии, масштабно проявленный в пределах Центрально-Азиатского орогенного пояса в виде нескольких ареалов, знаменовался закрытием Монголо-Охотского (Палеоазиатского) океана (Зоненшайн и др., 1990; Берзин и др., 1994; Kravchinsky et al., 2002). Этот этап широко проявлен в Центральной Монголии, Забайкалье, вдоль Монголо-Охотской сутуры, и лишь отдельными очагами на западной периферии в Туве и Хакасии.

Раннемезозойский гранитоидный и бимодальный магматизм проявлен в ареалах, расположенных к югу и юго-востоку от Сибирского кратона в Забайкалье, в северной Монголии и северном Китае в обстановке активной континентальной окраины и сопровождается Cu-Mo, Mo-W и Be оруденением (Эрденетуин-Обо, Оротское, Ермаковское, Лаоджиагоу, Богдо-Уул и др. месторождения) (Donskaya et al., 2013; Romanovsky et al., 2009; Ouyang et al., 2013). Раннемезозойский магматизм связывают с процессами субдукции Монголо-Охотской океанической коры под Сибирский континент. Раннемезозойский магматизм в северной и Центральной Монголии

характеризуется проявлением гранитоидов и вулканогенных серий пестрого состава (Салтыковский, Оролмаа, 1977).

На территории западной Тувы известно раннемезозойское Ni-Co-As оруденение (месторождения Асхатиин-гол, Байтайга). В западной Туве и Горном Алтае магматизм этого этапа включает долериты теректинского комплекса, щелочные базиты (лампрофиры и сиениты) чуйского комплекса и производные граносиениты (Борисенко и др., 2010, Павлова и др., 2008; Третьякова и др., 2010).

Средне- и позднеюрский магматизм (178-150 млн. лет) в южном Забайкалье, в северной Монголии и Китае представлен щелочными редкометалльными гранитами, граносиенитами и бимодальными вулканическими сериями. Mo-W и Sn-W оруденение, связанное с магматизмом юрского периода, известно в Забайкалье, северной Монголии и Китае (Джида, Орехиткан, Шахтама, Цаган-Даба, Цаган Чулут, Вунугетушань). После завершения коллизии наложенные впадины формировались вдоль Шапшальской разломной зоны и в западной Туве, а также на территории Монголии.

В изучаемом регионе со средней юры отмечается тенденция к снижению тектонической активности. Минусинская, Тувинская впадины и Кузнецкий прогиб в это время выполнялись угленосными толщами юрского возраста. К концу юрского периода Тува и прилегающие части СЗ Монголии и Горного Алтая являются составными частями Центрально-Азиатского пояса, на западном фланге которого формируются рифтогенные впадины, заполненные континентальными обломочными, в верхней части угленосными отложениями верхней юры (Каргинский грабен) и нижнего мела. Тектонические деформации коры в Тувинском секторе Центрально-Азиатского пояса в начале поздней юры связывают с внутриплитными сдвиговыми смещениями, обусловленными процессами закрытия Монголо-Охотского океана (Метелкин и др., 2009).

Распределение известных проявлений юрско-мелового магматизма в Центральной Азии носит локальный характер. В позднемезозойский (меловой) этап в Азии формировался Джугджуро-Становой вулcano-плутонический пояс в Забайкалье, западный фланг которого сложен магматическими породами монцонит-сиенитовой серии. Меловой магматизм Чара-Алданского блока также представлен породами монцонит-сиенитовой ассоциации. Позднемезозойский меловой магматизм в северной и Центральной Монголии и в Забайкалье, представленный обширными ареалами базальт-риолитового и более позднего трахибазальтового и трахитового вулканизма, явно отличался по составу от раннемезозойского и был связан с щелочно-базитовыми расплавами (Салтыковский, Оролмаа, 1977). С субщелочным известково-щелочным и

К-щелочным магматизмом мелового возраста в северном Китае связывают Cu-Au оруденение. Ареалы мелового щелочного магматизма с Fe-F-Ba-Sr-REE оруденением известны, как уже отмечалось, в Забайкалье вдоль Монголо-Охотской сuture (170-130 млн. лет, Конев и др., 1975, 1982), на Алдане (Мурунский массив 140 млн. лет) (Конев и др., 1996), в Монголии (135-149 млн. лет, Самойлов, Коваленко, 1983), в Центральной Туве (Карасуг) (120 млн. лет, Никифоров и др., 2006). Кроме того, щелочно-базитовый магматизм юрско-мелового возраста установлен в Китае: около 160 млн. лет (Li et al., 2004) и 121-114 млн. лет (Мао et al., 2008). Завершающим этапом юрско-мелового щелочного магматизма может служить формирование молодых трубок взрыва на дальней периферии в Северо-Минусинском прогибе (78 млн. лет и моложе) (Izokh et al., 2007).

Меловой магматизм северного Китая и Дальнего Востока по мнению (Ханчук, 2000; Ouyang et al., 2013) связан с изменением режима субдукции, тогда как в Центральной Туве и Хакасии меловой этап знаменовался лишь образованием новых крупных разломов и подновлением девонских структур, появлением рифтогенных впадин, специфическим магматизмом - внедрением малых интрузий базальтоидного, щелочно-базитового и сиенит-граносиенитового состава, и связанного с этим магматизмом оруденения.

2.2. Позднемезозойская Центрально-Азиатская карбонатитовая провинция

Центрально-Тувинский регион позднемезозойских карбонатитовых комплексов входит в состав *позднемезозойской Центрально-Азиатской карбонатитовой провинции* (Фролов и др., 2003, Никифоров, Ярмолук, 2004, Ярмолук и др., 2004, Коваленко и др., 2006, Лебедев и др., 2007, Никифоров, 2011 и др.) (рисунок 1).

Центрально-Азиатская провинция характеризуется активным проявлением мезозойско-кайнозойского внутриплитного магматизма, связанного с образованием позднемезозойских карбонатит-содержащих комплексов: Центрально-Алданского, Западно-Забайкальского, Южно-Хангайского, Восточно-Монгольского и исследуемого Центрально-Тувинского. Примерами карбонатитовых комплексов на территории провинции являются: Маломурунский комплекс на Алдане, Халютинский, Ошурковский, Торейский, Южный и Ошановский комплексы на территории Западного Забайкалья, Мушугайский, Хотогорский, Улугейский и др. комплексы в Южной Монголии, Карасугский, Улатай-Чезский и Чаа-Хольский комплексы в Центральной Туве.

Позднемезозойские карбонатитовые комплексы Центральной Азии образовались в относительно узкий промежуток времени – в период 120-150 млн. лет: датировки карбонатитов в Западном Забайкалье составляют 119-127 млн. лет (Rb-Sr, K-Ar, Булнаев, 2002, Никифоров и др., 2000, Рипп и др., 2000), возраст Маломурунского массива на Алдане – 127-145 млн. лет (Rb-Sr, Конев и др., 1996), возраст Южно-Хангайского ареала в Монголии – 135-149 млн. лет (K-Ar, Самойлов, Коваленко, 1983), возраст комплекса Мушугай Худук – 150-120 млн. лет (Владыкин, 2010, 2013), карбонатиты Центральной Тувы 150-114 млн. лет (K-Ar, Шурупов, 1966, Rb-Sr, Сугоракова и др., 2004, Никифоров и др., 2006, U-Pb, Sm-Nd, Сальникова и др., 2010, Ar-Ar, Прокопьев и др., 2014).



Рисунок 1. Схема строения позднемезозойской Центрально-Азиатской карбонатитовой провинции (взята из отчетов ТИКОПР СО РАН, Лебедев и др., 2006, 2007).

Условные обозначения: 1 – области позднемезозойского внутриплитногомагматизма; 2 – ареалы позднемезозойского карбонатитового магматизма: **ЦТ** – **Центрально-Тувинский**, **ЦА** – **Центрально-Алданский**, **33** – **Западно-Забайкальский**, **ЮХ** – **Южно-Хангайский**, **ВМ** – **Восточно-Монгольский**.

Для карбонатитовых комплексов Центрально-Азиатской провинции характерна их ассоциация с калиевым щелочным магматизмом (Владыкин, 2009). Район распространения карбонатитовых комплексов характеризуется разнообразием близковозрастных карбонатитам ассоциирующих магматических пород: щелочных и субщелочных габброидов и сиенитов, ультраосновных пород и гранитоидов. Следующей важной чертой карбонатитовых комплексов Центральной Азии является высокоперспективная рудоносность, большинство карбонатитовых проявлений относится к формационному типу Fe-F-Ba-Sr-REE руд (Владыкин, 1997, Vladykin et al., 2010).

Карбонатиты Западного Забайкалья генетически связаны со щелочными и субщелочными породами: шонкинитами, тешенитами, щелочными габбро, сиенитами и фонолитами (Рипп и др., 2000, Doroshkevich et al., 2010a). Проявления карбонатитов занимают площади в сотни кв. метров и представляют собой производные субвулканической деятельности: покровы, дайки, жильные тела. По минералогическим характеристикам карбонатиты Западного Забайкалья подразделяются на два типа: фосфор-барий-стронциевые (Халютинский вулканический комплекс, Ошурковское и Торейское проявления) и фтор-редкоземельно-барий стронциевые (Аршанское и Южное проявления). Для Мурунского массива наблюдается связь карбонатитов с шонкинитами, сиенитами и щелочными гранитами (Борисов, 1985, Конев, 1982, Панина, Владыкин, 1994, Vladykin, 2000, Владыкин, 1996, 2009, 2010 и др.).

В строении карбонатитовых комплексов Южной Монголии участвуют меланефелиниты, шонкиниты и сиениты (Владыкин, 2012). Вулканическая область Мушугай - Худук в Монголии сложена потоками лейцитовых меланефеленитов, трахитов, фонолитов, небольшими штоками щелочных и нефелиновых сиенитов, которые прорываются многочисленными маломощными дайками мелко-микрозернистых субвулканических кальцитовых и кальцит-флюоритовых карбонатитов почти не содержащих REE. В районе комплекса несколько вулканических жерл, заполненных брекчией калишпатовых пород, рассеченных штокверком кварц-кальцит-флюоритовых прожилков, содержащих до 3 % REE. Более ранними по отношению к карбонатитам являются закаленные почти мономинеральные трахитоидные апатитовые породы вулканического жерла, содержащие до 15% REE, центральная часть которого выполнена мономинеральными магнетитовыми рудами с флогопитом.

Карбонатиты Центрально-Азиатской провинции разнообразны по составу и многофазны. Карбонатиты представлены кальцитовыми, анкеритовыми, сидеритовыми, доломитовыми и др. разновидностями. Вместе с тем, согласно минералогеохимическим данным, прослеживается их единая специализация. Как правило, одна или несколько разновидностей содержат в своем составе сульфаты и карбонаты Ba и Sr, флюорит, апатит, фосфаты и карбонаты редких земель. В строении ряда комплексов широко проявлена постмагматическая гидротермально-метасоматическая деятельность и сопутствующая рудная минерализация. Геохимическая особенность карбонатитовых комплексов выражается высокими содержаниями Sr, Ba, LREE, P, S и низкими концентрациями Nb и Ta в породе. Комплексные геохимические и изотопно-геохимические (O, C, S, Sr, Nd) данные указывают на мантийный источник образования карбонатитов (Фролов и др., 2003).

По мнению ряда исследователей, формирование позднемезозойских карбонатитов было сопряжено с процессами рифтогенеза, инициированного воздействием на литосферу мантийных плюмов или горячих точек мантии, которые объединяются в Центрально-Азиатское горячее поле мантии или гигантский суперплюм (Ярмолук, Иванов, 2000, Ярмолук, Коваленко, 2003, Никифоров, Ярмолук, 2004). Свидетельствами его активности на протяжении фанерозоя они считают проявление внутриплитного магматизма на территории Монголии, Тувы, Забайкалья и Западного Алдана. Специфика развития этого горячего поля в позднем мезозое состояла в том, что в Центральной Азии на разных участках близко одновременно проявился карбонатитовый магматизм. В связи с этим была выделена Центрально-Азиатская карбонатитовая провинция с проявлением мезозойско-кайнозойского магматизма (Коваленко и др., 2006).

2.3. Геологическая характеристика карбонатитового района в Туве

Карбонатиты Центральной Тувы расположены на юге АССО и приурочены к глубинной субмеридиональной зоне, пересекающей Куртушибинский офиолитовый пояс (нижний структурный этаж, Онтоев, 1984), Хемчикско-Сыстыгхемский синклиорий (средний этаж) и Тувинский прогиб (верхний структурный этаж) (рисунок 1, 2).

Карбонатитовые комплексы сгруппированы в трех рудных узлах (с севера на юг): Чайлюхемский (Чайлюхемское рудное поле), Карасугский (Карасугое и Чаахольское рудные поля) и Улатай-Чозский (Северо-Чозское, Южно-Чозское, Улатайское и Тээли-Оргудыдское рудные поля) (рисунок 2).

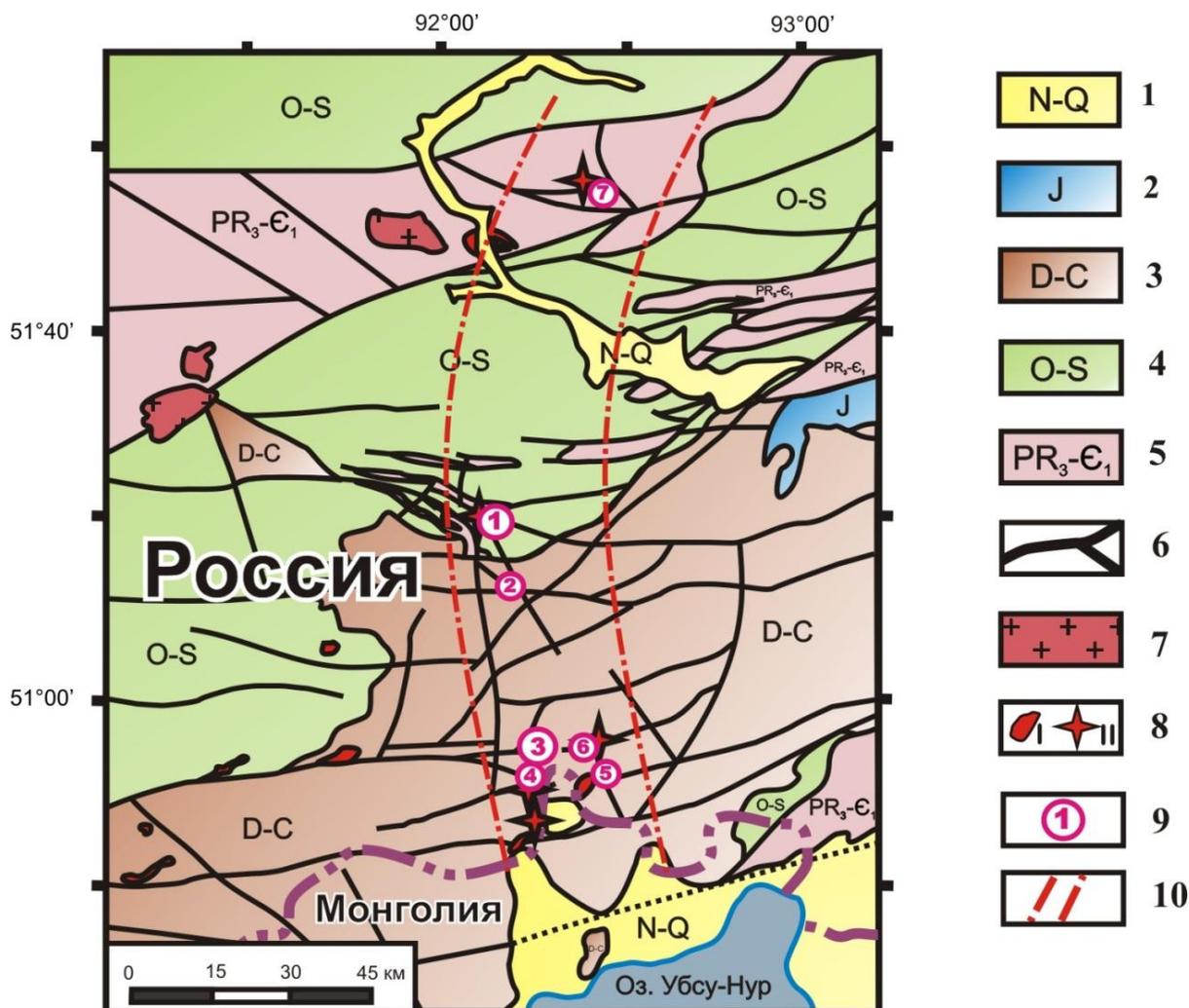


Рисунок 2. Геологическая карта района распространения карбонатитов в Центральной Туве (составлена на основе геологической карты Тувинской АССР 1:500000 под редакцией А.А. Подкаменного и М.Л. Шермана, 1983, Никифоров и др., 2005, Лебедев и др., 2009).

Условные обозначения: 1 – рыхлые отложения (N-Q); 2 – сероцветные песчаники, алевролиты, аргиллиты, угли (J); 3 – эффузивно-осадочные образования Тувинского прогиба: песчаники, конгломераты, туфопесчаники, фельзиты, порфириты, туфобрекчии (D-C); 4 – Хемчикско-Сыстыгхемский прогиб: песчаники, алевролиты, гравелиты, известняки (в т.ч. Западно-Саянский блок: песчаники, аргиллиты, известняки) (O-S); 5 – Куртушибинский офиолитовый пояс: сланцы, кварциты, метабазиты, известняки (PR₃-E₁); 6 – разломы; 7 – гранитоиды сютхольского комплекса (D₁); 8 – базиты торгалыкского (D₃-C₁) и гранитоиды баянкольского (D₁) комплекса (I), в т.ч. вне масштаба карты (II); 9 – рудные поля (Ba)-(Sr)-Fe-F-REE карбонатитов: Карасугское (1), Чаахольское (2), Тээли-Оргудыдское (3), Улатайское (4), Южно-Чозское (5), Северо-Чозское (6), Чайлюхемское (7); 10 – субмеридиональная зона распространения карбонатитов.

Куртушибинский офиолитовый пояс на северном участке карбонатитового пояса представляет собой остатки океанической коры с внутриплитными вулканическими поднятиями, на которых местами накапливались кремнисто-карбонатные чехлы. Породы Куртушибинских офиолитов имеют субслоистое трехчленное строение и

представлены гипербазитами, габброидами, габбро-диабазами, базальтами и осадочно-метаморфическими породами - сланцами, песчаниками, кварцитами, метабазами, известняками. Возраст офиолитовой ассоциации поздний венд – ранний кембрий. Нижнекембрийская толща смята в линейные складки меридионального и северо-западного направлений (Добрецов и др., 1977, Еремеев, Сибилев, 1974, Бухаров, 1983, Онтоев 1984, Бабин и др., 2003, Волкова и др., 2008).

Хемчикско-Сыстыгхемский прогиб, в том числе Западно-Саянский блок (на севере, рисунок 2), представлены терригенной флишоидной толщей пород ордовика и силура: песчаники, алевролиты, аргиллиты, гравелиты, известняки, сланцы, конгломераты. Средний структурный этаж залегает трансгрессивно с резким угловым несогласием на кембрийских образованиях. К началу девона силурийские отложения были собраны в пологие складки, образующие в районе крупный антиклинорий субширотного и северо-восточного простираний. Вся толща прорвана интрузиями габбро-диоритов, диоритов и гранитов (Онтоев, 1984, Никифоров и др., 2005, Лебедев и др., 2009).

Тувинский прогиб выполнен палеозойскими эффузивно-осадочными и терригенными породами девона - нижнего карбона, прорванными гранитными и базитовыми интрузиями. Пестроцветная осадочно-вулканогенная толща сложена полимиктовыми песчаниками, конгломератами, туфопесчаниками и туфоконгломератами, фельзитами, фельзит-порфирами, кварцевыми порфирами, андезит-дацитовыми порфирами, порфиритами, их туфами, туфобрекчиями и другими пирокластами (Онтоев, 1984). Прогиб характеризуется глыбово-складчатым строением при доминирующем субмеридиональном простирании основных структурных элементов (Онтоев, Кандинов, 1980, Онтоев 1984). С севера прогиб ограничен крупным региональным Хемчикско-Куртушибинским разломом с субмеридиональным СЗ падением плоскости сместителя. Основные надвиги с амплитудой до первых километров фиксируют направление тектонических движений с юга на север, в том числе Карасугский и Каргинский разломы (Шапошников, Стрельников, 1981). Зоны смятия являются поверхностным проявлением «скрытых разломов», которые, так же как Шапшальский и Карасугский разломы, по оценкам Г.Н. Лукашева, Г.Н. Шапошникова и С.И. Стрельникова прослеживаются на глубину до 39 км.

Для внутренней структуры прогиба характерно широкое развитие разломов, преобладание крупных синклиналей над антиклиналями. Синклинали, картируемые по отложениям верхнего девона – нижнего карбона, имеют относительно простое брахиформное строение. Их разделяют более узкие антиклинали, в которых породы

нижнего – среднего девона сложно дислоцированы и разбиты разнонаправленными разломами на мелкие блоки. В антиклинальных структурах наблюдается проявление разновозрастного магматизма и гидротермальной деятельности. Верхний структурный этаж прорван интрузиями габбро, габбро-долеритов и габбро-диоритов (Онтоев, 1984).

В юрский период в регионе накапливались континентальные угленосные отложения, сохранившиеся в отдельных мульдах: сероцветные песчаники, алевролиты, аргиллиты, угли. В неоген – четвертичное время произошел рост современных горных сооружений Тувы и накопление рыхлых отложений в долинах рек и озер, прежде всего в крупной Убсунурской озерной котловине, замыкающей район с юга (Митропольский, 1959, 1962, Онтоев, Кандинов, 1980, Онтоев 1984, Мельгунов и др., 1988, Кулик, Мельгунов, 1992, 1995, Никифоров и др., 2005, Лебедев и др., 2008).

По всему району распространения карбонатитов Тувы развиты малые *интрузивные тела основных и кислых пород*: гранитоиды сютхольского комплекса (D_1), базиты торгалыкского (D_3-C_1) и гранитоиды баянкольского (D_1) комплексов (рисунок 2).

Сютхольский гранит-лейкогранитовый интрузивный комплекс (D_1) сложен гранитами, гранит-порфирами, порфиroidными гранитами и граносиенитами (геологическое описание листа М-46). Батолитовые интрузии сютхольских гранитов оказывают незначительный метаморфизм на вмещающие породы с образованием маломощных зон роговиков по эффузивам и терригенным осадкам и скарнов по известнякам и известковистым породам.

Баянкольские гранитоиды входят в состав баянкольского габбро – монцодиорит-граносиенит-гранитного комплекса (Казаков и др., 1999, Изох и др., 2001). Комплекс состоит из четырех фаз (от ранних к поздним): габброиды, монцодиориты, граносиениты, граниты, лейкограниты и аплиты.

Базиты торгалыкского комплекса (D_3-C_1) представлены габбро, габбро-диоритами и долеритами (геологическое описание листа М-46). В геологическом плане базиты представлены небольшими штоками и батолитами, встречаются дайки долеритов. Торгалыкский комплекс является бимодальным. Вторая фаза представляет собой гранитоиды - гранит-порфиры и гранофиры с вкрапленниками кварца и полевого шпата. Гранитоиды образуют штоки, нежки и батолиты.

Важную роль в размещении магматических тел и эндогенного оруденения играют разломы разного порядка. Среди них преобладают широтные разломы широкими (сотни метров) зонами повышено трещиноватых и подробленных пород (Онтоев, Кандинов, 1980, Онтоев 1984, Мельгунов и др., 1988, Кулик, Мельгунов, 1992, 1995,

Никифоров и др., 2005). Терригенные породы в зонах разломов гидротермально изменены (окварцевание, аргиллизация, серицитизация). Гипергенные изменения: каолинитизация, лимонитизация.

2.4. Геологическое строение рудных полей карбонатитов Тувы

Геологическое строение рудного поля *Карасугского месторождения* было детально изучено при масштабных геолого-разведочных работах в 1947-1954 и 1979-1984 гг. Существенный вклад в исследование Карасугских карбонатитов в разные годы внесли: Д.О. Онтоев, А.С. Митропольский, М.В. Любимов, В.Я. Липагина, С.В. Мельгунов, Н.А. Кулик, А.П. Хомяков, Л.Н. Журавлева, М.Н. Кандинов, Л.С. Пузанов, Г.М. Комарицкий, В.К. Максимов, В.А. Тараненко, Н.П. Терещатов, А.В. Болонин, А.В. Никифоров, В.И. Лебедев, А.М. Сугоракова и др.

Карасугское рудное поле, размером около 20 км², содержит восемь разобщенных и крутопадающих рудоносных карбонатитовых тел, которые находятся среди терригенных пород ордовика-силура и древних докембрийских метаморфизованных пород фундамента (рисунок 3). Карбонатитовые тела расположены в трещиноватых зонах разломов брекчированных и гидротермально-метасоматически измененных пород (рисунок 3). В пределах участка выделяют два крупных трубообразных рудных тела карбонатитов зонально-кольцевого строения, размерами 400x500 и 670x750 м в плане (Болонин, 2002, Никифоров и др., 2005). Остальные рудные тела представлены дайкообразными телами протяженностью от 300 до 1300 м и мощностью 100-160 м. Главную роль в локализации карбонатитовых тел играют разломы широтной и субмеридиональной тектонических систем.

По минеральному составу выделяются два типа карбонатитов: анкерит-кальцитовые и флюорит-барит-сидеритовые. Анкерит-кальцитовые карбонатиты первой фазы внедрения локализуются в узлах пересечения разломов, рудоносные флюорит-барит-сидеритовые (сокращенно сидеритовые) карбонатиты второй фазы внедрялись вдоль штоков анкерит-кальцитовых карбонатитов, в виде секущих даек или образуя обособленные тела. Сидеритовые карбонатиты имеют брекчиевую структуру и содержат обломки вмещающих песчаников, алевролитов, метаморфических пород докембрия, а также обломки магматических пород разного состава, грейзенизированных и аргиллизированных. В сидеритовых карбонатитах встречаются также обломки ранее кристаллизовавшихся анкерит-кальцитовых карбонатитов (Никифоров и др., 2005). С вмещающими терригенными породами карбонатиты имеют резкие субвертикальные и крутопадающие контакты.

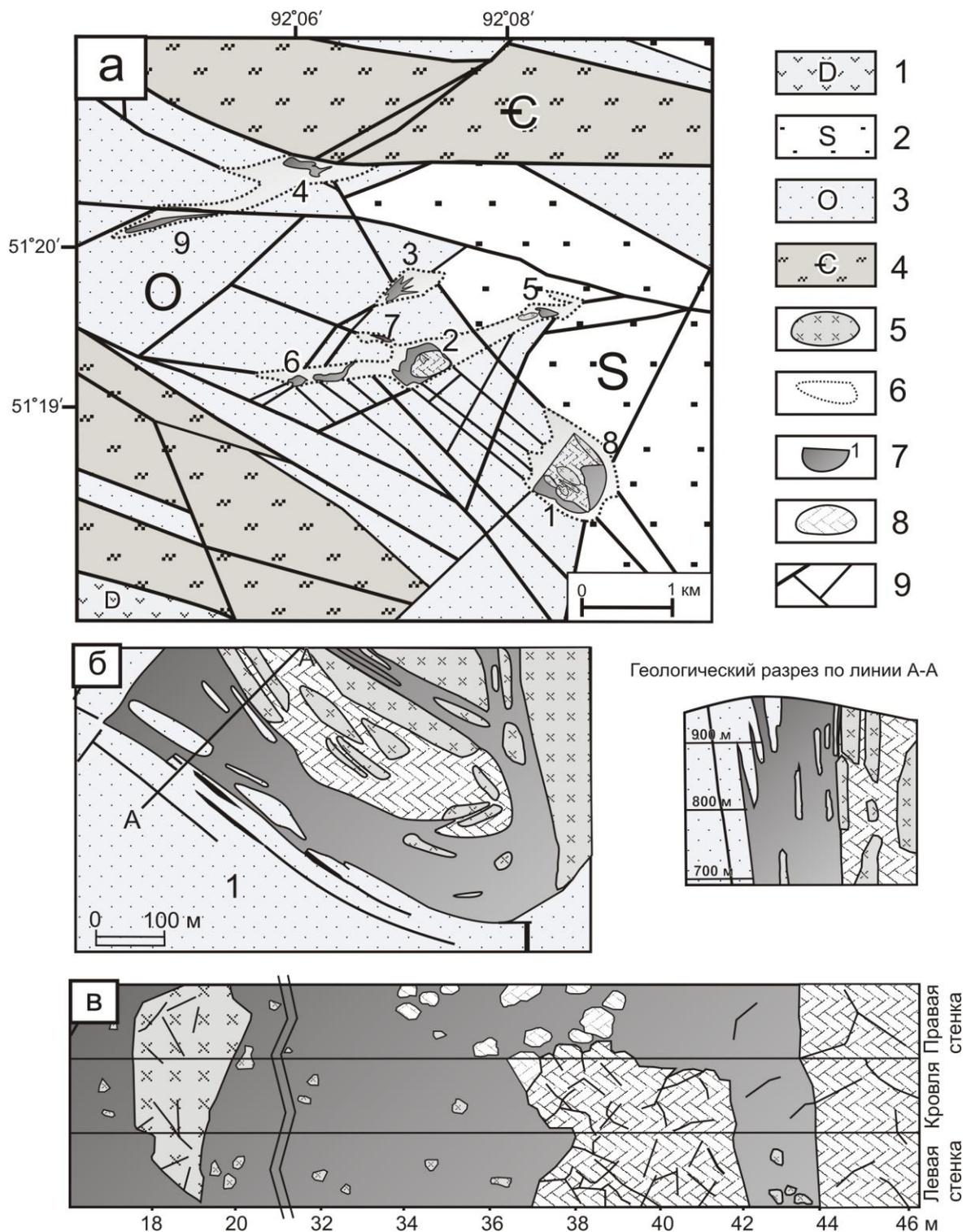


Рисунок 3. Геологическая карта Карасугского рудного поля (а); геологическая схема первого рудного тела и геологический разрез через него (б); документация горной выработки (рудное тело 2, штольня 6, рассечка 4) (в) (Митропольский, 1959, Болонин, 2002, Никифоров и др., 2005).

Условные обозначения: 1 - песчаники, алевролиты, известняки, туфы (D); 2 - песчаники, алевролиты (S); 3 - песчаники, алевролиты, конгломераты (O); 4 - сланцы, песчаники, известняки (E); 5 - кварцевые сиениты; 6 - зоны трещиноватости; 7 - рудные тела флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов; 8 - анкерит-кальцитовые карбонатиты; 9 - разломы.

Кроме магматических пород среднепалеозойского возраста D_3-C_1 (торгалыкский, баянкольский и сютхольский комплексы), в пределах Карасугского рудного поля карбонатитов по данным Д.О. Онтоева (1984) встречаются мезозойские магматические породы: «небольшие трещинные массивы и штоки габбро и габбро-диабазов, роговообманковых и биотитовых сиенитов и граносиенитов, сиенит-порфиров, гранит-порфиров и кварцевых порфиров, а также дайки того же состава, диоритовых порфиритов и лампрофиров. ...Редко встречаются субвулканические тела сиенит-порфиров с жерловой фацией пирокластов (туфов и брекчий)». Именно с мезозойскими процессами тектоно-магматической активности и формированием пород щелочно-базитового комплекса автор связывал процессы образования карбонатитов в Туве. Отнесение этих пород к мезозойскому этапу формирования основывается на геологических данных. Кроме того, в литературе имеются изотопно-геохронологические данные, подтверждающие мезозойский возраст биотитовых сиенит-порфиров Карасугского рудного поля (Шурупов, 1966, Болонин и др., 2009, Лебедев и др., 2008). Интрузивные тела мезозойских сиенит- и граносиенит-порфиров прорывают терригенные породы позднего силура. Их обломки встречаются в виде ксенолитов в матрице анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов (рисунок 3). Среди постмагматических изменений в сиенит-порфирах интенсивно проявлены вторичные процессы грейзенизации, карбонатизации и редко микроклинизации (Онтоев, 1984). Позднемезозойские сиенит-порфиры (кварцевые сиениты или граносиениты) Карасугского месторождения отличаются высокими содержаниями щелочей и обогащены калием (до 10%) (Болонин и др., 2009).

Дайки лампрофиров (керсантиты, спессартиты) описаны в керне скважин Карасугского рудного поля «...в виде маломощных (1-3 м) тел среди грейзенизированных граносиенитов, а также среди окисленных и первичных флюорит-барит-сидеритовых руд» (Онтоев, 1984). Дайки изменены: грейзенизированы, серицитизированы, а также появляются такие минералы как альбит, скаполит, лучистые агрегаты позднего амфибола. «Возрастное положение даек по геологическим данным определяется как послеграносиенитовое и послегрейзеновое, но дорудное. Возможно, часть даек имеет послерудный возраст» (Онтоев, 1984). Многие авторы относили дайки лампрофиров к меловому этапу по геологическим данным, фиксируя проявление мезозойской тектоно-магматической активизации в западной и центральной Туве (Головачев, 1955; Шапошников, Стрельников, 1981). Из этого следует, что внедрение граносиенитов предшествовало образованию даек лампрофиров.

В пределах *Улатай-Чозского рудного узла* выделено четыре рудных поля: Улатайское, Тээли-Оргудыдское, Северо-Чозское и Южно-Чозское (рисунок 4). В геологическом строении Улатай-Чозского рудного узла принимают участие терригенно-осадочные и вулканогенные породы девона, которые прорваны дайками гранитоидов торгалыкского (D_3-C_1) или баянкольского (D_{1-2}) комплексов, мелкими штоками габброидов и дайками долеритов торгалыкского комплекса (D_3-C_1), штоками гранитов и реже гранит-порфиров сютхольского комплекса (D_1). Выходы карбонатитовых тел приурочены к зонам брекчирования и трещиноватости пород и штокам граносиенитов (Онтоев, 1984).

Южно-Чозское карбонатитовое поле представлено одним сравнительно крупным (375 x 500м) многофазным карбонатитовым массивом, расположенном в нижнем течении р. Чоза (Никифоров и др., 2005). В геологическом плане строение массива представляет собой чередование субширотных линейных тел анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов, разделенных участками тектонических брекчий по вмещающим песчаникам. Карбонатиты Южно-Чозского рудного поля приурочены к локальной антиклинальной структуре, сложенной зелено-серыми песчаниками и залегающими на них с угловым несогласием кислыми эффузивами нижнего девона (рисунок 4). Вся структура пересечена серией субширотных разломов с участками брекчирования и осветления пород. Эти разломы составляют зону крупного широтного разлома, который в 12 км к западу контролирует карбонатиты Улатайского поля (Никифоров и др., 2005). Тела карбонатитов вскрыты канавами и шурфами, пройденными в разное время экспедицией ВСЕГЕИ и Березовским ПГО.

Улатайское рудное поле карбонатитов расположено на площади около 20 км² в междуречье рек Улатай и Тээли (рисунок 4). В структурном плане все выходы карбонатитов приурочены к крупному клиновидному тектоническому выступу, контролируемому серией субширотных и северо-западных разломов (Никифоров и др., 2005). В центральной его части обнажены расланцованные вулканогенно-терригенные отложения нижнего девона и метаморфические породы, представленные кварц-серицитовыми, двуслюдяными и амфиболовыми сланцами. Интрузивные породы в пределах рудного поля представлены габброидами торгалыкского комплекса (D_3-C_1), на севере имеется цепь выходов лейкократовых биотитовых гранитов, увязывающаяся в субширотное дайковое тело, секущее габброидные породы. В пределах Улатайского рудного поля карбонатитов присутствуют также выходы биотитовых граносиенитов позднемезозойского возраста (114 ± 5 млн. лет, Sm-Nd, Лебедев В.И., Сугоракова А.М., неопубликованные данные).

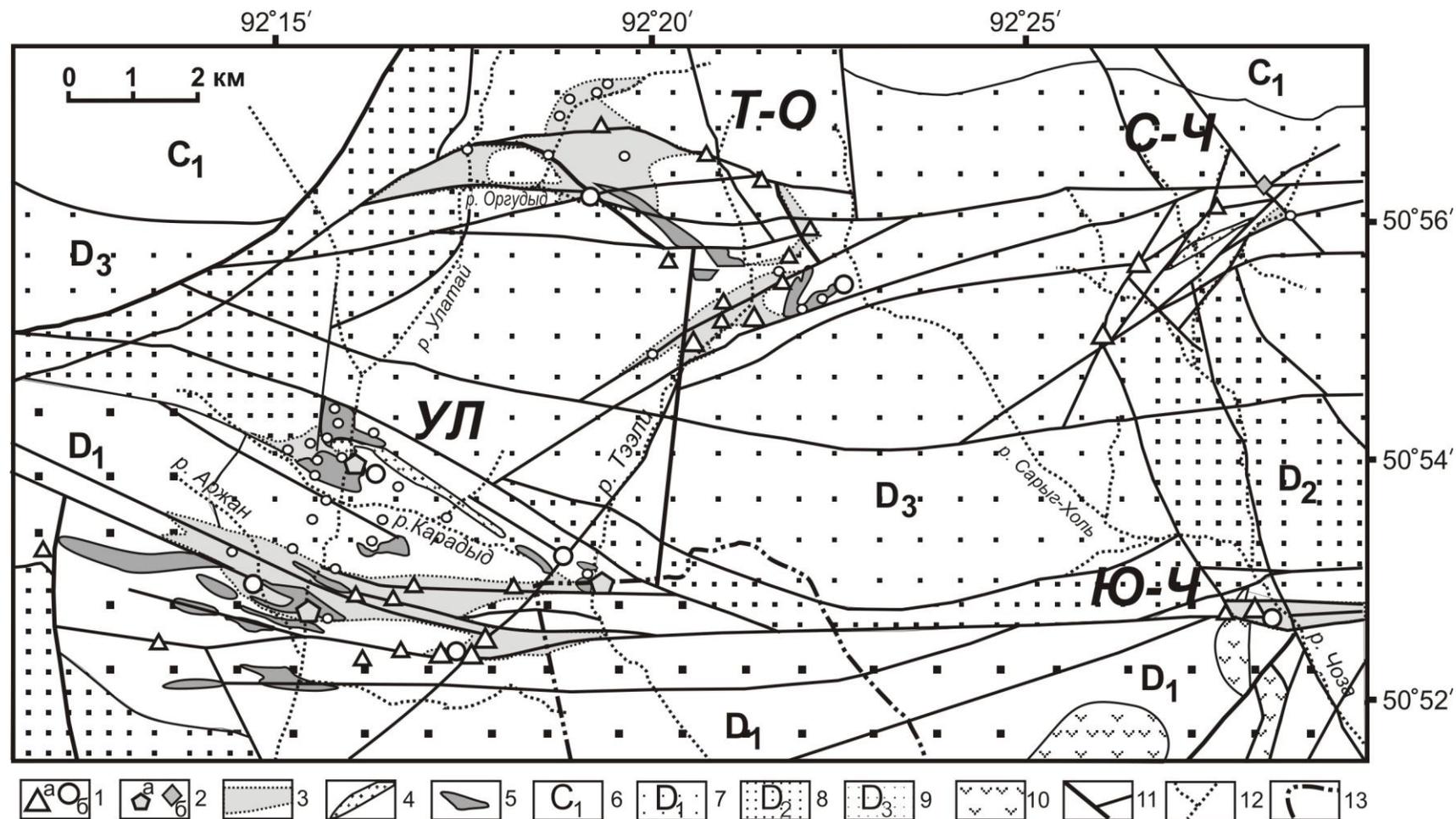


Рисунок 4. Геолого-структурная схема района Улай-Чозской группы полей карбонатитов (по данным Никифоров и др., 2005).

Условные обозначения: 1 – тела сидеритовых карбонатитов (комплексных руд) (а), анкерит-кальцитовых карбонатитов (б); 2 – кобальтовое (а) и урановое (б) рудопроявления; 3 – крупные ареалы приразломного дробления, осветления и лимонитизации пород; 4 – дайки гранитоидов; 5 – тела габброидов; 6 – осадочные породы нижнего карбона; 7 – осадочные породы верхнего девона; 8 – осадочные породы среднего девона; 9 – осадочные породы нижнего девона; 10 – кислые эффузивы нижнего девона; 11 – разломы; 12 – реки и ручьи; 13 – государственная граница РФ с Монголией. Поля карбонатитов: УЛ – Улайское, Т-О – Тээли-Оргудыдское, С-Ч – Северо-Чозское, Ю-Ч – Южно-Чозское.

Проявления анкерит-кальцитовых карбонатитов распространены по всей площади Улатайского рудного поля, в то время как сидеритовые карбонатиты концентрируются только в его южной половине (рисунок 4). Анкерит-кальцитовые карбонатиты образуют многочисленные жилы мощностью от 0.2 до 5 м и дайки мощностью от 10 до 25 м (Никифоров и др., 2005). Крупным телом окисленных сидеритовых карбонатитов на юге участка представлено Улатайское месторождение. Рудоносные сидеритовые карбонатиты образуют дайкообразное вытянутое в северо-восточном направлении тело, размером 150x1400 м. Улатайское месторождение разведано серией канав и шурфов по линиям через 25 м и штольневый горизонт на глубину до 75 м, вскрывшим только окисленные руды (Никифоров и др., 2005). В 1985-198 гг. Березовским ПГО на площади Улатайского рудного поля были проведены поисково-оценочные работы с бурением скважин глубиной от 100 до 500 м.

Кроме карбонатитов, в Улатайском рудном поле проявлена гидротермальная серебро-содержащая Cu-Co минерализация, представленная прожилками и жилами мощностью до 20 см кварц-серицит-анкерит-кальцитового состава, содержащие скуттерудит, сафлорит, блеклые руды, пирит, халькопирит, борнит, серебро и радиоактивные минералы (Никифоров и др., 2005). Прожилки характеризуются симметрично-зональным строением, образуют штокверковые зоны, они часто приурочены к телам габброидов (рисунок 4). Указанные прожилки пересекаются жилами карбонатитов и вероятно являются проявлением более ранней гидротермальной минерализацией арсенидно-кобальтового типа (Митропольский, Кулик, 1975, Лебедев, 1998).

Тээли-Оргудыдское рудное поле состоит из двух локальных участков выходов карбонатитовых тел, расположенных в верхнем течении р. Улатай (руч. Оргудыд) – Оргудыдский участок, и истоков р. Тээли – Тээли-Сарыгхольский участок. Тела карбонатитов находятся в разломной зоне брекчированных пород и приурочены к тектоническому выступу, в котором обнажены девонские терригенные отложения, прорванные дайкообразными телами габброидов, также в районе рудного поля встречаются глыбы биотитовых двуполевошпатовых гранитов (Никифоров и др., 2005). Шурфами и канавами в пределах рудного поля вскрыты несколько железорудных залежей размером до 75 x 300 м. Залежи состоят из серии линзовидных тел размером 3 x 30 м, сложенными железогидроксидными рудами.

Северо-Чозское поле включает в себя два небольших участка флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов – Центральный и к юго-западу от него Перевальный (рисунок 4). Тела карбонатитов приурочены к сильнодислоцированной антиклинальной

структуре, сложенной терригенными породами нижнего и среднего девона, прорванными дайкообразным телом субвулканических граносиенит-порфиров (Никифоров и др., 2005). Морфология тел и минеральный состав карбонатитов Северо-Чозского поля аналогичен ранее описанным рудным полям карбонатитов. На северо-востоке рудного поля Березовским ПГО канавами вскрыто гидротермальное урановое рудопроявление Высокое.

Чаахольское рудное поле расположено в верховьях реки Чаахоль, в 15 км к юго-востоку от Карасугского рудного поля (рисунок 2). Вмещающие породы представлены пестроцветными терригенными породами среднего-верхнего девона. В пределах участка встречаются дайки габброидов торгалыкского комплекса (Никифоров и др., 2005). Выходы карбонатитовых тел локализуются в зоне крупного широтного разлома. Карбонатиты представлены интенсивно окисленными рудоносными флюорит-барит-сидеритовыми и сравнительно редкими анкерит-кальцитовыми разновидностями. Сидеритовые карбонатиты образуют дайкообразные секущие тела, а также цементируют зоны тектонических брекчий. В пределах рудного поля установлено пять рудопроявлений, разведанных канавами и шурфами, на Караоргинском рудопроявлении пробурено шесть скважин глубиной до 200 м.

Чайлюхемское рудное поле расположено в Куртушубинской структурной зоне, в тектонической зоне крупного субширотного разлома (Болонин и др., 2009). Вмещающие породы представлены метаморфизованными флишоидными отложениями сютхольской свиты среднего-верхнего кембрия. В пределах рудного поля метаморфические породы прорваны интрузиями кварцевых сиенитов и аляскитов. Флюорит-барит-стронций-редкоземельная карбонатная минерализация проявлена в виде жильных тел и цемента тектонических брекчий, а также в виде рассеянной метасоматической вкрапленности во вмещающих породах. Карбонатиты сложены кальцитом, анкеритом, стронцианитом, сульфатами Ba и Sr, кварцем, бастнезитом, паризитом, синхизитом, уранинитом и редкими сульфидами. С поверхности все породы и руды Чайлюхемского рудопроявления подвержены процессам гипергенеза – окислению, выщелачиванию, перекристаллизации и переотложению карбонатов.

2.5. Минеральный состав карбонатитов Центральной Тувы.

Полевые и петрографические исследования показывают выдержанный минеральный состав неизмененных карбонатитов Тувы. Как уже было отмечено, карбонатиты представлены двумя минеральными типами: анкерит-кальцитовыми

(первая фаза внедрения) и сидеритовыми (вторая фаза). Обобщенные данные по минеральному составу карбонатитов Центральной Тувы приведены в таблице 2.1.

Минеральный состав карбонатитов Тувы (по данным Онтоев, 1984, Никифоров и др., 2005)

Таблица 2.1

Минералы	Гипогенные		Гипергенные
	Анкерит-кальцитовые	Сидеритовые	Анкерит-кальцитовые, сидеритовые
Главные	Кальцит Анкерит Кварц Флогопит Апатит Магнетит Мусковит Калишпат	Сидерит Флюорит Кварц Барит Баритоцелестин Целестин Бастнезит Апатит Мусковит Магнетит	Гетит, гидрогетит, гидрогематит, лимонит
Второстепенные	Гематит Монацит Паризит Бастнезит Кварц Сульфиды: пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, молибденит,	Гематит Кальцит Барит Целестин Стронцианит Серицит Кварц Анкилит-Ce*, Феррикопиапит, Гейлюссит, Тенардит	Галлуазит, гипс, пиролюзит, опал, малахит, азурит, ярозит, стронцианит, марказит
Акцессорные	Сфен, рутил, скаполит, турмалин, целестин, торит, монацит, синхизит, щелочной амфибол		Геарксутит, флюорит, церианит, рабдофанит, тихоненковит, вульфенит, смитсонит

Примечание: жирным шрифтом выделены главные минералы,

* - минералы впервые установленные автором в сидеритовых карбонатитах.

Главными минералами первичных неокисленных анкерит-кальцитовых карбонатитов являются: кальцит, анкерит, кварц, флогопит, апатит, магнетит, мусковит. Главными минералам сидеритовых карбонатитов являются: сидерит, флюорит, кварц, барит, баритоцелестин, целестин, бастнезит, апатит, железистый мусковит, магнетит.

Второстепенными минералами анкерит-кальцитовых карбонатитов являются: гематит, монацит, паризит, бастнезит, кварц. Среди второстепенных минералов сидеритовых карбонатитов выделяют: гематит, кальцит, барит, целестин, стронцианит, серицит, кварц. К второстепенным минералам карбонатитов также относят сульфидные минералы: пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, молибденит.

Акцессорные минералы карбонатитов Тувы представлены: сфеном, рутилом, скаполитом, турмалином, целестином, торитом, монацитом, синхизитом, щелочным амфиболом. Среди *гипергенных минералов* в пределах рудных полей карбонатитов установлены: гетит, гидрогетит, гидрогематит, лимонит, галлуазит, гипс, пиролюзит, опал, малахит, азурит, ярозит, стронцианит, марказит, геарксутит, гипергенный флюорит, рабдофанит, церианит, тихоненковит, вульфенит, смитсонит.

Автором впервые в рудоносных сидеритовых карбонатитах Тувы установлены редкие минералы: анкилит-Се, феррикопиапиг, гейлюссит и тенардит.

В работе Д.О. Онтоева (1984) приводится схема *последовательности минералообразования* на карбонатитовых месторождениях Центральной Тувы (рисунок 5). Согласно схеме на рисунке 5 процессу формирования карбонатитовых комплексов Тувы предшествовала стадия грейзенизации вмещающих пород (стадия 1). Стадия ранней карбонатизации (2) относится к процессу формирования анкерит-кальцитовых карбонатитов (первой фазы внедрения карбонатитового расплава). В рудную барит-целестин-флюорит-бастнезит-сидеритовую стадию (3 а) происходило образование сидеритовых карбонатитов. Далее в пределах рудных полей карбонатитов происходят процессы гидротермального минералообразования – стадия локального развития гематитовой ассоциации (3 б) и кальцит—целестин-стронцианитовая стадия (4), которые должны сменяться последней стадией формирования рудных полей - стадией гипергенного преобразования пород. Зона окисления «железная шляпа» в пределах рудных полей карбонатитов имеет среднюю мощность 100-300 м.

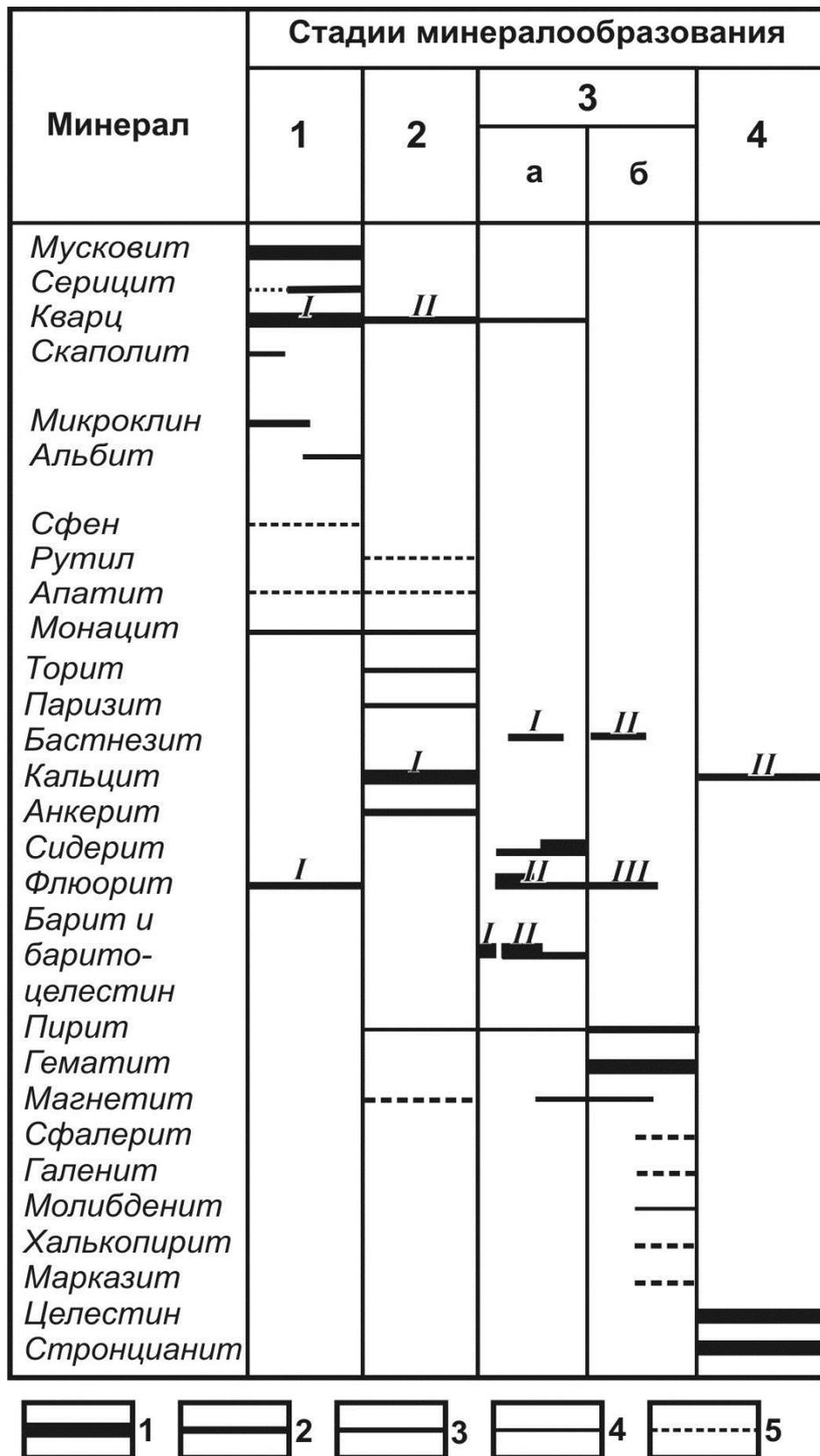


Рисунок 5. Схема последовательности минералообразования (Онтоев, 1984).

Условные обозначения. Стадии: 1 – грейзеновая; 2 – ранней карбонатизации; 3 – рудная барит-целестин-флюорит-бастнезит-сидеритовая: ассоциация (а), локальное развитие гематитовая ассоциация (б); 4 – поздняя кальцит—целестин-стронцианитовая. Интенсивность проявления минералов: 1 – резко преобладающие; 2 – широко распространенные; 3 – распространенные; 4 – мало распространенные; 5 – редкие.

2.6. Новые карбонатитовые проявления ЮЗ Тувы и СЗ Монголии

Установленный факт широкомасштабного проявления локальных участков распространения юрско-мелового щелочного магматизма на территории Центральной Азии позволил нам предполагать наличие перспективных рудоносных карбонатитовых объектов в пределах ареалов развития щелочного магматизма. Результаты полевых исследований подтвердили это предположение, и были обнаружены карбонатитовые проявления в районе распространения Центрально-Тувинского карбонатитового магматизма (рисунок 6):

1). В верховьях р. Борошивеин-Булак (хр. Цаган-Шибету, СЗ Монголия) среди сланцев ташантинской свиты (D₂₋₃) установлена жила, сложенная мелкозернистым агрегатом анкерит-сидеритового состава с высокими содержаниями **Ce (3000 г/т), La (3000 г/т), Y, Zr, Co (100 г/т), Ba, Sr (1000 г/т)** (результаты спектрального анализа).

2). В верховьях реки Барлык (северный склон хр. Цаган-Шибету, ЮЗ Тува) сотрудниками лаборатории 211 ИГМ СО РАН А.Э. Изох и А.В. Вишневым среди сланцев ташантинской свиты (D₂₋₃) установлены жилоподобные тела сложенные мелкозернистым анкеритом, баритом, магнетитом, апатитом (рисунок 6) с высокими содержаниями **Ce (300 г/т), La (200 г/т)**, а также повышенными содержаниями **Ba, P, Y, Zr, Co (0.1-0.01 мас.%)** (результаты спектрального анализа). Установленные нами содержания редких и редкоземельных элементов по данным ICP-MS исследований приведены для нововыявленных карбонатных образований в таблице 2.2.

Содержание редких и редкоземельных элементов в карбонатитах нового участка по данным ICP-MS исследований

Таблица 2.2

Образец	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
КОЧ01-13	75	1 092	37	278	27	14	444	27	52	6,6	24	5,0	3,1
БАР-1	75	181	79	103	27	2,7	7034	146	208	22	63	10	7,8
Образец	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U	
КОЧ01-13	4,9	0,84	4,9	1,0	3,1	0,49	3,3	0,52	7,1	1,3	11	3,5	
БАР-1	9,7	1,7	11	2,2	6,3	0,90	5,4	0,80	2,6	1,54	5,3	3,9	

На рисунке 7 показаны находки анкеритовых пород с Fe-Ba-Sr-REE минерализацией на юго-западном продолжении Центрально-Тувинского пояса Fe-F-REE карбонатитов (см. участок выделенной на рисунке 6 перспективной области). Минеральный состав нововыявленных анкеритовых карбонатитов представлен анкеритом, сульфатами Ba и Sr, гематитом, апатитом, кварцем. В этом участке также присутствуют дайки слюдяных лампрофиров, а также широко развиты Ni-Co-As и Cu-Co-As оруденение (Говердовский, Третьякова, 2011), баритовые и барит-карбонатные

жилы, локализованные в юрских (J_{1-2}) и девонских терригенных отложениях. Результаты минералогических исследований анкеритовых карбонатитов, найденных в районе хр. Цаган-Шибету (р. Барлык) показаны на рисунке 7.

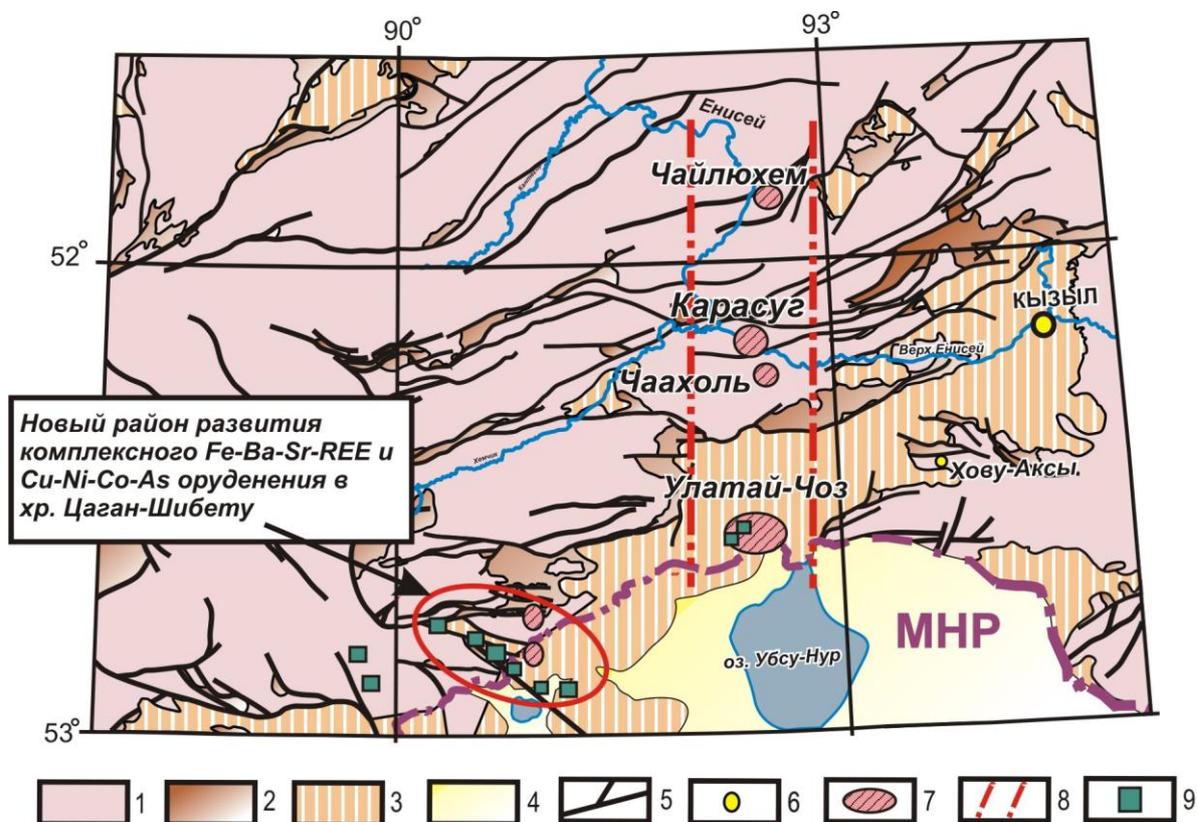


Рисунок 6. Схема размещения мезозойского Fe-F-(Ba)-(Sr)-REE карбонатитового и Cu-Ni-Co-As оруденения в структурах АССО (по данным Коваленко и др., 2006, Лебедев и др., 2009, Vorontsov et al., 2011, с дополнениями автора).

Условные обозначения: 1 – раннепалеозойские породы; 2 – средне-верхнедевонские эффузивно-осадочные толщи (D_{2-3}); 3 – эффузивы раннего девона (D_1); 4 – кайнозойские отложения (N-Q); 5 – разломы; 6 – населенные пункты; 7 – Fe-F-(Ba)-(Sr)-REE карбонатитовое оруденение; 8 – границы Центрально-Тувинского карбонатитового пояса; 9 - позднемезозойское Cu-Ni-Co-As оруденение в ЮЗ Туве.

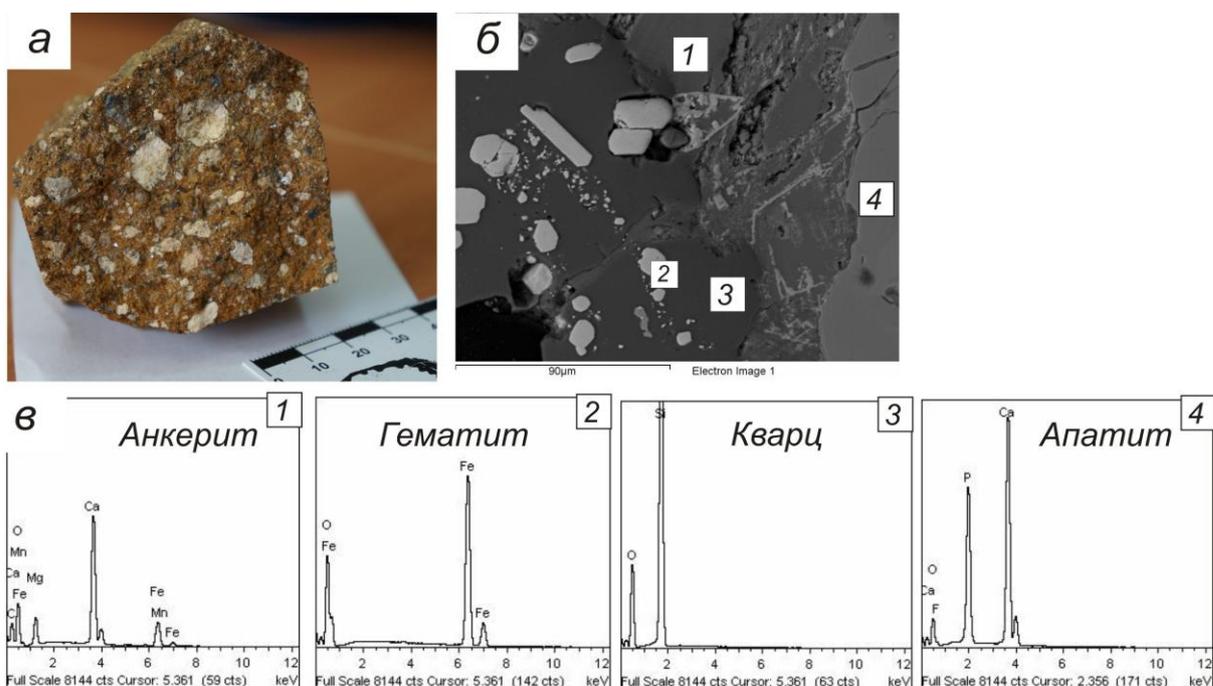


Рисунок 7. Результаты СЭМ-исследования минерального состава карбонатных жильных пород, найденных в районе хр. Цаган-Шибету: *а* – фотография образца, *б* – СЭМ-фото образца в отраженных электронах, *в* – энергодисперсионные спектры минералов: 1 – анкерит, 2 – гематит, 3 – кварц, 4 – апатит.

2.7. Кобальтовая минерализация в ареале проявления карбонатитов

В западной Туве в пределах выделенной перспективной металлоносной области (рисунок б) к меловому этапу относится кобальт-никелевая арсенидная минерализация в виде жил кварц-доломит-кальцитового состава, стратиформная медная минерализация и сульфидно-сульфосольная минерализация с блеклой рудой в кварц-сидерит-баритовых жилах, проявленная на месторождениях Могенбурень, Кызыл-Оюк, Кааттайга и Правоузунхемское. Они размещаются в Каргинском грабене вдоль Шапшальской надвиговой зоны разломов. В рудных полях этих месторождений на более раннюю Co-Ni-арсенидную минерализацию накладываются жилы сульфидно-сульфосольного состава. Установлен мезозойский возраст Cu-Co-As Могенбуреньского рудопроявления 175.3 ± 2 млн. лет (серицит, Аг-Аг, Третьякова и др., 2010).

Месторождение Кызыл-Оюк состоит из пяти участков. Вдоль разлома кембрийские базальтовые порфириды надвинуты на юрскую терригенную толщу, и рудные жилы с прожилково-вкрапленным и гнездовым оруденением локализуются как в кембрийских, так и в юрских вмещающих породах. Зальбанды кварц-карбонатных жил сложены кварцем, на который нарастают зональные кристаллы доломита и кальцита, центральные части жил выполнены арсенидами и сульфоарсенидами, среди

которых главными рудными минералами являются Co-Ni-скуттерудит, джулукулит (Ni-кобальтин) и саффлорит, второстепенные минералы: раммельсбергит, кобальтин, глаукодот, энаргит, гематит. Сульфидно-сульфосольная минерализация в кварц-сидерит-баритовых жилах отличается характерным набором минералов: халькопирит, теннантит, кобальтин, самородные серебро и висмут. Гидротермальные изменения вмещающих пород выражены карбонатизацией, хлоритизацией и окварцеванием.

Правоузунхемское рудопроявление расположено в восточной части Кааттайгинского грабена, который является фрагментом Каргинского грабена. Кварц-кальцит-баритовые жилы и прожилки мощностью до 0.5 м с арсенидной и сульфидно-сульфосольной минерализацией размещаются в юрских угленосных молассовых отложениях. Преобладающей является арсенидная минерализация кобальтином, скуттерудитом, саффлоритом, раммельсбергитом и глаукодотом.

Рудопроявление Кааттайга приурочено к широтной зоне разлома на западном фланге Каттайгинского грабена и представлено кварц-барит-сидеритовыми жилами и прожилками с сульфидно-сульфосольной минерализацией, секущими черные углистые алевролиты и песчаники юрского возраста. Минеральный состав жил характеризуется преобладанием висмут-кобальт-серебро-содержащей блеклой руды, сульфидов меди, свинца и цинка, хотя в небольших количествах отмечается арсенопирит и кобальтин, пирит и гематит, кальцит.

Изучены однофазные, 2х- и 3х-фазные включения в кварце, кальците и барите этих месторождений. Установлены максимально высокие температуры гомогенизации 240°C в минералах из руд месторождений Кааттайга и Правоузунхемское и более низкие 165-100°C в минералах месторождения Кызыл-Оюк. Общий интервал температур составляет 240-90°C. Значения оцененного давления составляют 900 и 650 бар соответственно.

Минералообразующие растворы характеризуются высокими концентрациями солей на месторождении Кызыл-Оюк (35-18 мас.% NaCl-экв.) и Кааттайга (38-0.5 мас.% NaCl-экв.), снижающимися почти до нуля, что свидетельствует о разбавлении первичного рудообразующего флюида. Криометрические исследования трехфазовых включений в кварце показали низкие температуры эвтектики -76-70°C с температурой плавления льда -57-62°C, что может соответствовать системе NaCl-FeCl₂-MgCl₂-CaCl₂. Кроме того, обнаружены газовой-жидкие включения в кварце, температура эвтектики которых составляет -28-32°C, а температура плавления льда -18°C, в составе этих растворов присутствуют NaCl и MgCl₂, их концентрация составляет 2 и 15 мас.% соответственно.

Поскольку магматические породы в рудных полях Cu-Co-As рудопроявлений не были найдены, и возраст оруденения был неизвестен, оставалось непонятным и происхождение таких высококонцентрированных гидротермальных флюидов, неясно какие источники генерировали эти флюиды, и с каким типом магматизма могло быть связано медно-кобальтовое оруденение.

2.8. Вопросы изучения карбонатитов Тувы и их связи с магматизмом

Для большинства карбонатитовых комплексов в мире в ареале их распространения наблюдается тесная пространственная и геохронологическая связь карбонатитов с ассоциирующими магматическими породами силикатного состава. В предыдущих разделах главы было показано, что в районе распространения карбонатитов Тувы встречаются тела основных и кислых магматических пород позднего палеозоя (гранитоиды сютхольского и баянкольского комплексов, базиты торгалыкского комплекса, D₃-C₁). Обломки этих пород отмечаются в сидеритовом цементе трубок взрыва карбонатитовых брекчий.

К настоящему времени в многочисленных публикациях приведены данные о геологическом строении района западной Тувы, описан минеральный состав карбонатитов, приведены некоторые данные о включениях в минералах карбонатитов, но основные вопросы остались неизученными.

1). До сих пор не до конца изучен вопрос возраста минеральных типов карбонатитов Тувы и ассоциирующих магматических пород. По геологическим данным совершенно отчетливо установлено, что сидеритовые карбонатиты образовались позднее анкеритовых, но последние оценки возраста сидеритовых карбонатитов по бастнезиту из месторождения Карасуг, полученные U-Pb и Sm-Nd методами, 118 ± 1 млн. лет (Сальникова и др., 2010) соответствовали данным Rb-Sr возраста по минералам из обоих типов карбонатитов 118 ± 9 млн. лет (Сугоракова и др., 2004, Никифоров и др., 2006).

Первые датировки ассоциирующих магматических пород Карасугского рудного поля по результатам K-Ar метода показали возраста (в млн. лет): по биотиту из граносиенитов – 151 ± 6 ; по биотиту из метасоматических слюдитов – 132 ± 5 ; по мусковиту из кварц-мусковитовых грейзенов – 124 ± 5 ; возраст грейзенизированного граносиенита (валовая проба) – 122 ± 5 (Шурупов, 1966). Последние результаты определения возраста биотитовых кварцевых сиенитов Карасугского поля U-Pb методом по акцессорному циркону (аналитик – Сальникова Е.Б., ИГДД РАН) показали

значение 119 ± 2 млн. лет (Болонин и др., 2009). Sm-Nd возраст биотитовых граносиенитов Улатайского района (минеральная изохрона, ксенотим, монацит, сфен) составляет 114 ± 5 млн. лет (Лебедев В.И., Сугоракова А.М., неопубликованные данные), что близко к возрасту кварцевых сиенитов Карасугского комплекса. Таким образом, интервал определенных значений возраста карбонатитов и ассоциирующих граносиенитов и кварцевых сиенитов приблизительно равен 150-110 млн. лет.

2). Вопрос об источнике или источниках, из которых могли формироваться анкеритовые и сидеритовые карбонатиты Тувы также остается неясным. Одни авторы предполагали связь с гранитоидным магматизмом (Болонин и др., 2009). Но существовала и другая точка зрения о пространственной и генетической связи карбонатитов Тувы с ассоциирующими щелочно-базитовыми магматическими породами мезозойского возраста (Онтоев, 1984). Д.О. Онтоев отмечал, что мезозойские магматические образования в пределах рудных полей карбонатитов «представлены небольшими трещинными массивами и штоками габбро и габбро-диабазов, роговообманковых и биотитовых граносиенитов и сиенитов, сиенит-порфиоров, гранит-порфиоров и кварцевых порфиоров, а также дайками того же состава, диоритовых порфиритов и лампрофиоров».

3). Непонятным оставался и вопрос о среде минералообразования. С одной стороны, прожилки карбонатного состава могли свидетельствовать о гидротермальном генезисе карбонатов, с другой стороны, наличие трубок взрыва и пространственная ассоциация с магматическими породами предполагали связь с магматическим процессом. В задачу наших исследований входило определить из раствора или из расплава кристаллизовались минералы карбонатитов.

2.9. Новые результаты изучения карбонатитовых и Cu-Ni-Co-As проявлений

1. В ареале распространения карбонатитового магматизма в Центрально-Тувинском регионе по находкам рудоносных брекчий анкеритового состава в районе хр. Цаган-Шибету (ЮЗ Тува и СЗ Монголия) установлена перспективная металлоносная область с комплексным Fe-Ba-Sr-REE и Cu-Ni-Co-As оруденением (рисунок 6).

Установлено, что анкеритовые жилы в районе хр. Цаган-Шибету содержат повышенные содержания Ba, Sr, P и REE элементов. В районе найденных карбонатитовых проявлений широко развито Ni-Co-As и Cu-Co-As оруденение (рудопроявления Могенбурень, Каат-Тайга и др.), локализованное среди юрских (J_{1-2}) и девонских терригенных отложений Каргинского грабена. Возраст Cu-Co-As оруденения

Могенбуреньского месторождения составляет 175.3 ± 2 млн. лет (серицит, Ar-Ar метод, Третьякова, 2011). Определен возраст *рудных жил Каат-Тайгинского Cu-Co-As рудопроявления по данным Ar-Ar датирования по серициту 155.1 ± 5.8 млн. лет* (рисунок 8). Кроме того, установлен важный факт, что в перспективной металлоносной области присутствуют дайки слюдяных лампрофиров, а также баритовые и карбонатные жилы.

2. Геологические и изотопно-геохронологические данные указывают на пространственно-временную и генетическую связь формирования позднемезозойских карбонатитов (117-118 млн. лет) с проявлением позднемезозойского (114-119 млн. лет) щелочного сиенит-граносиенитового магматизма в Центрально-Тувинском регионе.

Из литературных источников обобщены геологические и геохронологические данные по возрасту карбонатитов Тувы и ассоциирующих щелочных пород. Собственные исследования возраста сидеритовых карбонатитов согласно результатам $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования по мусковиту показали, что возраст рудоносных Fe-F-REE сидеритовых карбонатитов месторождения Карасуг составляет 117.2 ± 1.3 млн. лет (Прокопьев и др., 2014) (рисунок 9). Мы считаем, что наиболее близким к истинному является U-Pb возраст граносиенитов 119 ± 2 млн. лет (Болонин и др., 2009). Для анкерит-кальцитовых карбонатитов реальным можно считать возраст 118 ± 9 млн. лет (Сугоракова и др., 2004, Никифоров и др., 2006), тогда более поздние сидеритовые карбонатиты формировались 117.2 ± 1.3 млн. лет назад, и эта последовательность образования удовлетворительно объясняет наличие обломков кварцевых сиенитов и анкеритовых карбонатитов в сидеритовом цементе трубок взрыва.

3. Согласно данным геологических, минералогических и изотопно-геохронологических исследований, установлена хронологическая последовательность развития процессов магматизма и рудообразования в центральной части АССО (ЮЗ Тува, СЗ Монголия), где проявлен ареал позднемезозойского (155-115 млн. л.) щелочного магматизма с карбонатитами и гидротермальным оруденением: Ni-Co-As, Cu-Co-As и баритовое оруденение (155 млн. лет, Ar-Ar) → сиениты, граносиениты (119 млн. лет, U-Pb) → анкерит-кальцитовые карбонатиты (118 млн. лет, U-Pb) → лампрофиры → сидеритовые Fe-F-REE карбонатиты (117 млн. лет, Ar-Ar) → флюорит-барит-карбонатные жилы.

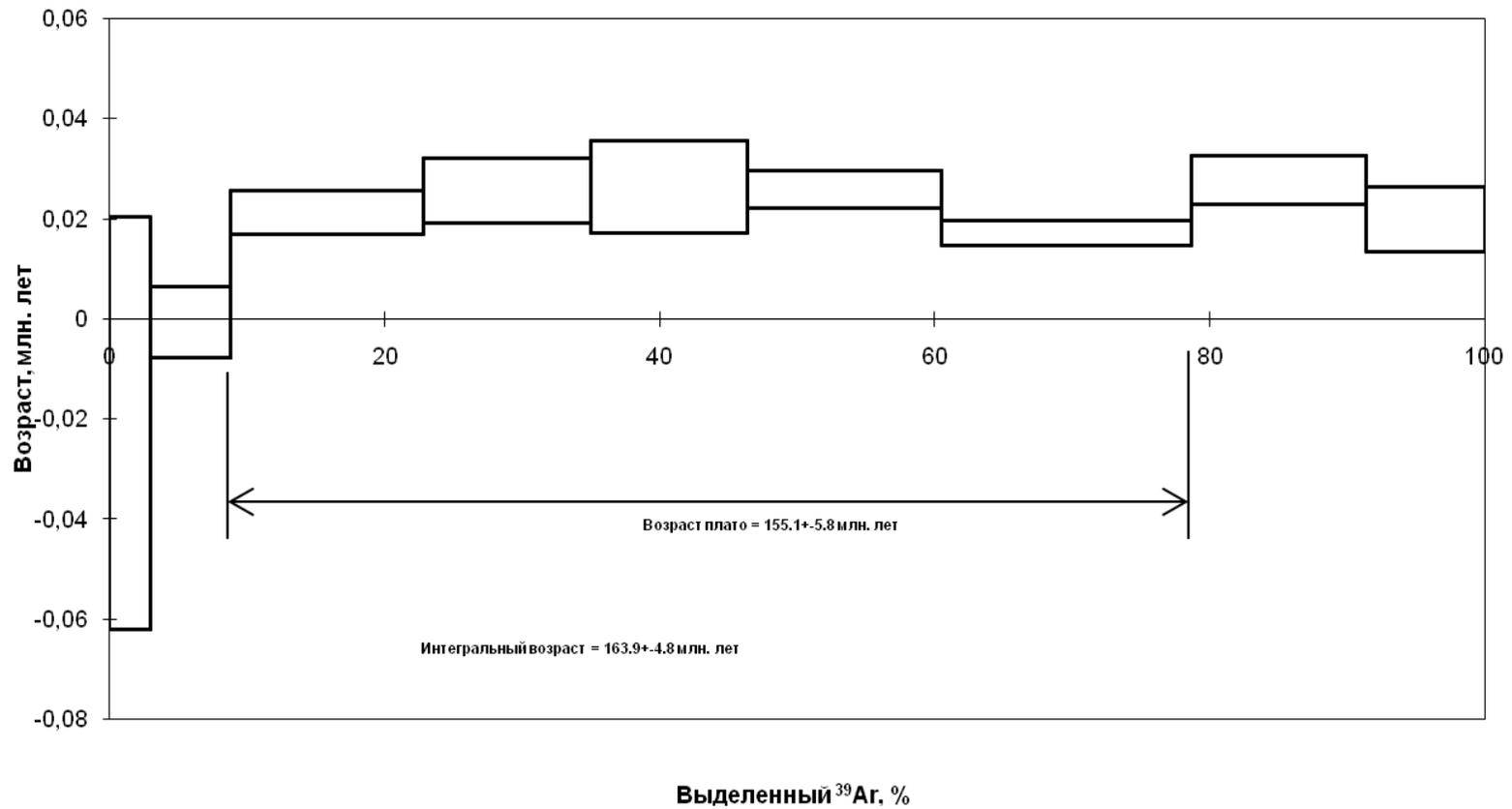


Рисунок 8. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возраст серицита из рудных жил Каат-Тайгинского Cu-Co-As рудопроявления в Каргинском грабене (J_{1-2}) (хр. Цаган-Шибету, ЮЗ Тува)

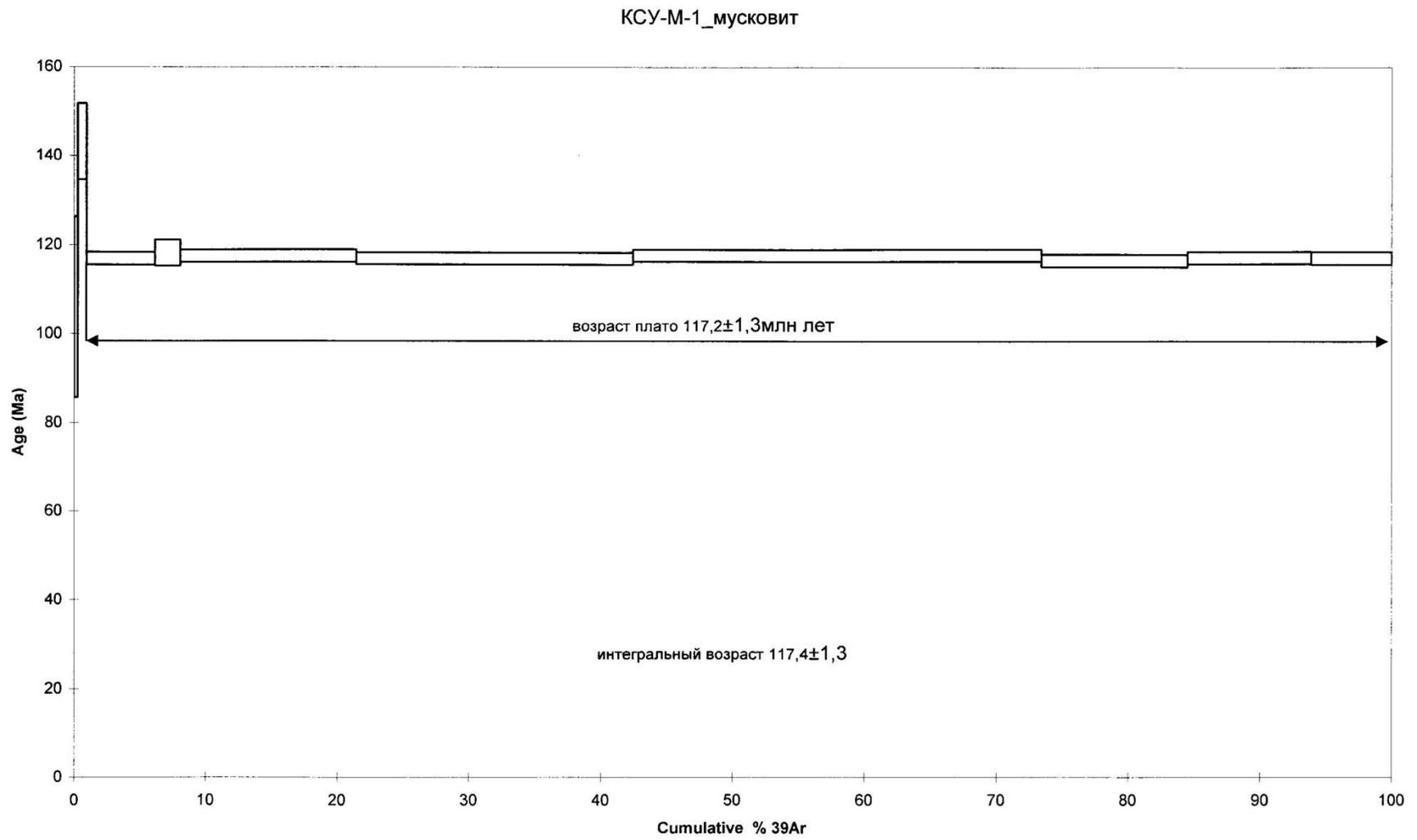


Рисунок 9. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возраст мусковита из флюорит-барит-сидеритового карбонатита Карасугского рудного поля

2.10. Геологические условия формирования и критерии связи карбонатитов Тувы с магматизмом

Установлены геологические и изотопно-геохимические критерии генетической связи позднемезозойских карбонатитов (117-118 млн. лет) с проявлением позднемезозойского щелочно-базитового магматизма (119 млн. лет) в Центрально-Тувинском регионе:

1. Временная и пространственная ассоциация лампрофиров, сиенит-порфиров и кварцевых сиенитов однозначно свидетельствует о наличии в меловое время магматического очага, который являлся источником расплавов щелочно-базитового состава.

2. Изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Блох, Дагаева, 1987, Никифоров др., 2006) в минералах анкерит-кальцитовых (0.7042-0.7048) и сидеритовых (0.7039-0.7045) карбонатитов указывают на их единый источник формирования и отвечают мантийным значениям, а изотопный состав кислорода кварца и карбонатов ($\delta^{18}\text{O}=+8.8\dots+14.7\%$) (Никифоров и др., 2006) подтверждает магматическое происхождение карбонатитов обоих типов.

2. Морфология карбонатитовых тел: наличие трубок взрыва и даек.

3. Как анкеритовые, так и сидеритовые карбонатиты образуют собственные тела в виде трубок взрыва и даек.

4. Наличие двух минеральных типов карбонатитов, внедрение которых происходило стадийно, разделено временным перерывом (наличие структур дробления ранних карбонатитов и цементации их более поздними), что соответствует, по крайней мере, двум фазам внедрения кварцевых сиенитов и более поздних лампрофиров.

5. Объем тел сидеритовых карбонатитов в уникальном по масштабу и единственном в мире проявлении карбонатитов в Центральной Туве превышает размеры зон гидротермальных изменений.

6. Последним аргументом в пользу гипотезы магматической природы анкеритовых и сидеритовых карбонатитов Центрально-Тувинского пояса и их связи с щелочно-базитовым магматизмом станет изучение вещественного состава включений и минералообразующей среды.

Установлены геологические условия формирования карбонатитов Тувы: внутриплитный рифтогенез составного террейна, расположенного в орогенном поясе в обрамлении кратона.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ КАРБОНАТИТОВ ТУВЫ

Предшествующие работы по изучению физико-химических условий образования «карбонатных пород» Центральной Тувы были посвящены оценке РТ-параметров формирования и определению солевого состава рудообразующих систем для рудоносных Fe-F-REE-сидеритовых пород Тувы на основе термо-криометрических исследований.

Существуют две гипотезы происхождения карбонатных пород в Центральной Туве: гидротермально-метасоматическая и магматическая. Сторонники первой гипотезы утверждают, что рудоносные карбонатные комплексы в Туве образовались из высокотемпературных гидротермальных растворов-рассолов (Онтоев и др., 1979, Онтоев, Кандинов, 1980, Онтоев, 1984, 1988, Бредихина, Мельгунов, 1989, Кулик, Мельгунов, 1995). Представители второй гипотезы указывают на магматическую карбонатитовую природу формирования рудоносных карбонатных пород Тувы (Пузанов, 1975, 1978, Пузанов, Кандинов, 1975, Пузанов и др., 1978, Болонин и др., 1984, Болонин, 1999, 2002, Никифоров и др., 2005, 2006, Лебедев и др., 2004, 2005, 2009 и др.).

Проблема обоснования генезиса карбонатных пород Центральной Тувы заключается как в недостатке современных данных изучения расплавных включений в минералах, так и в разных подходах к трактовке одних и тех же фактов. Современные аналитические приборы и методы термобарогеохимических исследований существенно улучшили возможности изучения включений и повысили точность определения физико-химических параметров минералообразующих систем, в частности определения химического состава и металлоносности минералообразующих сред (методы КР-спектроскопии, LA-ICP-MS, СЭМ-анализа и др.). Изучение включений в минералах карбонатитов Тувы проведено с учетом результатов предыдущих термобарогеохимических исследований и основано на использовании традиционных и современных методов анализа.

3.1. Описание и типизация включений

Изучение включений проводилось в минералах анкерит-кальцитовых и флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов Центрально-Тувинского региона: Карасугского, Улайского, Тээли-Оргудыдского, Северо-Чозского и Южно-Чозского рудных полей.

На основе визуального изучения фазового состава включений материнских сред в минералах карбонатитов Тувы были выделены следующие их типы (рисунок 10):

1. Расплавные включения: первичные **карбонатные и силикатно-карбонатные** во флогопите и кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов, первичные **рассол-расплавные** включения в апатите, кварце и флюорите обоих типов карбонатитов.
2. Флюидные включения: первичные и псевдвторичные **многофазные высококонцентрированные водно-солевые кристалло-флюидные включения** (или сокращенно, **солевые кристалло-флюидные**), первичные и вторичные **многофазные и двухфазные** газово-жидкие включения высокой, средней и низкой концентрации, а также существенно **газовые** в кварце, флюорите, монаците, апатите, кальците и барите карбонатитов.

Расплавные карбонатные включения встречаются в идиоморфных призматических кристаллах прозрачного кварца анкерит-кальцитовых карбонатитов Карасугского рудного поля (рисунок 10 а). Включения имеют сферическую или эллипсоидную форму вакуоли, состоят из округлых, «каплевидных» кристаллических карбонатных фаз или микрозернистого карбонатного агрегата и флюидной фазы 1-2 объем.%. Расплавные карбонатные включения располагаются одиночно или группами по 2-3 включения в центральных частях кристаллов кварца, относятся к первично захваченным. Размер включений составляет в среднем 10-20 мкм.

Первичные **расплавные силикатно-карбонатные включения** найдены во флогопите анкерит-кальцитовых карбонатитов рудного поля Карасуг (рисунок 10 б). Включения имеют эллипсоидную форму вакуоли, почти весь их объем заполнен мелкокристаллическим агрегатом силикатно-карбонатного состава и газовой фазы, последняя занимает 1-3 % объема включения. Силикатно-карбонатные включения расположены группами по 3-4 включения либо одиночно в центральных частях кристаллов флогопита. Размеры включений 20-40 мкм.

Рассол-расплавные включения обнаружены в апатите, кварце и флюорите анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов Тувы (рисунок 10 в - л). Рассол-расплавные включения относятся к первичным, располагаются в виде «роя» в центральных частях кристаллов минералов и трассируют зоны роста кристаллов. Фазовый состав этих включений характеризуется тем, что твердые солевые фазы, число которых может достигать до 5-7, занимают почти весь объем вакуоли включений до 87-95 мас.%. Оставшийся объем вакуолей занимает водно-солевой раствор и газ в виде

небольшого пузырька. Размеры рассол-расплавных включений составляют в среднем от 15 до 80 мкм (рисунок 10 в - л).

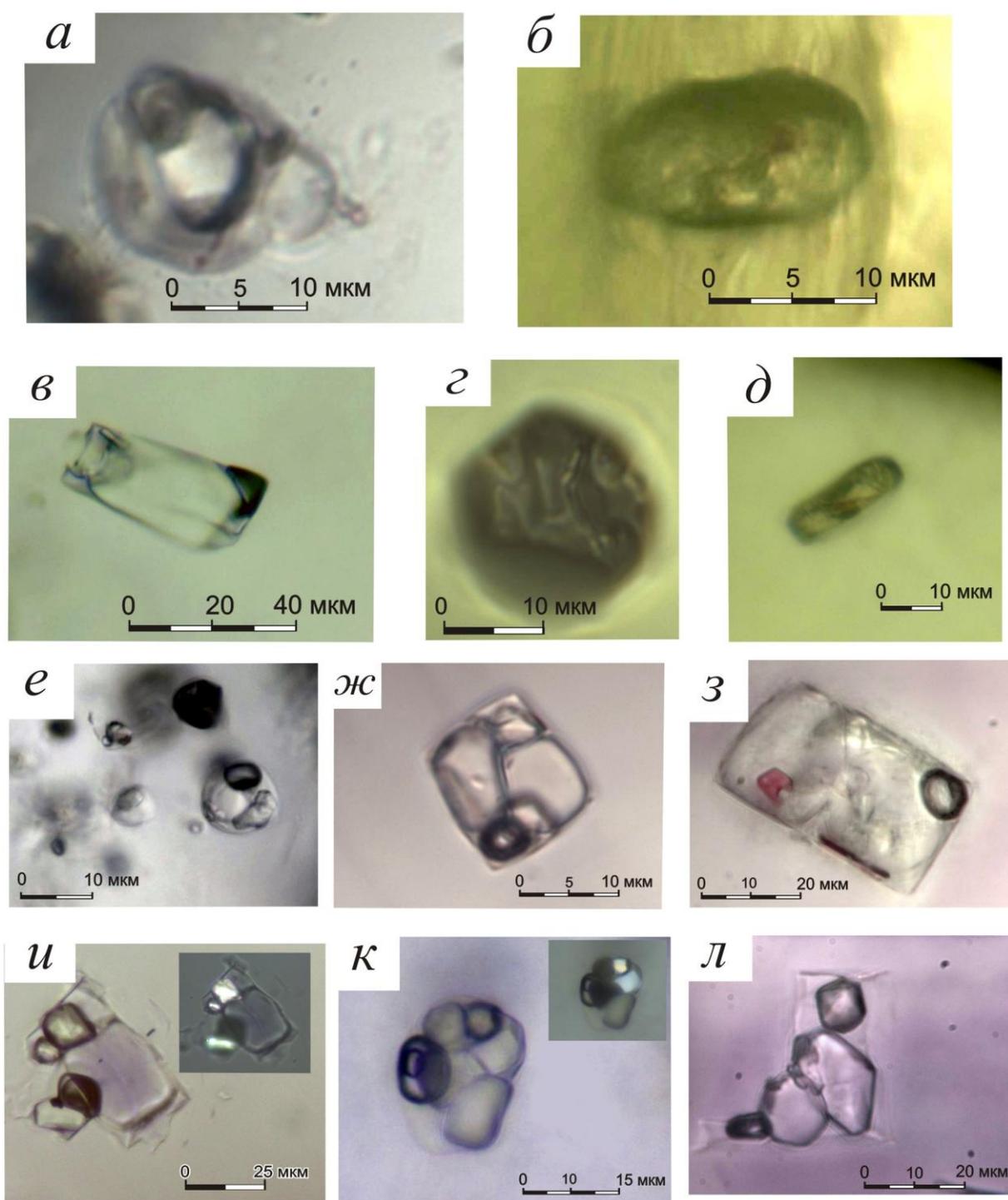


Рисунок 10. Расплавные включения в минералах карбонатитов Центральной Тувы: карбонатное расплавное включение в кварце (а), расплавное силикатно-карбонатное включение во флогопите (б) и рассол-расплавные включения в апатите (в - д) анкерит-кальцитовых карбонатитов; рассол-расплавные включения кварце анкерит-кальцитовых (е - з) и сидеритовых (и) карбонатитов, флюорите сидеритовых (к) и анкерит-кальцитовых (л) карбонатитов.

В апатите Улатай-Чозских анкерит-кальцитовых карбонатитов рассол-расплавные включения имеют форму вакуоли приближенную к сфере или эллипсу, либо параллелепипеду (рисунок 10 в - д). Средний размер рассол-расплавных включений составляет 10-20 мкм. Включения состоят из твердых кристаллических фаз неправильной или вытянутой прямоугольной формы, которые представлены, главным образом, хлоридами и карбонатами, в меньшей степени силикатами и фазами смешанного состава.

В призматических кристаллах кварца анкерит-кальцитовых карбонатитов рассол-расплавные включения располагаются в центральных частях кристаллов и, как правило, имеют сферическую, параллелепипедную, реже неправильную форму вакуоли (рисунок 10 е - з). Рассол-расплавные включения диагностированы в кварце карбонатитов Карасугского, Тээли-Оргудыдского и Улатайского рудных полей.

В призматических кристаллах дымчатого кварца (или мориона) из сидеритовых карбонатитов Тувы присутствуют первичные рассол-расплавные включения, которые содержат крупный кубический изотропный кристалл галита фиолетового оттенка, небольшой изотропный кристаллик сильвина, несколько анизотропных кристаллические фазы, мелкие непрозрачные рудные фазы, а также жидкий солевой раствор и газовую фазу с жидкой углекислотой (рисунок 10 и).

Первичные рассол-расплавные включения во флюорите сидеритовых и анкерит-кальцитовых карбонатитов Улатайского и Карасугского месторождений имеют форму близкую к изометричной или кубической (рисунок 10 к, л). В кубических кристаллах зеленого и темно фиолетового флюорита эти включения располагаются в центре кристаллов и по зонам роста. Рассол-расплавные включения содержат твердые кристаллические фазы, жидкий солевой раствор и флюидную фазу с жидкой углекислотой. Среди кристаллических фаз отмечаются кубические кристаллы галита и сильвина, занимающие большую часть объема вакуоли включений, 2-3 анизотропные твердые фазы изометричной, реже неправильной формы, нередко встречается рудная фаза (например, гематит, рисунок 10 з).

Флюидные включения в минералах карбонатитов представлены многофазными солевыми кристалло-флюидными включениями (рисунок 11, 12 а), а также трех- и двухфазными включениями высокой, средней и низкой концентрации в кварце, флюорите, монаците, апатите, барите и кальците (рисунок 12 б - е). Флюидные включения в качественном отношении имеют такой же фазовый состав, что и рассол-расплавные, но характеризуются преобладанием в объеме включений галита, сильвина,

газа и водно-солевого раствора, который может занимать большую часть объёма вакуоли включений.

Многофазные солевые кристалло-флюидные включения присутствуют в призматических кристаллах кварца (нередко дымчатого) и кубических кристаллах фиолетового и зеленого флюорита. Среди кристалло-флюидных водно-солевых включений выделяются первичные включения, расположенные в виде “облачных” скоплений в центральных частях минералов карбонатитов или по зонам роста кристаллов. Форма вакуоли первичных включений во флюорите и кварце эллипсоидная (рисунок 12 *a*). Залеченные трещины и плоскости спайности в минералах трассируются многочисленными псевдоторичными (рисунок 11) и вторичными флюидными включениями. Вторичные включения имеют неправильную форму вакуоли, часто расшнурованы и характеризуются различным объёмным соотношением фаз.

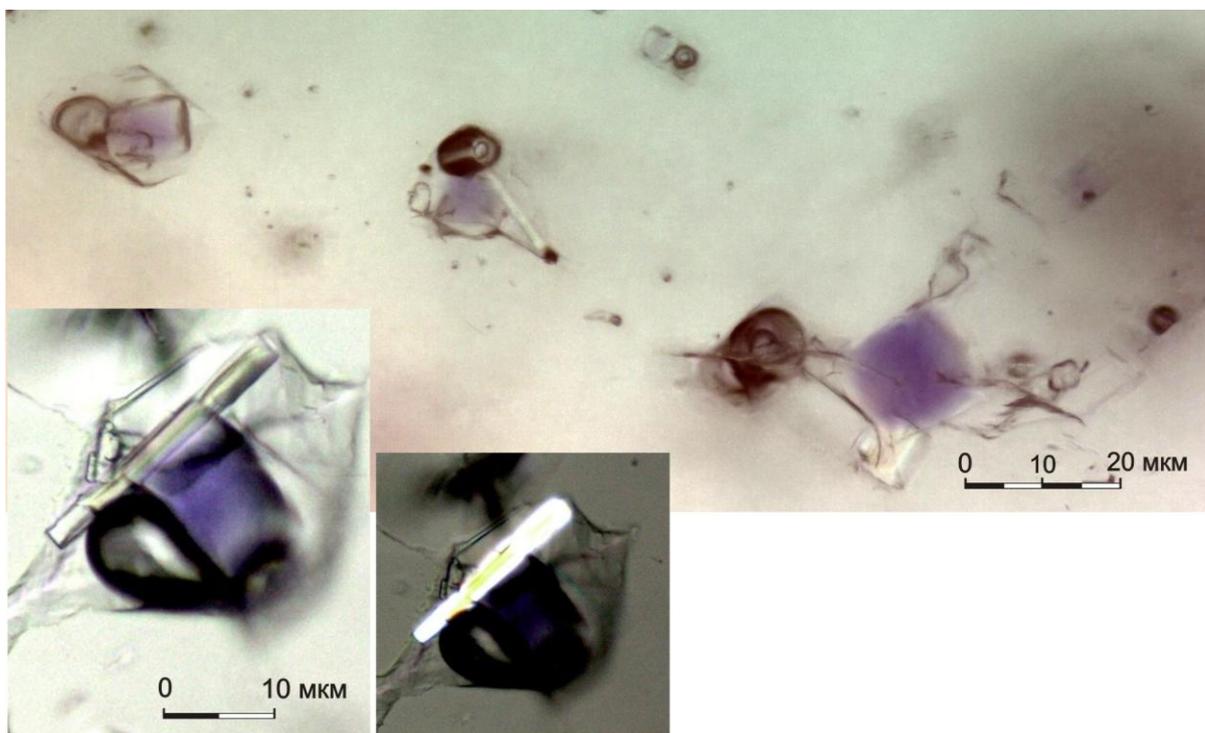


Рисунок. 11. Псевдоторичные высококонцентрированные водно-солевые кристалло-флюидные включения в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля.

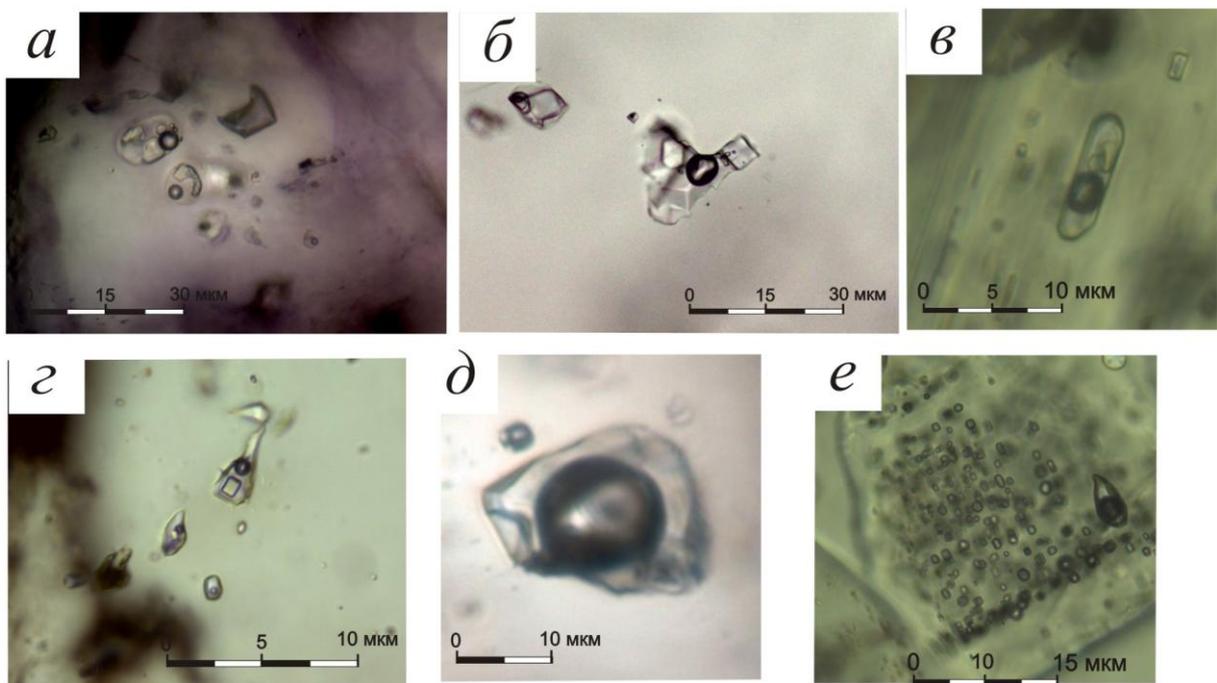


Рисунок 12. Флюидные включения в минералах карбонатитов Центральной Тувы: первичные водно-солевые кристалло-флюидные включения во флюорите (а), газожидкие трех-, двухфазные включения в кварце (б, с, д) и апатите (в, е).

Высококонтрированные **водно-солевые кристалло-флюидные включения** в минералах карбонатитов содержат один или два кристалла галита или сильвина, преобладающих в объёме, несколько анизотропных твердых фаз неправильной или близкой к кубической формы, частицы рудного минерала, а также жидкий солевой раствор и флюидную фазу с жидкой углекислотой (рисунок 11). В кварце сидеритовых карбонатитов галит имеет отчетливый фиолетовый оттенок.

Во вторичных кристалло-флюидных включениях поздних генераций, располагающихся в залеченных трещинах, уменьшается количество кристаллических фаз, включения содержат галит и сильвин, от 1 до 3 анизотропных твердых солевых фаз, флюидную фазу и солевой раствор. Размеры кристалло-флюидных включений составляют 15-40 мкм.

Флюидные многофазные включения (рисунок 12 б – е, 13) присутствуют в кварце, флюорите, монаците, апатите, барите, целестине и кальците карбонатитов. Флюидные включения этого типа имеют неправильную, иногда близкую к изометричной форму вакуоли. Первичные многофазные флюидные включения расположены одиночно или группами в центральных частях минералов и по зонам роста кристаллов (рисунок 12 б, в, д, е). Включения этого типа содержат относительно крупный изотропный кубический кристалл галита (\pm маленький кристаллик сильвина и

гидрокарбоната), водно-солевой раствор и газовую фазу. Вторичные и псевдвторичные флюидные включения трассируют залеченные трещины в минералах и обычно расшнурованы (рисунок 11).

Двухфазные флюидные включения присутствуют в кварце и флюорите поздних минеральных ассоциаций карбонатитов. Включения этого типа содержат водно-солевой раствор и газовую фазу (\pm жидкая CO_2). Двухфазные флюидные включения, как правило, вторичные и эффект «расшнуровки» приводит к появлению в залеченных трещинах трехфазных и **газовых** вторичных включений той же генерации (рисунок 13). Размеры подобных флюидных включений в среднем составляют 5-10 мкм.

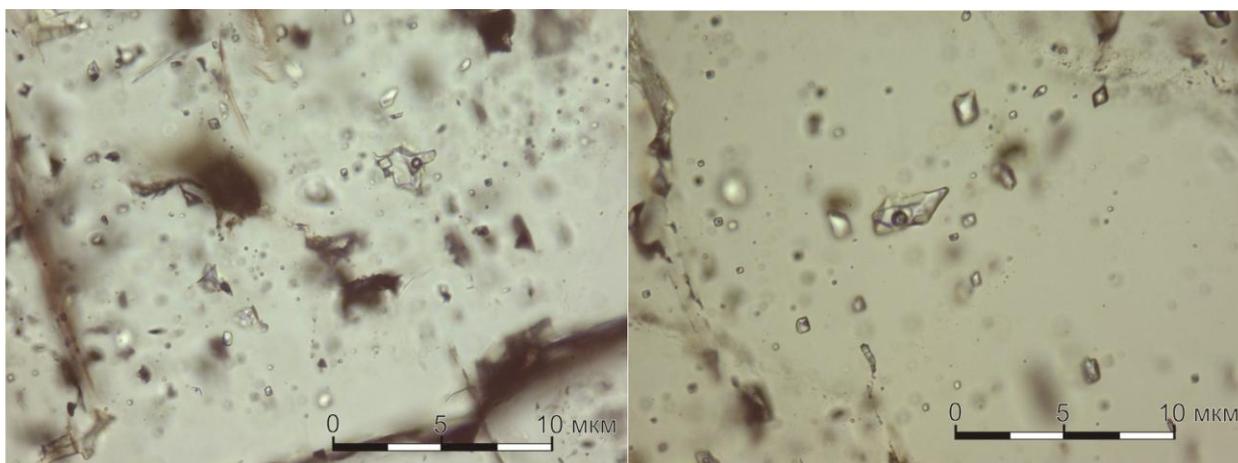


Рисунок 13. Трехфазные и двухфазные флюидные включения в кварце поздних генераций анкерит-кальцитовых карбонатитов Тувы.

3.2. Термо-крио-барометрические исследования включений

Термометрические исследования расплавных, рассол-расплавных и флюидных включений проводились в кварце, апатите, флюорите, кальците и барите анкерит-кальцитовых и флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов Карасугского, Ула тайского, Тээли-Оргудыдского, Северо- и Южно-Чозского рудных полей.

Расплавные и рассол-расплавные включения

Термометрические исследования **расплавных карбонатных включений** в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Карасугского рудного поля показали, что начало плавления твердых солевых фаз происходит в диапазоне температур 270-290°C, полное растворение карбонатных фаз и гомогенизация включений наблюдается при 790-820°C (рисунок 14).

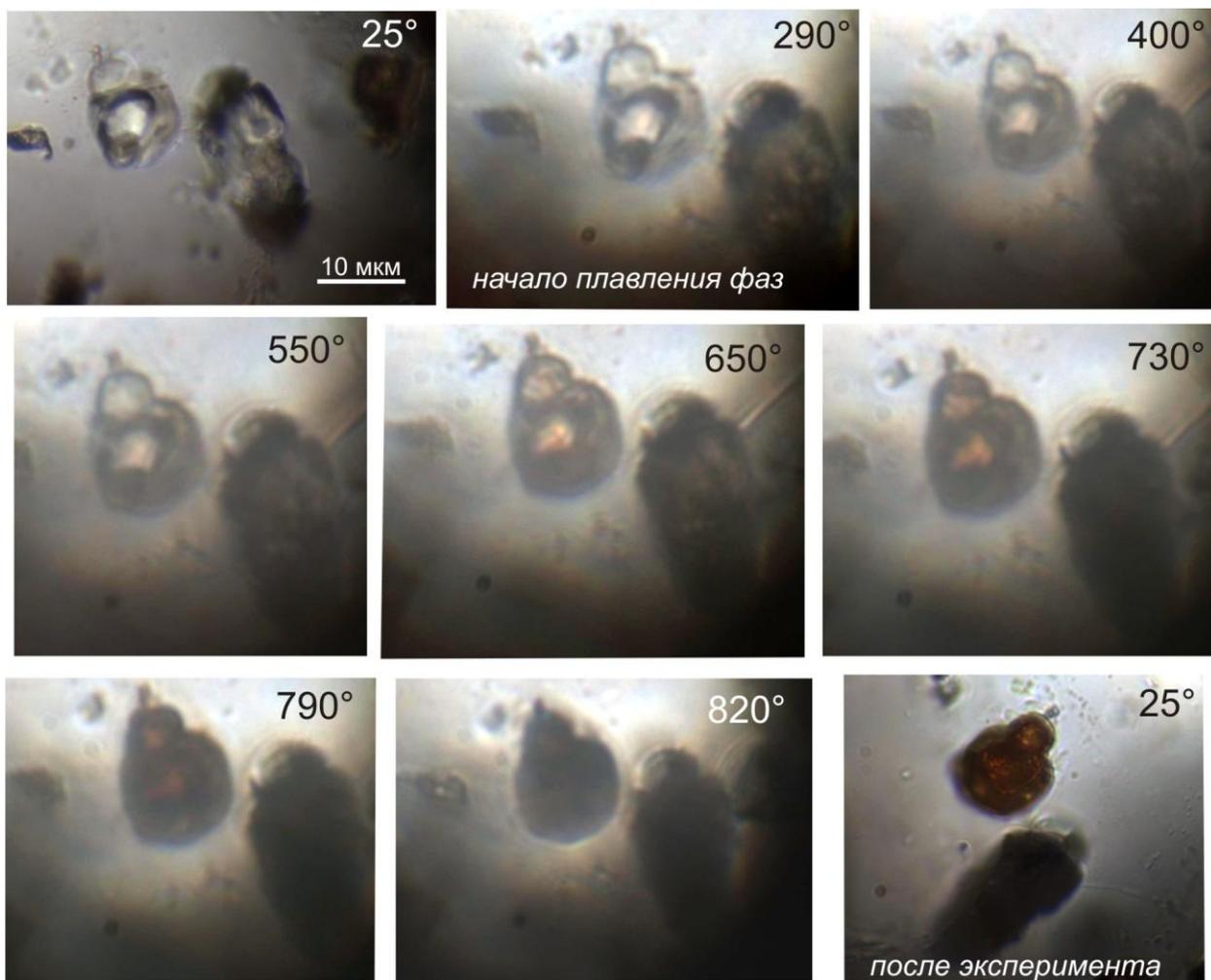


Рисунок 14. Результаты термометрических исследований карбонатных расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Карасугского рудного поля.

При охлаждении до комнатных условий после эксперимента карбонатные фазы во включениях не восстанавливают первоначальную форму, а кристаллизуются в виде мелкозернистого анизотропного карбонатного агрегата. До гомогенизации удалось довести не все включения, только наиболее мелкие (менее 10 мкм), поскольку большинство включений декрипитируют при температурах более 600°C, вследствие высокого внутреннего давления. Схожие термометрические явления уже описаны при гомогенизации расплавных включений в минералах карбонатитов, в частности, при гомогенизации расплавных включений в форстерите карбонатитов Апатит-магнетитового месторождения Ковдорского массива (Прокофьев и др., 2005).

Обобщенные результаты термобарогеохимических исследований включений в минералах карбонатитов Центральной Тувы приведены в сводной таблице 3.1.

Результаты термобарогеохимических исследований включений в минералах карбонатитов Центральной Тувы.

Таблица 3.1

Рудное поле	Тип карбонатитов	Минерал-хозяин	Тип/фазовый состав включения	Тпл. NaCl, °C	Тпл. KCl, °C	Тгом. вкл., °C	P, кбар	Общая концентрация, мас. %	Состав кристаллических фаз*
<i>Карасуг</i>	<i>Анкерит-кальцитовые</i>	Кварц	<i>Расплавные</i> карбонатные	---	---	790-820	---	97 - 99	Анкерит
		Флогопит	<i>Расплавные</i> силикатно-карбонатные			>> 500		Алюмосиликатная фаза - 50-70 объем.%. Карбонатная – 30-50 объем.%	Алюмосиликатная фаза состава: Si, Al, Ca, Na, K, Fe, Mg, Ti, O, Cl Карбонатная фаза (анкерит): Ca, Fe, Mg, CO ₂
		Кварц	<i>Рассол-расплавные:</i> NaCl-KCl + 1-5 кр.ф.- Ж-Г-CO _{2ж}			450-480		340-360	620-640
<i>Улатай</i>		Апатит	<i>Рассол-расплавные:</i> 5-8 кр.ф + фл.	---	---	610-650	---	> 80	Алюмосиликаты, карбонаты, хлориды, фториды Ca, Na, K, Mg, Fe REE-фазы (бастнезит)

Тээли-Оргудыд	<i>Анкерит-кальцитовые</i>	Кварц	Рассол-расплавные: NaCl-KCl + 1-4 кр.ф.- Ж-Г-CO _{2ж}	460-490	330-370	580-610	3.4 – 3.5	75 - 80 NaCl 38-40 KCl 37-35	Галит Сильвин Кальцит
		Флюорит		450-490	330-360	570-620	3.4 – 3.5		Галит Сильвин Карбонат
Карасуг	<i>Сидеритовые</i>	Кварц	Рассол-расплавные: NaCl-KCl + 2-5 кр.ф.- Ж-Г-CO _{2ж}	400-450	300-350	550-600	2.9 – 3.3	87 - 92 NaCl 45-48 KCl 32-30 Сидерит 10-15	Галит Сильвин Сидерит Ангидрит Fe-копиапит Анжилит-Се
		Флюорит		450-470	250-300	>> 500	3.2 – 3.5		75 – 77 NaCl 42-47 KCl 28-30
Ула тай		Флюорит		460-480	260-300	580-650	3.2 – 3.6	73 – 85 NaCl 43-45 KCl 30-40	Галит Сильвин Сидерит Бастнезит Барито-целестин Гематит Галенит

<i>Карасуг</i>	<i>Анкерит- кальцитовые</i>	Кварц	<i>Кристалло- флюидные водно- солевые: KCl-NaCl + 2-3 кр.ф.-Ж-Г-CO_{2ж}</i>	380- 400	100-120	470-490	2.2 – 2.8	48 - 60 NaCl 33-35 KCl 15-25 Карбонат 2-5	Галит Сильвин Кальцит
<i>Тээли- Оргудыд</i>		Флюорит		390- 410	110-120	430-480	2.1 – 2.7	40 - 60 NaCl 30-45 KCl 15-10 Карбонат 5-10	Галит Сильвин Карбонат
<i>Карасуг</i>	<i>Сидеритовые</i>	Кварц		240- 250	220-250	420-480	2-2.5	40 – 60 KCl 30-45 NaCl 10-15 Сульфаты 2-5	Галит Сильвин Ангидрит Барит- Целестин Тенардит Бастнезит
<i>Уламай</i>		Флюорит		230- 260	220-240	440-470	2.2-2.7		

<i>Ула тай</i>	<i>Сидеритовые</i>	Флюорит	Кристалло- флюидные водно- солевые: KCl-NaCl+1-3 кр.ф.-Ж-CO ₂ ж	200- 220	200	300-380	1.8 – 2.3	30 – 40 NaCl 10-25 KCl 30-15	Галит Сильвин Ангидрит Тенардит Целестин Барит
<i>Тээли- Оргудыд</i>	<i>Анкерит- кальцитовые</i>	Кварц	Кристалло- флюидные водно- солевые: KCl / NaCl + 1-3 кр.ф.-Ж-(CO ₂ -N ₂)	220- 230	210-240	300-380	2 – 2.3	30 – 40 NaCl 10-25 KCl 30-15 Карбонаты 1-5 мас.%	Галит Сильвин Карбонат
<i>Тээли- Оргудыд</i>	<i>Анкерит- кальцитовые</i>	Кварц	Флюидные газово- жидкие	100- 150	---	250-300	0.5 – 0.75	15 - 30 NaCl экв.	Галит
<i>Ула тай</i>	<i>Сидеритовые</i>	Флюорит	Ж- NaCl / KCl - CO ₂ г/ж	---	120-150	280-300	0.5 – 0.75		Сильвин Гейлюссит
<i>Карасуг, Ула тай, Тээли- Оргудыд</i>	<i>Секущие прожилки поздних минералов</i>	Кварц	Ж-CO ₂ г ± NaCl	180- 200	---	150-250	<< 0.5	15 - 5	Галит
		Кальцит Флюорит Барит	Существенно газовые - CO ₂ г	---	---	100-150		<< 1	

Примечание: Тпл. – температура плавления солевого компонента, Тгом. вкл. – температура гомогенизации включения, кр.ф. – сокращение от кристаллических фаз, мас.% - массовые проценты, «---» - параметр не определен, * - состав кристаллических фаз указан на основе диагностики методами КР-спектроскопии, СЭМ- анализов.

Эксперименты по исследованию температур гомогенизации для **силикатно-карбонатных включений** во флогопите (рисунок 10 б) анкерит-кальцитовых карбонатитов Карасугского рудного поля показали, что при температурах выше 500°C плавится порядка 70% объема кристаллических фаз, и при дальнейшем повышении температуры происходит декрипитация включений вследствие деформации флогопита по спайности (отмечено в таблице 3.1).

Термометрические исследования силикатно-карбонатно-хлоридных **рассол-расплавных кристалло-флюидных** включений в апатите анкерит-кальцитовых карбонатитов Улатайского рудного поля показали, что растворение солевых кристаллических фаз начинается при температурах 150-180°C (рисунок 15). Плавление солей в рассол-расплавных включениях и появление в них жидкости определяется по появлению округлого газового пузырька. Полное растворение кристаллических фаз происходит в интервале температур 350-550°C, а гомогенизация включений наблюдается при 610-650°C. При охлаждении системы до комнатных условий солевые фазы во включении кристаллизуются в первоначальное состояние (рисунок 15). Концентрация солей во включении оценивается более чем 80 мас.% (таблица 3.1).

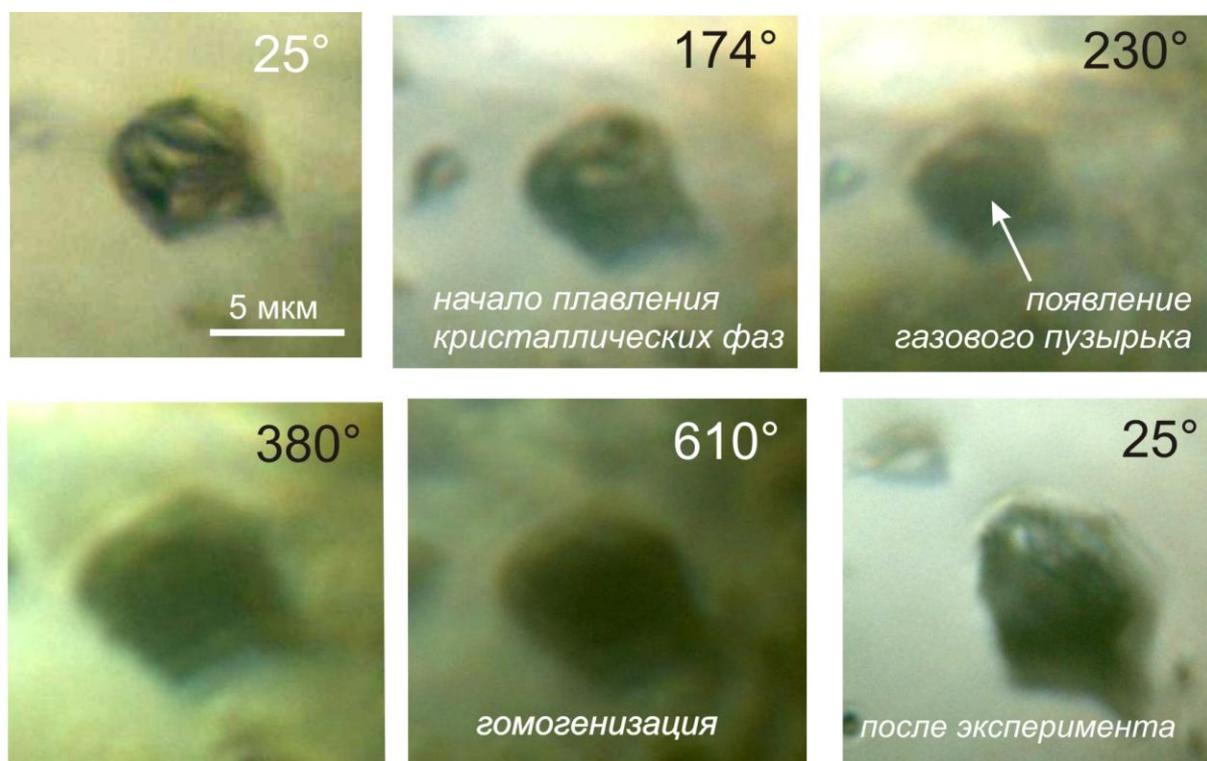


Рисунок 15. Результаты термометрических исследований рассол-расплавных включений в апатите анкерит-кальцитовых карбонатитов Улатайского рудного поля.

Температура гомогенизации небольших по размерам рассол-расплавных включений в кварце кальцитовых карбонатитов составляет 620-640°C (отмечено в таблице 3.1).

Температура гомогенизации CO₂ в жидкую фазу в рассол-расплавных включениях в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Карасугского рудного поля составляет +10...+11°C, что соответствует её относительной плотности 0.85-0.86 г/см³. Используя значение плотности гомогенизации CO₂ и температуры гомогенизации включений получены оценки минимального давления захвата включений 340-350 МПа (данные программы FLINCOR).

Исследования фазового состава рассол-расплавных включений в кварце и флюорите анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля (рисунок 10 *ж - з, л*) показали преобладание во включениях хлоридов Na и K – галита и сильвина (до 80 объем.%), образующих кристаллические фазы кубического габитуса с округлёнными вершинами. Нагревание сравнительно крупных (40-30 мкм) включений этого типа приводит к плавлению сильвина при температурах 330-370°C и галита при температурах 460-490°C. Температура полной гомогенизации небольших по размерам включений (5-10 мкм) равна 580-610°C (рисунок 15, 16, таблица 3.1). Температура гомогенизации углекислоты в жидкую фазу составляет +9.8...+11°C, что соответствует её плотности 0.85-0.86 г/см³ и отвечает минимальному давлению 340-350 МПа в момент захвата включений.

Полученные экспериментально данные по температурам плавления галита и сильвина в рассол-расплавных включениях анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля были использованы для определения концентрации солей во включениях. Согласно фазовой диаграмме системы NaCl-KCl-H₂O (Реддер, 1987), концентрация NaCl во включениях может быть оценена в величину ~ 40- 38мас.%, а KCl ~ 37-35 мас.%, при общей концентрации солей более 77 мас. %.

Результаты диагностики состава дочерних кристаллических фаз во вскрытых вакуолях рассол-расплавных включений в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов показали присутствие карбонатных фаз кальцита и анкерита в их составе (результаты СЭМ и КР-исследований). Волюметрические расчеты показали, что доля карбонатов во включениях составляет порядка 10-50 мас.%, хлоридов 40-75 мас.%, углекислота занимает 2-3 % объема включений. Суммарная концентрация солей во включениях может быть оценена не менее 87.5-95 мас.% (таблица 3.1).

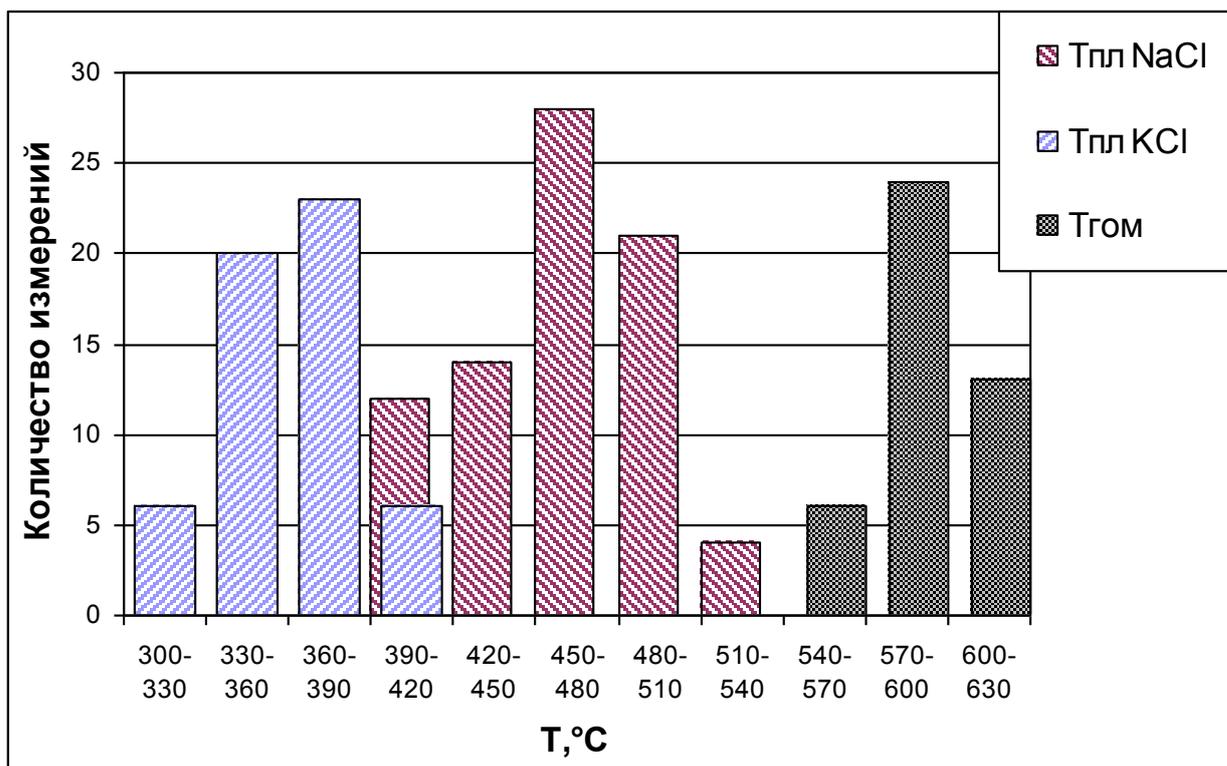


Рисунок 16. Результаты термометрических исследований рассол-расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля.

Примечание: Tпл. – температура плавления, Tгом – температура гомогенизации включений.

Термометрические эксперименты по исследованию **рассол-расплавных включений** в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля (рисунок 10 и) показали, что в крупных по размеру включениях (более 30 мкм) при температурах выше 500°C растворяется только 90% галита, после чего происходит декрипитация. Исследования температур плавления основных солевых компонентов таких включений - хлоридов Na и K, а также температур гомогенизации проводились для рассол-расплавных включений сравнительно небольших размеров (5-10 мкм).

Результаты исследований температур гомогенизации и плавления солевых компонентов рассол-расплавных включений в кварце сидеритовых карбонатитов месторождения Карасуг приведены на рисунке 17. В соответствии с диаграммой на рисунке 17, температуры гомогенизации рассол-расплавных включений находятся в интервале 450-650°C, максимальное количество замеров фиксирует температуру гомогенизации включений 550-600°C. Температура плавления сильвина во включений составляет в среднем 300-350°C, галита 450-500°C.

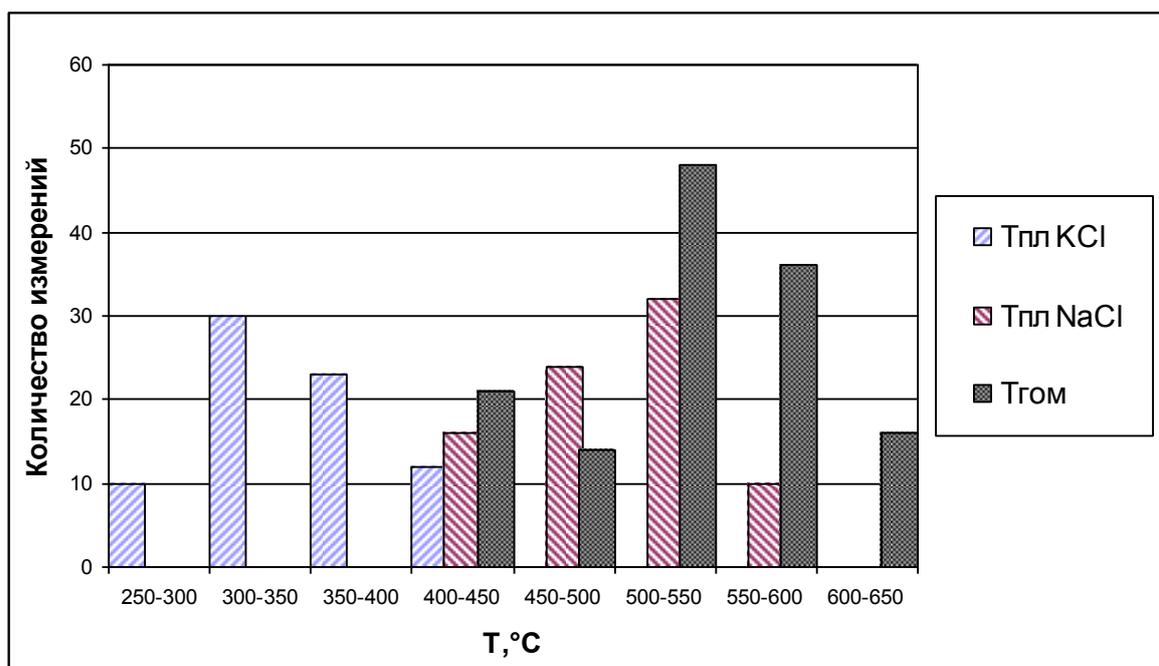


Рисунок 17. Результаты термометрических исследований рассол-расплавных включений в кварце сидеритовых карбонатитов месторождения Карасуг.

Примечание: Tпл. – температура плавления, Tгом. – температура гомогенизации включений.

Полученные данные по температурам плавления хлоридов в рассол-расплавных включениях в кварце сидеритовых карбонатитов (рисунок 17) позволяют оценить концентрацию основных солевых компонентов включений. Согласно диаграмме NaCl-KCl-H₂O, концентрация NaCl во включениях оценивается в 48-45 мас.%, а KCl – 32-30 мас.%. Таким образом, концентрацию этих хлоридов в рассол-расплавных включениях можно оценивать как величину не менее 75-80 мас.%.

Идентификация твердых кристаллических фаз во включениях методом КР-спектроскопии и определение их химического состава методом сканирующей электронной микроскопии установили в рассол-расплавных включениях в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля присутствие галита, сильвина, а так же сульфатов и карбонатов. Таким образом, суммарную концентрацию солей необходимо рассчитывать с учетом содержания сульфатов, карбонатов и хлоридов во включениях.

Преобладающим в объемном отношении солевым компонентом после хлоридов в рассол-расплавных включениях в кварце сидеритовых карбонатитов является сидерит, содержание которого оценено как волюметрическими подсчетами, так и пересчитано из определенной по результатам LA-ICP-MS концентрации Fe во включениях (с учетом

того, что Fe кроме сидерита еще может входить в сульфатную фазу феррикопипита и рудных минералов, содержание которых не превышает 1-3 объем.% включения). Расчеты показали, что содержание сидерита во включениях составляет 10-15 мас.%. Суммарная концентрация остальных солей сульфатов и карбонатов в рассол-расплавных включениях, согласно волюметрическим оценкам и диагностике химического состава компонентов (анкилита, целестина и др.), составляет не более 1-3 мас.%. Таким образом, общая концентрация солей в рассол-расплавных включениях в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля приблизительно равна 87-92 мас.% (таблица 3.1).

Температуры гомогенизации **рассол-расплавных включений** во флюорите сидеритовых карбонатитов (рисунок 10 κ) удалось установить для небольших по размерам включений в карбонатитах Улатайского рудного поля, поскольку при температурах выше 500°C в большинстве случаев происходит декрипитация включений вследствие деформации флюорита по спайности. Температуры гомогенизации рассол-расплавных включений составляют 580-650°C. Температура плавления галита (преобладающего солевого компонента во включениях) равна 460-480°C, сильвин во включениях растворяется при 260-300°C. Таким образом, концентрация NaCl в рассол-расплавных включениях во флюорите оценена как 42-43 мас.%, KCl - 28-30 мас.% (таблица 3.1).

Гомогенизация CO₂ в жидкую фазу в рассол-расплавных включениях в минералах сидеритовых карбонатитов происходит при +10...+12°C, что соответствует плотности 0.847-0.860 г/см³ и, согласно полученным температурам гомогенизации включений, позволяет оценить давление в системе для включений в кварце 290-330 МПа, для включений во флюорите 320-360 МПа (по результатам полученным с помощью программы FLINCOR).

Кристалло-флюидные и газовой-жидкие флюидные включения

Термометрические исследования **концентрированных водно-солевых кристалло-флюидных, многофазных и двухфазных флюидных включений** проводились в кварце, флюорите, апатите и кальците анкерит-кальцитовых и флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов Карасугского, Улатайского и Тээли-Оргудыдского рудных полей. Результаты термо-барометрических исследований флюидных включений в минералах карбонатитов Центральной Тувы приведены в таблице 3.1.

Результаты определения температур гомогенизации высококонцентрированных водно-солевых кристалло-флюидных включений в минералах карбонатитов приведены

на рисунке 18. Согласно диаграмме на рисунке 18, можно выделить два температурных диапазона гомогенизации включений: 420-490 и 310-380 °С, при этом для включений разных генераций проведены исследования температур плавления основных солевых компонентов - хлоридов Na и K с целью определения концентрации солей.

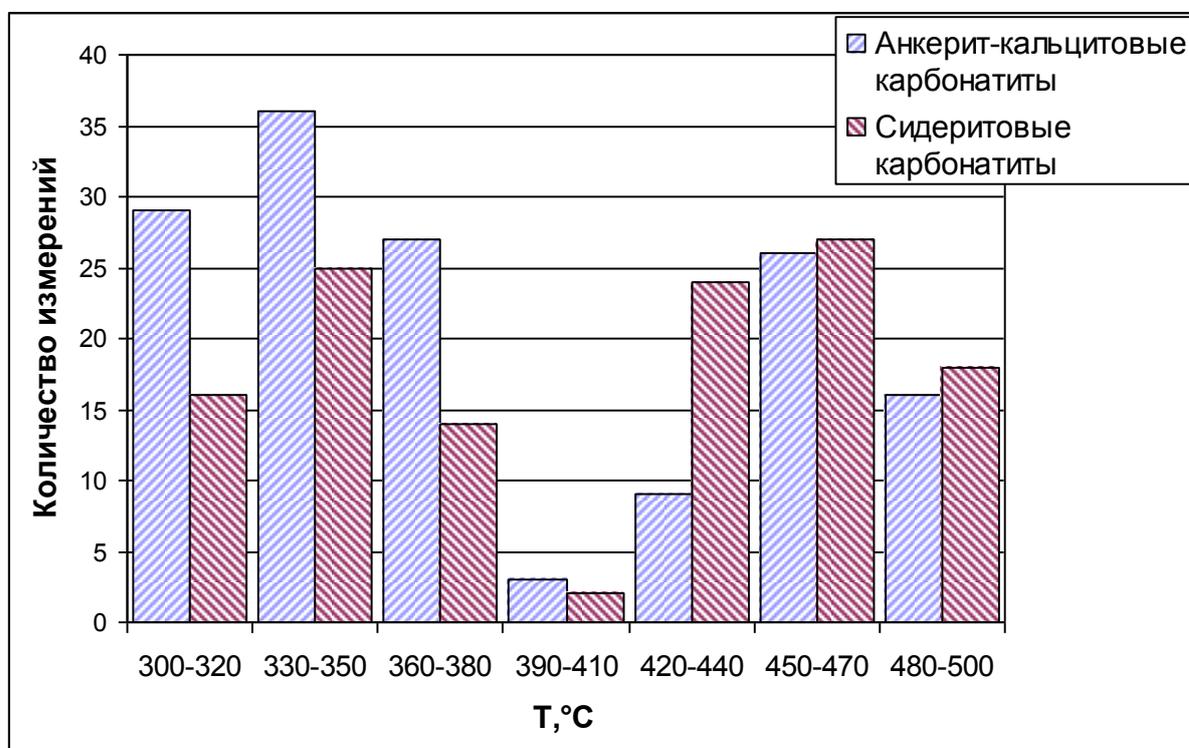


Рисунок 18. Результаты исследований температур гомогенизации водно-солевых кристалло-флюидных включений в минералах карбонатитов Центральной Тувы.

Температуры гомогенизации водно-солевых кристалло-флюидных включений кварце и флюорите анкерит-кальцитовых карбонатитов Карасугского и Тээли-Оргудыдского рудных полей составляют 470-490°С, $T_{пл. NaCl}$ - 380-400°С, $T_{пл. KCl}$ - 100-120°С, что отвечает концентрациям солей: NaCl = 33-35 мас.%, KCl = 15-25 мас.%, суммарная концентрация солей во включениях составляет 48-60 мас.%.

Температура гомогенизации водно-солевых кристалло-флюидных включений кварце и флюорите сидеритовых карбонатитов Карасугского и Улаитского рудных полей составляет 420-480 °С. Во включениях во флюорите сидеритовых карбонатитов Улаитского рудного поля содержание сильвина (по мас. и объем. %) преобладает над галитом (подтверждено данными LA-ICP-MS). Температуры плавления хлоридов составляют: NaCl - 230-260, KCl - 220-240 °С. Содержание сильвина во включениях оценено как 30-45 мас.%, галита ~ 10-15 мас.%. Суммарная концентрация солей составляет от 40 до 60 мас.%.

Гомогенизация CO_2 в жидкую фазу в водно-солевых кристалло-флюидных включениях в минералах карбонатитов происходит при $+10\dots+12^\circ\text{C}$, что соответствует её плотности $0.847\text{-}0.860\text{ г/см}^3$ и минимальному давлению во время захвата включений $220\text{--}280\text{ МПа}$ (таблица 3.1).

Далее приведем температурные характеристики для водно-солевых кристалло-флюидных включений более поздних генераций. Температуры гомогенизации таких включений в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля и сидеритовых карбонатитов рудного поля Улатай укладываются в интервал $300\text{-}380\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл. NaCl}} = 200\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл. KCl}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$, что отвечает концентрациям солей: $\text{NaCl} = 10\text{-}25\text{ мас.}\%$, $\text{KCl} = 30\text{-}15\text{ мас.}\%$, суммарная концентрация солей во включениях составляет $30\text{-}40\text{ мас.}\%$. Температура гомогенизации CO_2 в жидкую фазу для включений составляет $+8\dots+10^\circ\text{C}$, что соответствует её плотности $0.87\text{-}0.86\text{ г/см}^3$ и минимальному давлению захвата включений $180\text{--}230\text{ МПа}$ (таблица 3.1).

На рисунке 19 приведены результаты термометрического исследования температур гомогенизации трех- и двухфазных флюидных включений различной концентрации в минералах карбонатитов Тувы.

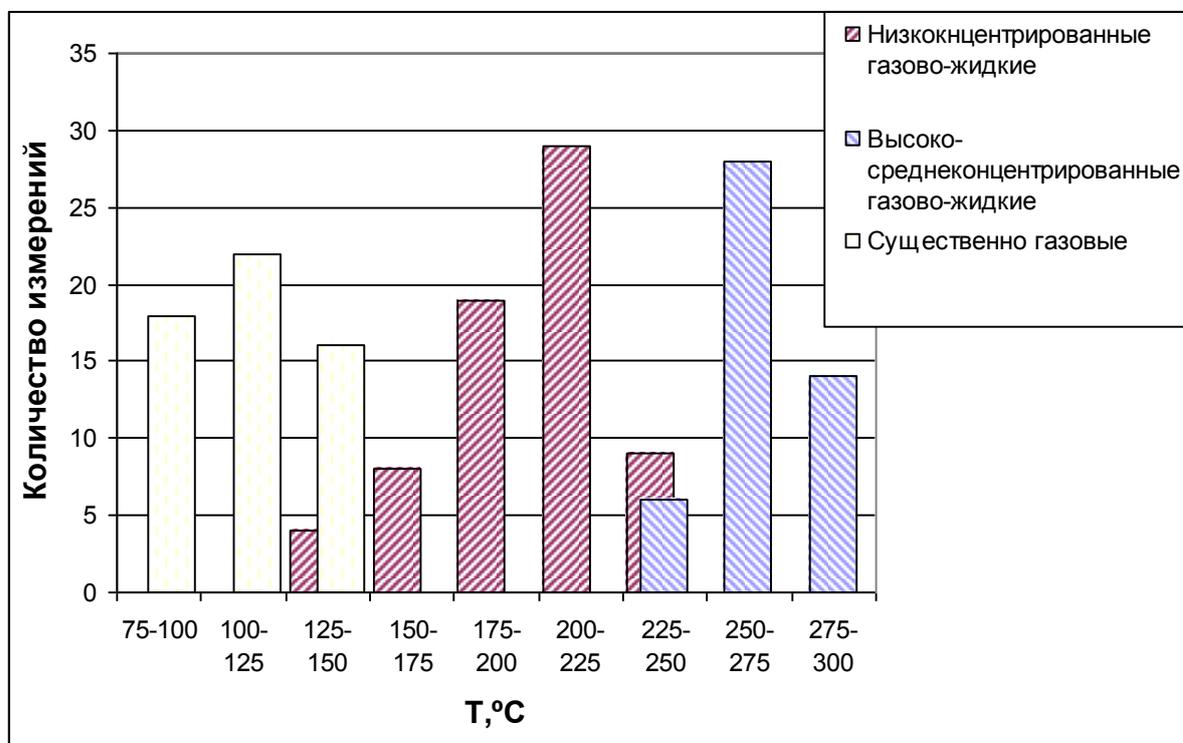


Рисунок 19. Результаты исследований температур гомогенизации газово-жидких флюидных включений различной концентрации в минералах карбонатитов Центральной Тувы.

Согласно результатам исследований, трехфазные высоко- и среднеконцентрированные флюидные включения в минералах кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля и сидеритовых карбонатитов месторождения Карасуг имеют температуры гомогенизации 250-300°C, Тпл. NaCl составляет 100-150°C, Тпл. KCl 120-150°C. Концентрация солей во включениях составляет 15-30 мас. %.

В секущих карбонатиты поздних прожилках кварца, флюорита, кальцита, барита и др. минералами, флюидные включения представлены двухфазными низкоконцентрированными флюидными включениями с $T_{гом.} = 150-250$ °C и общей концентрацией солей 1-15 мас. % (NaCl-экв.), а также существенно газовыми флюидными включениями с температурами гомогенизации 100-150°C и концентрацией солей менее 1 мас. % (NaCl-экв.).

Минимальное давление захвата высоко- и среднеконцентрированных флюидных включений по криометрическим оценкам составляет 50 – 75 МПа, что совпадает с данными (Бредихина, 1991). Для газово-жидких флюидных включений низких концентраций и газовых включений оценки минимального давления захвата равны менее 50 МПа (таблица 3.1).

3.3. Результаты изучения фаз включений методом КР-спектроскопии

Методом КР-спектроскопии проведено изучение состава газовой фазы и идентификация твердых фаз в расплавных и флюидных включениях в кварце и флюорите анкерит-кальцитовых и флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов Карасугского, Тээли-Оргудыдского и Улатайского рудных полей.

Расплавные и рассол-расплавные включения

Исследование расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов рудного поля Карасуг методом КР-спектроскопии позволило идентифицировать сферические анизотропные фазы и установить минеральный состав микрозернистого кристаллического агрегата включений (рисунок 20).

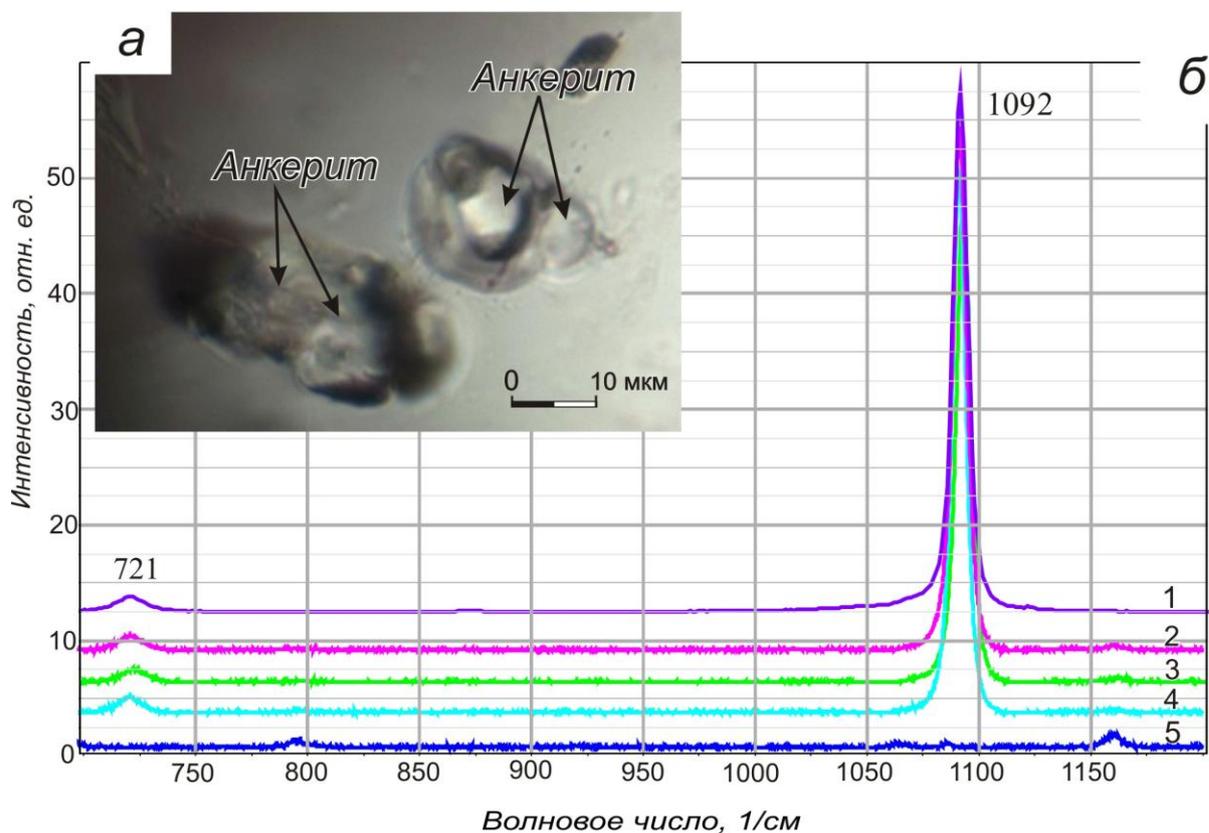


Рисунок 20. Минеральный состав расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов месторождения Карасуг определен методом КР-спектроскопии: *а* – фотография включений; *б* – спектры минералов: 1 – спектр анкерита из библиотеки программы CrystalSleuth; 2-4 – спектры исследуемых фаз во включении; 5 – спектр кварцевой матрицы включения.

На рисунке 20 (*а*) приведены фотографии исследуемых включений, на рисунке (*б*) показаны КР-спектры минерала-матрицы включений – кварца (спектр 5), а также спектры исследуемых кристаллических фаз (спектры 2-4), диагностические пики которых в диапазоне 721 и 1092 см^{-1} совпадают с пиками спектра анкерита (спектр 1), взятого из Raman библиотеки программы CrystalSleuth.

Результаты диагностики фазового состава распл-расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Карасугского рудного поля представлены на рисунках 21 и 22.

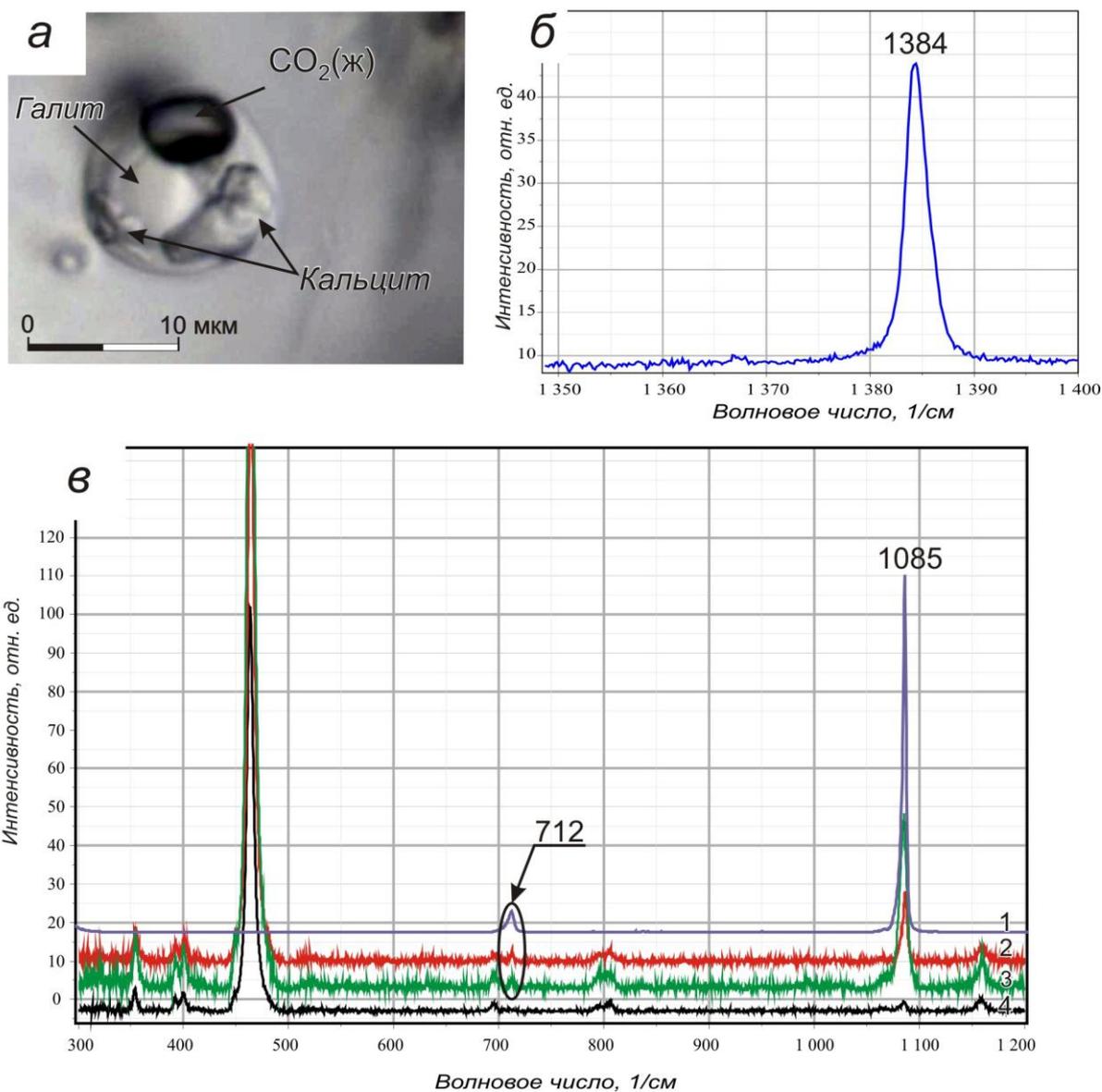


Рисунок 21. Результаты диагностики фазового состава рассол-расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов месторождения Карасуг методами Раман- и КР-спектроскопии: *а* – фотография включения, *б* – спектр флюидной фазы – жидкой углекислоты, *в* – спектры минеральных фаз: 1 – кальцит из библиотеки программы CrystalSleuth; 2-3 – спектры исследуемых кристаллических фаз во включении; 4 – спектр кварцевой матрицы включения.

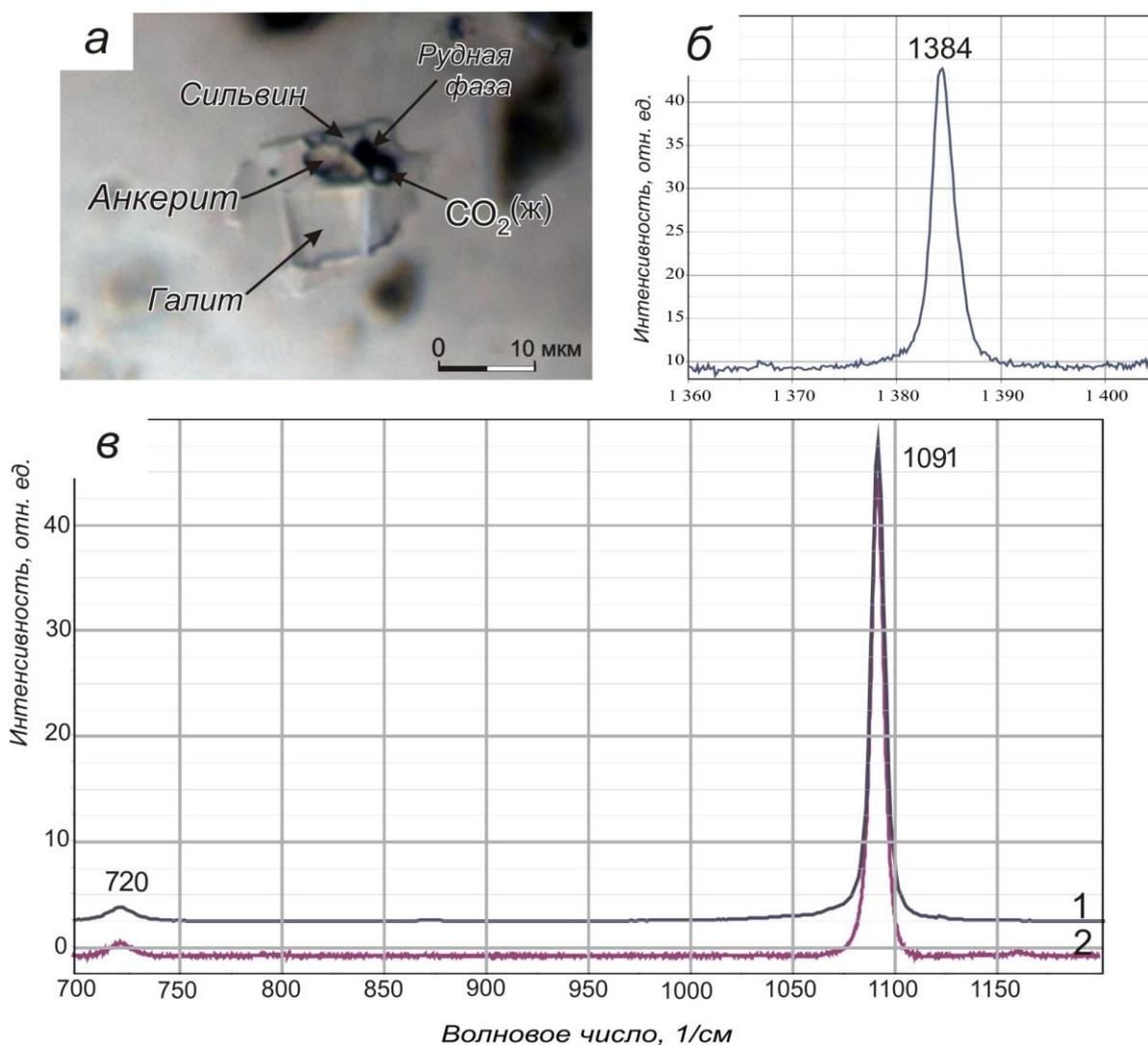


Рисунок 22. Результаты диагностики фазового состава рассол-расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Улаит-Чозской группы методами Раман- и КР-спектроскопии: *а* – фотография включения, *б* – спектр флюидной фазы – жидкой углекислоты, *в* – спектры минеральных фаз: 1 – анкерит из библиотеки программы CrystalSleuth; 2 - спектр исследуемой кристаллической фазы включения - анкерита.

По данным КР-спектроскопии (рисунки 20 и 21), во флюидной фазе рассол-расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов содержится преимущественно CO_2 без существенной примеси других газов. По результатам волюметрических измерений можно заключить, что доля карбонатов в рассол-расплавных включениях анкерит-кальцитовых карбонатитов составляет порядка 10-50 мас.%, хлоридов 40-75 мас.%, углекислота занимает 2-3 % объема включений. Суммарная концентрация солей во включении оценена как 87.5-95 мас.% (таблица 3.1).

Исследование содержимого рассол-расплавных включений в кварце (морионе) сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля установило, что анизотропные твердые фазы в этих включениях представлены сидеритом FeCO_3 , гидрокарбонатом – Се-анкилитом $\text{Sr}(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{La})[\text{CO}_3]_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, ангидритом CaSO_4 и Fe-копиапитом $\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Во флюидной фазе рассол-расплавных включений в минералах сидеритовых карбонатитов находится жидкая углекислота (рисунок 23).

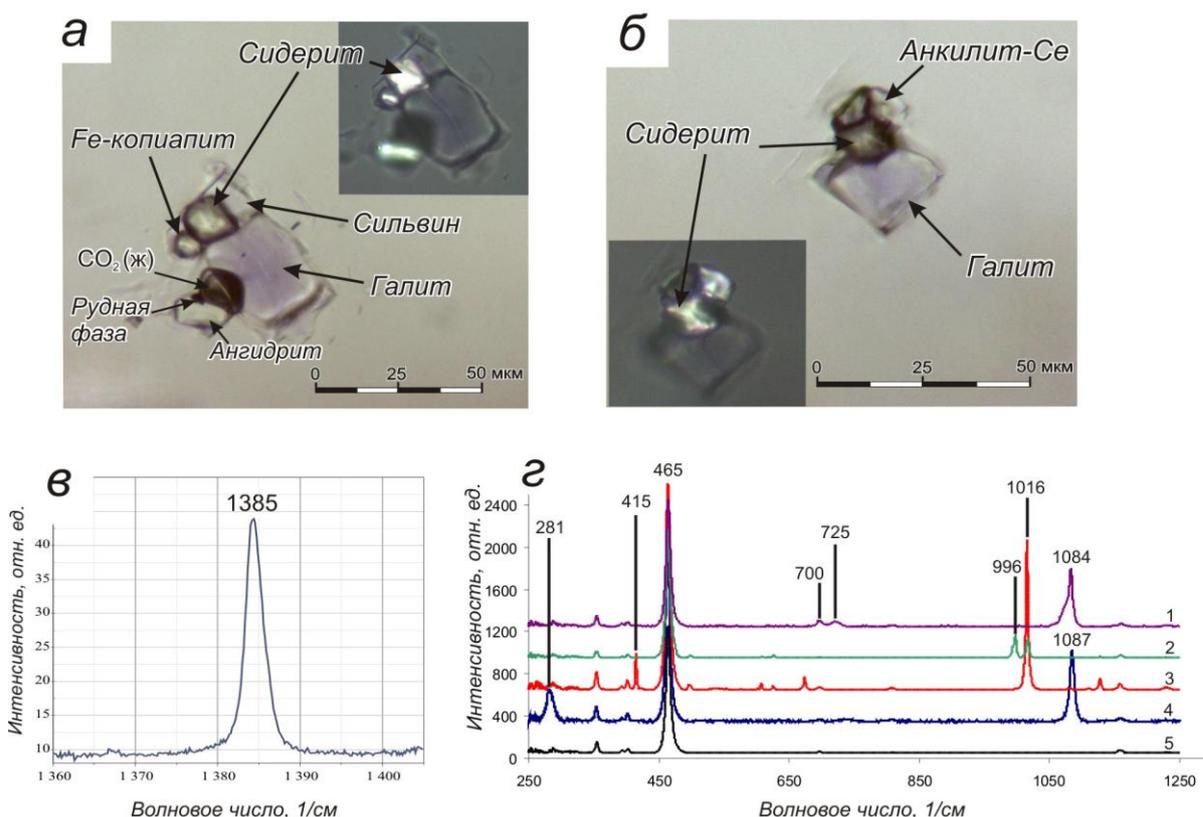


Рисунок 23. Результаты диагностики твердых фаз рассол-расплавных включений в кварце сидеритовых карбонатитов месторождения Карасуг: *а, б* – фотографии включений, *в* – Раман-спектр флюидной фазы – жидкой углекислоты, *г* – КР-спектры дочерних минеральных фаз: 1 - анкилит-Се, 2 – Fe-копиапит, 3 – ангидрит, 4 – сидерит, 5 – минерал-матрица – кварц.

Волуметрические расчеты с использованием данных LA-ICP-MS анализа показали, что содержание сидерита во включениях составляет порядка 10-15 мас.%. Суммарная концентрация остальных солей сульфатов и карбонатов составляет не более 1-3 мас.%. Таким образом, общая концентрация солей в рассол-расплавных включениях в кварце сидеритовых карбонатитов приблизительно составляет 87-92 мас.% (отмечено в таблице 3.1).

Флюидные включения

Во флюидных включениях методами КР-спектроскопии идентифицированы твердые фазы и определен состав флюидной фазы для каждого типа включений в кварце и флюорите карбонатитов Карасугского и Улатай-Чозского рудных узлов.

Методами КР- и Раман-спектроскопии изучен состав высококонцентрированных (48-60 мас.%) кристалло-флюидных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля. Такие включения содержат кубические кристаллы галита NaCl и сильвина KCl, 2-3 анизотропные кристаллические фазы. Диагностика анизотропных кристаллических фаз включений показала наличие кальцита CaCO₃ в составе включений. В составе флюидной фазы присутствует CO₂ (рисунок 24).

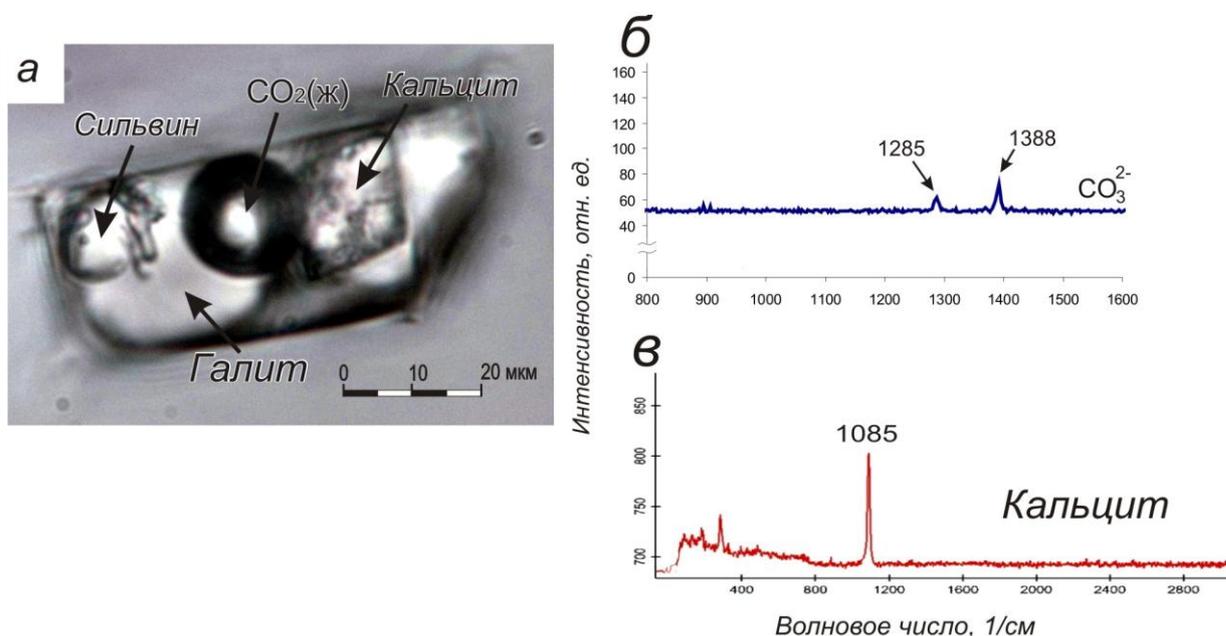


Рисунок 24. Результаты диагностики твердых фаз высококонцентрированных водно-солевых кристалло-флюидных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля: *а* – фотография включения, *б* – спектр газовой фазы, *в* - спектр дочерней фазы кальцита.

В идиоморфных кристаллах кварца анкерит-кальцитовых карбонатитов Карасугского месторождения высококонцентрированные (~40-55 мас.%) кристалло-флюидные включения содержат преобладающие по массе и объему кристаллы галита и сильвина, а также 2-3 анизотропные кристаллические фазы кальцита (~2-5 мас.%). Во флюидной фазе по данным Раман-спектроскопии присутствует CO₂, другие газы не обнаружены (рисунок 25).

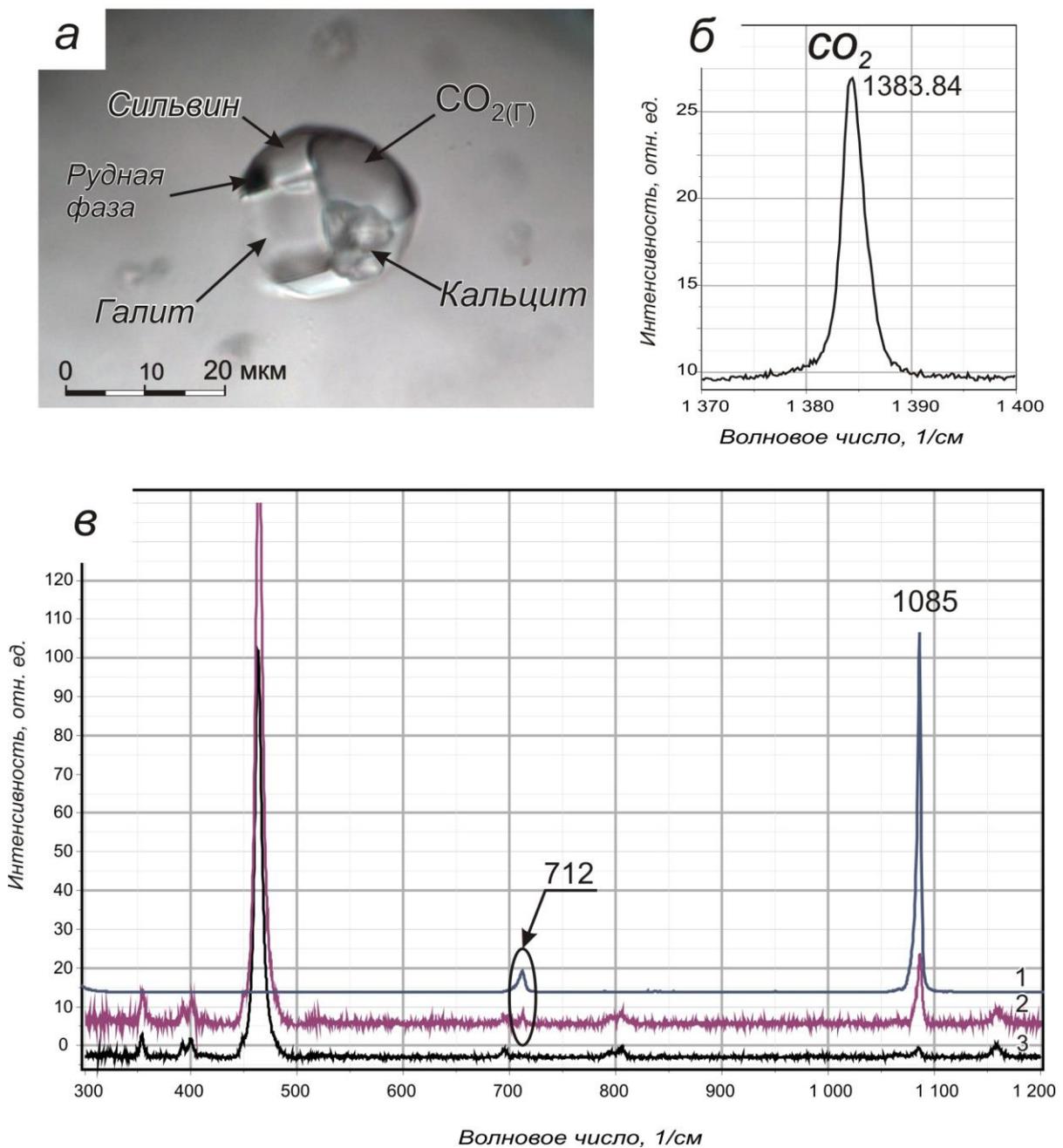


Рисунок 25. Результаты диагностики фазового состава высококонцентрированных водно-солевых кристалло-флюидных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов месторождения Карасуг: *а* – фотография включения, *б* – спектр газовой фазы – CO_2 , *в* – спектры минеральных фаз: 1 – кальцит из библиотеки программы CrystalSleuth; 2 – спектр исследуемых кристаллических фаз во включении - кальцита; 3 – спектр кварцевой матрицы включения.

В составе вторичных и псевдвторичных высококонцентрированных (40-60 мас.%) кристалло-флюидных включений сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля в объемном отношении преобладают галит и/или сильвин. Результаты КР-спектроскопии установили присутствие во включениях дочерних твердых

сульфатных фаз – тенардита Na_2SO_4 и ангидрита CaSO_4 . Изучение флюидной фазы включений установило наличие углекислоты в ее составе при отсутствии других газов (рисунок 26).

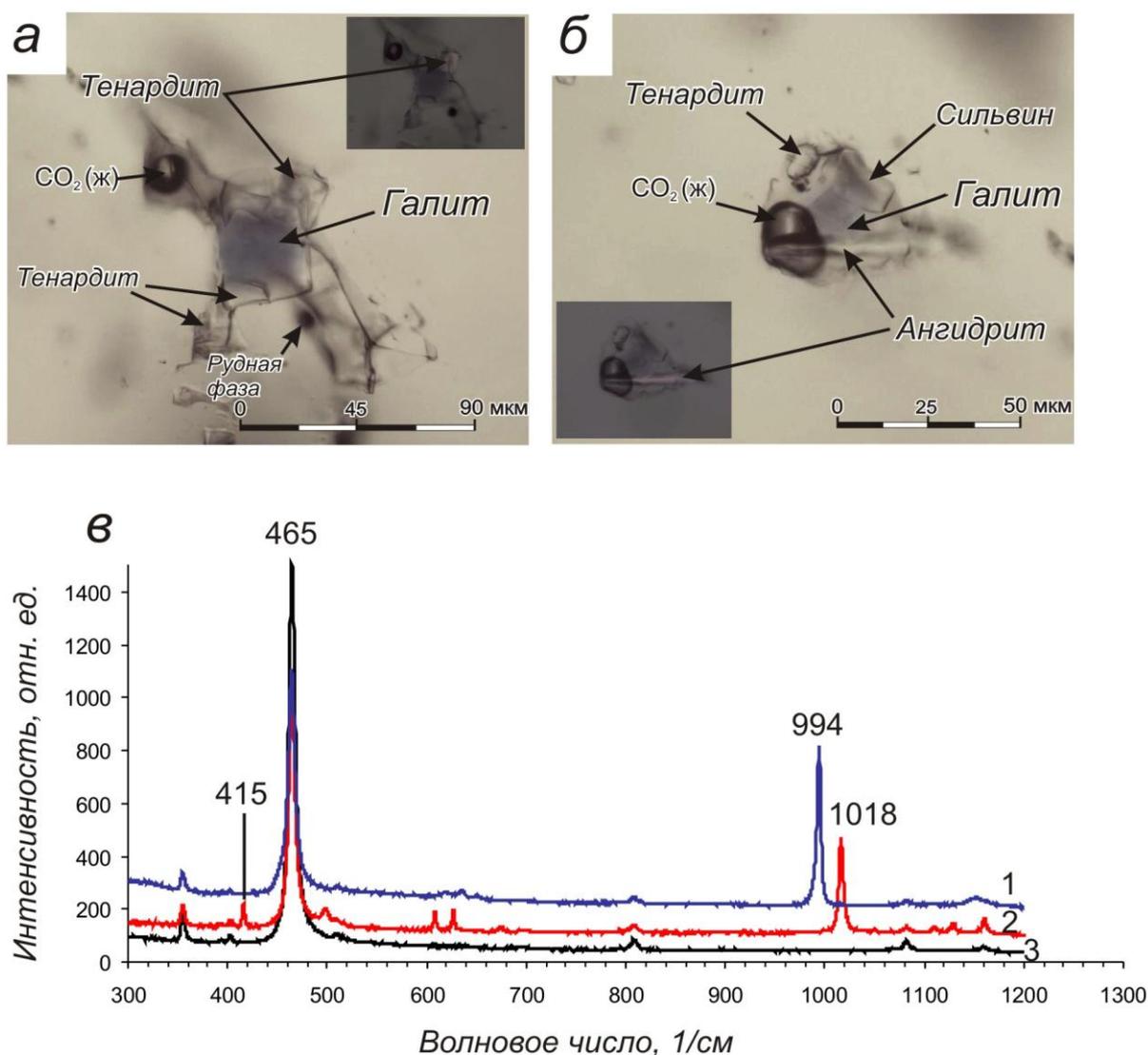


Рисунок 26. Результаты диагностики фазового состава псевдотричных высококонцентрированных кристалло-флюидных включений в кварце сидеритовых карбонатитов месторождения Карасуг: *а, б* – фотографии включений, *в* – КР-спектры минеральных фаз: 1 – тенардита Na_2SO_4 , 2 – ангидрита CaSO_4 , 3 – минерал-матрица: кварц.

Результаты исследования состава высококонцентрированных (30-40 мас.%) водно-солевых кристалло-флюидных включений поздних генераций в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля методами Раман- и КР-спектроскопии показали присутствие наряду с галитом и сильвином дочерних твердых фаз

сульфатного состава - ангидрита CaSO_4 , целестина SrSO_4 , барита BaSO_4 , тенардита Na_2SO_4 . В состав флюидной фазы входит жидкая CO_2 (рисунок 27).

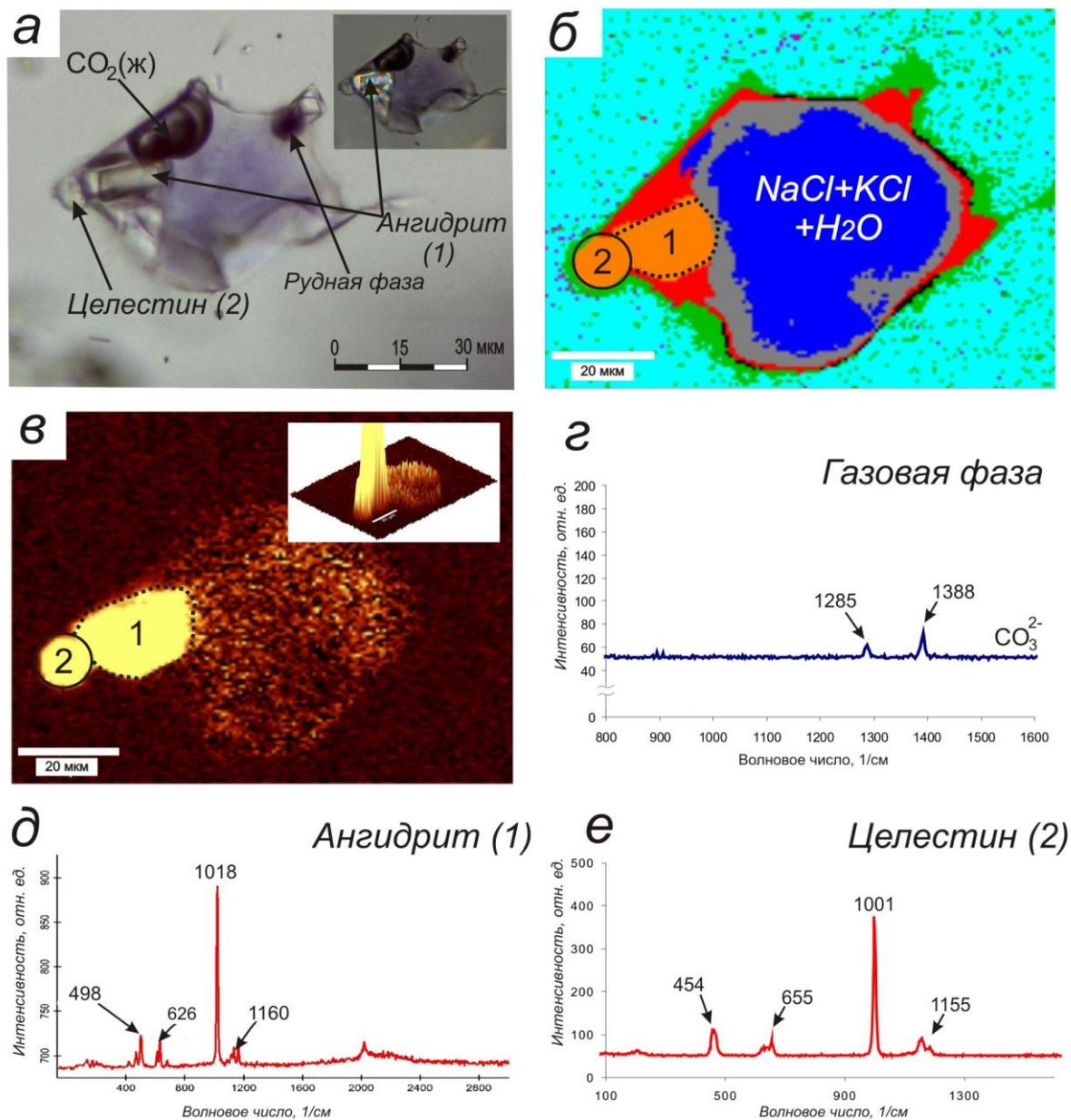


Рисунок 27. Результаты исследования состава высококонцентрированного (30-40 мас.%) кристалло-флюидного включения в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля методами Раман- и КР-спектроскопии: *а* - фотография включения; *б*, *в* - фотография включения в одном из продольных разрезов при площадном КР-сканировании; *г* - КР-спектр газовой фазы – жидкой CO_2 ; *д*, *е* - КР-спектры твердых дочерних кристаллических фаз во включении: (1) - ангидрита CaSO_4 , (2) - целестина SrSO_4 .

Высококонтрированные (30-40 мас.%) кристалло-флюидные включения поздних генераций во флюорите сидеритовых карбонатитов Улатайского и Тээли-Оргудыдского рудных полей содержат кристаллы галита или сильвина, тенардит Na_2SO_4 , и углекислоту во флюидной фазе (рисунок 28).

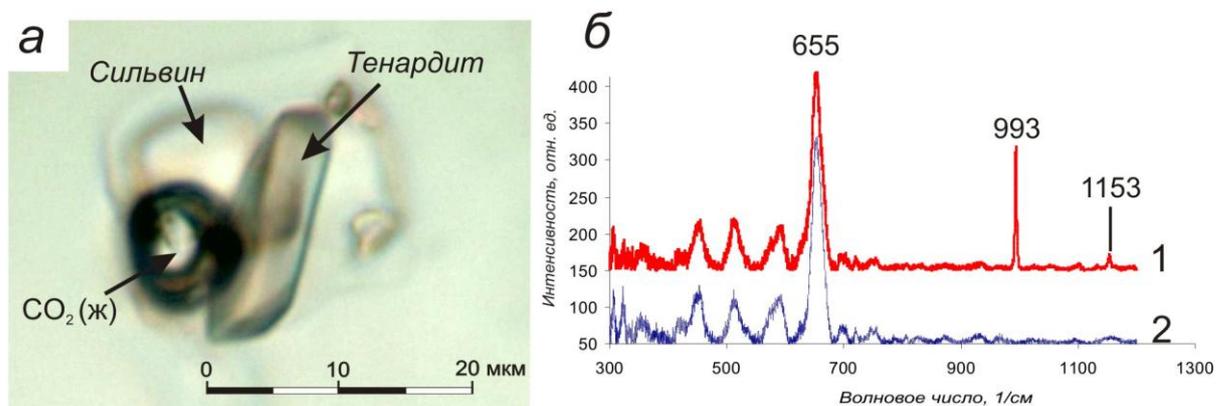


Рисунок 28. Результаты диагностики дочерней кристаллической фазы в высококонцентрированном (30-40 мас.%) кристалло-флюидном включении во флюорите сидеритовых карбонатитов Улатайского рудного поля: *а* – фотография включения, *б* – КР-спектры минералов: 1 – тенардит Na_2SO_4 , 2 – минерал-матрица: флюорит.

В кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля высококонцентрированные (30-40 мас.%) кристалло-флюидные включения поздних генераций состоят из преобладающих по объему округлых кристаллических фаз хлоридов Na и K – галита и сильвина, включения также содержат 1-2 кристаллические карбонатные фазы (диагностический пик 1085 см^{-1}), во флюидной фазе включений присутствуют CO_2 и N_2 (рисунок 29). Содержание CO_2 во флюидной фазе оценено в 70-13 мольных %, содержание N_2 30-87 мольных %.

Высоко- и среднеконцентрированные (15-30 мас.%) газовой-жидкие двух- и трехфазные водно-солевые флюидные включения в прожилках фиолетового флюорита анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского и Улатайского рудных полей по результатам КР-исследований содержат кроме кристаллических фаз галита кристаллы гидрокарбоната Na и Ca – гейлюссит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 30). По результатам Раман-спектроскопии флюидная фаза таких включений содержит CO_2 .

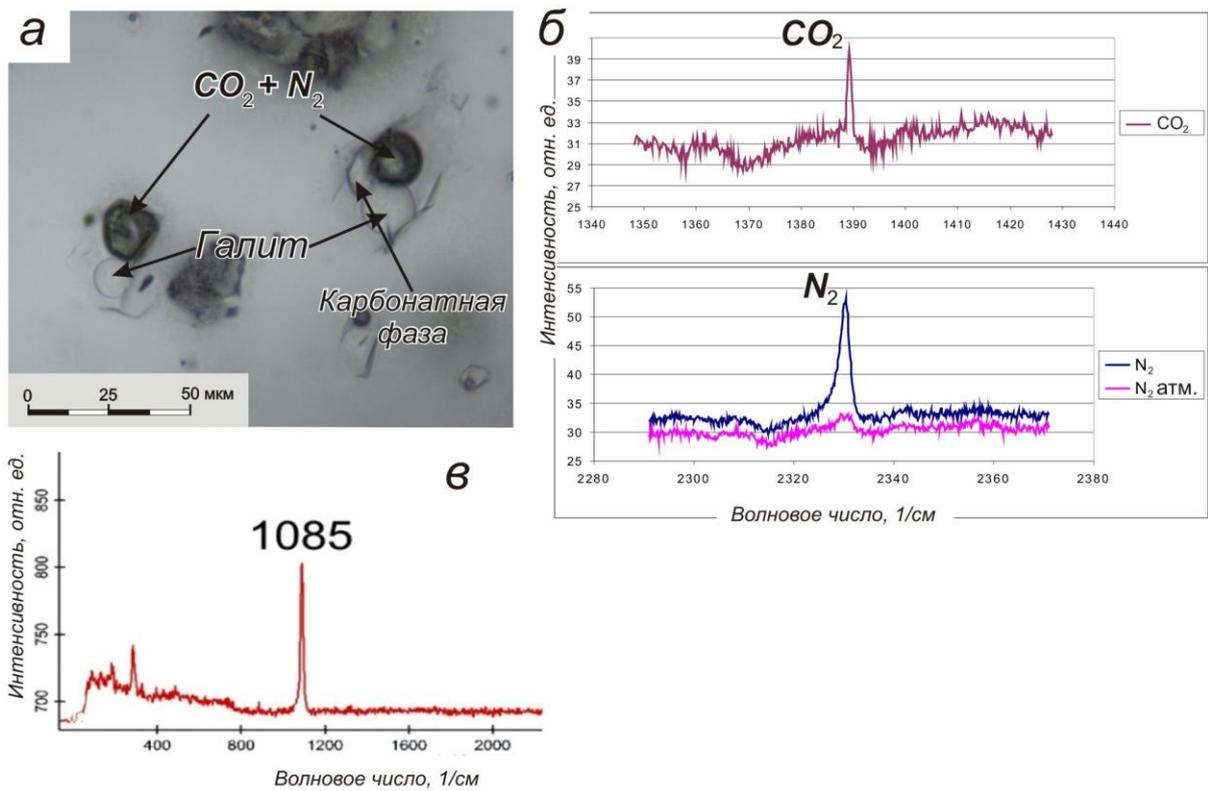


Рисунок 29. Результаты диагностики флюидной и дочерней кристаллической фазы в высококонцентрированных (30-40 мас.%) кристалло-флюидных включениях поздних генераций в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля методами Раман- и КР-спектроскопии: а – фотография включений, б – спектры состава флюидной фазы, в – КР-спектр кристаллической фазы - карбоната.

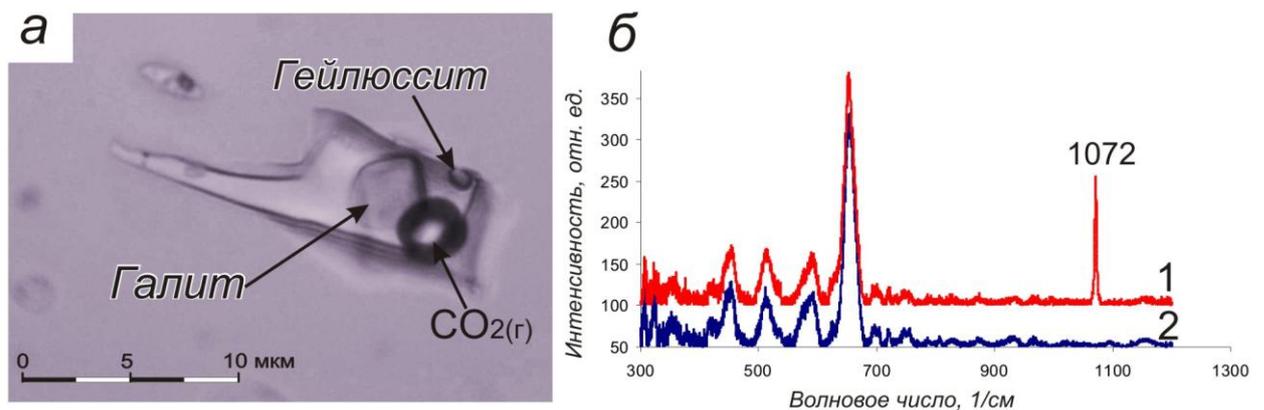


Рисунок 30. Результаты диагностики фазового состава многофазного газожидкого флюидного включения во флюорите Улатайского рудного поля: а – фотография включения, б – КР-спектры минералов: 1 – гейлюссит, 2 – минерал-матрица: флюорит.

Многофазные флюидные включения в кварце и флюорите сидеритовых карбонатитов Улатайского и Карасугского рудных полей содержат кубические кристаллы галита или сильвина, во флюидной фазе находится жидкая CO_2 (рисунок 31).

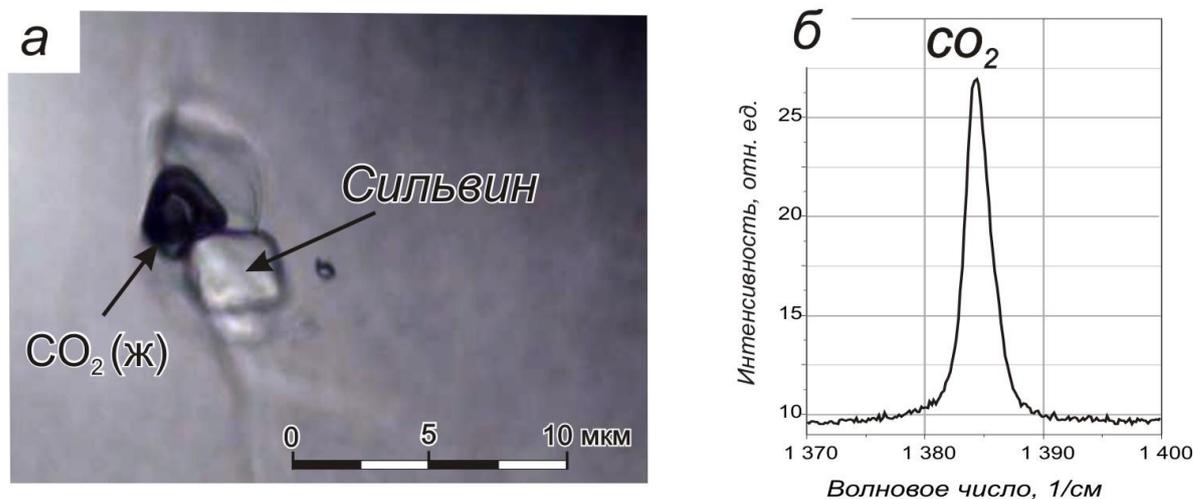


Рисунок 31. Результаты Раман-спектроскопии многофазного флюидного включения во флюорите рудного поля Улатай: *а* – фотография включения, *б* – КР-спектр флюидной фазы – жидкой CO_2 .

Кварц, флюорит, кальцит и барит поздних прожилков содержат многочисленными низкоконцентрированными (~15-1 мас.%) двухфазными и существенно газовыми включениями, флюидная фаза которых состоит преимущественно из CO_2 .

3.4. Изучение состава фаз включений методом СЭМ

Химический состав дочерних твердых фаз в расплавных и флюидных включениях во флогопите, апатите и флюорите анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов Тувы был изучен методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Количественный состав кристаллических фаз расплавных включений во флогопите определен рентгеноспектральным микроанализом.

Расплавные включения во флогопите Карасугских анкерит-кальцитовых карбонатитов состоят из тонкозернистого агрегата кристаллических фаз и флюидной фазы. Диагностика кристаллических фаз на сканирующем электронном микроскопе проводилась во вскрытых вакуолях включений (рисунок 32, 33).

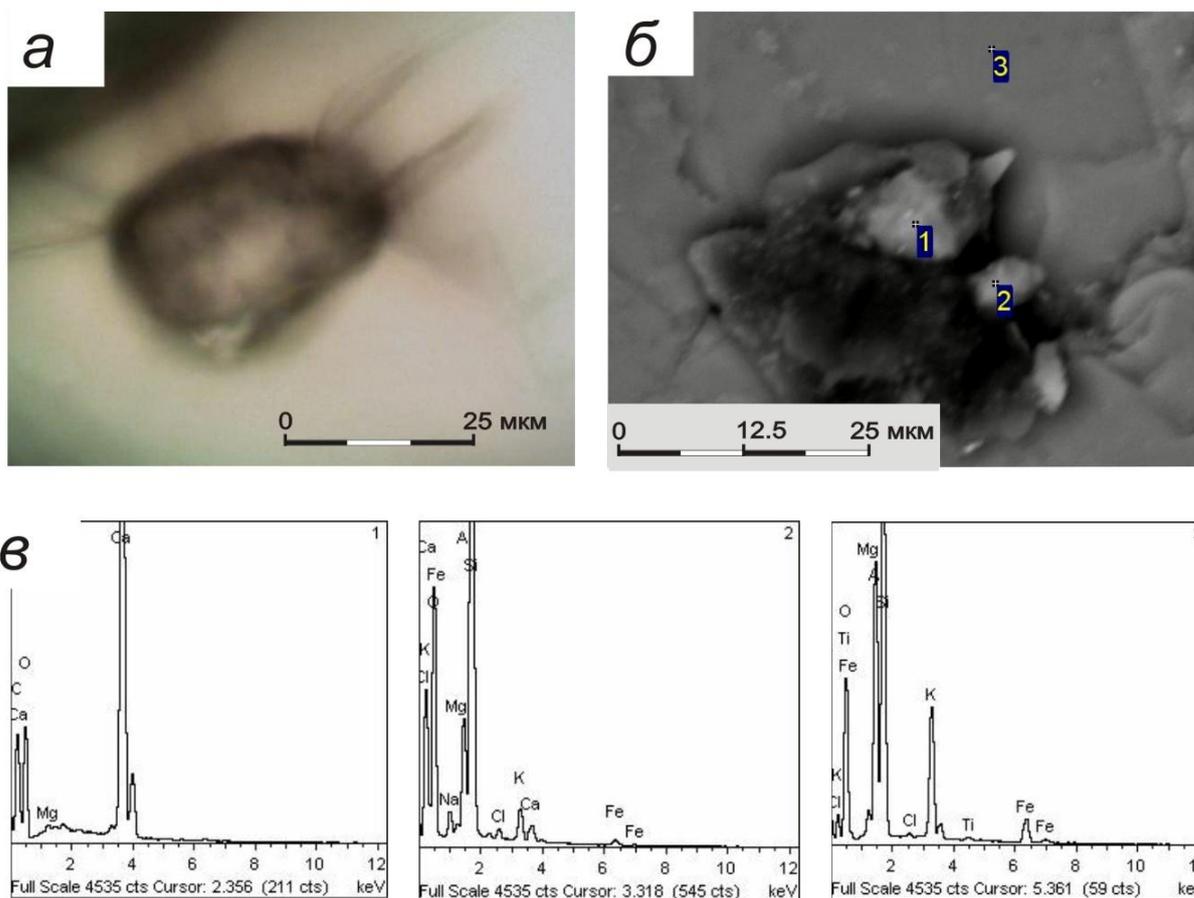


Рисунок 32. Результаты СЭМ-исследования состава расплавных включений во флогопите анкерит-кальцитовых карбонатитов месторождения Карасуг: *а* – фотография включения, *б* – фотография в отраженных электронах вскрытого в керосине включения, *в* – энергетические спектры дочерних фаз: 1 – карбонатная фаза, 2 – алюмосиликатная фаза, 3 – флогопит.

Расплавные включения во флогопите выводились на поверхность и вскрывались в керосине с целью уменьшения реакционных процессов окисления дочерних фаз (рисунок 32). Кроме того, СЭМ-исследования проведены для расплавных включений, потерявших герметичность вследствие трещинных деформаций во флогопите (рисунок 33).

Исследования расплавных включений во флогопите кальцитовых карбонатитов Тувы установили силикатно-карбонатный состав кристаллических фаз включений. На рисунке 33 (*а*) видно, что во вскрытых на воздухе расплавных включениях во флогопите алюмосиликатная фаза окислена и замещена бурыми окислами и гидроокислами Fe, карбонатная фаза менее подвержена процессам окисления. На рисунке 33 (*б*) видны очертания дочерних фаз во включении в виде капель силикатной

фазы в карбонатной. Такие наблюдения могут свидетельствовать о процессах силикатно-карбонатной несмесимости родоначального расплава карбонатитов.

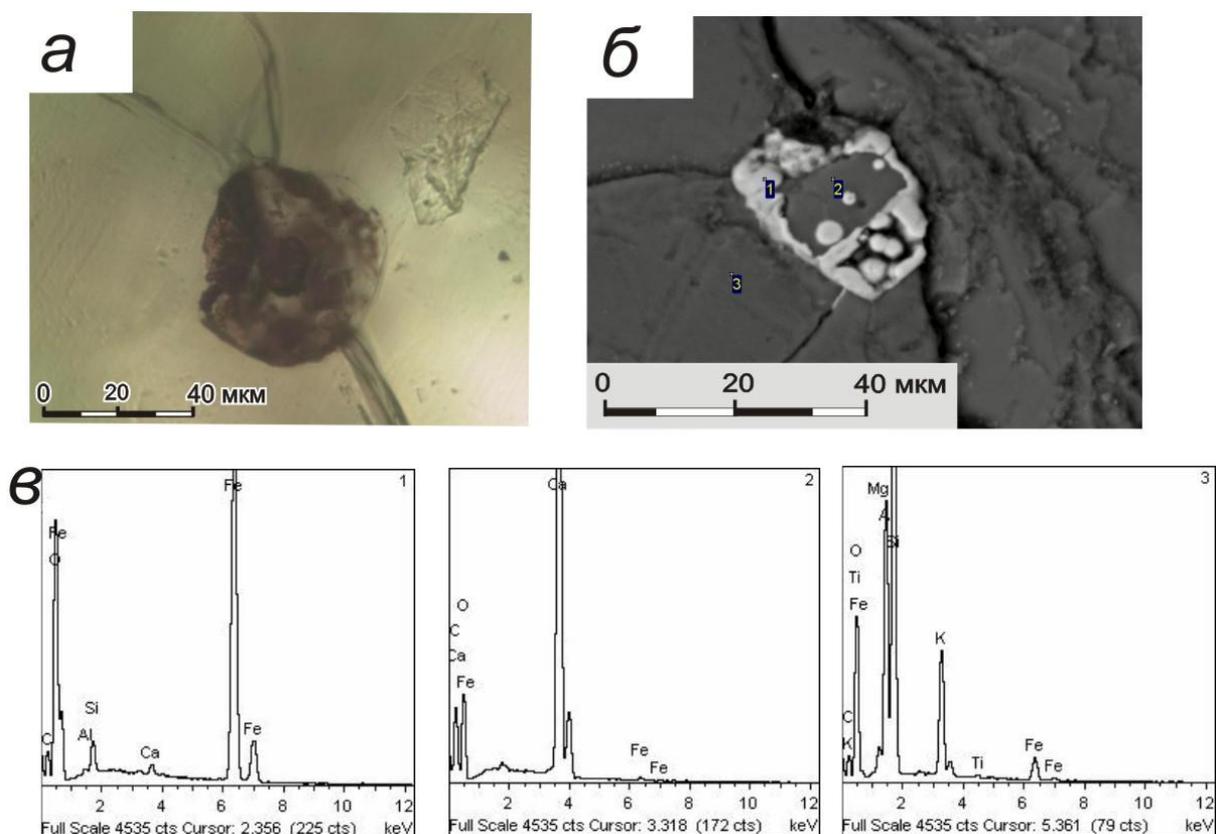


Рисунок 33. Результаты СЭМ-исследования состава расплавных включений во флогопите анкерит-кальцитовых карбонатитов месторождения Карасуг: *а* – фотография вскрытого включения, *б* – фотография вскрытого включения в отраженных электронах, *в* – энергетические спектры дочерних фаз во включении: 1 – алюмосиликатная фаза, 2 – карбонатная фаза, 3 – минерал-матрица: флогопит.

Микрорентгеноспектральный анализ кристаллических фаз расплавных включений во флогопите показал, что в составе карбонатной фазы включений по химическому составу преобладает CaO 53.8-60.61 мас.%, примесь FeO 0.66-0.84 мас.%, MgO 0.72-0.96 мас.%. Алюмосиликатная фаза неоднородна по составу и содержит: SiO₂ 66.25-69.83 мас.%, Al₂O₃ 0.85-4.7 мас.%, CaO 1.68-2.84 мас.%, Na₂O 2.7-3.01, K₂O 1.6-2.73 мас.%, FeO 0.9-1.01, MgO 0.81-1.0 мас.%, Cl 0.5-0.68 мас.%. Содержание TiO₂ во флогопите составляет 0.33-0.68 мас.%.

Результаты исследований состава рассол-расплавных включений в апатите Улатай-Чозских анкерит-кальцитовых карбонатитов на сканирующем электронном микроскопе приведены на рисунках 34 и 35. Для исследования рассол-расплавные

включения были выведены на поверхность и вскрыты в керосине. Химический состав микрозернистого агрегата кристаллических фаз включений в апатите оценивался качественным образом.

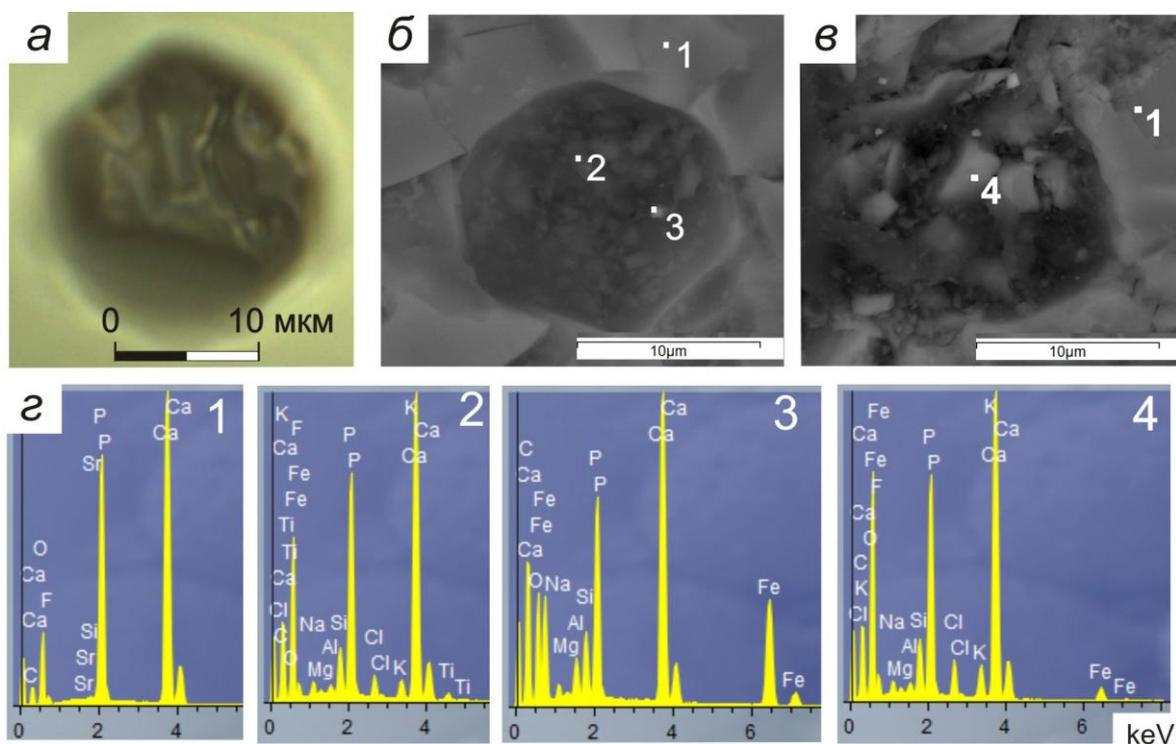


Рисунок 34. Результаты СЭМ-исследования состава рассол-расплавных включений в апатите Улаитай-Чозских анкерит-кальцитовых карбонатитов: *а* – фотография включения, *б, в* – фотографии в отраженных электронах вскрытых в керосине включений, *г* – энергодисперсионные спектры минералов: 1 – минерал-матрица: апатит, 2 – 4 – спектры дочерних фаз во включении.

Результаты СЭМ-исследований дочерних фаз в рассол-расплавных включениях в апатите показали, что состав кристаллических фаз включений отличается содержанием алюмосиликатов, карбонатов, фторидов и хлоридов Ca, Na, K, Mg, Fe и Ti (рисунок 34 г). Также во включениях присутствуют редкоземельные минералы, по составу близкие к бастнезиту (рисунок 35).

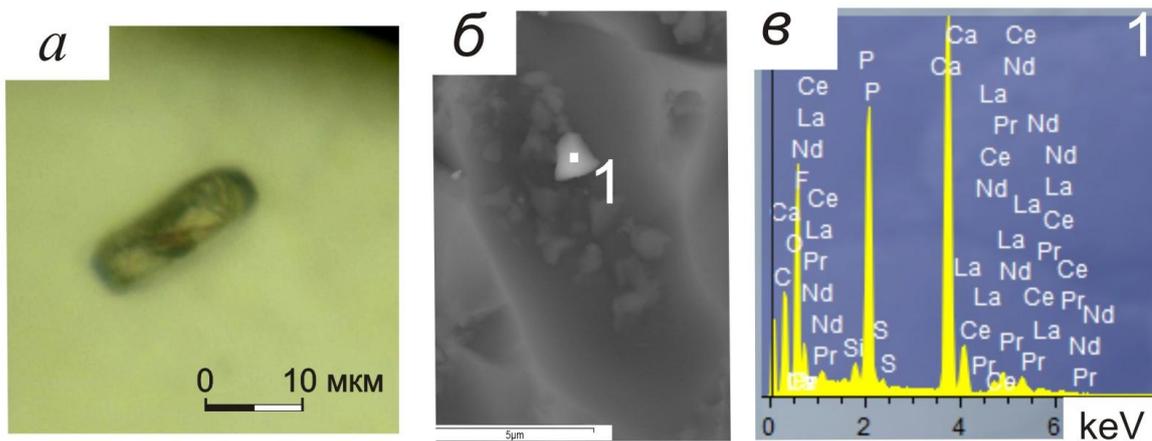


Рисунок 35. Результаты СЭМ-исследования состава рассол-расплавных включений в апатите Улатайских анкерит-кальцитовых карбонатитов: *а* – фотография включения, *б* – фотография вскрытого в керосине включения в отраженных электронах, *в* – энергодисперсионный спектр дочернего REE-минерала (1) во включении.

В составе рассол-расплавных включений во флюорите кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля среди дочерних кристаллических фаз во вскрытых вакуолях включений методом СЭМ-исследований диагностированы карбонатные кристаллические фазы анкеритового состава (рисунок 36).

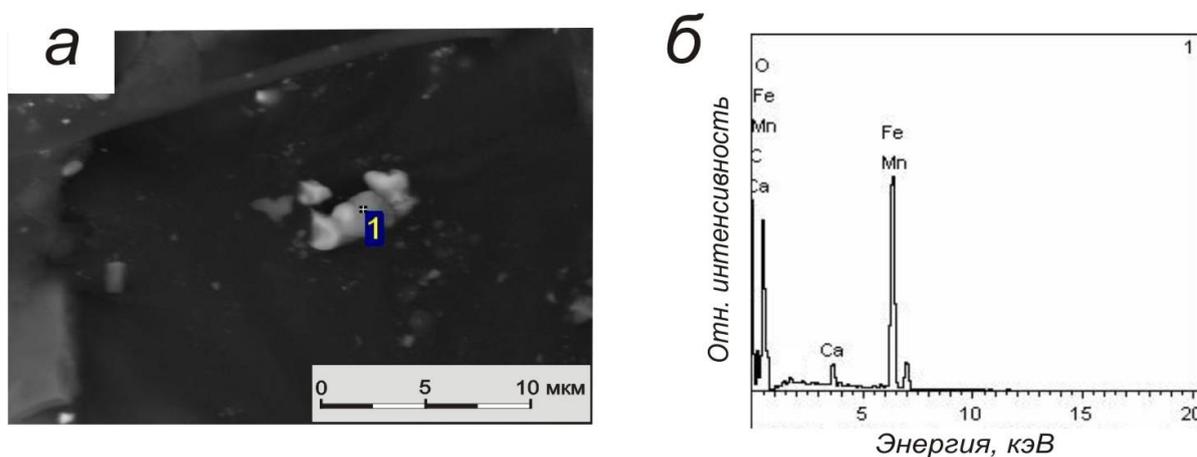


Рисунок 36. Результаты СЭМ-анализа дочерних кристаллических фаз во вскрытых рассол-расплавных включениях во флюорите анкерит-кальцитовых карбонатитов Тээли-Оргудыдского рудного поля: *а* - фотография включения в отраженных электронах, *б* – энергодисперсионный спектр дочерней карбонатной фазы анкерита.

Диагностика дочерних кристаллических фаз во вскрытых вакуолях рассол-расплавных включений во флюорите сидеритовых карбонатитов Карасугского и Улатайского рудных полей методом СЭМ-анализа установила присутствие

минеральных фаз: карбонаты (сидерит и бастнезит), алюмосиликатные фазы, минерал ряда барит-целестин, а также галенит (рисунок 37).

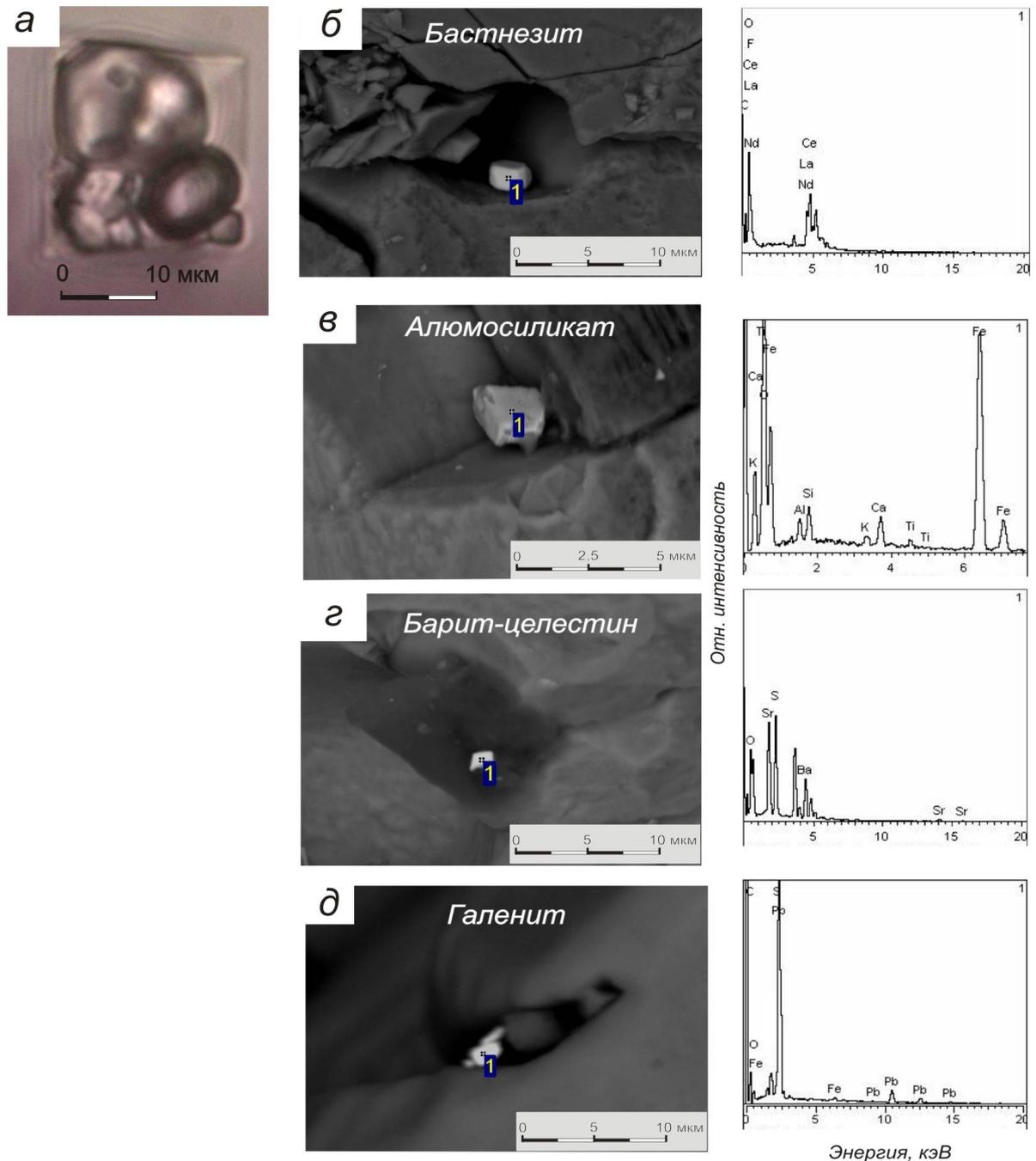


Рисунок 37. Результаты диагностики дочерних кристаллических фаз во вскрытых вакуолях рассол-расплавных включений во флюорите сидеритовых карбонатитов методом СЭМ-анализа. На рисунке (а) приведена фотография исследуемого типа включений; б – д - фотографии вскрытых вакуолей включений и энергетические спектры дочерних фаз: б – REE-карбонат – бастнезит $(\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F}$, в - алюмосиликатная фаза, состоит из Ca, K, Fe, Ti, Al, Si, O, з – минерал ряда барит-целестин $\text{BaSO}_4 - \text{SrSO}_4$, д – галенит PbS .

Согласно СЭМ-исследованиям, во вскрытых вакуолях высококонцентрированных (40-60 мас.%) кристалло-флюидных включений во флюорите сидеритовых карбонатитов рудных полей Улаитай и Карасуг среди дочерних кристаллических фаз установлены: барит-целестин $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$, REE-карбонатная фаза, по составу близкая к бастнезиту $(\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F}$, а также сульфиды: пирит FeS_2 и галенит PbS (рисунок 38).

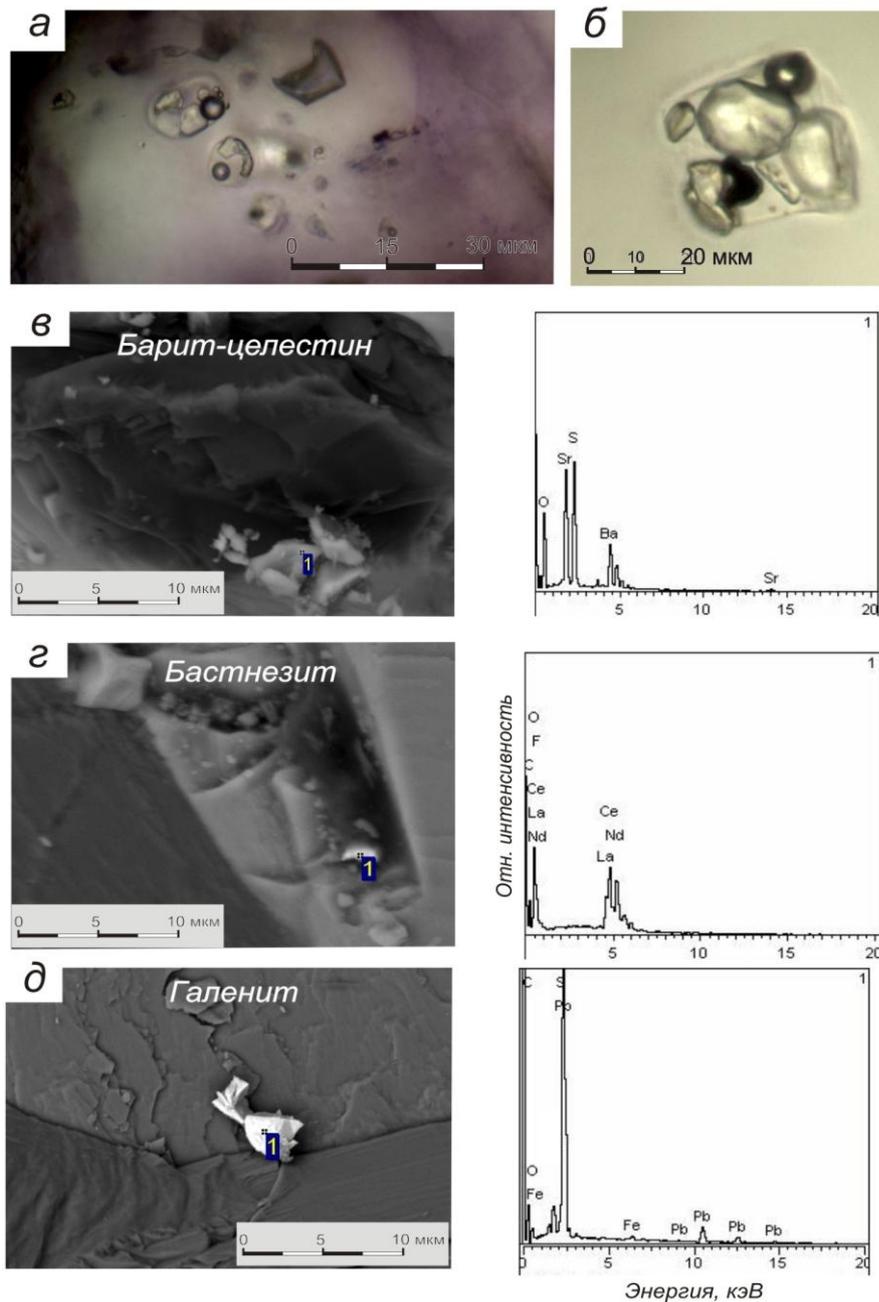


Рисунок 38. Результаты диагностики дочерних фаз во вскрытых вакуолях многофазных флюидных включений во флюорите Карасугских (а) и Улаитайских (б) сидеритовых карбонатитов методом СЭМ-анализа. На рисунках в – д фотографии в отраженных электронах вскрытых вакуолей включений и энергетические спектры дочерних фаз: в – минерал ряда барит-целестин $\text{BaSO}_4 - \text{SrSO}_4$, г – REE-карбонат – бастнезит $(\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F}$, д – галенит PbS .

3.5. LA-ICP-MS анализ индивидуальных включений

Внедрение в практику термобарогеохимических исследований современных методов химического анализа состава включений в минералах позволило получать новые данные о химическом составе и металлоносности магматических расплавов и гидротермальных флюидов рудных месторождений.

Для определения концентрации основных петрогенных (Na, K, Ca, Mg, Rb, Sr, Cs и др.) и рудных (Fe, Co, Cu, Zn, As, Sb, Mo, Ag, Th, U, REE и др.) элементов в индивидуальных включениях в минералах карбонатитов Тувы использовался метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS/LA-ICP-MS).

Химический состав и концентрация элементов определялись в рассол-расплавных и флюидных включениях в кварце и флюорите анкерит-кальцитовых и флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов Карасугского и Улатай-Чозского рудных узлов. Полученные термометрическим методом концентрации основных солевых компонентов включений галита (NaCl) и сильвина (KCl) были использованы для определения концентраций Na и K, принятых в качестве внутренних стандартов для пересчета содержания других химических элементов в отдельных включениях при масс-спектроскопическом анализе.

Рассол-расплавные включения

Исследования химического состава и металлоносности рассолов-расплавов карбонатитов Центральной Тувы проводился для включений в кварце анкерит-кальцитовых Улатай-Чозских карбонатитов, а также для включений в кварце и флюорите сидеритовых карбонатитов Карасугского месторождения.

Схема процесса LA-ICP-MS исследования рассол-расплавного включения в кварце сидеритовых карбонатитов показана на рисунке 39. На рисунке 39 (а) приведена фотография исследуемого многофазного рассол-расплавного включения, на рисунке 39 (б) показана фотография воронки вскрытого включения после процесса абляции. На рисунке 39 (в) приведен спектр LA-ICP-MS сигнала, полученного при анализе рассол-расплавного.

Для анализов подбирались включения представительных размеров от 20 до 50 мкм, расположенные на небольшой глубине (менее 5-7 мкм) от поверхности исследуемого минерала-хозяина (в данном случае кварца). Кроме того, исследования проводились для включений, изученных ранее термометрическим методом (определена концентрация основных солевых компонентов Na и K), а также методами КР- и СЭМ анализов.

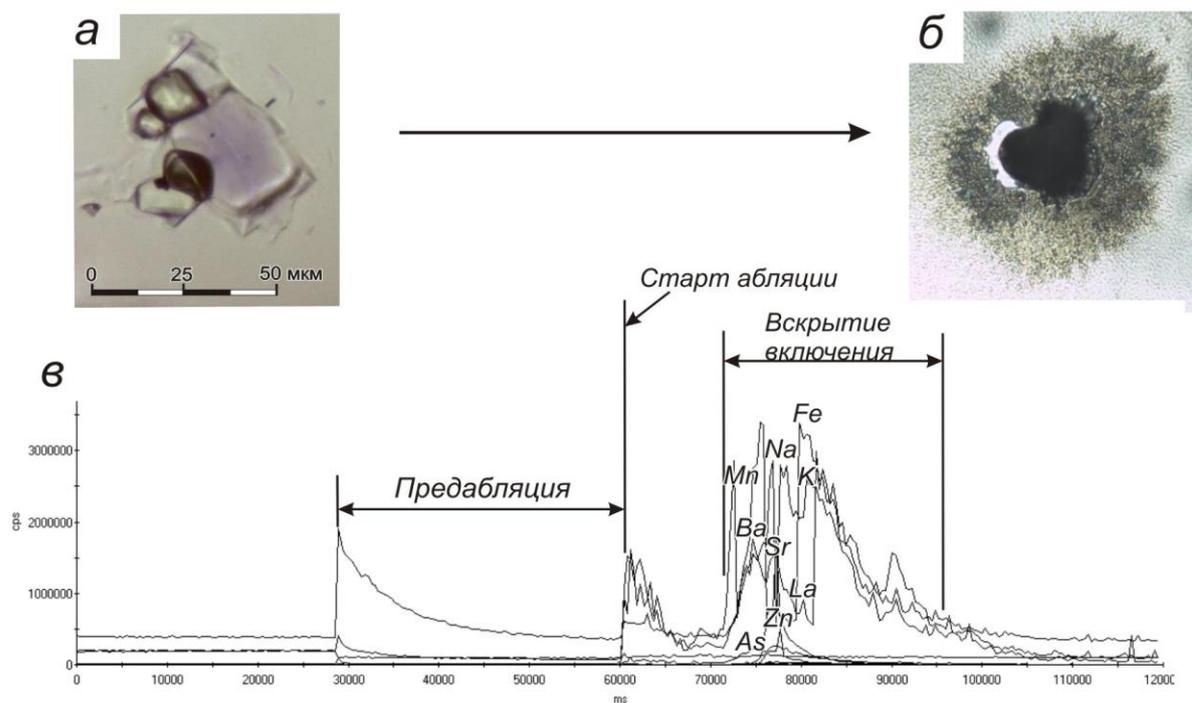


Рисунок 39. Схема LA-ICP-MS анализа рассол-расплавного включения в кварце сидеритовых карбонатитов Тувы: *а* – фотография включения, *б* – кратер вскрытого после анализа включения, *в* – LA-ICP-MS график зависимости интенсивности аналитических сигналов от времени.

Примечание: асинхронность LA-ICP-MS сигнала от вскрытого включения объясняется декрипитацией включения и вытеканием раствора при его вскрытии, а также последовательной абляцией твердых фаз.

Как видно из рисунка 39 (*в*) процессу абляции (удалению содержимого вещества с поверхности) предшествовало продувания аналитической ячейки рабочим газом (преабляция) в течение 30 сек., затем происходил старт лазерной абляции и испарение вещества с облучаемой поверхности сначала минерала-хозяина, затем содержимого включения, с регистрацией интенсивности аналитических сигналов химических элементов по массам их изотопов. Список необходимых изотопов элементов закладывался в автоматической программе перед процессом исследования.

Методом экспериментов подбирались оптимальный диаметр лазерного пучка, его мощность и скорость хода луча на глубину. При расчете концентраций элементов учитывались фоновые содержания элементов-примесей в минерале-хозяине. Результаты изучения состава рассол-расплавных включений в минералах анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов Центральной Тувы приведены в таблице 3.2, результаты исследований отдельных рассол-расплавных включений в минералах карбонатитов приведены в конце диссертационной работы в Приложении А, таблица 1.

Таблица 3.2

Рудный узел	Улай-Чоза	Карасуг		Рудный узел	Улай-Чоза	Карасуг	
Карбонатиты	Анкерит-кальцитовые	Сидеритовые		Карбонатиты	Анкерит-кальцитовые	Сидеритовые	
Минерал Элемент	Кварц	Кварц	Флюорит	Минерал Элемент	Кварц	Кварц	Флюорит
Na* , мас.%	7.5 - 15	17 – 18	13.4 – 13.6	Au , г/г	н.о.	0.001 – 0.4	0.3 – 0.9
K*	8.1 - 12.2	14 - 15	5.4 – 7.1	Ag	0.4	0.2 – 1.5	5 – 10
Fe	0.25 - 6	5 - 6	3.6	As	13 - 43	160 - 420	80 – 200
Mn	0.13 – 1.1	0.65 – 1.1	0.045 – 0.3	Sb	0.5 – 7.9	10 – 150	8 – 22
Ca	12.7 – 15.6	0.01 – 0.32	0.013 – 0.1	Mo	н.о.	0.3 – 3	4 – 25
Sr	---	0.28 – 0.7	0.43 – 2.7	W	---	0.3 – 2	5 - 15
Ba	---	0.2 – 0.8	0.014 – 1.2	Bi	0.5 - 15	0.4 - 6	0.6
Rb	---	0.001 – 0.06	0.017 – 3.8	La	4 - 5	30 - 60	460 – 1400
Cs , г/г	---	10 – 130	1.4 - 16	Ce	880 - 1100	15 – 70	2200 - 4700
Co	н.о.	3.3 - 95	---	Nd	---	5 - 30	450 - 4450
Cu	7.2 - 40	140 - 3200	70 - 140	Y	---	0.15 - 6	---
Zn	170 - 2300	270 - 2280	1200 - 2700	Th	---	0.3 - 28	0.2 – 0.6
Pb	200 - 760	400 - 750	150 - 200	U	---	2.5 - 35	10 - 35

Примечание: * - данные термометрических исследований, «---» - концентрация элемента не определялась, н.о. – не обнаружено. Содержания элементов в таблице от Na до Rb включительно приведены в мас.%, содержания элементов ниже Cs включительно приведены в г/г.

Из таблицы 3.2 видно, что химический состав рассол-расплавных включений в кварце и флюорите карбонатитов Тувы характеризуется высокими содержаниями основных петрогенных элементов: Na, K, Fe, Mn, Ca, Ba и Sr в количествах (1-0.1) μ мас.%, присутствием повышенных содержаний рудных элементов: Cu, Zn, Pb (100-1000) μ г/т, As, Sb, Co (1 – 100) μ г/т, Au 0.3-0.9 г/т, Ag 5-10 г/т, редкоземельных элементов: La, Ce, Nd (10-1000) μ г/т, Y, Th, U (0.1-10) μ г/т.

Сравнительная диаграмма средних концентраций основных петрогенных элементов в составе рассол-расплавных включений анкерит-кальцитовых и флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов Тувы приведена на рисунке 40.

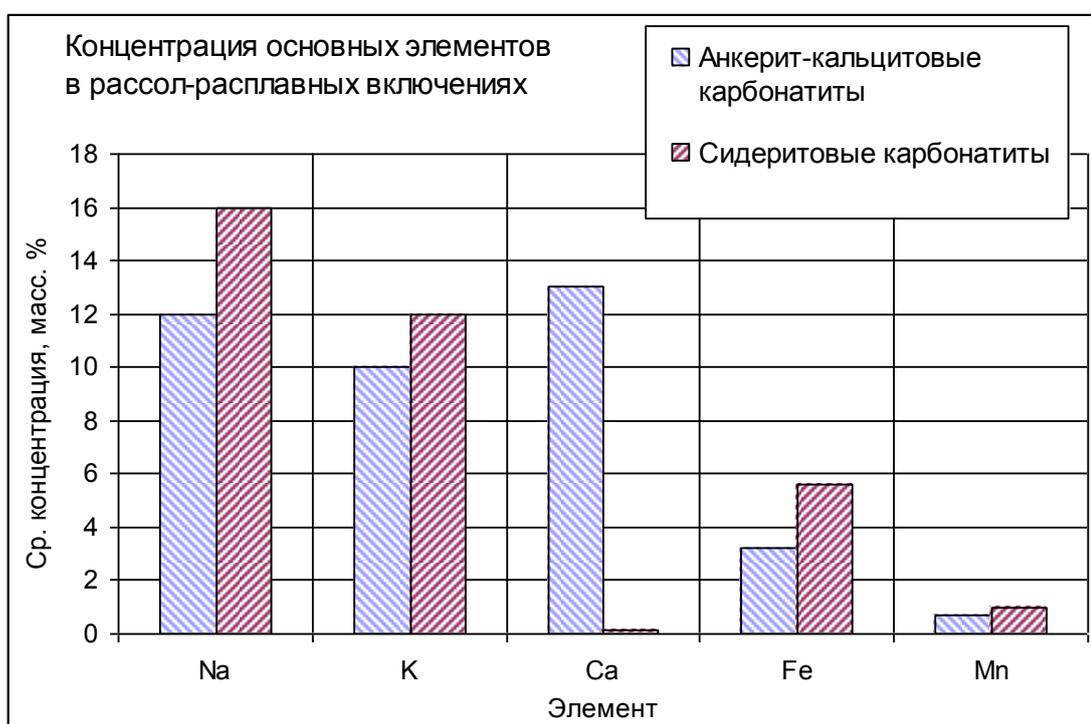


Рисунок 40. Среднее содержание основных петрогенных элементов в рассол-расплавных включениях карбонатитов Тувы по результатам термометрических и LA-ICP-MS исследований.

На диаграмме рисунка 40 видно, что рассол-расплавные включения в минералах сидеритовых карбонатитов отличаются от включений анкерит-кальцитовых карбонатитов сравнительно высокими содержаниями Na, K, Fe и Mn, а также более низкими содержаниями Ca. Кроме того, в рассол-расплавных включениях сидеритовых карбонатитов определены высокие содержания Ba и Sr от 0.1 до 2 мас. %.

Результаты сравнительного анализа содержаний рудных компонентов (Cu, Pb, Zn, Co, As, Sb, LREE, Th, U) в рассол-расплавных включениях из минералов анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов Тувы, установленных с помощью LA-ICP-MS метода, приведены на рисунках 41, 42.

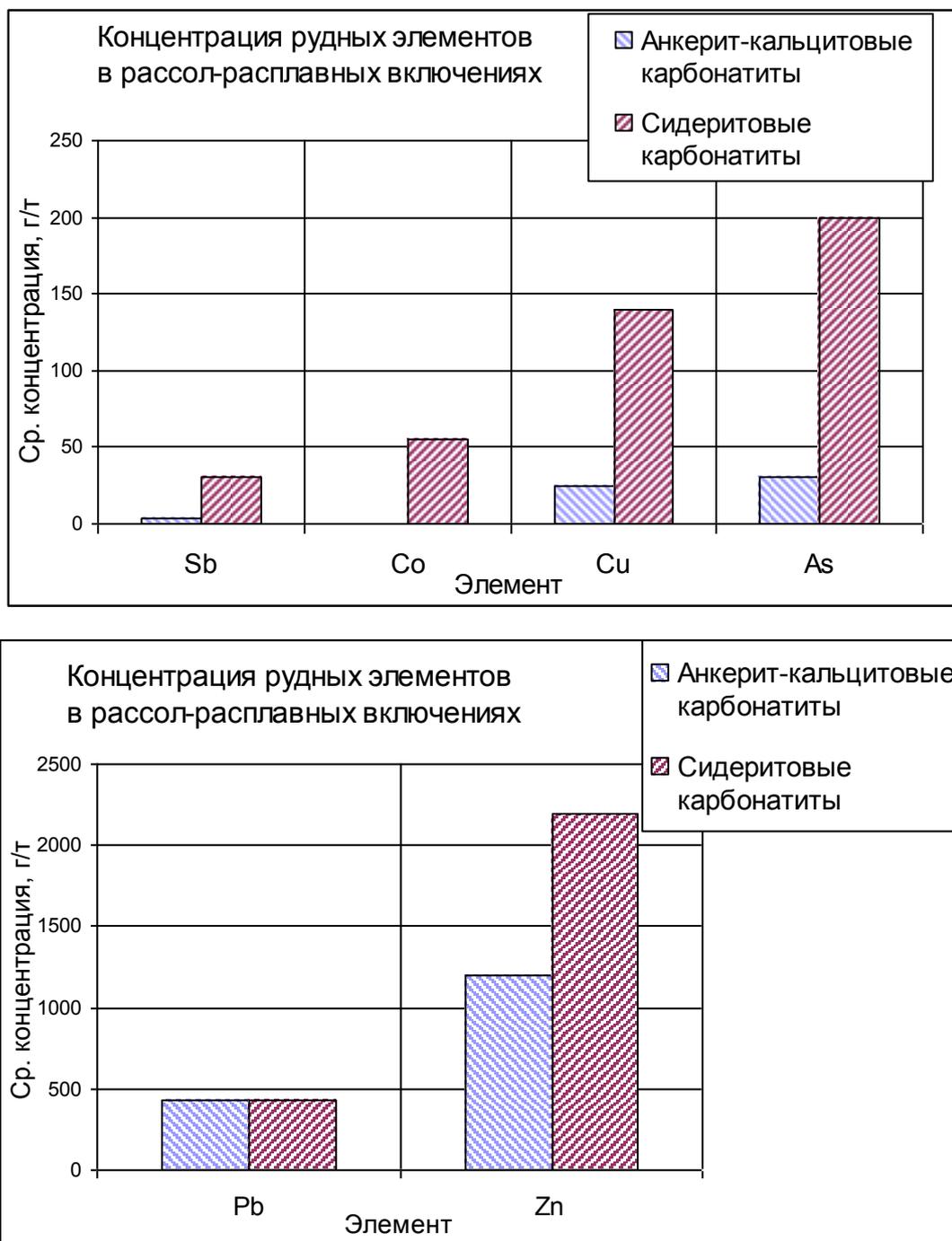


Рисунок 41. Средние содержания рудных элементов в рассол-расплавных включениях карбонатитов Тувы по результатам LA-ICP-MS исследований.

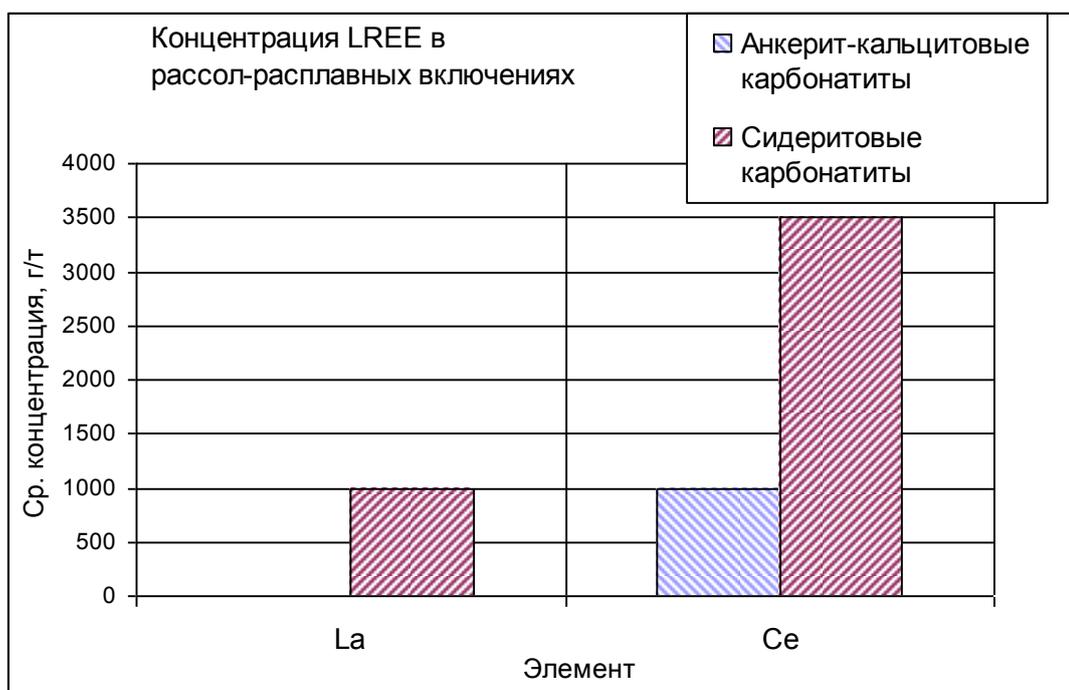


Рисунок 42. Содержания редкоземельных элементов в рассол-расплавных включениях карбонатов по результатам LA-ICP-MS исследований.

Из рисунка 41 видно, что средние концентрации рудных элементов Cu, Zn, Co, As и Sb в рассол-расплавных включениях сидеритовых карбонатов более чем в два раза выше, чем в рассол-расплавных включениях анкерит-кальцитовых карбонатов, а содержание Pb в рассол-расплавных включениях обоих типов карбонатов приблизительно одинаковое. Согласно полученным данным, содержание La и Ce в рассол-расплавных включениях сидеритовых карбонатов выше, чем во включениях из минералов кальцитовых карбонатов (рисунок 42). Кроме того, рассол-расплавные включения в минералах сидеритовых карбонатов содержат повышенные концентрации Nd, U и Th (таблица 3.2).

Присутствие повышенных содержаний рудных элементов в рассол-расплавных включениях в минералах карбонатов Тувы согласуется с данными диагностики состава кристаллических фаз во включениях (таблица 3.1). В рассол-расплавных включениях обоих типов карбонатов присутствуют рудные минералы: галенит, гематит, пирит и др., REE минерал бастнезит, при этом рассол-расплавные включения в минералах сидеритовых карбонатов содержат сравнительно большее количество рудных минеральных фаз (феррикопиапит, Се-анкилит и др.), что указывает на сравнительно высокий рудный потенциал сидеритовых карбонатов и характеризует специфику их металлоносности.

Флюидные включения

Химический состав и особенности металлоносности гидротермальных флюидов карбонатитов Тувы изучены с помощью LA-ICP-MS анализа высококонцентрированных (40-60 мас.%) кристалло-флюидных включений в кварце Тээли-Оргудыдского и Карасугского рудных полей, а также во флюорите рудного поля Улатай. На рисунке 43 приведен спектр LA-ICP-MS сигнала, полученного при анализе кристалло-флюидного включения во флюорите сидеритовых карбонатитов Улатайского рудного поля.

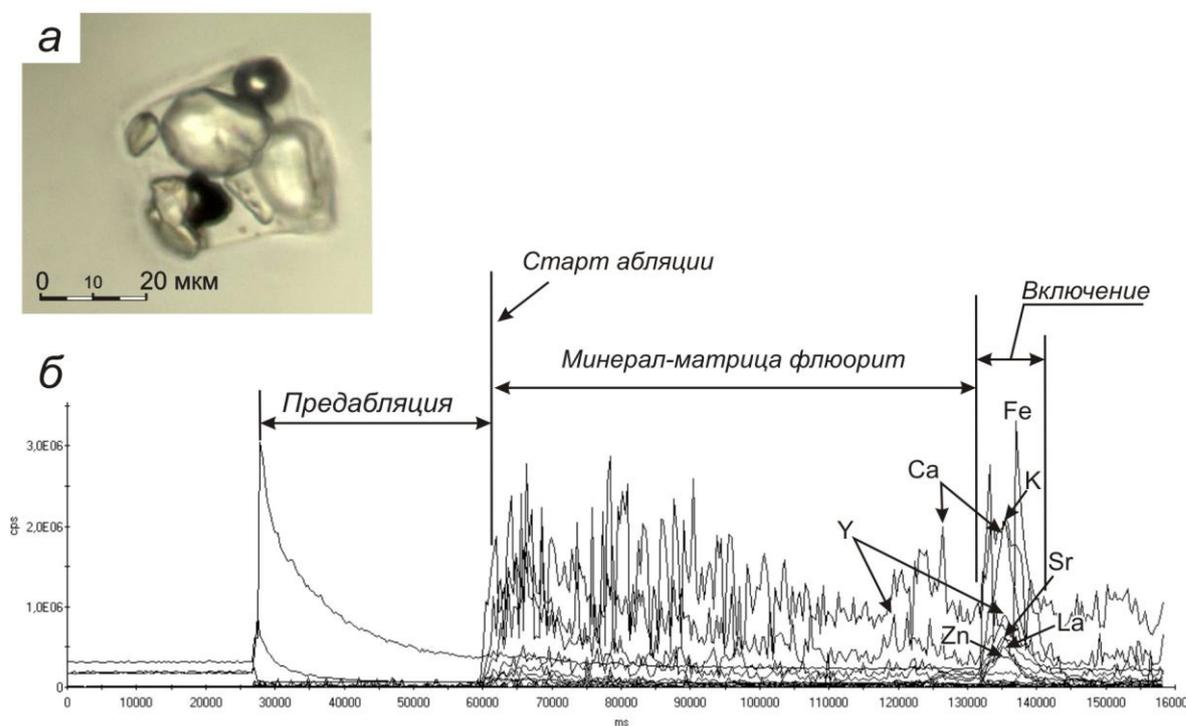


Рисунок 43. Результат LA-ICP-MS исследования высококонцентрированного водно-солевого кристалло-флюидного включения во флюорите сидеритовых карбонатитов Улатайского рудного поля: *а* – фотография включения, *б* – LA-ICP-MS спектр.

LA-ICP-MS сигнал минерала-матрицы включения флюорита (рисунок 43 *б*) имеет высокий фоновый диапазон по Ca и Y и некоторым другим редкоземельным элементам-примесям во флюорите (La, Ce, Nd), что в некоторых случаях затрудняет количественное определение содержания этих элементов во включениях. Корректировку по содержанию этих элементов можно делать по результатам LA-ICP-MS исследований однотипных флюидных включений в кварце карбонатитов.

Результаты исследования высококонцентрированных кристалло-флюидных включений в минералах анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов Тувы методом LA-ICP-MS приведены в сводной таблице 3.3.

Результаты LA-ICP-MS анализа высококонцентрированных растворов кристалло-флюидных включений в минералах карбонатитов Тувы

Таблица 3.3

Рудное поле	<i>Тээли-Оргудыд</i>		<i>Карасуг</i>	<i>Уламай</i>	Рудный поле	<i>Тээли-Оргудыд</i>		<i>Карасуг</i>	<i>Уламай</i>
Карбонатиты	<i>Анкерит-кальцитовые</i>		<i>Сидеритовые</i>		Карбонатиты	<i>Анкерит-кальцитовые</i>		<i>Сидеритовые</i>	
Минерал Элемент	<i>Кварц</i>	<i>Флюорит</i>	<i>Кварц</i>	<i>Флюорит</i>	Минерал Элемент	<i>Кварц</i>	<i>Флюорит</i>	<i>Кварц</i>	<i>Флюорит</i>
Na* , мас. %	9.8	13.6 - 13.8	12.8 – 13.2	12.8 – 13.7	Au , г/г	0.001 – 0.7	0.02-0.05	0.03 - 0.1	0.086
K*	3.1	6.9	4.8 – 7.2	4.8 – 6.4	Ag	0.3 - 4	8-13	3 – 16	3.4 - 27
Fe	3.6 - 4.7	2.9 - 4.3	2.6 – 5.7	2.6 – 6.7	As	891-1200	312-505	136 - 705	147 – 872
Mn	0.9 - 1.9	0.9 - 1.35	0.6 – 1.9	0.2 – 2.7	Sb	70 - 190	16.8-23.2	12 – 24	7.4 – 160
Ca	0.3 – 1.1	0.03 - 0.2	0.026 – 0.1	н.о.	Mo	5.3-10	36-42	27 – 34	6.1 – 74.1
Sr	0.7 – 1.8	2.6 - 3.1	1.5 - 2.8	0.5 – 2.88	W	6-30	14-25.3	10 – 36	2.2 – 39.3
Ba	1.3 - 2.7	1.2 - 1.7	0.7 – 1.4	0.4 – 2.3	Bi	6.5-10	4.8-7.7	3.7 – 6.9	1.8 – 17.8
Rb	0.1 - 0.3	0.05 - 0.09	0.05 – 0.085	0.04 – 0.3	La	383-790	1382-1900	120-1343	716 - 1834
Cs , г/г	318 – 437	---	56 – 160	46 – 280	Ce	1344-1700	1955-2663	562 - 2125	964 – 2761
Co	347 – 368	97 - 157	25 – 155	10.5 - 277	Nd	1308-1702	1275-1502	780 - 1540	902 – 1709
Cu	687 – 845	420 - 630	110 – 630	110 – 679	Y	53-90	488-592	140 – 920	111 - 638
Zn	1866 – 2100	1013 - 1432	1270 – 1500	268 - 2800	Th	2.7-14	6.9-12.2	7 – 28	2.1 – 18
Pb	1715 – 2200	460 - 609	540 - 912	394 - 1256	U	97-199	99-160	10 - 720	81 – 274

Примечание: * - данные термометрических исследований, «---» - концентрация элемента не определялась, н.о. – не обнаружено. Содержания элементов в таблице от Na до Rb включительно приведены в мас.%, содержания элементов ниже Cs включительно приведены в г/т.

Результаты исследований отдельных флюидных включений в минералах карбонатитов приведены в конце диссертационной работы (Приложения Б, В, таблицы 2, 3).

Из таблицы 3.3 следует, что высококонцентрированные водно-солевые кристалло-флюидные включения в минералах карбонатитов Тувы содержат высокие концентрации (0.1-1)n мас.% основных петрогенных элементов: Na, K, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr и повышенные концентрации рудных элементов: (100-1000)n г/т Co, Cu, Zn, Pb, As, LREE: La, Ce, Nd, (10-100)n г/т Sb, Th, U, Y.

На рисунке 44 приведена сравнительная диаграмма содержаний основных петрогенных элементов во флюидных включениях анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов. Согласно диаграмме, высококонцентрированные флюидные включения в минералах сидеритовых карбонатитов содержат сравнительно высокие концентрации Na и K, а во флюидных включениях в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов содержится больше Ca (сходная ситуация с результатами LA-ICP-MS исследования рассол-расплавных включений в минералах карбонатитов). В целом же наблюдается тенденция вариации содержания основных петрогенных элементов Ba, Sr, Mn и Fe приблизительно в одинаковых диапазонах значений концентраций отдельных элементов – Mn, Fe, Ba, Sr (таблица 3.3).

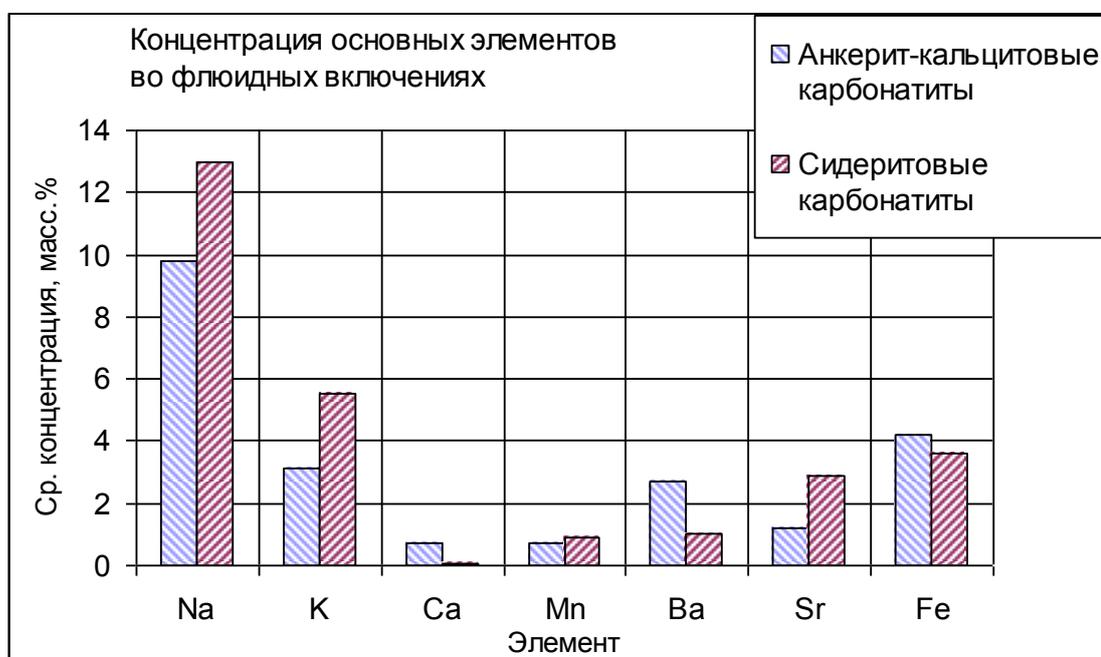


Рисунок 44. Среднее содержание основных петрогенных элементов во флюидных включениях карбонатитов Тувы по результатам термометрических и LA-ICP-MS исследований.

Далее на рисунке 46 показана сравнительная диаграмма содержания рудных элементов (средняя концентрация) в высококонцентрированных кристалло-флюидных включениях обоих типов карбонатов.

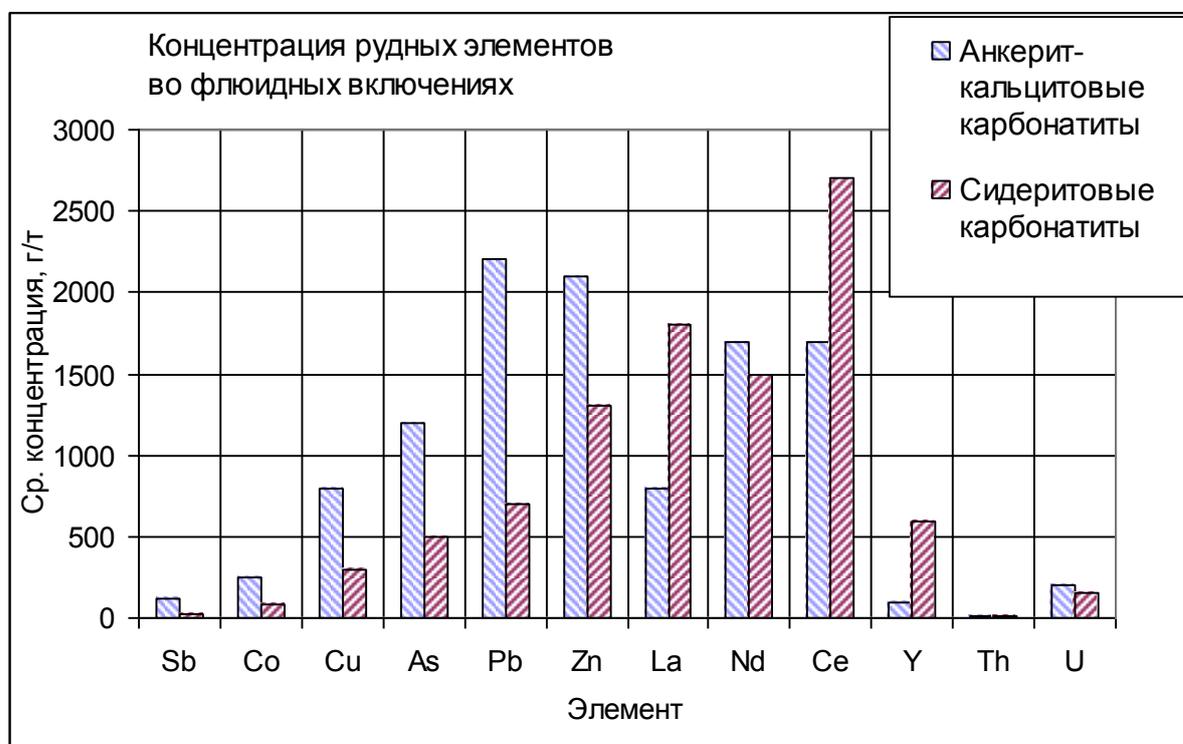


Рисунок 45. Среднее содержание рудных элементов во флюидных включениях карбонатов Тувы по результатам LA-ICP-MS исследований.

Исходя из диаграммы на рисунке 45 видно, что флюидные включения анкерит-кальцитовых карбонатов содержат более высокие концентрации рудных элементов: Cu, Zn, Pb, As, Sb, Co; содержание же редкоземельных элементов (Y, La и Ce) значительно выше во флюидных включениях сидеритовых карбонатов. Средние концентрации Th, U и Nd во флюидных включениях разных типов карбонатов приблизительно одинаковые.

На рисунках 46 и 47 приведены сравнительные диаграммы содержаний основных петрогенных и рудных элементов в рассол-расплавных и высококонцентрированных кристалло-флюидных включениях карбонатов Тувы.



Рисунок 46. Диаграмма распределения содержаний элементов в рассол-расплавных и высококонцентрированных кристалло-флюидных включениях в минералах анкерит-кальцитовых карбонатов по результатам LA-ICP-MS.

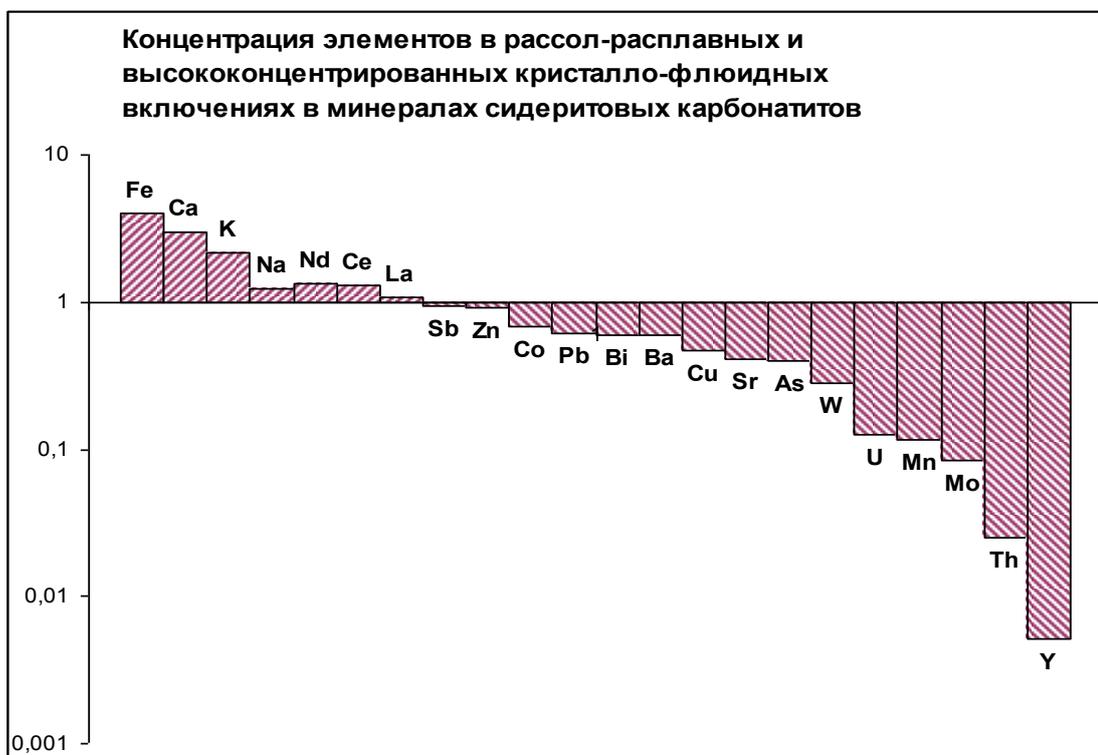


Рисунок 47. Диаграмма распределения содержаний элементов в рассол-расплавных и высококонцентрированных кристалло-флюидных включениях в минералах сидеритовых карбонатов Тувы по результатам LA-ICP-MS.

Примечание к рисункам 46 и 47: по оси Y приведено отношение средней концентрации элемента в рассол-расплавных включениях (C_{рр}) к средней концентрации в кристалло-флюидных включениях (C_{фл}) карбонатитов.

Согласно диаграмме на рисунке 47, основные элементы Ca, Na, K и Fe концентрируются преимущественно в рассол-расплавных включениях, в то время как рудные элементы Bi, Mn, Zn, Pb, Cu, Sb, As, La, Ce преобладают в высококонцентрированных водно-солевых кристалло-флюидных включениях в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов.

Сравнение содержаний химических элементов для включений в минералах сидеритовых карбонатитов (рисунок 47) показало, что в рассол-расплавных включениях концентрируются как основные элементы Ca, K, Na, так и рудные Fe, La, Ce и Nd. Содержания остальных рудных элементов Ba, Sr, Mn, Cu, Zn, Pb, Co, As, Sb, Mo, Bi, W, Th, U, Y выше в кристалло-флюидных включениях.

Сравнение содержаний химических элементов в рассол-расплавах и концентрированных гидротермальных растворах сидеритовых карбонатитов показало, что в рудоносных рассол-расплавах концентрируются основные (Ca, K, Na) и рудные (Fe, La, Ce и Nd) элементы. Содержание остальных рудных элементов Ba, Sr, Mn, Cu, Zn, Pb, Co, As, Sb, Mo, Bi, W, Th, U, Y преобладает в гидротермальном водно-солевом растворе карбонатитов.

Статистические расчеты

Для того чтобы выявить зависимость между определенными группами химических элементов в рассол-расплавных и высококонцентрированных водно-солевых кристалло-флюидных включениях карбонатитов Тувы проведена статистическая обработка геохимических данных LA-ICP-MS исследований методом корреляционного анализа.

На основе данных LA-ICP-MS анализа составлены две статистически значимые выборки для рассол-расплавных включений сидеритовых карбонатитов рудного поля Карасуг (Приложение А, таблица 1) и концентрированных флюидных водно-солевых включений Карасугского, Улатайского и Тээли-Оргудыдского рудных полей (Приложения Б, В, таблицы 2, 3).

Для значений концентраций элементов не определенных и с концентрацией ниже пределов обнаружения в выборках взяты значения половины предела обнаружения химического элемента. Поскольку в основе приближенного к действительному отражению связи между геологическими объектами лежит логнормальное

распределение, геохимические данные статистических выборок были прологарифмированы. Построение корреляционных матриц и графиков для элементов проводились в программе Statistica и Microsoft Excel.

Согласно статистической обработке геохимических данных LA-ICP-MS анализа рассол-расплавных включений в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля (объем выборки N=15, Приложение А, таблица 1) установлено наличие двух групп химических элементов с умеренной и тесной корреляционной связью (по Дворецкому, 2004) в пределах групп (таблицы 3.4. и 3.5):

(1) – Na, K, Fe, Co, Cu, Pb ± Sb;

(2) – Sr, La, Ce ± Nd.

Корреляционные матрицы для результатов LA-ICP-MS анализа рассол-расплавных включений в кварце сидеритовых карбонатитах Карасугского рудного поля

Таблица 3.4

	Na	K	Fe	Co	Cu	Pb	Sb
Na	1,00						
K	0,91	1,00					
Fe	0,41	0,64	1,00				
Co	0,91	0,92	0,55	1,00			
Cu	0,51	0,68	0,46	0,53	1,00		
Pb	0,53	0,62	0,41	0,55	0,63	1,00	
Sb	0,60	0,65	0,62	0,66	0,30	0,17	1,00

Таблица 3.5

	Sr	La	Ce	Nd
Sr	1,00			
La	0,58	1,00		
Ce	0,66	0,61	1,00	
Nd	0,25	0,36	0,69	1,00

Кроме того, корреляционный анализ геохимических данных LA-ICP-MS исследований рассол-расплавных включений в сидеритовых карбонатитах установил значительный коэффициент корреляции между Ва и К (0.57), Вi и Y имеют коэффициенты корреляции 0.5-0.6 с Na и К, тесная корреляционная связь установлена между U и Th (0.8), U и Ce, Nd (0.5-0.6) (рисунки 48, 49).

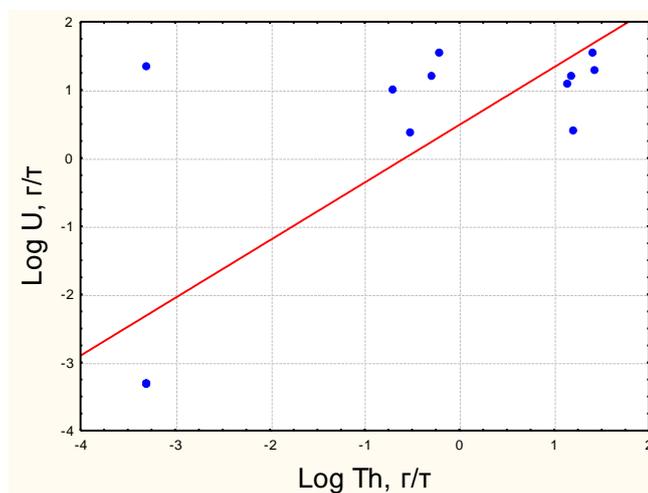
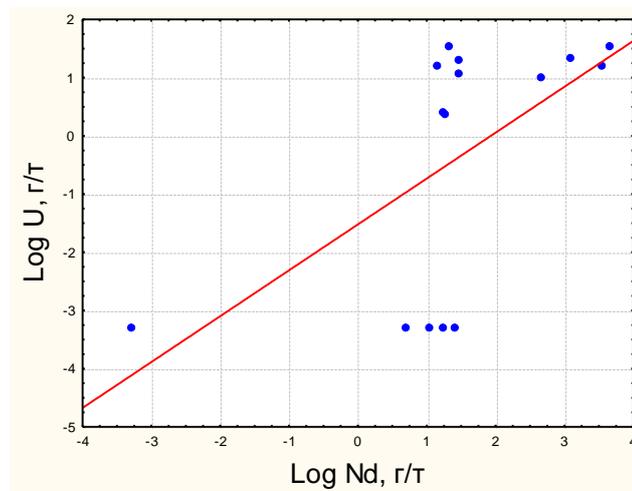
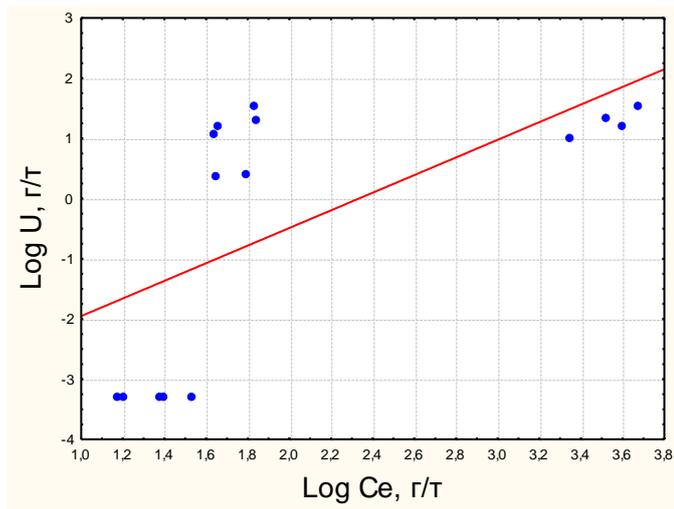


Рисунок 48. Графики корреляционной зависимости содержаний редкоземельных элементов и актиноидов в рассол-расплавных включениях в кварце сидеритовых карбонатитов Карасутского месторождения.

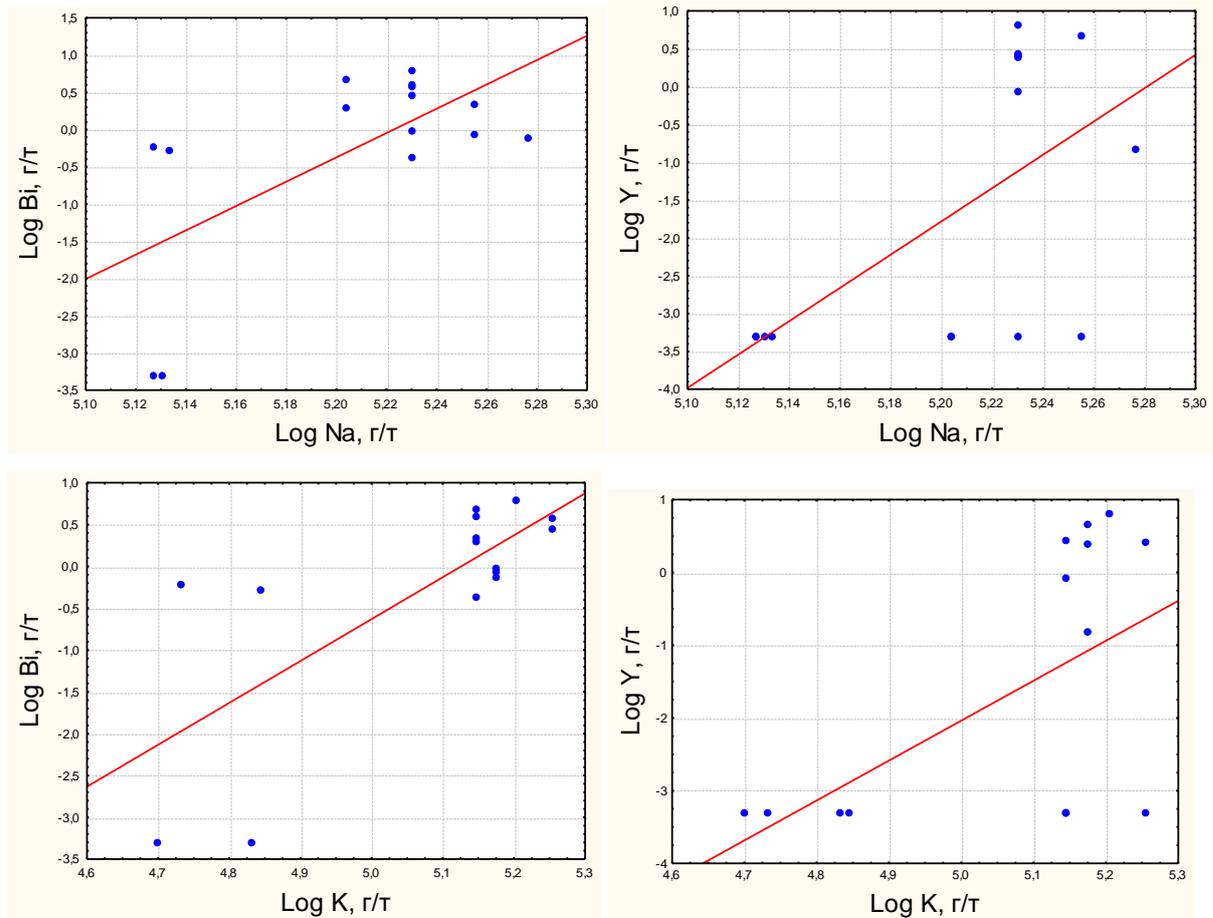


Рисунок 49. Графики корреляционной зависимости концентрации основных и рудных элементов в рассол-расплавных включениях в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля.

Корреляционный анализ результатов LA-ICP-MS исследований высококонцентрированных водно-солевых кристалло-флюидных включений в минералах карбонатитов Тувы (Приложения Б, В, таблицы 2, 3) установил ряд особенностей корреляционной связи между содержаниями определенных химических элементов (объем выборки N=29):

- установлено наличие двух групп химических элементов с умеренной до очень тесной корреляционной связью в пределах групп (таблицы 3.6 и 3.7):
 - Ba, Cu, Zn, Pb, Sb;
 - Cu, La, Ce, Nd, Y, Th, U;

Корреляционные матрицы статистической обработки данных LA-ICP-MS анализа высококонцентрированных кристалло-флюидных включений Улаит-Чозских карбонатитов

Таблица 3.6

	Ba	Cu	Zn	Pb	Sb
Ba	1,00				
Cu	0,60	1,00			
Zn	0,58	0,34	1,00		
Pb	0,50	0,49	0,38	1,00	
Sb	0,41	0,41	0,41	0,73	1,00

Таблица 3.7

	Cu	La	Ce	Nd	Y	Th	U
Cu	1,00						
La	0,40	1,00					
Ce	0,39	0,98	1,00				
Nd	0,40	0,98	0,99	1,00			
Y	0,49	0,63	0,65	0,64	1,00		
Th	0,37	0,43	0,43	0,44	0,80	1,00	
U	0,55	0,53	0,54	0,52	0,71	0,69	1,00

2. тесная корреляционная связь выявлена между Na и K (0.74);
3. умеренная связь между K и Sr (0.42) (рисунок 50);
4. умеренная связь между Ca и Zn (0.42);
5. значительная связь между Ca и Sb (0.53);
6. умеренная связь установлена между As и Sb (0.5);
7. умеренная связь между Sr и Co (0.42);
8. установлена также умеренная связь между Co и Th (0.41);
9. значительная связь между Co и U (0.54) (рисунок 51).

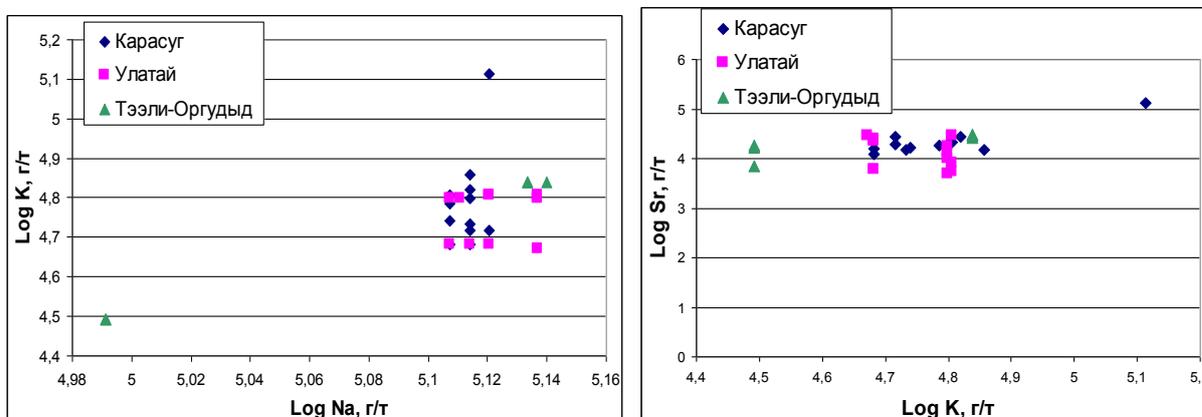


Рисунок 50. Графики корреляционной зависимости содержания основных петрогенных элементов в высококонцентрированных водно-солевых кристалло-флюидных включениях карбонатитов Тувы.

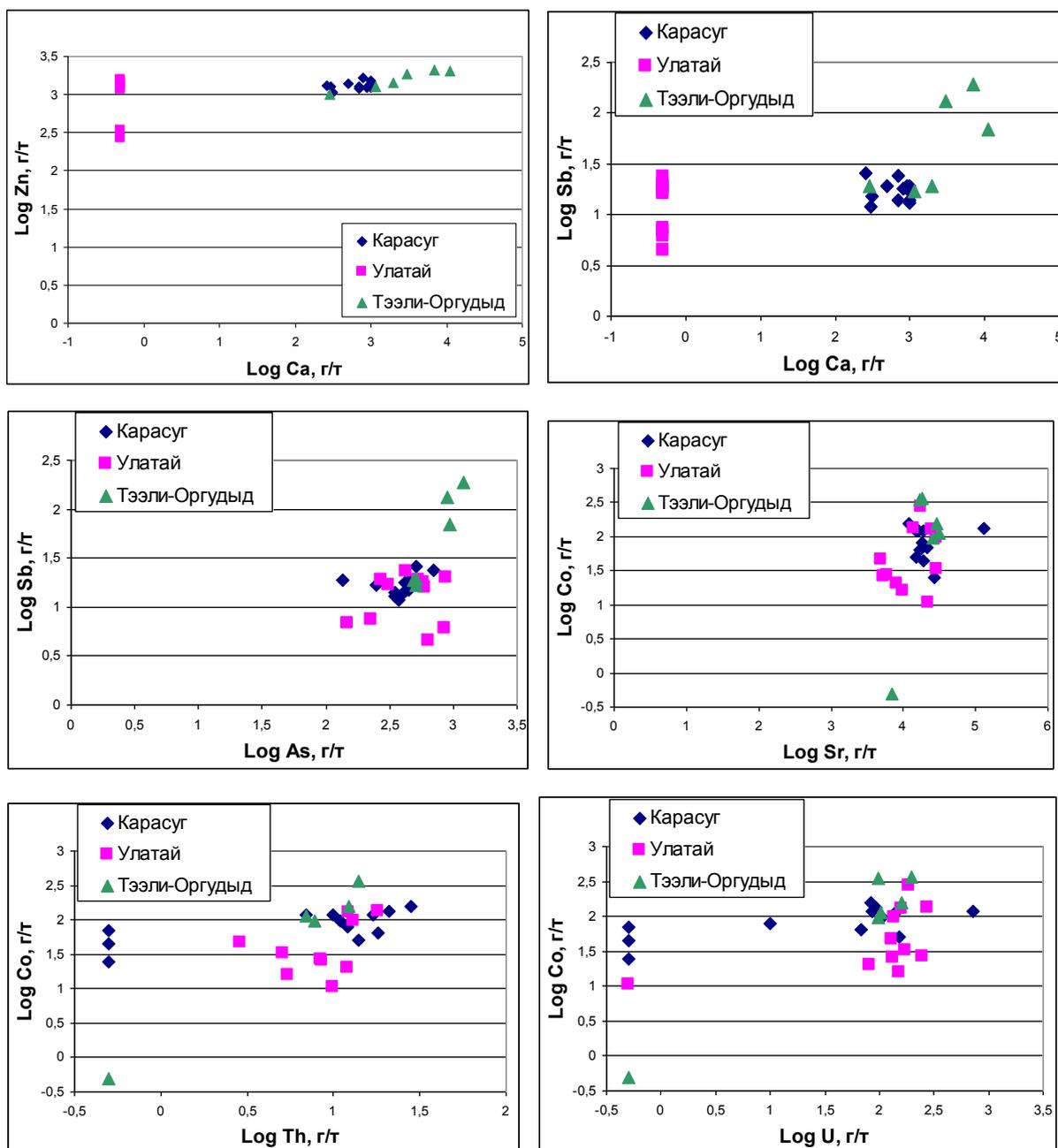


Рисунок 51. Графики корреляционной связи содержания петрогенных и рудных элементов в концентрированных водно-солевых кристалло-флюидных включениях карбонатитов Тувы.

Таким образом, по результатам статистической обработки геохимических данных, LA-ICP-MS анализа рассол-расплавных включений сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля наблюдается линейная зависимость между основными петрогенными элементами: Na, K и рудными элементами: Fe, Ba, Sr, Co, Cu, Pb, Sb, La, Ce, Nd. При этом установлено, что концентрация рудных элементов Fe, Co, Cu, Pb, Sb, Bi, Y зависит от содержания Na и K во включениях, а концентрация LREE (La, Ce, ±Nd)

напрямую связана с содержанием Sr в рассол-расплавных включениях. Отмечается связь между редкоземельными элементами (La, Ce, Nd) и актиноидами (U, Th).

Корреляционный анализ LA-ICP-MS данных изучения высококонцентрированных кристалло-флюидных включений в минералах карбонатитов Тувы установил отсутствие линейной связи между содержаниями основных компонентов Na и K и рудными элементами во включениях. Содержание рудных элементов Cu, Zn, Pb, Sb напрямую связано с содержанием Ba, содержание Co и K связано с концентрацией Sr, а концентрация элементов Zn и Sb зависит от концентрации Ca во включениях. Хорошая корреляционная связь наблюдается между редкоземельными элементами и актиноидами: корреляционная группа La, Ce, Nd, Y, Th, U, содержание элементов в которой, в свою очередь, связано с содержанием Cu во включениях, а Th и U имеют умеренную и значительную связь с Co. Кроме того, умеренная корреляционная связь отмечается между рудными элементами As и Sb.

3.6. Результаты изучения включений в минералах карбонатитов Тувы

Термобарогеохимическое изучение включений в минералах карбонатитов Центрально-Тувинского региона с использованием традиционных и современных инструментальных методов исследования позволили получить следующие результаты.

1. Впервые, в породообразующих минералах (кварц, флюорит, апатит, биотит) карбонатитов Центральной Тувы были обнаружены первичные карбонатные и силикатно-карбонатные расплавные включения, а также включения специфических сульфатно-карбонатно-хлоридных расплавов (рассол-расплавные включения), присутствие которых подтверждает кристаллизацию этих карбонатитов из магматических расплавов. Исследован состав этих включений, установлены концентрации петрогенных и рудных элементов, определены температуры их гомогенизации и оценено давление их захвата.

Расплавные карбонатные включения в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов имеют состав близкий к анкериту. Силикатно-карбонатные расплавные включения во флогопите анкерит-кальцитовых карбонатитов состоят из алюмосиликатного стекла, а карбонатная составляющая таких включений по составу соответствует анкериту. Полная гомогенизация карбонатных расплавных включений в кварце анкерит-кальцитовых карбонатитов происходит при температурах 790-820°C. Близкие температуры гомогенизации расплавных карбонатных и силикатно-карбонатных включений, а так же присутствие их в минералах одних и тех же минеральных ассоциациях карбонатитов указывает на их синхронный захват. Это может быть

признаком ликвации исходного карбонатитового расплава на силикатно-карбонатную и карбонатную фракции уже на стадии кристаллизации анкерит-кальцитовых карбонатитов. Карбонатная фракция близка по составу к анкериту и содержит повышенные концентрации Fe и Cl (по данным СЭМ), что дает основание рассматривать её как будущий источник высокожелезистых карбонатно-хлоридных расплавов, принимавших участие в формировании сидеритовых карбонатитов в Центральной Туве.

Рассол-расплавные включения в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов имеют преимущественно карбонатно-хлоридный состав и гомогенизируются при 580-640°C. Концентрация солей во включениях оценена в 75-95 мас.%, оценки минимального давления захвата включений соответствуют 340-350 МПа (таблица 3.1). Рассол-расплавные включения в минералах сидеритовых карбонатитов имеют сульфатно-карбонатно-хлоридный состав и гомогенизируются при 550-650°C. Общая концентрация солей достигает 70-92 мас.%, давление захвата включений оценивается в 290-358 МПа. Кроме галита и сильвина включения содержат сульфаты (барит, целестин, ангидрит, феррикопиапит), REE-карбонаты (анкилит-Ce, бастнезит), силикатные, и рудных фазы. Важным отличием состава рассол-расплавных включений в минералах сидеритовых карбонатитов от состава рассол-расплавных включений в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов является присутствие в составе первых значимой доли сульфатного компонента. Это так же говорит о существенных различиях в химическом составе солевых расплавов, принимавших участие в формировании анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов.

По результатам LA-ICP-MS исследований рассол-расплавные включения карбонатитов характеризуется высокими содержаниями (1-0.1)n мас.% основных элементов: Na, K, Fe, Mn, Ca, Ba и Sr, а также содержат повышенные концентрации рудных элементов: Cu, Zn, Pb (100-1000)n г/т, As, Sb, Co (1 – 100)n г/т, Au до 0.3-0.9 г/т, Ag 5-10 г/т, редкоземельных элементов и актиноидов: La, Ce, Nd (10-1000)n г/т, Y, Th и U (0.1-10)n г/т (таблица 3.2).

2. Детально изучен элементарный состав флюидных включений в кварце, флюорите и апатите сидеритовых и анкерит-кальцитовых карбонатитов, определен состав солевых компонентов включений и их концентрации, установлены содержания основных петрогенных и рудных элементов кристалло-флюидных включений, оценены температуры гомогенизации и дана оценка давлению захвата флюидных включений.

Высококонцентрированные первичные *водно-солевые кристалло-флюидные включения* в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов имеют карбонатно-хлоридный состав и гомогенизируются при 470-490°C. Общая концентрация солей в этих включениях достигает 48-60 мас.%. Включения в качестве твердых дочерних фаз содержат галит, сильвин, кальцит, а так же рудные фазы, раствор, газ (CO₂ и N₂) и часто жидкую CO₂. Вторичные высококонцентрированные кристалло-флюидные включения в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов характеризуются меньшей концентрацией солей (30-40 мас.%) и имеют качественно такой же фазовый состав, как и первичные включения.

Высококонцентрированные первичные кристалло-флюидные включения в минералах сидеритовых карбонатитов характеризуются сульфатно-карбонатно-хлоридным составом, высокую общую концентрацию солей 40-60 мас.% и гомогенизируются при 420-480°C. В составе твердых дочерних фаз высококонцентрированных кристалло-флюидных включений в минералах сидеритовых карбонатитов преобладают галит и сильвин, так же присутствуют минеральные фазы (1-3 мас.%) ангидрита, целестина, барита, тенардита, бастнезита и рудных минералов (пирит, галенит). Газовая фаза представлена CO₂. Оценка давления захвата таких включений по данным определения плотности CO₂ и температурам гомогенизации дает величину 220-280 МПа. Высококонцентрированные кристалло-флюидные включения поздних генераций имеют меньшую концентрацию солей 30-40 мас.% и температуру гомогенизации 310-380°C. Давление их захвата оценивается в величину 150-200 МПа.

По результатам LA-ICP-MS исследований высококонцентрированные водно-солевые кристалло-флюидные включения в минералах карбонатитов Тувы содержат высокие концентрации (0.1-1)n мас.% основных петрогенных элементов: Na, K, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr и повышенные концентрации рудных элементов: (100-1000)n г/т Co, Cu, Zn, Pb, As, LREE: La, Ce, Nd, (10-100)n г/т Sb, Th, U, Y (таблица 3.3).

Многофазные и двухфазные флюидные включения анкерит-кальцитовых карбонатитов характеризуются карбонатно-хлоридным составом. Многофазные флюидные включения содержат в качестве твердых фаз галит, сильвин, гидрокарбонат Na и Ca (гейлюссит). Газовая фаза состоит из CO₂. Многофазные и двухфазные флюидные включения в минералах сидеритовых карбонатитов содержат кубические кристаллики галита, сильвина, в газовой фазе присутствует CO₂. Концентрация солей в этих включениях колеблется от 15 до 30 мас.%. Вторичные двухфазные флюидные включения (1-15 мас.% NaCl-экв.) в секущих минеральных прожилков карбонатитов

могут содержать кубический кристалл галита или сильвина, во флюидной фазе находится газообразная CO_2 .

Гомогенизация многофазных флюидных включений в минералах карбонатитов происходит при 250-300°C, захват таких включений происходил при 50-75 МПа. Двухфазные флюидные включения в минералах секущих прожилков кварц-кальцит-флюоритового состава гомогенизируются при температурах 150-250°C. Температуры гомогенизации поздних существенно газовых включений в минералах секущих прожилков колеблются от 100 до 150°C, минимальное давление захвата газовых включений меньше 50 МПа.

3. По результатам LA-ICP-MS исследований для рассол-расплавных и кристалло-флюидных включений в минералах анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов Тувы проведена сравнительная характеристика их химического состава и металлоносности.

По результатам LA-ICP-MS исследований установлено, что между рассол-расплавными включениями анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов имеются различия в концентрации химических элементов, что характеризует особенности их состава и металлоносности.

LA-ICP-MS исследования рассол-расплавных включений в минералах карбонатитов показал, что Ca преимущественно концентрируется в карбонатно-хлоридных рассол-расплавных включениях в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов, в то время как Na, K, Fe, Ba и Sr содержится больше в сульфатно-карбонатно-хлоридных рассол-расплавных включениях сидеритовых карбонатитов. Сравнение содержаний рудных элементов обнаруживает, что сульфатно-карбонатно-хлоридные рассол-расплавные включения в минералах сидеритовых карбонатитов отличаются более высокими концентрациями рудных элементов Fe, Zn, Cu, Co, As, Sb, La, Ce, Nd + Th, U, Y по сравнению с карбонат-хлоридными рассол-расплавными включениями в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов.

Сравнение содержаний элементов в этих включениях показал, что включения в минералах сидеритовых карбонатитов содержат более высокие концентрации Na и K, а во флюидных включениях в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов содержится больше Ca. Содержания элементов Ba, Sr, Mn и Fe во включениях в минералах обоих типов карбонатитов приблизительно равны. Относительно рудных элементов, флюидные включения анкерит-кальцитовых карбонатитов содержат сравнительно высокие концентрации Cu, Zn, Pb, As, Sb, Co, средние концентрации Th, U и Nd во флюидных включениях разных типов карбонатитов приблизительно одинаковые, в то

время как содержание редкоземельных элементов Y, La и Ce значительно выше во флюидных включениях сидеритовых карбонатитов.

Сравнение содержаний химических элементов для рассол-расплавных и концентрированных кристалло-флюидных включений в минералах анкерит-кальцитовых карбонатитов показало, что основные элементы Ca, Na, K и Fe концентрируются преимущественно в рассол-расплавных включениях, в то время как высокие содержания рудных элементов Bi, Mn, Zn, Pb, Cu, Sb, As, La, Ce отмечаются в высококонцентрированных кристалло-флюидных включениях. В рассол-расплавных включениях сидеритовых карбонатитов концентрируются как основные элементы Ca, K, Na, так и рудные Fe, La, Ce и Nd. Другие рудные элементы Ba, Sr, Mn, Cu, Zn, Pb, Co, As, Sb, Mo, Bi, W, Th, U, Y содержатся преимущественно в кристалло-флюидных включениях.

4. Изучены корреляционные зависимости между концентрациями петрогенных и рудных элементов, содержащихся в рассол-расплавных и высококонцентрированных кристалло-флюидных включениях в минералах сидеритовых и кальцитовых карбонатитов.

Корреляционный анализ концентраций элементов в высококонцентрированных флюидных включениях показал, что содержание рудных компонентов не зависит от концентрации Na и K во включениях. Содержание рудных элементов Cu, Zn, Pb, Sb зависит от концентрации Ba, содержание Co связано с содержанием Sr, Th и U, содержание Zn и Sb зависит от концентрации Ca. Умеренная корреляционная связь наблюдается между рудными элементами As и Sb. Кроме того, установлена хорошая корреляционная связь между редкоземельными элементами La, Ce, Nd, Y, актиноидами Th и U и некоторыми рудными элементами $Cu \pm Co$. Статистическая обработка корреляционным методом данных LA-ICP-MS анализа рассол-расплавных и флюидных высококонцентрированных водно-солевых включений в минералах карбонатитов Тувы позволила установить ряд особенностей линейной связи между концентрациями основных петрогенных и рудных химических элементов во включениях. Для рассол-расплавных включений сидеритовых карбонатитов наблюдается линейная зависимость между основными петрогенными элементами Na, K, Fe, Ba, Sr и рудными Co, Cu, Pb, Sb, La, Ce, Nd. При этом концентрация рудных элементов: Co, Cu, Pb, Sb, Bi, Y зависит от содержания Na, K, и Fe, а концентрация LREE: La, Ce \pm Nd напрямую связана с содержанием Sr во включениях. Также, наблюдается линейная связь между содержанием редкоземельных элементов и актиноидов La, Ce, Nd, U, Th в рассол-расплавных включениях.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТИТОВ ТУВЫ

4.1. Физико-химические условия формирования карбонатитов Тувы

Результаты детального исследования расплавных и флюидных включений в минералах карбонатитов Центральной Тувы позволяют установить физико-химические параметры формирования анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов данного региона. Полученные геохимические данные о составе включений позволяют проследить эволюцию состава силикатно-солевых карбонатитовых расплавов до водно-солевых флюидов, а также выяснить особенности металлоносности карбонатитовых расплавов и гидротермальных растворов для отдельных типов карбонатитов.

Изучение расплавных карбонатных включений в кварце и силикатно-карбонатных включений во флогопите показали, что анкерит-кальцитовые карбонатиты Тувы кристаллизовались из магматического карбонатного расплава при температурах более 800°C. Карбонатитовый расплав образовался вследствие карбонатно-силикатной несмесимости и ликвации его карбонатной составляющей при формировании карбонатитов. Состав родоначального карбонатитового расплава был близок к анкеритовому (Ca, Mg, Fe + CO₂). В карбонатном расплаве присутствовали капли силикатного расплава (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, O, Cl), из которого кристаллизовались алюмосиликатные минералы: флогопит, мусковит, калишпат и др.. Повышенное содержание SiO₂ (66-70 мас.%) в силикатной фазе расплавных включений во флогопите указывает на магматический источник кварца в кальцитовых карбонатитах и подтверждает связь карбонатитов с близковозрастными граносиенитами в пределах рудных полей карбонатитов Тувы. Кроме того, силикатная часть расплава отличалась повышенными содержаниями щелочей (Na₂O+K₂O=4.3-5.74 мас.%) и летучих Cl (0.5-0.68 мас.%).

Исследования рассол-расплавных включений в кварце, флюорите и апатите анкерит-кальцитовых карбонатитов показали, что в результате карбонатно-солевой несмесимости при температурах выше 650°C и давлении 340-350 МПа карбонатный расплав эволюционировал в карбонатно-солевой рассол-расплав. Состав рассол-расплава отличался содержанием алюмосиликатных фаз и солей фторидов, карбонатов и хлоридов Ca, Na, K, Mg, Fe, также присутствием редких карбонатных REE-фаз (бастнезит), рудных минералов и флюидной фазы: H₂O + CO₂. Доля карбонатной составляющей (кальцита и анкерита) в рассол-расплаве составляет от 10 до 50 мас.%,

хлоридов (галита и сильвина) 40-75 мас.%, алюмосиликатных фаз, фторидов (Ca, Na, K, Mg, Fe, Al, Si, O, F) 1-2 мас.%, флюидная фаза рассол-расплавов занимает 2-3 объемн.% включений. Суммарная концентрация солей в рассол-расплаве анкерит-кальцитовых карбонатитов оценена в 87.5-95 мас.%.

Рассолы-расплавы сидеритовых карбонатитов имеют сульфатно-карбонатно-хлоридный состав. Результаты термобарогеохимических исследований рассол-расплавных включений в кварце и флюорите сидеритовых карбонатитов показали, что доля карбонатной составляющей (сидерита) в рассол-расплаве достигает 10-15 мас.%, суммарное содержание других солей – сульфатов Fe, Ca, Ba, Sr (барит, целестин, ангидрит, феррикопиапит), REE-карбонатов (Ce-анкилит, бастнезит), силикатных фаз, фторидов (Ca, K, Fe, Ti, Al, Si, O, F) составляет 1-2 мас.%, во флюидной фазе находится жидкая уголекислота 2-3 объемн.% включения. Общая концентрация солей в сидеритовых рассолах-расплавах составляет более 87-92 мас.%. Рассол-расплавы сидеритовых карбонатитов образовались из остаточного расплава в очаге карбонатитов при минимальных TP-условиях 650°C и 320-350 МПа, и представляют собой второй импульс (фазу) карбонатитообразования в Центрально-Тувинском регионе.

На основании полученных результатов исследования расплавных и рассол-расплавных включений в минералах карбонатитов Тувы сформулировано **первое защищаемое положение:**

1. Своеобразие магматических расплавов, формировавших анкерит-кальцитовые и Fe-F-REE сидеритовые карбонатиты Центрально-Тувинского пояса выражается в обогащенности их F, SO₄²⁻ и особенно Cl, хлоридно-карбонатном или сульфатно-карбонатно-хлоридном составе, что существенно отличает их от кальцитовых и доломитовых карбонатитов, связанных со щелочными комплексами, в других регионах.

Результаты исследований флюидных включений в минералах карбонатитов Тувы (кварце, флюорите, апатите, кальците и др.) показали, что процессы гидротермального минералообразования в пределах рудных полей карбонатитов протекали в высокотемпературную, среднетемпературную (раннюю и позднюю), и низкотемпературную стадии.

В высокотемпературную гидротермальную стадию формировались высококонцентрированные 40-60 мас.% водно-солевые флюидные растворы с минимальными температурами минералообразования 420-490°C и минимальным давлением 220-280 МПа. В среднетемпературную стадию температуры гидротермального процесса снижаются до 310-380°C, давление падает до 150-200 МПа,

концентрация растворов уменьшается до 30-40 мас.%. В позднюю среднетемпературную гидротермальную стадию минимальные параметры системы - температура минералообразования и давление составляли 250-300°C и 50-75 МПа соответственно, концентрация гидротермальных растворов варьировала от 15 до 30% NaCl-экв. Поздние прожилки с кальцитом, флюоритом, баритом и др. минералами, секущие карбонатиты, характеризуются наличием газовой-жидких включений с низкоконцентрированным (1-15% NaCl-экв.) раствором и газовой фазой и низкими температурами минерализации 150-250 и 100-150°C соответственно, а также минимальным давлением <<50 МПа.

Изучение солевых и флюидных фаз во включениях в минералах карбонатитов Тувы показало различия в химическом составе рассол-расплавов и гидротермальных растворов анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов. Для каждого типа карбонатитов установлены закономерности изменения концентрации солевых и флюидных компонентов при эволюции расплавов в гидротермальный раствор.

Высокотемпературные концентрированные (60-48 мас.% солей) гидротермальные растворы анкерит-кальцитовых карбонатитов имеют карбонатно-хлоридный солевой состав. Доля карбонатной составляющей (кальцита) в таких растворах варьирует от 2 до 5-10 мас.%, содержание хлоридов в растворе (галита и сильвина) составляет 60-30 мас.%, флюидная фаза включений представлена жидкой углекислотой. В среднетемпературных концентрированных (40-30 мас.%) гидротермальных растворах кальцитовых карбонатитов содержание карбонатных фаз (кальцита) уменьшается до 1-5 мас.%, растворы содержат 30-35 мас.% хлоридных фаз (галит и сильвин), а флюидная фаза резко отличается вариациями состава CO₂-N₂(г-ж)-CO₂(г), что может указывать на щелочной характер таких растворов.

Солевой состав поздних среднетемпературных высоко-, среднеконцентрированных (15-30 мас.% NaCl-экв.) гидротермальных растворов кальцитовых карбонатитов характеризовался преобладанием хлоридных фаз (галита или сильвина) и отличался присутствием гидрокарбонатных фаз (гейлюссита) <1 мас.%, во флюидной фазе находилась газообразная CO₂. Поздние низкоконцентрированные (1-15 мас.% NaCl-экв.) газовой-жидкие включения содержали солевую хлоридную фазу (галит), во флюидной фазе находилась газообразная CO₂.

Высокотемпературные и среднетемпературные высококонцентрированные (60-30 мас.%) флюидные растворы сидеритовых карбонатитов содержат среди солевых компонентов хлориды Na и K (галита и сильвин) 30-60 мас.%, 2-5 мас.% сульфатов Na, Ca, Ba и Sr (ангидрита, целестина, барита, тенардита), бастнезит, флюидная фаза

растворов представлена жидкой углекислотой. От поздних среднетемпературных к низкотемпературным гидротермальным растворам сидеритовых карбонатитов происходит постепенное уменьшение содержания солевого компонента хлоридов (галит, сильвин) от 30 до 1 мас.% NaCl-экв., во флюидной фазе присутствует жидкая CO₂.

Полученные результаты исследований состава и концентрации рассол-расплавных и гидротермальных флюидных включений карбонатитов Тувы позволяют сформировать *второе защищаемое положение:*

2. Анкерит-кальцитовые и сидеритовые карбонатиты Центрально-Тувинского пояса кристаллизовались из карбонатных расплавов с различной концентрацией Cl, SO₄²⁻, Ca и Fe, что определило разные тренды их эволюции и генерацию разных по составу гидротермальных флюидов:

- 1) Анкерит-кальцитовые карбонатиты: карбонатитовый расплав → карбонатно-хлоридный рассол-расплав (87-95 мас.%, H₂O<15мас.%) → карбонатно-хлоридный раствор (60-40 мас.% NaCl-экв.) → гидрокарбонатно-хлоридный раствор (30-15 мас.% NaCl-экв.) → хлоридный раствор (<15 мас.% NaCl-экв.).**
- 2) Сидеритовые карбонатиты: сульфатно-карбонатно-хлоридный расплав → сульфатно-карбонатно-хлоридный рассол-расплав (87-92 мас.%, H₂O<15мас.%) → углекислотно-сульфатно-хлоридный раствор (60-30 мас.% NaCl-экв.) → углекислотный хлоридный раствор (<30 мас.% NaCl-экв.).**

Тренды эволюции расплавов к растворам для обоих типов карбонатитов Тувы проиллюстрированы на схематическом рисунке 52.

Неоспоримо важными результатами являются исследования состава и металлоносности карбонатитовых расплавов и гидротермальных растворов современным методом LA-ICP-MS анализа индивидуальных включений в минералах (кварце и флюорите) карбонатитов Тувы. Согласно полученным данным рассол-расплавы карбонатитов Тувы характеризуется высокими содержаниями (1-0.1)n мас.% основных элементов: Na, K, Fe, Mn, Ca, Ba и Sr, а также содержат повышенные концентрации рудных элементов: Cu, Zn, Pb (100-1000)n г/т, As, Sb, Co (1 – 100)n г/т, Au до 0.3-0.9 г/т, Ag 5-10 г/т,; La, Ce, Nd (10-1000)n г/т, Y, Th и U (0.1-10)n г/т.

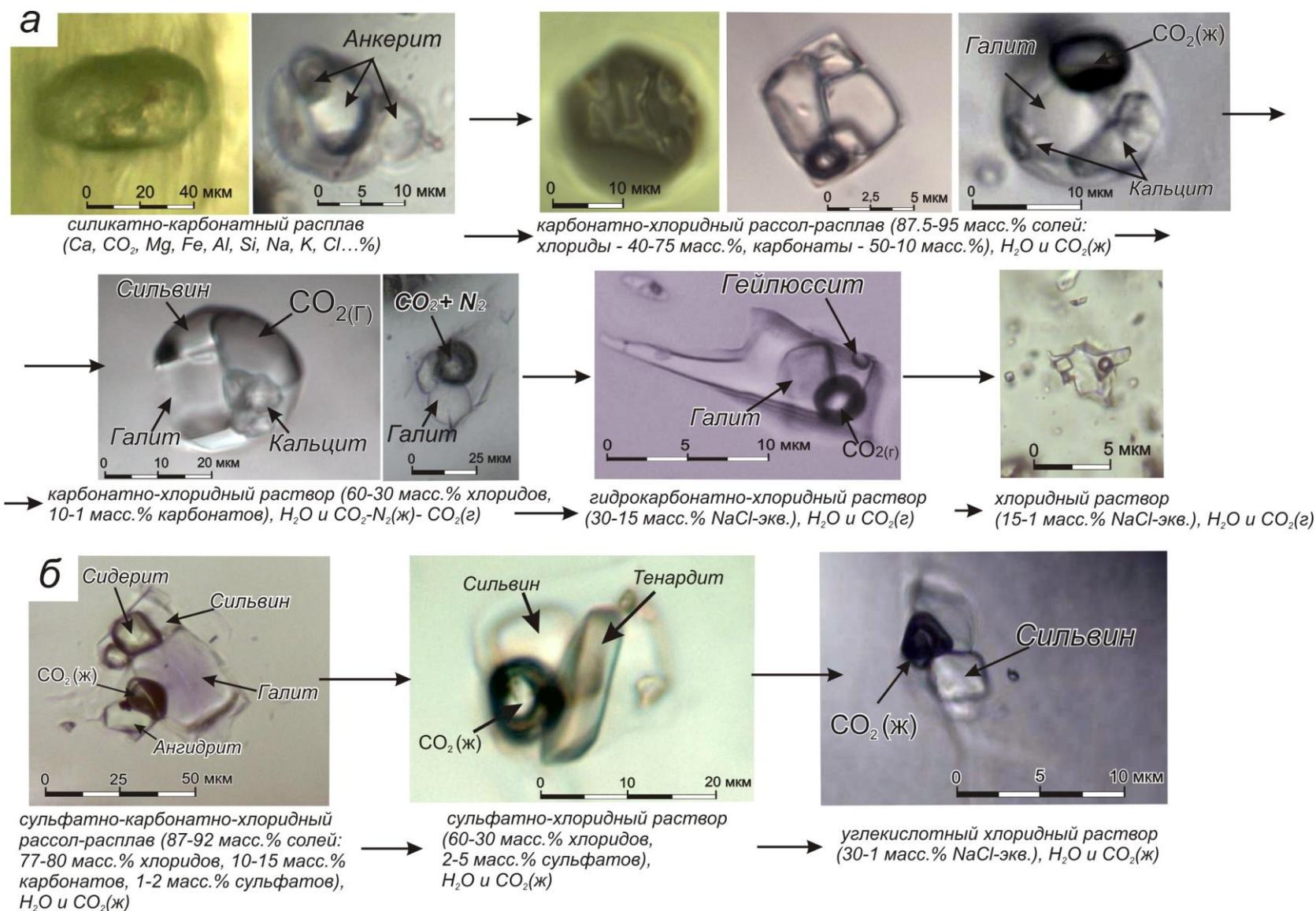


Рисунок 52. Схема эволюции состава расплавов к гидротермальным водно-солевым растворам для анкерит-кальцитовых (а) и сидеритовых (б) карбонатитов Центральной Тувы.

Высококонтрированные гидротермальные растворы карбонатитов отличаются высокими содержаниями (0.1-1)n мас.% основных петрогенных элементов: Na, K, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr и повышенными концентрациями рудных элементов: (100-1000)n г/т Co, Cu, Zn, Pb, As, LREE: La, Ce, Nd, (10-100)n г/т Sb, Th, U, Y.

Сравнение содержаний химических элементов в рассол-расплавах и концентрированных гидротермальных растворах анкерит-кальцитовых карбонатитов показало, что Ca, Na, K и Fe концентрируются преимущественно в рассол-расплавах, в то время как рудные элементы Bi, Mn, Zn, Pb, Cu, Sb, As, La, Ce преобладают в высококонцентрированных водно-солевых растворах.

Сравнение содержаний химических элементов в рассол-расплавах и концентрированных гидротермальных растворах сидеритовых карбонатитов показало, что в рудоносных рассол-расплавах концентрируются как основные (Ca, K, Na), так и некоторые рудные элементы (Fe, La, Ce и Nd). Другие рудные элементы (Ba, Sr, Mn, Cu, Zn, Pb, Co, As, Sb, Mo, Bi, W, Th, U, Y) преобладают в гидротермальном хлоридном растворе.

Результаты исследований показали, что рассол-расплавы сидеритовых карбонатитов являются более рудоносными по сравнению с анкерит-кальцитовыми и содержат высокие концентрации Ba, Sr, Fe, Zn, Pb, Cu, Co, As, Sb, La, Ce, Nd + Th, U, Y, а также CO₂ и SO₄²⁻.

Результаты комплексного изучения рассол-расплавных включений в минералах анкерит-кальцитовых и сидеритовых карбонатитов Центрально-Тувинского региона методами термометрии, КР-спектроскопии, СЭМ и LA-ICP-MS анализа показали следующие особенности химического состава и металлоносности рассол-расплавов карбонатитов:

- Химический состав рассолов-расплавов анкерит-кальцитовых карбонатитов:

Ионы: Cl⁻, CO₃²⁻

Основные элементы: Na, K, Ca, Fe, Mg

Металлоносность: Fe, Cu, Zn, Pb, As, Sb, La, Ce

- Химический состав рассолов-расплавов сидеритовых карбонатитов:

Ионы: Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻

Основные элементы: Na, K, Fe, Ba, Sr, Ca

Металлоносность: Fe, Zn, Pb, Cu, Co, As, Sb, La, Ce, Nd + Th, U, Y.

Согласно результатам исследования химического состава и металлоносности рассол-расплавных и флюидных водно-солевых включений анкерит-кальцитовых и

сидеритовых карбонатитов Центральной Тувы, сформулировано третье защищаемое положение:

3. Породообразующие рассол-расплавы сидеритовых карбонатитов отличались от рассол-расплавов анкеритовых карбонатитов более высокими концентрациями Fe, Co, Cu, Ag, As, Sb, Mo, La, Ce, Nd. Содержание большинства рудных элементов (Co, As, Sb, Mo, La, Ce, Nd, U, Mn, Ba, Sr, Cs и др.) в концентрированных растворах гидротермальной стадии формирования карбонатитов существенно превышает их содержание в карбонатитовых расплавах. Это свидетельствует о направленном повышении металлоносности гидротермальных растворов относительно минералообразующих расплавов в ходе их эволюции.

Результаты изучения химического состава включений в минералах карбонатитов Тувы позволяют построить следующий тренд изменения состава и металлоносности от силикатно-солевых карбонатитовых расплавов к водно-солевым флюидам: карбонатный расплав: **Ca, Mg, Fe ± Al-Si** → сульфатно-карбонатно-хлоридный рассол-расплав: **Na, K, Ca, Fe, Mn, Ba, Sr + La, Ce, Nd + Zn, Pb, Cu, As, Sb, Co...** → сульфатно-хлоридный гидротермальный раствор: **Na, K, Fe, Ba, Sr, Mn + Zn, Pb, As, Cu, Co, Sb, Th, Y, U + La, Ce, Nd.**

4.2. Обсуждение результатов исследований

Явления жидкостной несмесимости глубинных магм и разделение их на силикатную и карбонатную фракции установлены исследователями по результатам изучения расплавных включений в минералах щелочных карбонатитовых комплексов и ассоциирующих с ними магматических пород. Процессы силикатно-карбонатной несмесимости установлены для щелочно-ультраосновных и щелочно-базитовых карбонатитовых комплексов, лампроитовых и кимберлитовых магм: Гулинский массив (Панина, 1985, Kogarko et al., 1991), Гардинер (В. Гренландия), Ковдор (Veksler et al., 1998, Nielsen et al., 1997), интрузия Альнё (Швеция) (Morgan, Lindblom, 1995), Палабора (Африка) (Соловова и др., 1998), щелочно-базитовые трубки В. Памира (Соловова и др., 1996), вулканический комплекс Мушугай-Худук (Ю. Монголия) (Наумов и др., 1986, 1988, Самойлов и др., 1988, Андреева и др., 1998, 1999, Андреева, 2000 и др.), карбонатиты З. Забайкалья (Рипп и др., 2000, Кобылкина, 2002, Дорошкевич, 2002), Маломурунский массив (Алдан) (Панина, Усольцева, 1999, 2000), REE-карбонатитовые объекты Гималайско-Тибетской орогенной области на ЮЗ Китае

(Maoniuping, Dalucao, Muluozhai, Lizhuang и др.) (Hou et al., 2009, Xie et al., 2009), кимберлиты из трубки Удачная-Восточная (Якутия) (Головин и др., 2003, Kamenetsky et al., 2004, Maas et al., 2005) и др. проявления.

Кроме того, физико-химические процессы несмесимости и фракционирования исходного расплава на преимущественно силикатный и преимущественно карбонатный расплавы показаны многими авторами экспериментально (Carrol, Rutherford, 1985, Рябчиков, 1987, Wallace et al., 1988, Poulson, Ohmoto, 1990, Luhr, 1990, Hamilton, Kjarsgaard, 1993, Harlow, 1997; Lee, Wyllie, 1997, 1998, Matveev et al., 1998, Chalot-Prat, Arnold, 1999, Сук, 2001, Safonov et al., 2007, Сафонов и др., 2011, Dasgupta et al., 2013 и многие др.). Экспериментальные работы по изучению процессов кристаллизации в системах силикат-карбонат показали, что при снижении температуры несмешивающаяся карбонатная жидкость может отделяться от высокотемпературного силикатного расплава, охлаждаться с выделением силикатов и формировать кальцитовые или доломитовые карбонатиты. Вместе с тем, состав карбонатитовых расплавов эффективно контролируется присутствием воды, а также содержанием хлоридов. Присутствие хлоридов снижает температуру солидуса карбонат-содержащих расплавов (Litasov, Ohtani, 2009; Litasov et al., 2010), а количество воды определяет эволюцию расплава при дальнейшем снижении температуры.

По экспериментальным данным (Lee, Wyllie, 1998; Safonov et al., 2007, 2009, рисунок 53), исходный карбонатно-силикатный расплав с высоким содержанием хлоридов приводит к сепарации несмесимых карбонатно-силикатной и хлоридно-карбонатной фаз расплава. Из карбонатно-силикатного расплава при снижении температуры кристаллизуется твердая фаза силикатного состава и остается карбонатитовый расплав с относительно небольшим содержанием хлоридов. Из хлоридно-карбонатного расплава отлагаются твердые фазы карбонатного состава, и остается обогащенный флюидной составляющей рассол-расплав. Таким образом, и карбонатно-силикатный (с небольшим содержанием хлоридов) и хлоридно-карбонатный (с примесью силикатной составляющей на уровне микроэлементов) расплавы превращаются с понижением T в карбонатитовые расплавы, обогащенные хлоридами в разной степени. После отложения части карбонатов (выше предела насыщения при данных условиях), остаточные рассол-расплавы оказываются флюидонасыщенными и обогащенными хлоридами.

Высокая растворимость железа обуславливает его переход и существование в карбонатно-хлоридной фракции расплава, обогащенной флюидной составляющей, солями и углекислотой, который и продуцирует сидеритовые жилы и линзообразные

тела на заключительной стадии формирования карбонатитов. Исключительно высокое содержание воды в карбонатитовом расплаве и особенно в карбонатно-хлоридной фракции вместе с преимущественной сепарацией солей и щелочей в сосуществующую жидкую фазу может объяснить формирование рассола-расплава и дальнейшую его эволюцию с преобразованием в хлоридный раствор при понижении температуры.

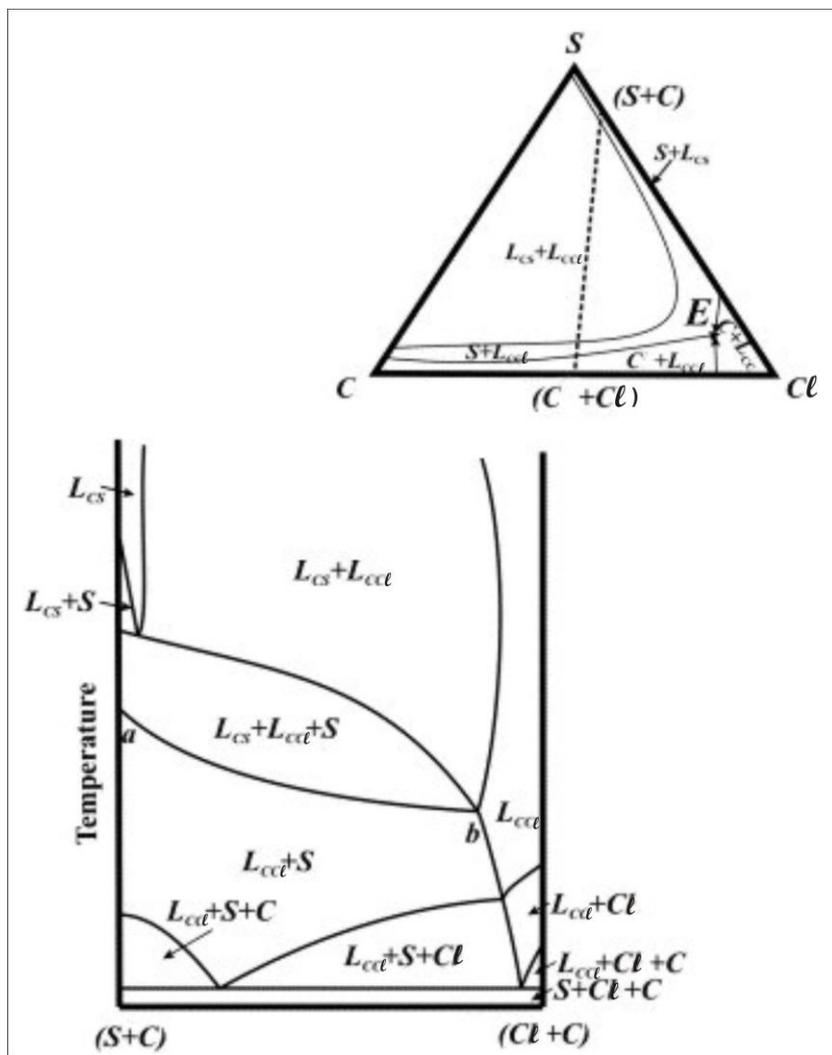


Рисунок 53. Схематический разрез диаграммы состояния расплавной силикатно-хлоридно-карбонатной системы (по данным Safonov et al., 2007). Обозначения: S – силикатная фаза, С – карбонатная фаза, Cl – хлоридная фаза.

По результатам исследования включений в минералах, в карбонатитовом расплаве, отделившемся от силикатного расплава, при снижении РТ-параметров системы в результате карбонатно-солевой несмесимости может происходить образование нескольких различных по составу фаз: щелочно-сульфатная, щелочно-фосфатная, щелочно-хлоридная и существенно кальциевая карбонатная (Панина и др.,

2001, Panina, 2005, Панина, Моторина, 2008). Процесс карбонатно-солевой несмесимости для разных карбонатитовых комплексов протекает при температурах от 1200 до 800-600°C (Панина, Моторина, 2008). Образование карбонатитовых комплексов в результате процессов дифференциации и несмесимости сопровождаются перераспределением основных химических элементов (Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, Al, S, H₂O, CO₂, Cl, P, F...) в системе и привнесом рудных компонентов (Fe, Nb, REE, Cu, Pb и др.) в процессе эволюции карбонатитовых расплавов к солевым растворам.

Проведенные исследования карбонатитов Центрально-Тувинского региона показали, что их формирование связано с проявлением мелового щелочно-базитового магматизма (117-120 млн. л.). На это указывает присутствие в рудном поле одновозрастных с карбонатитами интрузий высококалиевых сиенитов, граносиенитов (Шурупов, 1966, Сугоракова и др., 2004, Никифоров и др., 2006, Болонин 2009) и даек лампрофиров (Онтоев, 1984), что свидетельствует о существовании в нижнемеловое время магматического очага щелочно-базитовых расплавов в этом районе. В ходе его эволюции вследствие силикатно-карбонатной несмесимости произошло отделение от исходной щелочно-базитовой магмы обогащенного хлоридами карбонатного расплава с содержанием карбонатной составляющей до 50 мас.% и более. Силикатный ликват участвовал в формировании ассоциирующих высококалиевых сиенитов, кварцевых сиенитов и сиенит-порфиров.

Карбонатитовый расплав состава: Ca, CO₂, Mg, Fe, Al, Si, Na, K, Cl...%, при уменьшении РТ-параметров от 820 до 610°C претерпел многофазную карбонатно-солевою несмесимость, и в процессе эволюции силикатно-карбонатного расплава к карбонатно-хлоридному рассол-расплаву образовались анкерит-кальцитовые карбонатиты (первая фаза внедрения). Ранними минералами анкерит-кальцитовых карбонатитов являются высокотемпературные (~700-800°C) карбонаты и алюмосиликатные минералы (силикатно-карбонатная фракция): кальцит, анкерит, флогопит, мусковит, калишпат, кварц. Затем происходит минералообразование (~700-610°C) щелочной обогащенной летучими (Cl, H₂O, CO₂, F) карбонатно-хлоридной фракции (минеральный парагенезис: кальцит, анкерит, магнетит, апатит, бастнезит, флюорит). Последующее преобразование анкерит-кальцитовых карбонатитов связано с гидротермальными растворами гидрокарбонатно-хлоридного и хлоридного составов с рудной минерализацией: образование прожилков кварца и кальцита с незначительной вкрапленностью пирита, халькопирита, гематита и др. минералов (температуры минералообразования 600-300°C).

Высокое содержание воды, CO_2 , Fe, ионов Cl^- , F^- и SO_4^{2-} в остаточном карбонатитовом расплаве обеспечивало преимущественное накопление легкорастворимых солей и рудных элементов: Fe, La, Ce, Nd + Zn, Pb, Cu, As, Sb, Co и др., что приводило к образованию F-содержащих карбонатно-сульфатно-хлоридных рассол-расплавов (остаточная фракция), формировавших поздние рудоносные F-Fe-REE-сидеритовые карбонатиты. Температура кристаллизации сидеритового солевого расплава (сидеритовых карбонатитов) составляла 650-500°C, основными минералами второй фазы карбонатитообразования являются: сидерит, флюорит, барит, магнетит и др., именно с этими солевыми расплавами связано формирование основной LREE минерализации: монацит, бастнезит, паризит, REE-флюорит. В результате дальнейшей эволюции рассол-расплава происходило образование гидротермального флюида сульфатно-хлоридного состава, при этом температуры гидротермальной минерализации составляли 500-150°C. С этим связано формирование комплексной гидротермальной рудоносной F-Ba-Sr-REE + Fe, Cu, Zn, Pb, Co, As, Sb, Th, U, Mo, Y минерализации: флюорит, барит, кальцит, целестин, гематит, паризит, бастнезит, пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, молибденит и др. минералы

Такая модель согласуется с последовательностью развития магматических процессов и оруденения в этом районе и подтверждается результатами изучения расплавных и флюидных включений в минералах. Распределение переходных металлов, включая Co, Mn, Cu, Ag, Mo, W, а также As, U, Th и REE при ликвации исходных водосодержащих расплавов в обогащенную флюидом карбонатную фазу является закономерным по данным экспериментальных исследований сухих и водосодержащих силикатно-карбонатных расплавных систем (Farges et al., 2001; Martin et al., 2013, Gusmics, Zajacz, 2013), последующее концентрирование рудных элементов в хлоридных растворах впервые продемонстрировано на примере природной рудообразующей системы.

Полученные нами данные по составу карбонатных расплавных и солевых расплавных включений с характерными температурными интервалами образования подтверждают возможность формирования сидеритовых карбонатитов из карбонатно-солевого расплава карбонатно-сульфатно-хлоридного состава.

Сравнительный анализ показал, что по составу конечные водно-солевые растворы исследованных карбонатитовых комплексов сходны с хлоридными и сульфатно-хлоридными растворами включений из минералов щелочно-базитовых магматических пород. Для карбонатитов Центрально-Тувинского региона характерен хлоридный

состав поздних гидротермальных низкоконцентрированных (< 5 мас.% NaCl-экв.) растворов. Для поздних более низкотемпературных и низкоконцентрированных флюидных включений в минералах из лампрофиров чуйского комплекса малых интрузий (Г. Алтай) также характерен хлоридный солевой состав растворов (Борисенко и др., 2011, Васюкова и др., 2011) (рисунок 54):

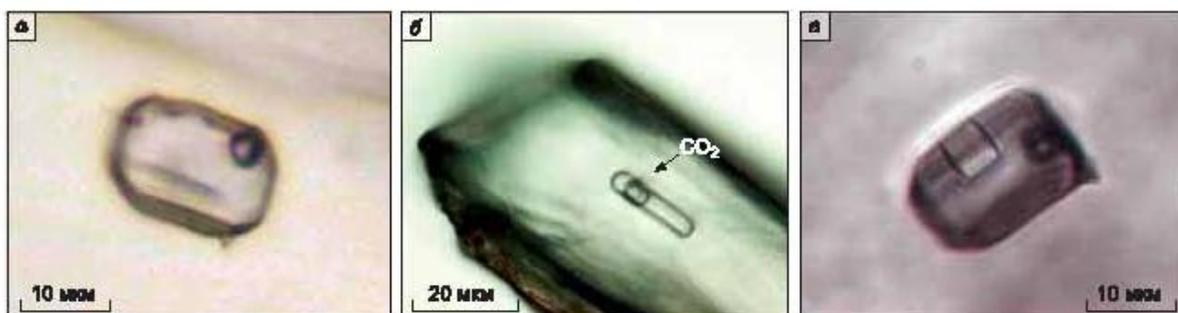


Рисунок 54. Флюидные включения в апатите даек лампрофиров чуйского комплекса (Г.Алтай). Флюидная фаза – жидкая углекислота, солевая представлена кубиком NaCl.

Флюидная и солевая фазы поздних гидротермальных флюидов из включений в минералах лампрофиров Алтая соответствуют составу поздних гидротермальных растворов сидеритовых карбонатитов Тувы. Поздние водно-солевые гидротермальные растворы щелочных комплексов Алдана (Якутия): Маломурунского и Инаглинского массивов также характеризуются сульфатным солевым составом (рисунок 55).

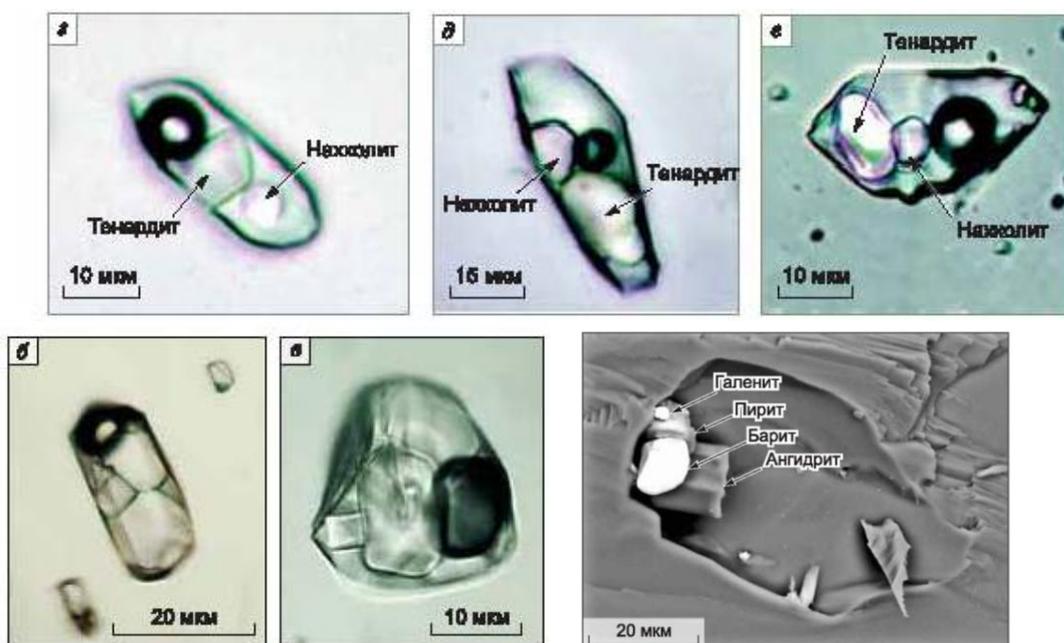


Рисунок 55. Состав кристалло-флюидных включений в минералах щелочных комплексов Алдана (Якутия): Маломурунского массива (а) и Инаглинского комплекса (хромдиопсид) (б) (данные Борисенко и др., 2011).

Среди дочерних минеральных фаз поздних кристалло-флюидных включений в минералах преобладают сульфатные (тенардит, барит, ангидрит) и гидрокарбонатные (нарколит) фазы, как и для кристалло-флюидных включений в минералах сидеритовых карбонатитов Тувы. Среди дочерних фаз присутствуют во включениях сульфиды (пирит, галенит), что также схоже для включений в сидеритовых карбонатитов и указывает на окисленный характер таких растворов (сульфат-сульфидное равновесие).

Сульфатный состав поздних низкоконцентрированных солевых растворов характерен и для карбонатитовых комплексов Гималайско-Тибетской орогенной зоны (Hou et al., 2009, рисунок 56, 57).

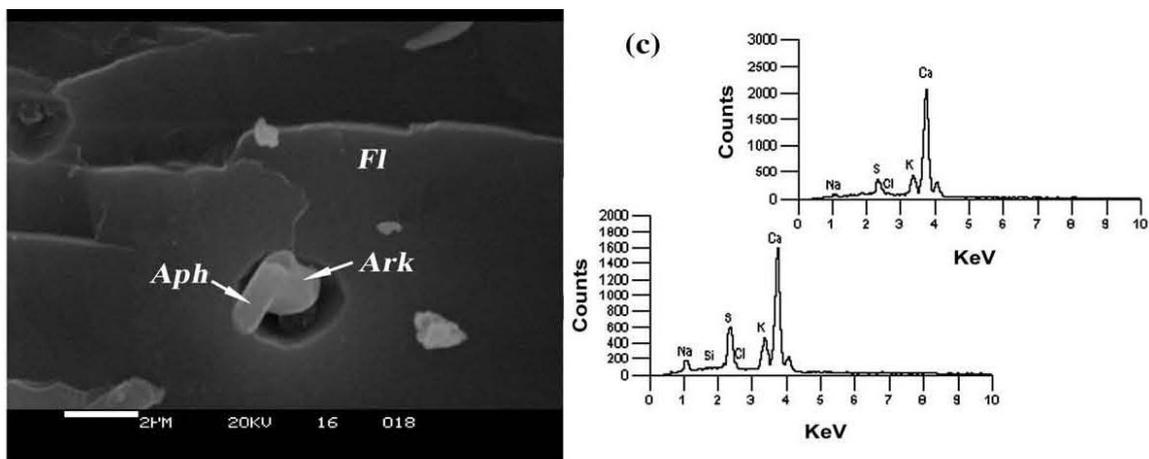


Рисунок 56. Сульфатные дочерние фазы в концентрированных флюидных включениях карбонатитов Китая: (с) афталит (Aph) and арканит (Ark) – дочерние минералы во включениях во флюорите (Maoniuping deposit, Hou et al., 2009) .

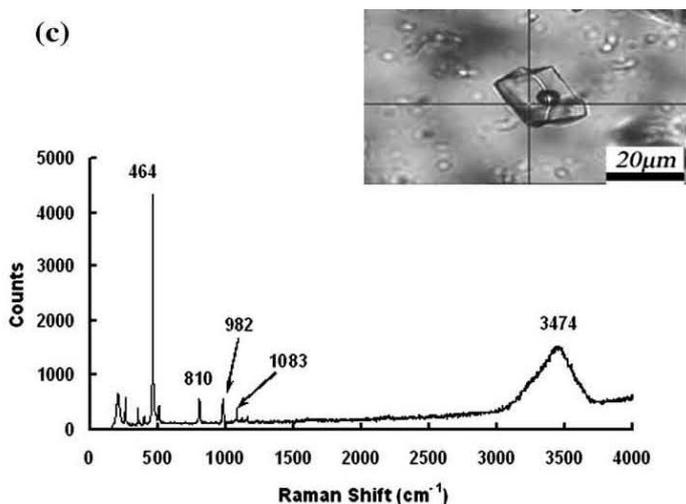


Рисунок 57. Состав поздних флюидных растворов карбонатитов Китая по результатам КР-спектрометрии: H₂O и SO₄²⁻ (Maoniuping deposit, Hou et al., 2009).

Результаты исследования состава поздних гидротермальных растворов в минералах щелочного карбонатитового комплекса Мушугай-Худук (Ю. Монголия) (Андреева и др, 1998, 1999), а также собственные исследования флюидных включений показали преимущественно сульфатный состав дочерних кристаллических фаз поздних флюидных включений (рисунок 58).

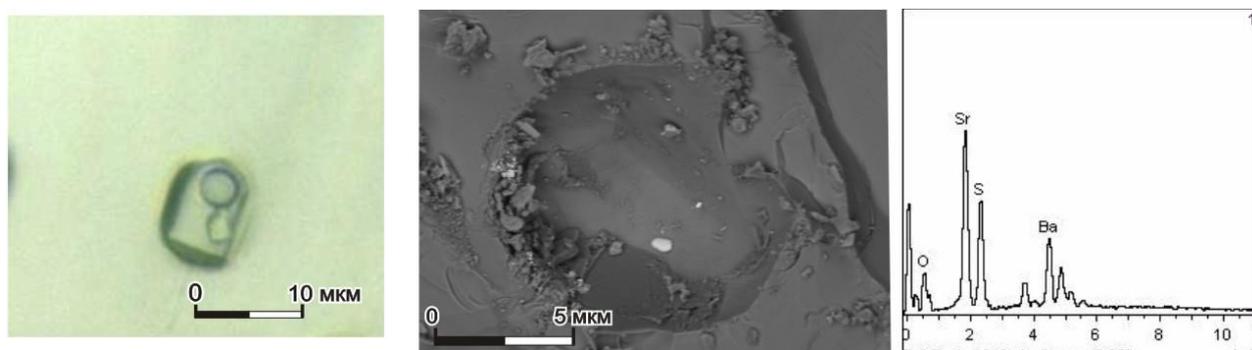


Рисунок 58. Результаты СЭМ-исследования дочерних кристаллических фаз во вскрытых вакуолях поздних флюидных включений в апатите щелочных пород комплекса Мушугай-Худук (Ю. Монголия).

Во время экспедиционных работ и посещения карбонатитового комплекса Мушугай-Худук (2012 г.) на поверхности в районе штока меланефелинитов были найдены солевые отложения, результаты диагностики минерального состава которых показали их сульфатную природу (рисунок 59): смесь алюмосиликатных минералов с минералами ряда барит-целестин, ангидрит.

Находки солевых отложений поздних гидротермальных растворов в районе щелочных пород комплекса Мушугай-Худук (в южной части пустыни Гоби), скорее всего, связаны с тем, что в условиях специфического засушливого климата пустынь солевые растворы карбонатитов слабо выносятся водными потоками, выпариваются и остаются на поверхности, что может являться косвенным признаком поиска местонахождения карбонатитовых пород, а также может быть использована для исследований поздних стадий минералообразования в пределах калиевых щелочных рудоносных (Ba-Sr-REE) щелочно-карбонатитовых комплексов.

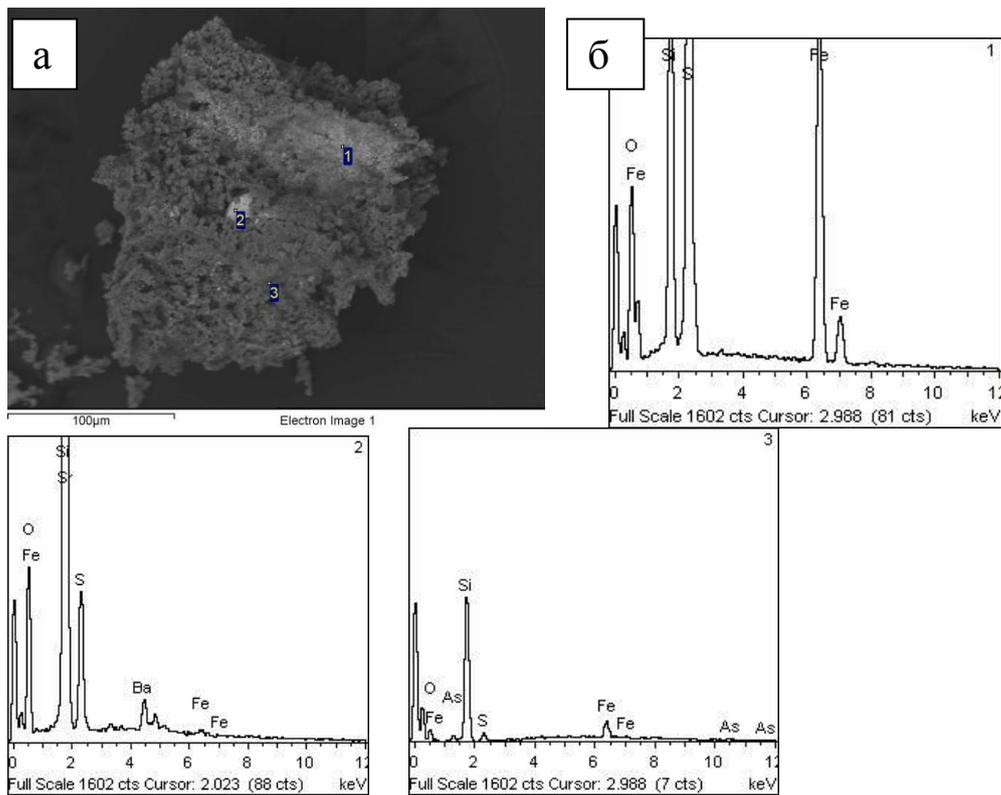


Рисунок 59. Результаты исследования солевых отложений в районе щелочного комплекса Мушугай-Худук (Ю. Монголия) с помощью сканирующего электронного микроскопа: а – СЭМ-фото, б – энергодисперсионные спектры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Формирование Fe-F-REE карбонатитов Центрально-Тувинского пояса связано с позднемезозойским (J_3 - K_1 , 155-117 млн. л.) этапом проявления внутриплитного базитового – щелочно-базитового магматизма и гидротермального рудообразования (Ni-Co-As, Cu-Co-As и Ba оруденение). Карбонатиты являются продуктом эволюции щелочно-базитового расплава в магматическом очаге, о чем свидетельствует их пространственная и временная сопряженность с интрузиями сиенитов, граносиенитов и лампрофиров (керсантитов).
2. Характерной особенностью карбонатных расплавов, из которых формировались анкерит-кальцитовые и Fe-F-REE сидеритовые карбонатиты является их обогащенность F, SO_4^{2-} и, особенно, Cl, что существенно отличает их от карбонатных расплавов, формировавших кальцитовые и доломитовые карбонатиты в других регионах (Алдан, Вост. Саян, Монголия и др.) и определило специфику их минерального состава и рудоносности.
3. Выделенные на месторождениях Центрально-Тувинского пояса два минеральных типа карбонатитов кристаллизовались из разных по содержанию Cl, SO_4^{2-} , Ca и Fe карбонатных расплавов, что определило разные тренды их эволюции: анкерит-кальцитовые карбонатиты: обогащенный флюидной фазой (H_2O , Cl, $\pm SO_4^{2-}$, F) карбонатный расплав \rightarrow карбонатно-хлоридный рассол-расплав \rightarrow карбонатно-хлоридный раствор; поздние сидеритовые карбонатиты: сульфатно-карбонатно-хлоридный расплав \rightarrow обогащенный CO_2 карбонатно-сульфатно-хлоридный рассол-расплав \rightarrow углекислотно-сульфатно-хлоридный раствор.
4. Результаты LA-ICP-MS анализа состава и металлоносности расплавов и флюидов во включениях в минералах показало что:
 - 1) Сульфатно-карбонатно-хлоридные расплавы сидеритовых карбонатитов отличались от карбонатно-хлоридных расплавов анкерит-кальцитовых карбонатитов более высокими концентрациями Fe, Co, Cu, Ag, As, Sb, Mo, La, Ce и Nd, другие элементы – Mn, K, Zn, Pb, Bi присутствовали в них в сопоставимых количествах (таблица 3.2, Приложение А, таблица 1).
 - 2) Содержание большинства рудных элементов, особенно Co, As, Sb, Mo, La, Ce, Nd, U, а также Mn, Ba, Sr, Cs и др. в растворах флюидных включений существенно превышает их концентрацию в карбонатитовых расплавах, что свидетельствует об их накоплении в основном в поздних гидротермальных флюидах.

5. Анализ геологических условий образования Fe-F-REE карбонатитов Тувы позволил выделить в ЮЗ Туве и СЗ Монголии (хр. Цаган-Шибету) новый перспективный район для поисков и дальнейшего изучения таких объектов позднемезозойского возраста.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты LA-ICP-MS анализа рассол-расплавов из включений в минералах сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля Таблица 1

№ образца	Ksg-11	Ksg-13	Ksg-14	Ksg-15	Ksg-16	Ksg-17	Ksg-19	Ksg-20	Ksg-26	Ksg-27	Ksg-28	Ksg_Fl-30	Ksg_Fl-31	Ksg_Fl-32	Ksg_Fl-34
Минерал Элемент	Кварц ""		""	""	""	""	""	""	""	""	""	Флюорит ""		""	""
Na*, мас. %	16	17	17	17	17	18	18	19	16	17	17	13.4	13.6	13.5	13.4
K*	14	15	16	18	18	14	15	15	14	14	14	5	7	5	7
Fe	6.7	4.5	4	7	6	3	5.5	3.4	5.7	5.3	5.6	3	3.8	3.6	2.8
Mn	1.2	0.3	1.3	0.7	0.3	0.5	0.3	0.7	0.5	0.6	0.8	0.045	0.32	0.2	0.15
Ca	0.01	0.02	0.2	0.04	0.35	0.3	0.02	0.03	0.05	1.6	0.33	0.013	0.09	0.032	0.018
Sr	0.6	0.2	0.2	0.5	0.4	0.9	0.3	0.9	0.5	0.13	0.3	2.7	0.4	1.1	0.9
Ba	0.4	0.6	0.4	0.5	0.8	0.4	0.3	0.5	0.8	0.35	0.3	0.014	1.2	0.15	0.3
Rb	0.03	0.02	0.1	0.06	0.05	0.03	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.02	0.04	3.2	1.6
Cs, г/т	55	26	130	66	32	70	10	80	24	72	68	1.4	16	5.7	2.2
Co	0.1	3	35	14	39	55	36	6	94	36	99	---	---	---	---
Cu	3200	695	1899	1008	1096	2170	115	144	420	229	210	98	140	70	60
Zn	2280	270	1430	809	1067	1465	1390	1330	595	1205	1770	1200	2700	1300	2450
Pb	760	290	480	790	320	610	130	690	740	780	340	155	230	180	220
Au	0.1	0.4	н.о.	0.3	0.4	н.о.	н.о.	0.001	0.41	0.001	0.04	0.9	0.3	0.5	н.о.
Ag	н.о.	0.75	1	1.3	1.5	0.2	н.о.	н.о.	1.5	0.2	0.5	5	8	7.5	10
As	н.о.	350	790	467	680	320	100	56	160	105	230	80	200	120	112
Sb	40	140	30	35	85	15	49	38	49	34	150	22	8	16	9
Mo	н.о.	1.5	0.3	н.о.	н.о.	3	0.8	2.1	н.о.	1.5	н.о.	13	11	4	25
W	1.5	1.1	0.3	2	1	н.о.	1.6	2	н.о.	1	0.6	14	5	7	15
Bi	4.7	0.9	6	2.8	3.7	2.2	0.8	0.7	2	0.4	4	0.6	0.5	н.о.	н.о.
La	35	н.о.	60	28	35	53	47	29	60	44	26	1400	460	580	575
Ce	70	15	25	24	16	34	44	62	68	43	45	4700	2200	3350	4000
Nd	30	5	11	17	26	н.о.	19	17	21	30	14	4450	450	1200	3600
Y	н.о.	2.4	6.4	2.6	н.о.	н.о.	4.6	0.2	н.о.	2.7	0.9	---	---	---	---
Th	27	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.3	16	26	14	15	0.6	0.2	н.о.	0.5
U	20	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	2.4	2.5	35	12	16	35	10	22	16

Примечание: * - данные термометрических исследований, «---» - концентрация элемента не определялась, н.о. – не обнаружено. Содержания элементов в таблице от Na до Rb включительно приведены в мас.%, содержания элементов ниже Cs включительно приведены в г/т.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Результаты LA-ICP-MS анализа высококонцентрированных растворов водно-солевых кристалло-флюидных включений в кварце сидеритовых карбонатитов Карасугского рудного поля

Таблица 2

№ образца Элемент	Ksg-1	Ksg-2	Ksg-3	Ksg-4	Ksg-5	Ksg-12	Ksg-18	Ksg-18/1	Ksg-20/1	Ksg-23	Ksg-24	Ksg-29
Na*, мас.%	13	12.8	13.2	13	12.8	13	13	12.8	13.2	13	13	12.8
K*	5.2	6.4	5.2	4.8	6.1	6.3	7.2	5.5	13	6.6	5.4	4.8
Fe	3	4.2	3.9	4.3	4.6	5	5.3	3.7	5	2.6	5.7	3.9
Mn	0.6	0.4	1.1	1	0.8	1	1.9	0.6	0.4	0.2	1.4	1.6
Ca	0.03	0.03	0.03	0.05	0.1	0.07	0.07	0.09	0.1	0.1	0.08	0.1
Sr	2.7	2.1	1.9	1.6	1.8	1.9	1.5	1.7	2.9	2.8	1.5	1.2
Ba	0.2	0.7	1.3	0.7	1	0.4	1.1	0.8	1.2	1.8	1.4	0.9
Rb	0.06	0.05	0.09	0.1	0.04	0.02	0.06	0.06	0.07	0.09	0.09	0.06
Cs, г/т	56	82	160	98	74	130	140	80	78	60	80	140
Co	25	70	45	120	80	120	50	64	133	96	120	155
Cu	140	110	215	300	420	380	630	457	380	508	620	660
Zn	1060	1300	1270	1400	1500	1186	1270	1240	1385	1287	1654	1250
Pb	510	713	540	910	685	618	912	770	735	820	710	860
Au	н.о.	н.о.	н.о.	0.05	н.о.	н.о.	0.1	0.05	н.о.	н.о.	н.о.	0.03
Ag	8	н.о.	н.о.	10	н.о.	16	3	10	н.о.	н.о.	5	7
As	450	510	370	460	350	705	410	136	250	350	420	530
Sb	15	26	12	19	14	24	14	19	17	13	18	19
Mo	27	32	16	33	32	34	33	25	н.о.	н.о.	27	34
W	10	27	32	36	28	12	34	25	28	38	27	26
Bi	5	н.о.	н.о.	6	н.о.	6.4	6	9	4	4	4	7
La	---	---	---	470	520	1000	---	---	120	480	520	1343
Ce	---	---	---	1442	580	1700	---	---	2125	711	690	562
Nd	---	---	---	1530	1402	1480	---	---	1200	780	960	1540
Y	---	---	---	280	520	290	480	760	920	590	230	140
Th	---	---	---	7	12	10	14	18	21	11	17	28
U	---	---	---	720	10	85	150	68	94	106	145	84

Примечание: * - данные термометрических исследований, «---» - концентрация элемента не определялась, н.о. – не обнаружено. Содержания элементов в таблице от Na до Rb включительно приведены в мас.%, содержания элементов ниже Cs включительно приведены в г/т.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Результаты LA-ICP-MS анализа высококонцентрированных растворов флюидных включений в Улатай-Чозских карбонатитах

Таблица 3

Поле	Улатай: сидеритовые карбонатиты											Тээли-Оргудыд: кальцитовые					
№ образца	UI_fl -6-1	UI_fl -6-2	UI_fl -6-3	UI_fl -6-4	UI_fl- 10-1	UI_fl- 10-2	UI_fl- 10-3	UI_fl- 13-1	UI_fl- 13-4	UI_fl- 13-6	UI_fl -14	TO_ FI-1	TO_ FI-3	TO_ FI-7	TO- 4306	TO- 4305	TO- 4305
Минерал	Флюорит											Флюорит		Кварц			
Na*	13.7	13.7	12.8	13.2	13.2	13.7	12.9	12.8	13.7	13	13.2	13.6	13.6	13.8	9.8	9.8	9.8
K*	6.3	6.3	6.3	4.8	6.4	6.4	6.3	4.8	4.7	4.8	6.4	6.9	6.9	6.9	3.1	3.1	3.1
Fe	6	4	6	7	5	2.6	3	4.6	6.4	2.8	2.5	3.2	4.3	2.9	3.6	4.7	4.2
Mn	1.6	2.7	1.8	1.9	0.9	1.2	0.2	0.8	0.8	0.4	0.6	1.4	1.2	0.9	0.9	1.5	1.9
Ca	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.1	0.2	0.03	0.3	1.1	0.7
Sr	0.1	1.8	0.5	2.2	0.5	0.8	1.4	0.6	2.9	2.5	2.9	2.9	3.1	2.6	0.7	1.7	1.8
Ba	1.4	2.3	0.5	0.25	0.4	1.5	1.3	0.4	0.9	0.7	1.1	1.7	1.2	1.6	1.3	2.7	1.9
Rb	0.3	0.07	0.2	0.05	0.1	0.1	0.03	0.05	0.1	0.04	0.05	0.09	0.09	0.05	0.3	0.1	0.2
Cs, г/т	280	188	89	46	95	104.5	23.5	82	85	160	114	---	---	---	437	318	418
Co	16	277	46.8	10.5	25.7	20.3	132	27	33	128	96.8	157	113	97	н.о.	347	368
Cu	679	903	110	117	517	348	236	639	548	382	612	630	512	420	687	701	845
Zn	1354	1158	1157	268	1542	1409	1500	2800	1444	1238	1200	1267	1432	1013	1866	2037	2100
Pb	972	930	439	524	394	1256	614	763	899	575	609	538	460	478	2061	1715	2200
Au	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.086	н.о.	н.о.	н.о.	0.03	0.05	0.06	0.02	0.01	0.06	0.7
Ag	0.45	н.о.	26	н.о.	3.4	27	4.15	16	15	12	14.7	13	9.6	8.1	0.3	0.9	4
As	872	532	147	226	640	849	272	592	579	428	312	505	486	512	891	944	1200
Sb	19.7	18.8	46.8	7.4	14.5	16.1	19	160	18	123.2	16.8	17	19	19.2	132	70	190
Mo	68	6	26	н.о.	н.о.	28	74	н.о.	36	22	19	36	42	37	н.о.	5	10
W	15	18	35	н.о.	2	8	23	39	16	20	29	17	25	14	6	28	30
Bi	18	12	2	4	6	7	2	5	5	8	7	6	8	5	7	н.о.	10
La	1200	1550	900	810	770	720	520	1350	1800	1630	1200	1380	1900	1870	380	580	790
Ce	2450	2740	1050	1070	960	1860	2500	2700	2150	2760	2600	1960	2300	2660	1380	1340	1700
Nd	1030	1950	850	940	1880	900	1550	1600	1200	1700	1200	1280	1500	1500	1500	1310	1700
Y	390	800	140	590	480	200	640	390	110	510	300	590	490	590	55	70	90
Th	5	2	3	10	9	12	18	8	5	12	13	12	7	8	н.о.	3	14
U	150	180	130	н.о.	135	80	275	250	170	160	140	160	100	100	н.о.	99	199

Примечание: * - данные термометрических исследований, «---» - концентрация элемента не определялась, н.о. - не обнаружено. Содержания элементов в таблице от Na до Rb включительно приведены в мас.%, содержания элементов ниже Cs включительно приведены в г/т.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Андреева И.А.** Силикатные, силикатно-солевые и солевые магмы щелочного карбонатитсодержащего комплекса Мушугай-Худук, Южная Монголия (данные изучения расплавных включений). Авторев. канд. дисс. М., 2000. – 27 с.
2. **Андреева И.А.,** Наумов В.Б., Коваленко В.И. и др. Фторидно-сульфатные и хлоридно-сульфатные солевые расплавы карбонатитсодержащего комплекса Мушугай-Худук, Южная Монголия // Петрология. – 1998. – Т. 6. - № 3. – С. 307-315.
3. **Андреева И.А.,** Наумов В.Б., Коваленко В.И. и др. Состав магмы и генезис тералитов карбонатитсодержащего комплекса Мушугай-Худук (Южная Монголия) // Геохимия. – 1999. - № 8. – С. 826-841.
4. **Андреева И.А.,** Коваленко В.И., Никифоров А.В., Кононкова Н.Н. Состав магм, условия образования и генезис карбонатсодержащих ийолитов и карбонатитов щелочного карбонатитового комплекса Белая Зима, Восточный Саян // Петрология. - 2007. - №6. - С. 594-619.
5. **Арзамасцев А.А.,** Беа Ф., Глазнев В.Н., Арзамасцева Л.В., Монтеро П. Кольская щелочная провинция в палеозое: оценка состава первичных мантийных расплавов и условий магмогенерации // Российский журнал наук о Земле. - 2001. - Т. 3. - № 1. - С. 1-35.
6. **Багдасаров Ю.А.** Линейно-трещинные тела карбонатитов – новая субформация ультраосновных-щелочных карбонатитовых комплексов // Доклады АН СССР. – 1979. Т.248. №2. – С. 412-415.
7. **Багдасаров Ю.А.** О полиформационности карбонатитов и объеме термина «карбонатит» // Записки ВМО. – 1992. – Ч.121. № 2. – С. 110-116.
8. **Бабин Г.А.,** Владимиров А.Г., Руднев С.Н. Венд-кембрийские вулканические пояса Алтае-Саянской складчатой области // Современные проблемы формационного анализа, петрология и рудоносность магматических образований. Новосибирск: СО РАН, филиал ГЕО, 2003. - С. 24-26.
9. **Берзин Н.А.,** Колман Р.Г., Добрецов Н.Л., Зоненшайн Л.П., Сючань С., Чанг Э.З. Геодинамическая карта западной части Палеоазиатского океана // Геология и геофизика. 1994. - Т. 35. - № 7-8. - С.8 – 28.
10. **Блох А.М.,** Дагаева И.В. Природа сульфатов среднепалеозойских осадочных толщ Тувинского прогиба // Советская геология. – 1987. - №10. – С. 91-99.
11. **Болонин А.В.** Геохимические особенности карбонатитов комплексного железо-флюорит-барит-редкоземельного месторождения // Изв. Вузов. Геология и разведка. – 1987. - №1. – С. 19-24.
12. **Болонин А.В.** Редкие земли, иттрий, уран, торий и стронций в рудах Карасугского карбонатитового месторождения в Туве // Руды и металлы. – 1999. - №6. – С. 31-43.
13. **Болонин А.В.** Морфология и структурный контроль карбонатитов Карасугского месторождения, Тува // Руды и металлы. – 2002. - №2. – С.34-43.

14. **Болонин А.В.** Комплексные карбонатитовые руды Центральной Тувы и перспективы их освоения. // Руды и металлы. – 2007. - №6. – С. 16-26.
15. **Болонин А.В., Никифоров А.В.** Химический состав минералов карбонатитов Карасугского месторождения в Туве // Геология рудных месторождений. – 2004. – Т. 46 - №5. – С. 427-443.
16. **Болонин А.В.,** Кайкова Т.М., Комарницкий Г.М. О карбонатитовой природе комплексного железо-флюорит-барит-редкоземельного месторождения // Изв. вузов. Геология и разведка. - 1984. - № 3. – С.59-64.
17. **Болонин А.В.,** Никифоров А.В, Лыхин Д.А., Сугоракова А.М. Чайлюхемское флюорит-барий-стронций редкоземельное карбонатитовое рудопроявление (Западный Саян) // Геология рудных месторождений. – 2009. –Т.51. - №1. – С. 20-37.
18. **Борисенко А.С.,** Павлова Г.Г., Васюкова Е.А., Травин А.В., Говердовский В.А., Гусев Н.И. Возраст лампрофиров Алтая и северо-запада Монголии и их соотношения с другими типами магматизма и оруденением // Геология и минерагения Сибири. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2010. - С.143-149.
19. **Борисенко А.С.,** Боровиков А.А., Васюкова Е.А., Павлова Г.Г., Рагозин А.Л., Прокопьев И.Р., Владыкин Н.В. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании // Геология и геофизика. - 2011. - Т. 52. - № 1. - С.182-206.
20. **Борисов А.Б.** Минералогия и генезис бенстонитовых карбонатитов Мурунского массива // Вестник Ленинградского университета. - 1985. – Т. 21. – С. 97-102.
21. **Бородин Л.С.** Парагенезисы минералов Nb, Zr, Ti и фации глубинности карбонатитов. Петрология и геохимические особенности комплекса ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов. – М.: Наука. - 1965. С. 221-245.
22. **Бредихина С.А.** Р-Т-Х параметры и геохимические особенности образования флюорита на месторождениях различных генетических типов // Дис. ... к.г.-м.н.. Новосибирск, 1991. – 227 с.
23. **Бредихина С.А., Мельгунов С.В.** О физико-химических параметрах образования флюоритов из флюорит-барит-железорудного оруденения Тувинской АССР // Геология и геофизика. – 1989. - №10. – С.61-68.
24. **Буллах А.Г., Иванников В.В.** Проблемы минералогии и петрологии карбонатитов. Л.: Недра, 1984. – 240 с.
25. **Булнаев К.Б.** Изотопный (Rb-Sr и K-Ar) возраст пород Монголо-Забайкальского вулканического пояса // Доклады РАН. – 2002. - Т. 383. - № 5. - С. 665-667.
26. **Бухаров Н.С.** Нижний кембрий Восточной Тувы (стратиграфия, фации, условия формирования пород). Дис. ... к.г.м.н. Новосибирск, 1983. - 235 с.

27. **Васюкова Е.А.**, Изох А.Э., Борисенко А.С., Павлова Г.Г., Сухоруков В.П., Чан Туан Ань. Петрология и возрастные рубежи раннемезозойских лампрофиров Горного Алтая // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 12. С. 2001-2021.
28. **Владыкин Н.В.** Билибинский массив-раслоенный высокодифференцированный комплекс К-ультраосновных-щелочных пород // ДАН. – 1996. - Т.349. - № 6. - С.972-975.
29. **Владыкин Н.В.** Петрология и рудоносность К-щелочных пород Монголо-Охотского ареала магматизма // Дис. ... д.г.-м.н. в форме научного доклада. Иркутск, 1997. - 80 с.
30. **Владыкин Н.В.** Петрология калиево-щелочных лампроит-карбонатитовых комплексов, их генезис и рудоносность // Геология и геофизика. - 2009. - Т.50. - №12. - С. 1443-1455.
31. **Владыкин Н.В.** Формационная принадлежность и генезис суперкрупных карбонатитовых месторождений редкоземельных элементов // Материалы международной конференции по геохимии магматических пород / Школа «Щелочной магматизм Земли». Крымское Приморье. - 2010.
32. **Владыкин Н.В.** Петрология и вещественный состав редкометалльных щелочных комплексов Южной Гоби (Монголия) // Геология и геофизика. - 2013. - Т. 54. - № 4. - С.545-568.
33. **Владыкин Н.В.**, Торбеева Т.С., Цыпукова С.С. Петрология пикрит-лампроит-карбонатитовой ассоциации Вост. Прианабарья и источники щелочного магматизма // Тезисы Всероссийского семинара Геохимия магматических пород, школы «Щелочной магматизм Земли» - 2005 / geo.web.ru/conf/alkaline/2005/69.html.
34. **Волкова Н.И.**, Ступаков С.И., Бабин Г.А. и др. Глаукофановые сланцы Куртушибинского хребта: геохимия, природа протолита, возраст // Геодинамическая эволюция Центрально-Азиатского подвижного пояса / Мат. совещ., вып. 6, т. 1. Иркутск, ИЗК СО РАН. 2008. - С. 71-73.
35. **Врублевский В.В.** Петрология карбонатитовых комплексов консолидированных складчатых областей: на примере Южной Сибири и Тянь-Шаня. Диссертация доктора геол-мин. наук. Томск, 2003. - 303 с.
36. **Геологическая карта** Тувинской АССР масштаба 1:500000 // Под редакцией Подкаменного А.А. и Шермана М.Л. Л.: ВСЕГЕИ, 1983.
37. **Гинзбург А.И.**, **Самойлов В.С.** К проблеме карбонатитов // ЗВМО. – 1983. Вып.2. – С.164-176.
38. **Гинзбург А.И.**, **Эпштейн Е.М.** Карбонатитовые месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. – М.: Наука. – 1968. - С. 152-219.
39. **Глевасский Е.Б.**, **Кривдик С.Г.** Докембрийский карбонатитовый комплекс в Приазовье. – Киев: Наукова думка, 1981. – С. 227.

40. **Говердовский В.А., Третьякова И.Г.** Геологическое строение, магматизм и металлогения Юстыдского рудного узла Алтая // Горно-Алтайск, 2011. - С. 248.
41. **Головачев Ф.А.** К вопросу об Иштихемском и других железорудных месторождениях Тувы. Кызыл. Горная экспедиция. - 1955. - Кн. 1. - 37 с.
42. **Гречищев О.К., Жмодик С.М., Щербов Б.Л.** Редкометальное месторождение Улуг-Танзек (Тува, Россия). Новосибирск: «Гео», 2010. – 195 с.
43. **Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П. и др.** Вторичные включения расплава в оливине неизмененных кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия // ДАН. – 2003. – Т. 388. - № 3. – С. 369-372.
44. **Добрецов Н.Л., Молдаванцев Ю.Е., Казак А.П. и др.** Петрология и метаморфизм древних офиолитов (на примере Полярного Урала и Западного Саяна). Новосибирск: Наука, 1977. - 219 с.
45. **Дорошкевич А.Г.** Вещественный состав и условия образования позднемезозойских редкоземельных карбонатитов Западного Забайкалья. Автореф. канд. дисс. Улан-Удэ, 2002. – 25 с.
46. **Дорошкевич А.Г., Рипп Г.С., Сергеев С.А.** U-Pb (SHRIMP-II) изотопное датирование цирконов из щелочных пород Витимской провинции, Западное Забайкалье // ДАН. – 2012а. – Т.443. - №1. – С.297-301.
47. **Дорошкевич А.Г., Рипп Г.С., Сергеев С.А., Конопелько Д.Л.** U-Pb (SHRIMP-II) геохронология Мухальского щелочного массива, Западное Забайкалье // Геология и геофизика. – 2012б. – Т.53. - №2. – С.169-174.
48. **Егоров Л.С.** О генетической определенности понятия «карбонатит» // ЗВМО. – 1990а. Вып. 1. – С. 134-147.
49. **Егоров Л.С.** Проблема полиформационности карбонатитов и псевдокарбонатиты // ЗВМО. – 1990б. Вып. 3. – С. 99-111.
50. **Егоров Л.С.** Ийолит-карбонатитовый плутонизм. Л.: Недра, 1991. – 260 с.
51. **Еремеев В.П., Сибилев А.К.** Саяно-Тувинский гипербазитовый пояс и связанная с ним металлогения // Актуальные вопросы современной петрологии. Н.: Наука, 1974.
52. **Ефимов А.Ф., Плоско В.В., Шраменко И.Ф. и др.** Геохимические критерии поисков редкометальных линейных щелочных комплексов // Прогнозирование и оценка карбонатитов. – М.: ИМГРЭ, 1989. - С. 5-45.
53. **Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М.** Тектоника литосферных плит территории СССР. М.: Недра, 1990. - Т. 1. - 325 с. - Т.2. – 334с.
54. **Иванов К.С.** О природе карбонатитов Урала // Литосфера. - 2011. - № 1. - С. 20-33.

55. **Изох А.Э.,** Каргополов С.А., Шелепаев Р.А. и др. Базитовый магматизм кембрийско-ордовикского этапа Алтае-Саянской складчатой области и связь с ним метаморфизма высоких температур и низких давлений // *Материалы науч. конф. "Актуальные вопросы геологии и минерагении юга Сибири"*. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2001. - С. 68–72.
56. **Капустин Ю.Л.** Петрохимические особенности ультрамафитов карбонатитовых комплексов // *Геохимия*. – 1991. - №12. – С.1752-1767.
57. **Карбонатиты** [Сб.] / Под ред. О. Таттла, Дж. Гиттинса. — М.: «Мир», 1969. — 486 с.
58. **Кобылкина О.В.** Особенности вещественного состава и условия образования барий-стронциевых карбонатитов проявления Халюта. Автореф. канд. дисс. Улан-Удэ, 2002. – 25 с.
59. **Коваленко В.И.,** Ярмолук В.В., Андреева И.А. и др. Типы магм и их источники в истории Земли. Часть 2. Редкометальный магматизм: ассоциации пород, состав и источники магм, геодинамические обстановки формирования. М: ИГЕМ РАН, 2006. – С. 182-185.
60. **Когарко Л.Н.,** Грин Д.Х. Фазовые равновесия при плавлении мелилитового нефелинита под давлением до 60 кбар // *ДАН*. - 1998. - Т. 359. - № 4. - С. 522-524.
61. **Когарко Л.Н.,** Зартман Р.Э. Новые данные о возрасте Гулинской интрузии и проблема связи щелочного магматизма Маймеча-Котунской провинции с Сибирским суперплюмом (данные по изотопии U-Th-Pb системы) // *Геохимия* – 2011. - № 5. - С. 462-472.
62. **Козаков И.К.,** Сальникова Е.Б., Бибикина Е.В. и др. О полихронности развития палеозойского гранитоидного магматизма в Тувино-Монгольском массиве: результаты U-Pb геохронологических исследований // *Петрология*. - 1999. - Т. 7. - № 6. - С. 631–643.
63. **Конев А.А.** Нефелиновые породы Саяно-Байкальской горной области. Н: Наука, 1982.
64. **Конев А.А.,** Черненко А.И., Фефелов Н.Н. и др. Калий-аргоновый возраст нефелиновых пород Прибайкалья // *Геология и геофизика*. – 1975. - № 4. – С. 141-146.
65. **Конев А.А.,** Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Н: СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1996.
66. **Коростин П.В.** Геология и железорудные месторождения Улаятай-Чозской рудной зоны (Тувинская автономная область): Диссертация на соиск. учен. степни канд геол.-мин. наук. – Л.: ВСЕГЕИ, 1957.
67. **Кулик Н.А.,** Мельгунов С.В. Об эволюции минералообразования в комплексных гематит-флюорит-бастнезитовых проявлениях юга Тувы // *Геология и геофизика*. – 1992. - №2. – С.93-103.

68. **Кулик Н.А., Мельгунов С.В.** Анкерит-кальцитовые ассоциации комплексных железо-редкоземельных месторождений юга Тувы // *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии*. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1995. – Т.11. – С.7-18.
69. **Лапин А.В.,** Малышев А.А., Плошко В.В. Карбонатиты зоны Татарского глубинного разлома на Енисейском кряже // *ГРМ*. – 1987. №1. – С. 30-46.
70. **Лебедев В.И.** Рудномагматические системы эталонных арсенидно-кобальтовых месторождений. Новосибирск: СО РАН, 1998.
71. **Лебедев В.И.,** Черезова О.С., Котельников В.И. и др. Информационный отчет о научно-исследовательской деятельности ТуВИКОПР СО РАН за 2004 г. – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2004. – 48 с.
72. **Лебедев В.И.** и др. Информационный отчет о научно-исследовательской деятельности ТуВИКОПР СО РАН за 2005 г. – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2006. – 68 с.
73. **Лебедев В.И.** и др. Информационный отчет о научно-исследовательской деятельности ТуВИКОПР СО РАН за 2007 г. – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2008. – 73 с.
74. **Лебедев В.И.** и др. Информационный отчет о научно-исследовательской деятельности ТуВИКОПР СО РАН за 2009 г. – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2008. – 84 с.
75. **Лебедев Н.И.** Минерально-сырьевые ресурсы Тувы: краткая характеристика месторождений полезных ископаемых. М: Академия Естествознания, 2013. – 282 с.
76. **Левин В.Я.,** Роненсон Б.М., Левина И.А. Карбонатиты щелочной провинции Ильменских Вишневых гор на Урале // *ДАН СССР*. – 1978. - Т.240. - №4. – С. 930-933.
77. **Левин В.Я.,** Роненсон Б.М., Самков В.С. и др. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург, 1997. – 274 с.
78. **Мельгунов С.В.,** Пономарчук В.А., Шипицын Ю.Г. Редкие земли во флюоритах из комплексных железорудных проявлений юга Алтае-Саянской складчатой области // *Редкоземельные элементы в магматических породах*. Новосибирск, 1988. – С. 59-73.
79. **Метелкин Д.В.,** Гордиенко И.В., Климук В.С. Палеомагнетизм верхнеюрских базальтов Забайкалья: новые данные о времени закрытия Монголо-Охотского океана и мезозойской внутриплитной тектонике Центральной Азии // *Геология и геофизика*. - 2009. - Т. 48. - № 10. - С. 1061-1073.
80. **Минаков Ф.В.,** Дудкин О.Б., Каманев Е.А. Хибинский карбонатитовый комплекс // *ДАН СССР*. – 1981. – Т.259. – С.58-60.
81. **Митропольский А.С.** Геология и генезис Карасугского комплексно-ураново-железородного месторождения: Диссертация на соиск. учен. степни канд геол.-мин. наук. 1958 / Фонды ВИМС.

82. **Митропольский А.С.** Гидротермальные комплексные железорудные месторождения // Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области. – М.: Издательство АН СССР, 1959 – Т. 1. – Кн. 2. – С. 498-511.
83. **Митропольский А.С.** О древних зонах окисления месторождений карбонатных руд Западной Тувы // Геология и геофизика. – 1962. - №1. – С. 64-77.
84. **Митропольский А.С.** Об условиях образования рудных тел карбонатно-железорудных месторождений Тувы // Проблемы образования рудных столбов. Новосибирск: Наука, 1972. С. 418-424.
85. **Митропольский А.С.,** Любимов М.В., Липагина В.Я. и др. Окончательный отчет о геолого-разведочных работах, проведенных на Карасугском комплексном месторождении в период с 1947 по 1954 гг. // Горная энциклопедия, 1955 / Фонды ВИМС.
86. **Митропольский А.С., Кулик Н.А.** Висмут-никель-кобальтовое оруденение в зонах мезозойской активизации Горного Алтая и Западной Тувы // Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 11. Проблемы металлогении областей тектономагматической активизации. М.: Наука, 1975. – С. 306-313.
87. **Наумов В.Б.,** Коваленко В.И., Соболев А.В. и др. Несмесимость силикатных и солевых расплавов по данным изучения включений в высокотемпературном флюорите // ДАН СССР. – 1986. – Т. 288. – № 2. – С. 453-456.
88. **Наумов В.Б.,** Соловова И.П., Коваленко В.И. и др. Природные фосфатно-силикатные расплавы // ДАН СССР. – 1988. – Т. 300. - № 3. – С. 672-675.
89. **Никифоров А.В.** Геолого-геохимическое сходство и изотопное многообразие позднемезозойского карбонатитового магматизма Центральной Азии // Граниты и процессы рудообразования: материалы Всерос. конф., посвящ. памяти акад. В.И. Коваленко (Москва, ИГЕМ РАН, 25-26 окт. 2011 г.). - М., 2011. - С. 93-95. - Библиогр.: с. 94-95.
90. **Никифоров А.В., Ярмолюк В.В.** Позднемезозойская Центрально-Азиатская карбонатитовая провинция // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса. - Иркутск, 2004. – Т. 2. – С. 47-49.
91. **Никифоров А.В.,** Ярмолюк В.В., Покровский Б.Г., Коваленко В.И., Иванов В.Г., Андреева И.А., Журавлев Д.З., Рипп Г.С., Владыкин Н.В., Коршунов В.В. Позднемезозойские карбонатиты Западного Забайкалья: минералогические, химические и изотопные (O, C, S и Sr) характеристики и соотношение с щелочным магматизмом // Петрология. – 2000. – Т.8 - №3. – С.278-302.
92. **Никифоров А.В.,** Болонин А.В., Сугоракова А.М., Попов В.А., Лыхин Д.А. Карбонатиты Центральной Тувы: геологическое строение, минеральный и химический состав // Геология рудных месторождений. – 2005. Т.47. - №4. – С.360-382.
93. **Никифоров А.В.,** Болонин А.В., Покровский Б.Г., Сугоракова А.М., Чугаев А.В., Лыхин Д.А. Геохимия изотопов (O, C, S, Sr) и Rb-Sr возраст карбонатитов

- Центральной Тувы // Геология рудных месторождений. – 2006. Т. 48. - № 4. – С. 296-319.
94. **Онтоев Д.О.** Некоторые вопросы геологии фтор-редкоземельно-железородных месторождений // Геология рудных месторождений. – 1963. – Т.5. - №6. – С.18-33.
95. **Онтоев Д.О.** Химизм процессов изменения пород и образования фтор-редкоземельно-железных руд // Геология рудных месторождений. – 1966. – Т.8. - №4. – С.66-83.
96. **Онтоев Д.О.** Геология комплексных редкоземельных месторождений. М.: Недра, 1984. - С. 59-78.
97. **Онтоев Д.О.** Комплексные редкоземельные месторождения – новые источники бария, стронция и фтора // Сов. геология. - 1988. - №4. – С.33-42.
98. **Онтоев Д.О., Кандинов М.Н.** Связь геологических и термобарических условий формирования фтор-железо-редкоземельных месторождений // Термобарогеохимия и рудогенез / Материалы VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. – Владивосток, 1980.
99. **Онтоев Д.О., Кандинов М.Н., Корытов Ф.Я., Гундсамбуу Ц.** О температурных условиях формирования флюорит-редкоземельно-железородных месторождений // Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979. – Т. 1. – С.199-206.
100. **Павлова Г.Г., Борисенко А.С., Травин А.В., Третьякова И.Г., Жукова И.А.** Пермо-триасовый магматизм и Ag-Sb оруденение ЮВ Алтая и СЗ Монголии // Геология и геофизика. – 2008. - Т. 49. - № 7. - С. 720-733.
101. **Панина Л.И.** Физико-химические условия формирования пород в интрузивах щелочно-ультраосновной формации // Геология и геофизика. – 1985. - №1. – С. 39-51.
102. **Панина Л.И., Владыкин Н.В.** Лампроиты Мурунского массива и их генезис // Геология и Геофизика. – 1994. - Т.35. - № 12. - С. 100-113.
103. **Панина Л.И., Моторина И.В.** Жидкостная несмесимость глубинных магм и зарождение карбонатитовых расплавов // Геохимия. – 2008. - №5. – С. 487-504.
104. **Панина Л.И., Усольцева Л.М.** Щелочные высококальциевые сульфатно-карбонатные включения в мелилит-монтичеллит-оливиновых породах Маломурунского массива (Алдан) // Петрология. – 1999. – Т. 7. - № 6. – С. 653-669.
105. **Панина Л.И., Усольцева Л.М.** Роль жидкостной несмесимости в образовании кальцитовых карбонатитов Маломурунского массива. – 2000. – Т. 41. - № 5. – С. 655-670.
106. **Панина Л.И., Сазонов А.М., Усольцева Л.М.** Мелилитовые и мелилит-содержащие породы Крестовской интрузии (Полярная Сибирь) и их генезис // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. - № 9. – С. 1314-1332.

107. **Петров О.В., Проскурнин В.Ф.** Раннемезозойские карбонатиты в складчатых образованиях Таймыра // Доклады РАН. - 2010. - Т. 435. - № 6. – С. 1592–1595.
108. **Петрографический кодекс России.** Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования / Жданов В.В., Костин А.Е., Кухаренко Е.А. и др.; Под ред. Богатики О.А., Петров О.В., Морозов А.Ф. и др. – Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ, 2009. – 200 с.
109. **Пожарицкая Л.К.** Минералого-петрографические особенности карбонатитов // Геологические месторождения редких элементов. – 1962. - Вып. 17. – С. 70-86.
110. **Прокопьев И.Р.,** Боровиков А.А., Павлова Г.Г., Борисенко А.С. Роль хлоридно-карбонатных расплавов в формировании сидеритовых карбонатитов Fe-F-REE месторождения Карасуг (Республика Тува, Россия) // Доклады академии наук. - 2014. – Т.455. - №5. – С.572-575.
111. **Прокофьев В.Ю.,** Наумов В.Б., Иванова Г.Ф., Савельева Н.И. Исследование флюидных включений в криолите и сидерите месторождения Ивигтут (Гренландия) // Геохимия. – 1990. - № 12. - С. 1783-1788.
112. **Прокофьев В.Ю.,** Средкин М.В., Зотов И.А., Аношечкина В.А. Новые данные по расплавленным и флюидным включениям в некоторых минералах Магнетит-апатитового и Флогопитового месторождений Ковдорского массива (Кольский полуостров) в связи с их генезисом // ДАН. – 2005. – Т. 402. - № 5. – С. 665-670.
113. **Проскурнин В.Ф.,** Петров О.В., Гавриш А.В., Падерин П.Г., Мозолева И.Н., Петрушков Б.С., Багаева А.А. Раннемезозойский пояс карбонатитов полуострова Таймыр // Литосфера. – 2010. - № 3. – С. 95-102.
114. **Пузанов Л.С.** О генетическом типе флюорит-барит-железородного оруденения Тувинской АССР // ДАН СССР. - 1975. – Т.225. - №3. – С.669-672.
115. **Пузанов Л.С.** Условия образования флюоритов различных типах рудных формаций // Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978. – С.129-135.
116. **Пузанов Л.С., Кандинов М.Н.** Означении жидкой углекислоты в минералах флюорит-барит-железородного оруденения // Совещ. «Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования». Львов, 1975. – С. 96-98.
117. **Пузанов Л.С.,** Кандинов М.Н., Хитаров Д.Н., Харламов Е.С. Значение углекислоты при формировании карбонатитового флюорит-барит-железородного оруденения Восточной Сибири // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Киев: Наук. думка, 1978. – С. 57-62.
118. **Расс И.Т.** Геохимические особенности карбонатитов – индикатор состава, дифференциации и эволюции мантийных магм // Геохимия. – 1998. - № 2. - С. 137-146.
119. **Расс И.Т., Плечов П.Ю.** Включения расплавов в оливинах оливин-мелилитовой породы, массив Гули, северо-запад Сибирской платформы // ДАН. - 2000. - Т. 375. - № 3. С. 389-392.

120. **Реддер Э.** Флюидные включения в минералах. Пер. с англ. – М: Мир, 1987. – 631 с.
121. **Рипп Г.С.,** Кобылкина О.В., Дорошкевич А.Г., Шаракшинов А.О. Позднемезозойские карбонатиты Западного Забайкалья. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2000. – 224 с.
122. **Рипп Г.С.,** Платов В.С., Гусев Ю.П., Кобылкина О.В., Дорошкевич А.Г., Посохов В.Ф. Новый щелочно-основной карбонатитовый комплекс в Западном Забайкалье // Отечественная геология. – 2002. - №5-6. – С.9-16.
123. **Рябчиков И.Д.** Процессы мантийного маγμαобразования // Эволюция магматизма в истории Земли. М: Наука, 1987. – С. 349-371.
124. **Сафонов О.Г.** Камафугитовые расплавы как продукты взаимодействия перидотита с хлоридно-карбонатными жидкостями при давлениях 1-7 Гпа // Доклады РАН. – 2011. – Т. 440. - № 1. - С. 111–115.
125. **Салтыковский А.Я., Орлмаа Д.** Позднепалеозойский-мезозойский вулканизм Северной Монголии и Западного Забайкалья. М.: Наука, 1977. - 202 с.
126. **Сальникова Е.Б.,** Яковлева С.З. и др. Бастнезит-перспективный минерал-геохронометр для U-Pb-геохронологических исследований // ДАН. - 2010. - Т. 430. - № 3. - С. 386-388.
127. **Самойлов В.С.** Геохимия карбонатитов. – М.: Наука. – 1984. – 191 с.
128. **Самойлов В.С., Коваленко В.И.** Комплексы щелочных пород и карбонатитов Монголии. М: Наука, 1983.
129. **Самойлов В.С.,** Коваленко В.И., Наумов В.Б. и др. Несмесимость силикатных и солевых расплавов при формировании щелочного комплекса Мушугай-Худук (Южная Монголия) // Геохимия. – 1988. - № 10. – С. 1447-1460.
130. **Ситникова М.А.** Минералогия карбонатитов массива Салланлатва, Кольский полуостров: Диссертация канд. геол-мин наук. – СПбГУ, 2004. - 211 с.
131. **Ситникова М.А.,** Зайцев А.Н., Уолл Ф., Шахмурадян А.Р., Субботин В.В. Породообразующие карбонаты в карбонатитах Салланлатвинского массива (Кольский п-ов) / Геохимия магматических пород. М: Мир, 2000.
132. **Смелянская Г.А.,** Хонина О.В., Зверев Л.В. Технологическое изучение комплексных руд Карасугского месторождения. 1950 / Фонды ВИМС.
133. **Соловова И.П.,** Гирнис А.В., Рябчиков И.Д. Включения карбонатных и силикатных расплавов в минералах щелочных базальтоидов Восточного Памира // Петрология. – 1996. – Т. 4. – С. 339-363.
134. **Соловова И.П.,** Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. и др. Изучение включений в минералах карбонатитового комплекса Палабора (Ю. Африка) // Геохимия. – 1998. - № 5. – С. 435-447.

135. **Соловова И.П.**, Гирнис А.В., Расс И.Т., Кононкова Н.Н., Келлер Й. Состав и эволюция высококальциевых флюидонасыщенных расплавов. Включения в минералах оливинового мелилитита (Мальберг, Рейнский грабен) // Геохимия. - 2005. - №9. - С. 928-946
136. **Соловова И.П.**, Гирнис А.В., Рябчиков И.Д. Минералогия закристаллизованных карбонатитовых расплавов: включения в клинопироксенах и карбонатитовые жилы в составе ультракальциевого базальтоидного комплекса Дункельдык, Памир. РАН-СПбГУ-ГЕОХИ-СПбГУ, 2008. – С. 146-147.
137. **Сугоракова А.М.**, Лебедев В.И., Ярмолук В.В., Никифоров А.В. Геохронология внутриплитного магматизма Тувы // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Науч. тр. ТуВИКОПР СО РАН. Кызыл, 2004. – С. 50-53.
138. **Сук Н.И.** Экспериментальное исследование силикатно-карбонатных систем // Петрология. – 2001. – Т. 9. - № 5. – С. 547-558.
139. **Третьякова И.Г.**, Борисенко А.С., Лебедев В.И., Павлова Г.Г., Говердовский В.А., Травин А.В. Возрастные рубежи формирования кобальтового оруденения Алтае-Саянской складчатой области и его корреляция с магматизмом // Геология и геофизика. - 2010. - Т. 51. - № 9. - С. 1379-1395.
140. **Третьякова И.Г.** Возрастные рубежи формирования гидротермального кобальтового оруденения Алтае-Саянской складчатой области и его соотношения с магматизмом // Дис. ... к.г.-м.н.. Новосибирск, 2011. – 186 с.
141. **Фролов А.А.**, Толстов А.В., Белов С.В. Карбонатитовые месторождения России // М.:НИА-Природа, 2003.
142. **Ханчук А.И.** Палеогеодинамический анализ формирования рудных месторождений Дальнего Востока России // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука, 2000. - Т.1. - С. 5-34.
143. **Хомяков А.П.** Особенности минералогии и распределения редких элементов в одном из месторождений фторкарбонатов редких земель // Минералогия и генетические особенности щелочных массивов. М: Наука, 1964.
144. **Хомяков А.П., Семенов Е.И.** Гидротермальные месторождения фторкарбонатов редких земель. М.: Наука, 1971.
145. **Шапошников Г.Н., Стрельников С.И.** Основные особенности проявления разломной тектоники Тувы // Материалы по геологии Тувинской АССР. – 1981. - Выпуск V. С. 23-37.
146. **Шурупов В.В.**, Полевая Н.И., Миркина С.Л. О мезозойском времени минерализации и гидротермального изменения некоторых интрузивных пород Тувы // Абсолютное датирование тектоно-магматических циклов и этапов оруденения по данным 1964 г. М: Наука, 1966. – С. 317-325.
147. **Ярмолук В.В.**, Иванов В.Г. Магматизм и геодинамика Западного Забайкалья в позднем мезозое и кайнозое // Геотектоника. – 2000. - № 2. – С. 43-64.

148. **Ярмолюк В.В.**, Коваленко В.И. Глубинная геодинамика и мантийные плюмы, их роль в формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса // *Петрология*. – 2003. – Т. 11. - № 6. – С. 504-531.
149. **Ярмолюк В.В.**, Коваленко В.И., Ковач В.П. и др. Магматизм как отражение эволюции коровых и мантийных процессов в истории формирования Центрально-Азиатского складчатого пояса [включая южные регионы Сибири] (данные геохронологических и изотопно-геохимических исследований) // *Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы науч. совещ. по Программе фундам. исслед. (Иркутск, 19-22 окт. 2004 г.)*. - Иркутск, 2004. - Т. 2. - С. 171-174
150. **Andersen T.** Coexisting silicate and carbonatitic magmas in the Qassiarsuk complex, Gardar rift, Southwest Greenland // *Canadian Mineralogist*. - 2008. - V. 46. - P. 933-950.
151. **Andersen T.**, Carr P, Erambert M. Late-magmatic mineral assemblages with siderite and zirconian pyroxene and amphibole in the anorogenic Mt Gibraltar microsyenite, New South Wales, Australia, and their petrological implications // *Lithos*. - 2012. - V. 151. - P. 46–56.
152. **Andersen A.K.**, Cosca M. A., Larson P. B. Timing of carbonatite magmatism in the bear lodge alkaline complex, WY // *GSA's 125th Anniversary Annual Meeting & Exposition*. 27–30 October, 2013. - Denver. Colorado. USA.
153. **Bailey D.K.** Mantle carbonatite eruptions: Crustal context and implications // *Lithos*. – 1990. – V.26. – P..37-42.
154. **Bédard L. P.**, Chown E. H. The Dolodau Dykes, Canada: an Example of an Archean Carbonatite // *Mineralogy and Petrology*. - 1992. - V. 46. - P. 109-121.
155. **Bell K.** Radiogenic isotope constraints on relationship between carbonatites and associated silicate rocks – a brief review // *Journal of Petrology*. - 1998. - V. 39. - P. 1987-1996.
156. **Bell K., Blenkinsop J.** Neodymium and strontium isotope geochemistry of carbonatites. *In: Carbonatites: Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, 1989. - P. 278-300.
157. **Bell K., Blenkinsop J., Kwon S. T., Tilton G. R., Sage R. P.** Age and radiogenic isotopic systematics of the Borden carbonatite complex, Ontario, Canada // *Canadian Journal of Earth Sciences*. - 1989. - V.24. - N 1. - P. 24-30.
158. **Bell K., Tilton G. R.** Nd, Pb and Sr Isotopic Compositions of East African Carbonatites: Evidence for Mantle Mixing and Plume Inhomogeneity // *Journal of Petrology*. - 2001. - V. 42. - Is. 10. - P. 1927-1945.
159. **Brögger W.C.** Die Eruptivegesteine des Kristiangebietes // *IV Das Fengebiet in telemarken, Norwegen / Norske Vidensk*, 1920. – 408p.
160. **Brooker R.A.** The effect of CO₂ saturation on immiscibility between silicate and carbonate liquids: an experimental study // *J. Petrol.* – 1998. – V. 39. – P. 1905-1915.

161. **Buckley H.A., Wooley A.R.** Carbonates of the magnesite-siderite series from four carbonatite complexes. *Mineralogical Magazine*. 1990. V. 54. P. 413-418.
162. **Carrol M.R., Rutherford M.J.** Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts // *Geophys. Res.* – 1985. – V. 90. – P. 601-612/
163. **Casquet C., Pankhurst R.J., Galindo C., Rapela C.W., Fanning C.M., Baldo E.G., Dahlquist J.A., González-Casado J.M., Colombo F.** A deformed alkaline igneous rock – carbonatite complex from the western Sierras Pampeanas, Argentina: evidence for late neoproterozoic opening of the clymene ocean? // ***Precambrian Research***. - 2008. - V. **165**. - P. **205-220**.
164. **Chalot-Prat F., Arnold M.** Immiscibility between calciocarbonatitic and silicate melts and related wall rock reactions in the upper mantle: a natural case study from Romanian mantle xenoliths // *Lithos.* – 1999. – V. 46. – N 4. – P. 627-659.
165. **Goodenough K.M., Upton B.G.J., Ellam R.M.** Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich “A-type” intrusion // *Lithos.* – 2000. - V. 51. - Is. 3. - P. 205–221.
166. **Cooper A.F., Paterson L.A.** Carbonatites from a lamprophyric dyke-swarm, south westland, New Zealand // *Canadian Mineralogist*. - 2008. - V. 46. - P. 753-777.
167. **Dalton J.A., Wood B.J.** The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle // *Earth and Planet. - . Sci. Letters.* – 1993. – V.119. – P. 511-525.
168. **Dasgupta R.,** Buono A., Whelan G., Walker D. High-pressure melting relations in Fe-C-S system: implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // *Geochim. Cosm. Acta.* – 2009. – V. 73. – P. 6678-6691
169. **Dasgupta R.,** Mallik A., Tsuno K., Withers A.C., Hirth G., Hirschmann M.M. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle // *Nature.* - 2013. - V. 493. - P. 211-215.
170. **Dawson J.B.,** Pinkerton H., Norton G.E., Pyle D.M. Physico-chemical properties of alkali-carbonatite lavas, Tanzania // *Geology.* - 1990. - V. 18. - P. 260-263.
171. **Dobson D.P.,** Jones A.P., Rabe R., Sekine T., Kurita K., Taniguchi T., Kondo T., Kato T., Shimomura O., Urakawa S. In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure // *Earth Planet Science Letters.* - 1996. - V. 143. - Is.(1-4). - P. 207-215.
172. **Donskaya T.V.,** Gladkochub D.P., Mazukabzov A.M., Ivanov A.V. Late Paleozoic – Mesozoic subduction-related magmatism at the southern margin of the Siberian continent and the 150 million-year history of the Mongol-Okhotsk Ocean // *Journal of Asian Earth Sciences.* - 2013. - V. 62. - P. 79–97.
173. **Doroshkevich A.G.,** Ripp G.S., Moore K.R. Genesis of the Khaluta alkaline-basic Ba-Sr carbonatite complex (West Transbaikala, Russia) // *Mineralogy and Petrology.* – 2010a. - V. 98. - P. 245-268.

174. **Doroshkevich A.G.**, Ripp G.S., Viladkar S. Newania carbonatites, Western India: example of mantle derived magnesium carbonatites // *Mineral. Petrol.* – 2010b. – V. 98. – P. 283-295.
175. **Doroshkevich A.G.**, Ripp G.S., Viladkar S., Vladykin N.V. The Arshan REE carbonatites, southwestern Transbaikalia: mineralogy, paragenesis and evolution // *Can. Mineral.* – 2008. – V.46. – P.807-824.
176. **Downes H.**, Wall F., Demény A., Szabó Cs. Continuing the Carbonatite Controversy: Preface // *Mineralogical Magazine.* - 2012. - V.76. - P. 255-257.
177. **Erdosh G.** Cargill carbonatite complex, Canadian Precambrian Shield. In: A. J. G. Notholt, R. P. Sheldon, D. F. Davidson (eds.) *Phosphate Deposits of the World: Volume 2, Phosphate Rock Resources.* Cambridge University Press, New York. 1989. - P. 36-41.
178. **Farges F.**, Munoz M., Siewert R., Malavergne V., Brown G.E.Jr., Behrens H., Nowak M., Petitt P-E. Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part II. Ni in water-bearing glasses // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 2001. - V. 65. - No. 10. - P. 1679–1693.
179. **Gaspar J.C., Wyllie P.J.** Magnetite in the carbonatites from the Jacupiranga complex, Brazil // *American Mineralogist.* - 1983. - V. 6E. - P. 195-213.
180. **Genge M.J.**, Price G.D., Jones A.P. Molecular dynamics simulations of CaCO₃ melts to mantle pressures and temperatures: implications for carbonatite magmas // *Earth Planet Science Letters.* 1995. V. 131. No 3-4. P. 225-238.
181. **Gibson, S.A.**, Thompson, R.N., Dickin, A.P. Ferropicrites: geochemical evidence for Fe-rich streaks in upwelling mantle plumes // *Earth and Planetary Science Letters.* - 2000. - V.174. - P. 355-374.
182. **Guilbert J.M., Park C.F. Jr.** *The Geology of Ore Deposits.* W.H.Freeman and Company: New York, 1985.
183. **Gittins J.** The origin and evolution of carbonatite magmas // *Carbonatites: Genesis and Evolution.* London, 1989. – P. 580-600.
184. **Gittins J., Harmer R.E.** Myth and reality in the carbonatite – silicate rock “association” // *Miner. Petrol.* – 2003. – V.72. – P. 19-26.
185. **Gittins J., Jago B.C.** Differentiation of natrocarbonatite magma at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania // *Mineral Mag.* - 1998. – 62. – P. 759-768.
186. **Guzmics T., Zajacz Z.** Trace element partitioning between immiscible silicate and carbonate melts, based on natural melt inclusions from Kerimasi volcano, Tanzania // *Goldschmidt Conference Abstracts.* Florence, Italy. August 25-30. - 2013. - P. 1238.
187. **Halama R.**, Vennemann T., Siebel W., Markl G. The Grønneidal-ika carbonatite–syenite complex, south greenland: carbonatite formation by liquid immiscibility // *J. Petrol.* - 2005. V 46. - N 1. - P. 191–217.
188. **Hamilton D.L., Kjarsgaard B.A.** The immiscibility of silicate and carbonate liquids // *Afr. Geol.* – 1993. – V. 96. – N 3. – P. 139-142.

189. **Harlow G.E.** K in clinopyroxene at high pressure and temperature: an experimental study // *American Mineralogist*. - 1997. - V. 82. - P. 259–269.
190. **Harmer R.E.** The Petrogenetic Association of Carbonatite and Alkaline Magmatism: Constraints from the Spitskop Complex, South Africa // *Journal of Petrology*. - 1999. - V. 40. - No 4. - P. 525–548.
191. **Harmer R.E., Gittins J.** The case for primary, mantle-derived carbonatite magma // *J. Petrol.* – 1998. – V.39. – P. 1895-1903.
192. **Högbom A.G.** Über das Nephelinsyeitgebiet auf der Insel Alno // *Geol. Foren Stockholm Forh.* - 1895. – V.17. – P.100-160.
193. **Hou Z.,** Tian S., Xie Y. et al. The Himalayan Mianning–Dechang REE belt associated with carbonatite–alkaline complexes, eastern Indo-Asian collision zone, SW China // *Ore Geology Reviews*. – 2009. - N 36. - P. 65–89.
194. **Izokh A.E.,** Polyakov G.V., Shelepaev R.A., Vrublevsky V.V., Egorova V.V., Rudnev S.N., Lavrenchuk A.V., Borodina E.V., Oyunchimeg. T. Early Paleozoic large igneous province of the Central Asia mobile belt // *Large igneous provinces of Asia, mantle plumes and metallogeny. Abstracts of the International Symposium*. - Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2007. - P. 30-32.
195. **Jones A.P.,** Genge M., Carmody L. Carbonate Melts and Carbonatites // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. - 2013. - V. 75. - P. 289-322.
196. **Jones A.P.,** Kostoula T., Stoppa F., Woolley A.R. Petrography and mineral chemistry of mantle xenolites in a carbonate-rich melilitic tuff from Mt. Vulture volcano, Southern Italy // *Mineral. Mag.* – 2000. – V.64. – P.593-613.
197. **Kamenetsky M.B.,** Sobolev A.V., Kamenetsky V.S. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle // *Geology*. – 2004. – V. 32. – N 10. – P. 845-848.
198. **Keppler H.,** Wiedenbeg M., Shcheka S.S. Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth’s mantle // *Nature*. – 2003. – V.424. – P.414-416.
199. **Kjarsgaard B.A.** Phase relation of a carbonated high-CaO nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa // *J. Petrol.* – 1998. – V. 39. – P. 2061-2075.
200. **Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L.** Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites // *Mineral Mag.* – 1988. – 52. – P. 43-55.
201. **Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L.** The genesis of carbonatites by immiscibility // *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London, 1989. - P. 388-404.
202. **Klemme S.,** van der Laan S.R., Foley S.F., Günther D. Experimentally determined trace and minor element partitioning between clinopyroxene and carbonatite melt under upper mantle conditions // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1995. - V. 133. - P. 439–448.

203. **Kogarko L.N.**, Plant D.A., Henderson C.M.B. et al. Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, polar Siberia // *Contrib Mineral Petrol.* – 1991. – V. 109. – N 1. – P. 124-129.
204. **Kogarko L.N.**, Kononova V.A., Orlova M.A., Woolley A.R. The Alkaline Rocks and Carbonatites of the World. 2 // Former USSR. London, 1995. – 226 p.
205. **Kravchinsky V.A.**, Cogné J.-P., Harbert W., Kuzmin M.I. Evolution of the Mongol-Okhotsk ocean with paleomagnetic data from the suture zone // *Geophysical Journal International.* - 2002. - V.148. - P. 34-57.
206. **Le Bas M.J.** Carbonatite-nephelinite volcanism. - Willey, New York. – 1977. – P. 330.
207. **Le Bas M.J.** Nephelinites and carbonatites // *Geol Soc London Special Pub.* – 1987. – 30 (1). – p.53-83.
208. **Le Maitre R.W.** Igneous Rocks: a classification and Glossary of terms / Cambridge, 2002. – 236p.
209. **Lee W., Wyllie P.J.** Liquid immiscibility in the join $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaCO}_3$ at 1 GPa: implications for crystal carbonatites // *J. Petrol.* 1997. – V. 38. – N 9. – P. 1113-1135.
210. **Lee W., Wyllie P.J.** Petrogenesis of carbonatite magmas from mantle crust, constrained by the system $\text{CaO-(MgO-FeO)-(Na}_2\text{O-K}_2\text{O)-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{)-CO}_2$ // *Petrology.* - 1998. – V. 39. – P. 495-517.
211. **Li S.Z.**, Liu J.Z., Zhao G.C., Wu F.Y., Han Z.Z., Yang Z.Z. Key geochronology of Mesozoic deformation in the eastern block of the North China Craton and its constraints on regional tectonics: a case of Jiaodong and Liaodong Peninsula // *Acta Petrol. Sin.* – 2004. – V. 20. – P. 633–646 (in Chinese with English abstract).
212. **Litasov K. D., Ohtani E.** Eclogite-carbonate-chloride system at 7.0-16.5 GPa: Implications to diamond and mantle fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*- 2009. – P. 773-790.
213. **Litasov K.D.**, Safonov O.G., Ohtani E. Origin of Cl-bearing silica-rich melt inclusions in diamonds: Experimental evidence for an eclogite connection // *Geology.* - 2010. - V. 38 - No 12. - P. 1131-1134.
214. **Luhr J.F.** Experimental phase relations of water- and sulfur-saturated arc magmas and the 1982 eruptions of El Chichon Volcano // *J. Petrology.* – 1990. – V. 31. – P. 1071-1114.
215. **Maas R.**, Kamenetsky M.B., Sobolev A.B. et al. Sr, Nd and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia // *Geology.* – 2005. – V. 33. – N 7. – P. 549-552.
216. **Mao J.**, Wang Y., Li H. et al. The relationship of mantle-derived fluids to gold metallogenesis in the Jiaodong Peninsula: evidence from D-O-C-S isotope systematics // *Ore Geology Reviews.* - 2008. - V. 33. - N 3/4. - P.361-381.

217. **Martin L.H.J.**, Schmidt M.W., Mattsson H.B., Guenther D. Element partitioning between immiscible carbonatite and silicate melts for dry and H₂O-bearing systems at 1–3 Gpa // *Journal of Petrology*. - 2013. - V. 54. - No 11. - P. 2301-2338.
218. **Masaki Yu.**, Mika K., Hiroo K., Yoshikuni H. Geochemistry of syenite of the Palaborwa Carbonatite Complex, South Africa. // *Polar Geoscience*. - 2003. - V. 16. - P. 176-195.
219. **Matveev Y.A.**, Litvin Y.A., Perchuk L.L., Chudinovskikh L.T., Yapaskurt V.O. Intensive carbonate–silicate reactions in the K₂Mg(CO₃)₂-(Ca_{0.5}Mg_{0.5})SiO₃-Al₂O₃ system in experiment at 7 GPa: relation to Kokchetav-type diamond deposits // *Terra Nova*. - 1998. - V.10 (Supplement No. 1). - P. 39.
220. **McLeish D.F.**, Kressall R., Chakhmouradian A., Crozier J., Johnston S.T., Mortensen J.K. The Aley Carbonatite complex – Part 1. Structural evolution of a Cordilleran niobium deposit // *International Rare Metals Workshop / British Columbia Geological Survey*. Open File. – 2010. – No 10. - P. 21–23.
221. **Meert J.G.**, Walderhaug H.J., Torsvik T.H., Hendriks B.W.H. Age and paleomagnetic signature of the Alnø carbonatite complex (NE Sweden): Additional controversy for the Neoproterozoic paleoposition of Baltica // *Precambrian Research*. - 2007. - V. 154. - Is. 3-4. - P. 159-174.
222. **Mitchell R.H.** Carbonatites and carbonatites and carbonatites // *Can. Mineral*. – 2005. – V.43. – P.2049-2068.
223. **Morogan V.**, **Lindblom S.** Volatiles associated with the alkaline-carbonatite magmatism at Alno: a study of fluid and solid inclusions in minerals from the Langazsholmen ring complex // *Contrib. Mineral. Petrol*. – 1995. – V. 122. – N 3. – P. 262-274.
224. **Nielsen N.F.D.**, Solovova I.P., Veksler I.V. Parental melts of melilitolite and origin of alkaline carbonatite: evidence from crystallized melt inclusions. Gardiner complex // *Contrib. Mineral. Petrol*. – 1997. - V. 126. – P. 331-344.
225. **Ouyang H.**, Mao J., Santosh M., Zhou Zh., Wu Y., Hou L. Geodynamic setting of Mesozoic magmatism in NE China and surrounding regions // *Journal of Asian Earth Sciences*. - 2013. – V.78. – P. 222-236.
226. **Panina L.I.** Multiphase carbonate-salt immiscibility in carbonatite melts: data on melt inclusions from the Krestovskiy massif minerals (Polar Siberia) // *Contrib. Mineral. Petrol*. – 2005. – V. 150. – P. – 19-36.
227. **Patchett J.P.**, Kuovo O., Hedge C.E., Tatsumoto M. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: Evidence from Hf isotopes // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1981. - V. 78 (3). - P. 279-297.
228. **Pauly H.**, **Bailey J.C.** Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. *Monographs on Greenland / Meddelelser om Grønland*, 1999. - V. 316. – 60 p.

229. **Poulson S.R., Ohmoto Y.** An evolution of the solubility of sulphide sulfar in silicate melts from experimental data and natural samples // *Chem. Geol.* – 1990. – V. 85. – P. 57-75.
230. **Popov V. K.,** Maksimov S. O., Vrzhosek A. A., Chubarov V. M. Basaltoids and carbonatite tuffs of Ambinsky volcano (Southwestern Primorye): Geology and Genesis // *Russian Journal of Pacific Geology.* - 2007. - V. 1. - No. 4. - P. 371–389.
231. **Rankin A.H., Le Bas M.J.** Liquid immiscibility between silicate and carbonate melts in naturally occurring ijolite magma. – 1974. – V. 250. – P. 206-209.
232. **Rodrigues C.S.,** Lima P.R.A.S. Complexos carbonatiticos do Brasil. *Geologia* // Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Araxá, 1984. - 44 p.
233. **Romanovsky N. P.,** Malyshev Yu. F., Goroshko M. V., Gurovich V. G., Kopylov M. I. The Mesozoic Granitoid Magmatism and Metallogeny of the Central Asian and Pacific Belts Junction Area // *Russian Journal of Pacific Geology.* – 2009. - V. 3. - N. 4. - P. 338–355.
234. **Safonov O.G.,** Perchuk L.L., Litvin Yu.A. Melting relations in the chloride–carbonate–silicate systems at high-pressure and the model for formation of alkalic diamond–forming liquids in the upper mantle // *Earth and Planetary Science Letters.* - 2007. - V. 253. - P. 112–128.
235. **Safonov O.G.,** Chertkova N.V., Perchuk L.L., Litvin Yu.A. Experimental model for alkalic chloride-rich liquids in the upper mantle // *Lithos.* - 2009. - V. 112S. - P. 260–273.
236. **Sage R.P.** Geology of carbonatite-alkalic rock complexes in Ontario: Cargill Township Carbonatite Complex, district of Cochrane. Ontario Ministry of Northern Development and Mines, Mines and Minerals Division. Toronto, Canada. 1988. - 92 p.
237. **Sitnikova M.A.,** Zaitsev A.N., Chakhmourodian A.R., Pakhomovsky Ya.A., Wall F. Ba-Sr-REE mineralisation in the Sallanlatvi carbonatites, Kola Peninsula, Russia as a key to understanding the evolution of the late stage carbonatites // Abstract of European Union of Geosciences EUG XI 8-12 April 2001, Strasbourg, France. – 2001. - P. 492.
238. **Sweeney R.J.,** Prozesky V., Przybylowicz W. Selected trace and minor element partitioning between peridotite minerals and carbonatite melts at 18-46 kbar pressure // *Geochim. Cosm. Acta.* – 1995. – V. 59. – P. 3671-3683.
239. **Tappe S,** Foley S. F., Kjarsgaard B.A., Romer R.L. Heaman L.M., Stracke A., Jenner G.A. Between carbonatite and lamproite—Diamondiferous Torngat ultramafic lamprophyres formed by carbonate-fluxed melting of cratonic MARID-type metasomes // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 2008. - V. 72. - P. 3258–3286.
240. **Tuttle O.F., Gittins J.** (eds.) Carbonatites. Interscience, 1966. – 591 p.
241. **Travers G.,** Gomes C.B., Brotzu P., Buraglini N., Morbidelli L., Principato M.S., Ronca S., Ruberti E. Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rocks from the Araxá complex (Alto Paranaíba Province, Brazil) // *Anais da Academia Brasileira de Ciências.* - 2001. - V. 73. - No 1. - P. 71-98.

242. **Treiman A.H., Schedl A.** Properties of carbonatite magma and processes in carbonatite magma chambers // *Geology*. - 1983. - V. 91. - N. 4. - P. 437-447.
243. **Ulrych J., Pivec E., Zák K., Bendl J., Bosák P.** Alkaline and Ultramafic Carbonate Lamprophyres in Central Bohemian Carboniferous Basins, Czech Republic // *Mineralogy and Petrology*. - 1993. - V. 48. - P. 65-81.
244. **Veksler I.V.,** Neilsen T.F., Sokolov S.V. Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis // *J. of Petrology*. – 1998. – V. 39. – N 11-12. – P. 2015-2031.
245. **Veksler I.V.,** Dorfman A.M., Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts with implications to the origin of natrocarbonatite // *Geochim. Cosm. Acta*. – 2012. – V. 79. – P. 20-40.
246. **Vernikovskaya A. E.,** Datsenko V. M., Vernikovskiy V. A., Matushkin N. Yu., Laevskiy Yu. M., Romanova I. V., Travin A. V., Voronin K. V., Lepekhina E. N. Magmatism evolution and carbonatite-granite association in the neoproterozoic active continental margin of the Siberian craton: Thermochronological reconstructions // *Doklady Earth Sciences*. - 2013. - V. 448. - Issue 2. - P.161-167.
247. **Vichi G.,** Stoppa F., Wall F. The carbonate fraction in carbonatitic Italian lamprophyres // *Lithos*. - 2005. - V. 85. - P. 154–170.
248. **Villeneuve M. E.,** Relf C. Tectonic Setting of 2.6 Ga Carbonatites in the Slave Province, NW Canada // *Journal of Petrology*. - 1998. - V. 39. - No 11-12. - P. 1975–1986.
249. **Vladykin N.V.** Malyi Murun volcano-plutonic complex: an example of differentiated mantle magmas of lamproitic type // *Geochemistry International*. – 2000. - V. 38. - Iss. 1. - p. 573—583.
250. **Vladykin N.V.** Formation and genesis of super large carbonatite deposits of rare-earth elements // *Geochemistry of magmatic rocks - 2010 / Abstracts of XXVII International conference School «Geochemistry of Alkaline rocks»*. – Moscow - Koktebel'. 2010. – P. 218.
251. **Vorontsov A.A.,** Fedoseev G.S., Andryushchenko S.V., Pakhol'chenko Yu.A. Sources of Devonian magmatism in the Minusa trough based on geochemical and Sr–Nd isotopic characteristics of basites // *Doklady Earth Sciences*. – 2011. - V. 441. - Part 2. - P. 1649–1655.
252. **Vrublevskii, V. V.,** Reverdatto, V. V., Izokh A. E., Gertner I. F., Yudin D. S., Tishin, P. A. Neoproterozoic carbonatite magmatism of the Yenisei Ridge, Central Siberia: Ar/Ar geochronology of the Penchenga rock complex // *Doklady Earth Sciences*. - 2011. - V. 437. Issue 2. - P. 443.
253. **Wallace M.E., Green D.H.** An experimental determination of primary carbonatite magma composition // *Nature*. – 1988. – V.335. - № 6188. – P. 343-346.
254. **Woolley A.R.** The Alkaline Rocks and Carbonatites of the World. 1. North and South America // London, 1987. – 216 p.

255. **Woolley A.R.** The alkaline Rocks and Carbonatites of the World. 3. Africa // London, 2001. – 366 p.
256. **Woolley A.R., Church A.A.** Extrusive carbonatites: a brief review // *Lithos.* – 2005. – V.85. – P.1-14.
257. **Woolley A.R., Kemper D.R.C.** Carbonatites: nomenclature, average chemical composition and element distribution // *Carbonatites: genesis and evolution* / London, 1989. – P. 1-46.
258. **Woolley A.R., Kjarsgaard B.A.** Paragenetic types of carbonatites as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: evidence from a global database // *Can. Mineral.* – 2008. – V.46. – P. 741-752.
259. **Wyllie P.J., Tuttle O.F.** The system CaO-CO₂-H₂O and the origin of carbonatites // *Petrology.* - 1960. – V.1. – P.1-46.
260. **Wyllie P.J., Lee W.J.** Model system controls on conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas // *Journal of Petrology.* - 1998. - V. 39. - P. 1885–1893.
261. **Xie Y.,** Hou Z., Yin S., Dominy S.C., Xu J., Tian S., Xu W. Continuous carbonatitic melt–fluid evolution of a REE mineralization system: Evidence from inclusions in the Maoniuping REE Deposit, Western Sichuan, China // *Ore Geology Reviews.* – 2009. – N 36. – P. 90–105.
262. **Xue Y.X., Zhu Y.F.** Genesis of the siderite in Jurassic olivine basalt, Karamay, Xinjiang, NW China // *Acta Petrologica Sinica.* - 2007. - V. 23(5). - P. 1108-1122.
263. **Zaitsev A.N.,** Wall F., Le Bas M.J. REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis and evolution // *Mineral. Mag.* - 1998. – V.62. – P.225-250.