

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ И ГЕНЕЗИСЕ КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА НЕВАНИЯ, РАДЖАСТАН (ИНДИЯ)

© 2022 г. Н. В. Сорохтина^а, *, Б. В. Беляцкий^б, **, В. А. Зайцев^а, ***, Ш. Г. Виладкар^с, ****,
Н. Н. Кононкова^а, *****, А. Гхатак^с, *****

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),
ул. Косыгина, 19, Москва, 119334 Россия

^бВсероссийский научно-исследовательский геологический институт (ВСЕГЕИ),
Средний проспект, 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

^сIndian Institute of Science Education and Research Bhopal Department of Earth and Environmental Sciences Bhopal,
By-pass Road, Bhauri, Bhopal, 462066 India

*e-mail: nat_sor@rambler.ru

**e-mail: bbelyatsky@mail.ru

***e-mail: va_zaitsev@inbox.ru

****e-mail: sviladkar@gmail.com

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

*****e-mail: arundhutighatak@iiserb.ac.in

Поступила в редакцию 10.09.2021 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 02.06.2022 г.

Представлены новые геохимические данные по карбонатам интрузивного комплекса Невания (Индия) и содержащемуся в них фторапатиту. Предложена магмато-метаморфическая гипотеза его образования. Карбонаты Невания сопоставимы с интрузивными ферро- и магнезиокарбонатами Мира по содержанию основных петрогенных компонентов и обеднены в отношении Ba, Ta, Zr, Th и REE. Главными концентраторами Sr, Th и REE являются фторапатит и монацит-(Ce), урана – U-обогащенный пироксид. Эволюция состава фторапатита подчиняется типичной схеме изоморфного замещения: $REE^{3+} + Na^+ \leftrightarrow 2Ca^{2+}$. Содержание ThO₂ в минерале не превышает 0.2 мас. %, U ниже 1–2 мкг/г, содержание LREE варьирует от 1000 до 5000 мкг/г (Ce > Nd > La), тяжелых – не превышает 300 мкг/г. При перекристаллизации раннего магматического фторапатита проходило перераспределение REE и Th, и образование монацита-(Ce). Поздние генерации фторапатита и магнетита, Fe-обогащенный доломит, сидерит, монацит-(Ce), U-обогащенный пироксид, кальцит и графит могли формироваться в условиях метаморфизма амфиболитовой фации и температурах около 600°C. Согласно датировкам фторапатита и циркона, доломитовые карбонаты внедрились в архейские гранито-гнейсы 2120 млн лет назад. 900 млн лет назад произошло преобразование их минеральных парагенезисов, кристаллизовались вторичные минералы, включая U-обогащенный пироксид.

Ключевые слова: карбонаты, фторапатит, U/Pb возраст, метаморфизм, Невания, Раджастан

DOI: 10.31857/S001675252212007X

ВВЕДЕНИЕ

Щелочная и карбонатитовая магматическая активность на территории Индийского субконтинента началась ~2.4 млрд лет назад и продолжалась до 2.4 млн лет (Krishnamurthy, 2019; Paul et al., 2020; Randive, Meshram, 2020). Карбонатитовые комплексы формировались синхронно с крупными тектоно-магматическими событиями: панафриканским орогенезом 500–750 млн лет назад, расколом палеоконтинента Гондваны ~200 млн лет назад, деканским трапповым магматизмом ~65 млн лет назад и Гималайском орогенезом ~30 млн лет на-

зад. Наиболее древние щелочные и карбонатитовые комплексы формировались в краевых частях кратонов, граничащих с протерозойским складчатым поясом (Grate Indian Proterozoic Fold Belt – GIPFB). Они располагаются в южной и восточной частях Индийского субконтинента (рис. 1а). Формирование GIPFB началось с открытия океана вдоль рифтовых окраин кратонов 2 млрд лет назад, продолжалось на фоне активного сжатия плит до 1.8 млрд лет, с максимумами конвергенции около 1 млрд лет и 750 млн лет, и завершилось коллизийными событиями 550 млн лет назад (Leelanandam et al., 2006; Paul et al., 2020).

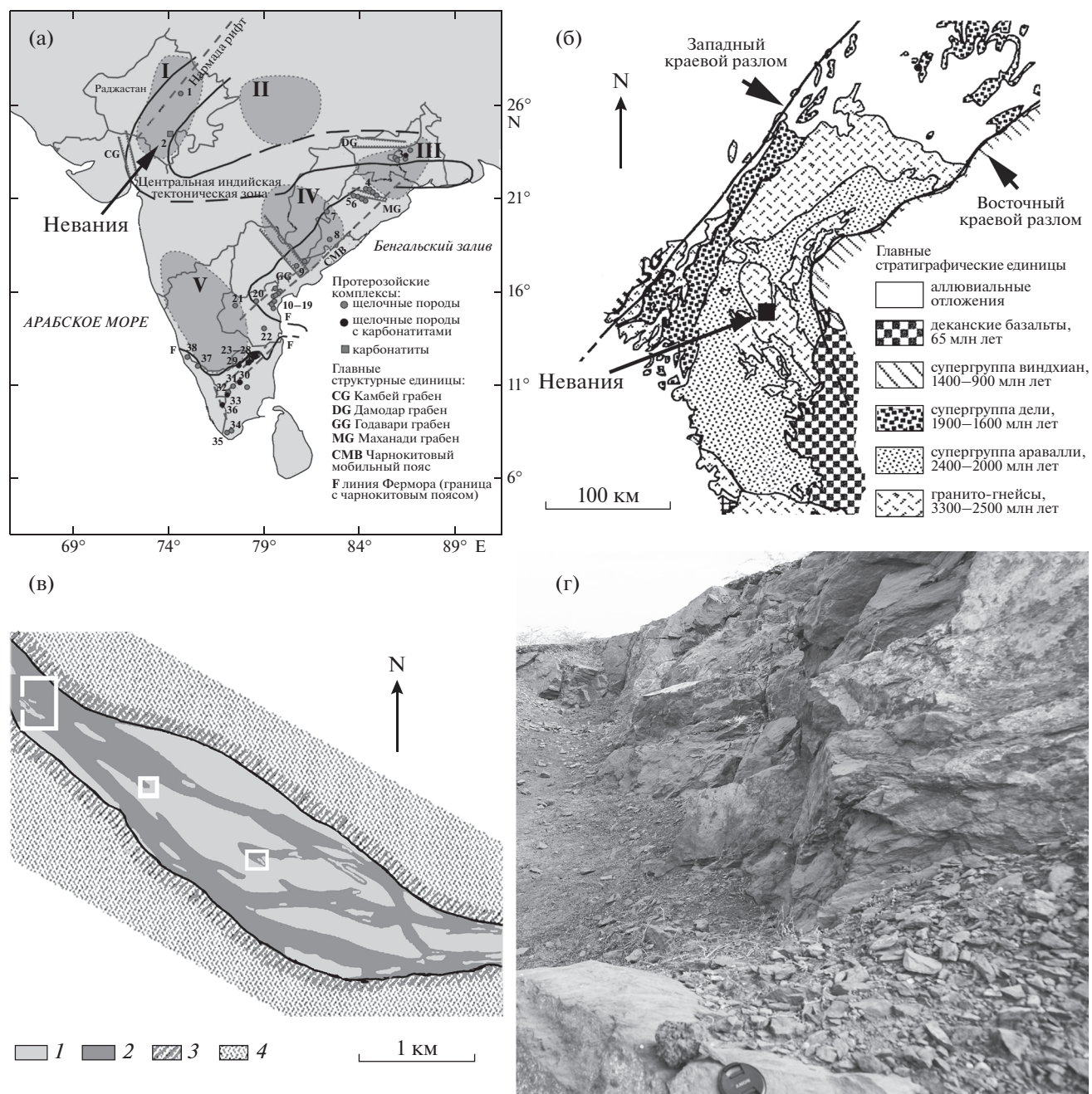


Рис. 1. Локализация, геологическая позиция и строение карбонатитового комплекса Невания. (а) Геолого-структурная схема размещения щелочных и карбонатитовых протерозойских комплексов на территории Индийского субконтинента (Paul et al., 2020), кратоны: I – Аравалли, II – Бундельканд, III – Сингбхум, IV – Бхандара (Бастар), V – Дхарвар; линии – главные тектонические структуры; карбонатитовые комплексы: 1 – Кишангарх, 2 – Невания, 3 – Пурулия, 4 – Чхатабар-Ловхаджхари-Барангуа, 5 – Райрахол, 6 – Камахья-нагар, 7 – Хариар, 8 – Корапут, 9 – Кунавара, 10 – Викуртхи, 11 – Котаппаконда, 12 – Йоджуру, 13 – Элчуру, 14 – Сеттупалле, 15 – Пуриметла, 16 – Эрраконда, 17 – Чандулуру, 18 – Подили, 19 – Уппалападу, 20 – Рачерла, 21 – Данчерла, 22 – Пуликонда, 23 – Элагири, 24 – Севаттур, 25 – Сундамалаи, 26 – Самалпатти, 27 – Пиккили хилс, 28 – Йокипатти, 29 – Хогенакал, 30 – Пакканаду-Муллаккаду, 31 – Сивамалаи, 32 – Корангани, 33 – Камбаметту, 34 – Марунтуркота, 35 – Путтетти, 36 – Муннар, 37 – Пералимала, 38 – Ангадимогар. (б) Геолого-структурная карта района расположения карбонатитового комплекса Невания (Verma, Greiling, 1995, с упрощениями). (в) Геологическая карта карбонатитового комплекса Невания (Viladkar, Wimmerauer, 1986, с упрощениями). Контуром показаны места отбора образцов. Условные обозначения: 1 – доломитовые карбонатиты, 2 – анкеритизированные доломитовые карбонатиты, 3 – фениты, 4 – гранито-гнейсы. (г) Выходы доломитовых карбонатитов комплекса Невания с блочной отдельностью.

Таблица 1. Возраст пород и минералов карбонатитового комплекса Невания

Т, млн лет	Изотопная система	Минерал/порода	Источник
959 ± 24	K–Ar	Щелочной амфибол	Deans, Powell, 1968
900–950	Rb–Sr; K–Ar	Карбонатиты, фениты	Gruau et al., 1995
1200–1400	Sm–Nd, U–Pb	Карбонатиты	Schleicher et al., 1997
1551 ± 46	Pb–Pb	Анкеритовые карбонатиты	
2273 ± 13		Доломитовые карбонатиты	Ray et al., 2013
904 ± 2; 913 ± 19	Ar–Ar	Флогопит	
1129 ± 25	Rb–Sr	Анкеритизированные доломитовые карбонатиты	
1473 ± 63	Sm–Nd	Карбонатиты	
1385 ± 180	Pb–Pb	Доломитовые карбонатиты и апатитовые линзы в них	
2414 ± 420			

Из 38 протерозойских комплексов Индии, имеющих связь с щелочным магматизмом, большинство являются щелочно-ультраосновными, щелочными или щелочно-карбонатитовыми (Paul et al., 2020; Randive, Meshram, 2020). Геохимической особенностью комплекса Невания (рис. 1б) является отсутствие ранних магматических щелочных или ультраосновных фаз, его слагают фениты, доломитовые и анкеритовые карбонатиты (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, Pawaskar, 1989; Ray et al., 2013). Известно, что большинство интрузивных карбонатитовых комплексов, связанных с щелочным или щелочно-ультраосновным магматизмом, состоит из дифференцированных серий пород. Ранние магматические фазы обычно представлены дунитами, пироксенитами, ийолитами, фоскоритами и сосуществующими с ними кальцитовыми карбонатитами; поздние гидротермальные – карбонатитами доломитового, анкеритового или сидеритового состава (Bell, 1989; Le Maitre et al., 2002; Mitchell, 2005; Woolley, Kjarsgaard, 2008; Simandl, Paradis, 2018). Предполагается, что доломитовые карбонатиты Невания имеют магматический генезис и формировались при высоких температурах и давлениях в нижних частях континентальной коры. Первичный карбонатитовый расплав мог отделяться от перидотитовой мантии, обогащенной REE и содержащей CO₂–H₂O флюид (Sukheswala, 1976; Doroshkevich et al., 2010). Формирование анкеритовых карбонатитов и кальцитовых обособлений происходило при участии постмагматического флюида и коровой контаминации (Viladkar, 1998; Pandit et al., 2000; Ray et al., 2010, 2013; Doroshkevich et al., 2010; Viladkar, Ramesh, 2014). Это подтверждается мантийными изотопными характеристиками δ¹³C–δ¹⁸O системы (Viladkar, Ramesh, 2014; Banerjee et al., 2021) и возрастными данными в K–Ar, Rb–Sr, Sm–Nd, Pb–Pb системах валовых пород и минералов (табл. 1). Температура кристаллизации для доломитовых карбонатитов (изотопная C–O геотермометрия и

H₂O/CO₂ отношение) определена в 800°C, для анкеритовых – в 300–400°C (Viladkar, Ramesh, 2014). Интервалы температуры образования карбонатитов по сосуществующим фторapatиту и флогопиту соответствуют 700–950°C, а по ильмениту и магнетиту – 460–670°C (Doroshkevich et al., 2010).

Опубликованные датировки пород комплекса Невания варьируют в широких пределах, и с учетом их геолого-структурной позиции, возможно, отражают несколько этапов формирования (табл. 1). Наиболее молодой возраст – 950 млн лет, определен для карбонатитов и фенитов. Причина нарушения (омоложения) K–Ar и Rb–Sr изотопных систем дискуссионная: предполагается, что оно происходило за счет фенитизации и/или метаморфизма (Crawford, 1970; Gruau et al., 1995; Pandit et al., 2000; Ray et al., 2013; Paul et al., 2020). Pb–Pb изотопные характеристики карбонатитов на изохронной диаграмме показывают два линейных тренда, соответствующих более древнему (2270 млн лет) и более молодому (1550 млн лет) этапу эволюции пород комплекса (Schleicher et al., 1997; Ray et al., 2013). Происхождение этих линейных трендов объясняется смешением нескольких компонент при двух последовательных эпизодах внедрения карбонатитового расплава (Ray et al., 2010, 2013). Возраст карбонатитов, согласно Sm–Nd изохроне составляет 1470 млн лет (Ray et al., 2013) и совпадает по времени с орогенезом территории Раджастана (Verma, Greiling, 1995). Наблюдаемый разброс возрастных данных, полученных в основном при анализе состава валовых проб, свидетельствует о нарушении Ar–Ar, Rb–Sr, Sm–Nd и Pb–Pb изотопных систем. Такое нарушение могло происходить при внедрении флюидонасыщенного карбонатитового расплава, а также в результате наложенных метаморфических событий (Deans, Powell, 1968; Gruau et al., 1995; Viladkar, 1998; Ray et al., 2010, 2013; Pandit et al., 2000, 2002; Banerjee et al., 2021; Randive, Meshram, 2020). Для выявления факторов, определяющих пони-

мание возраста формирования карбонатитов Невании и их генезиса, необходимы новые геохимические данные, включая возрастные оценки минералов из конкретных ассоциаций карбонатитов.

Уникальность геологического положения, петрологического и геохимического состава комплекса Невания, неоднозначность изотопных и возрастных характеристик — все это в совокупности позволяет усомниться в исключительно магматическом генезисе карбонатитов (Viladkar, 1980, 1998; Ray et al., 2013; Pandit et al., 2000, Golañi, Pandit, 1999).

Наиболее распространенным минералом-геохронометром в породах комплекса является фторапатит. Известно, что минералы группы апатита, широко распространенного в недосыщенных SiO_2 породах, таких как карбонатиты, могут формировать несколько генераций на всех стадиях образования пород и определяют степень их обогащения Sr, REE и Th. Апатит содержит достаточное количество радиоактивных изотопов и в последнее время, также, как и циркон, широко используется для определения возраста (Williams, 1998; Henrichs et al., 2018).

Целью данной работы являлось получение геохимических доказательств воздействия наложенного метаморфизма на минеральные ассоциации карбонатитов Невании, обоснование новой магмато-метаморфической гипотезы их формирования. В задачи исследования входило: получение новых геохимических характеристик карбонатитов и минералогических данных по фторапатиту. Впервые методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SHRIMP-II) выполнено датирование (U—Pb система) единичных зерен фторапатита и циркона, и предложены метаморфические реакции образования минералов в парагенезисах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение состава пород и минералов проводилось в центре коллективного пользования ГЕОХИ РАН (г. Москва). Состав петрогенных элементов проб доломитовых карбонатитов определялся методом РФА на спектрометре AXIOS Advanced (Голландия), содержание элементов определялось до сотых мас. %, аналитик Т.Г. Кузьмина. Содержание микроэлементов в породах определялось с использованием квадрупольного масс-спектрометра X-Series II (Германия) из растворенных порошковых проб по методике кислотного разложения (Колотов и др., 2020), аналитик А.В. Жилкина. Пределы обнаружения тяжелых и средних по массе элементов составляли — 0.01 нг/г, легких элементов — 0.1 нг/г. Типичная погрешность анализа (в относительных %) составляла: 1% для Sr, Y, Zr, Th, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Yb; 2% для Ba, Eu, Tb; 4% для Nb; 10% для U.

Определение содержания элементов во фторапатите проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа на CAMECA SX-100 (Франция) с четырьмя волновыми спектрометрами, при ускоряющем напряжении электронов 15 kV, токе зонда 30 nA, диаметром пучка электронов 1.5 мкм и площадью поверхности анализируемого материала 3 мкм. В качестве стандартов использовались минералы и синтетические соединения: P, Ca и F — фторапатит; Cl — хлорапатит; Na и Si — жадеит; Mg и Fe — пироксен; Th — ThO_2 ; La, Ce, Pr и Nd — REE_2O_3 ; Ba — BaSO_4 ; Sr — SrSO_4 ; Mn — MnTiO_4 . Средняя погрешность для Ca, P, Na, Si, Mg, Mn, Fe, F и Cl не превышала 0.03 мас. %, для REE, Th, Ba и Sr — 0.05 мас. %. Завышение величины суммы состава фосфатов на 1–2 мас. % связано с завышением содержания P_2O_5 , которое вызвано положением аналитической линии фосфора на краю кристалл-анализатора. Поправочные коэффициенты на аналитические данные не вводились.

Локальный U—Pb изотопный анализ 97 зерен фторапатита и определение в них содержания Y, REE и Zr проводились методом ВИМС (вторично-ионной масс-спектрометрии) на масс-спектрометре SHRIMP-II (ASI, Австралия) в Центре Изотопных Исследований ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург). Для калибровки полученных данных использовались стандарты NIST 611 и NIST 612 (Hollocher, Ruiz, 1995). Аншлифы для анализа фторапатита (и циркона) изготавливались последовательно: 1 — из раздробленных до крупности 100–150 мкм на высокоимпульсном дезинтеграторе SelFrag (Швейцария) образцов (200–500 г), на концентрационном столе с гидросепарацией Holman-Wilfley 800 (Великобритания) выделялись монофракции минералов; залитые в эпоксидную смолу зерна сошлифовывались вполовину.

Для датирования использовались гомогенные участки минералов, выбираемые в режимах оптической микроскопии, катодолюминесценции (CL) и обратно-рассеянных электронах (BSE) (сканирующий электронный микроскоп CamScan MX2500, Великобритания), аналитик А.В. Антонов. Измерения U—Pb отношений производились по методике, адаптированной к условиям ЦИИ ВСЕГЕИ (Ireland, Williams, 2003). Интенсивность первичного пучка отрицательно заряженных ионов кислорода составляла 1–5 нА, диаметр аналитического кратера 20–40 мкм, время анализа 15–25 мин. Для определения изотопных отношений и расчета возраста измерялись: $^{159}\text{(Ca}_2\text{PO}_3\text{)}$, ^{204}Pb , $^{204.5}\text{фон}$, ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{238}U , $^{248}\text{(ThO)}$, $^{254}\text{(UO)}$. Общепринятого концентрационного стандарта для фторапатита нет, концентрации ^{238}U в измеряемых зернах оценивались относительно усредненного значения содержания U в апатите AFG2 (Мадагаскар) — 100 мкг/г с воз-

растом 478.69 ± 0.45 млн лет (2σ) (Kennedy et al., 2012). Для оценки качества анализа использовались международные геохронологические стандарты апатита Br2 — 2058 ± 8 млн лет (Kennedy et al., 2012) и Дуранго — 31.89 ± 0.1 млн лет (Paul et al., 2021). Погрешности единичных анализов (отношений и возрастов) приведены на уровне 1σ , погрешности вычисленных по линиям смещения возрастов — 2σ .

Для сравнительной корректировки определяемых возрастов по фторапатиту из некоторых образцов удалось выделить небольшое количество зерен циркона. Измерения U—Th—Pb изотопных отношений в цирконе производились на SHRIMP-II в диапазоне масс от 196 до 254 а. м. е. с использованием вторичного электронного умножителя в одноколлаторном режиме при масс-разрешении более 5000 по ранее описанной методике (Rodionov et al., 2012). U/Pb отношения нормализовались относительно стандартного циркона Temora-2 (416.8 млн лет, Black et al., 2004). Концентрации Pb, U и Th в цирконе определялись относительно стандарта циркона 91500 с содержанием урана 81.2 мкг/г (Wiedenbeck et al., 1995). Коррекция на обыкновенный Pb производилась по величине измеренного изотопа ^{204}Pb . Обработка полученных данных проводилась в программе SQUID1 (Ludwig, 2005), расчет возрастов и построение изохрон в программе ISOPLOT/EX (Ludwig, 2012).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Геолого-петрологическая характеристика карбонатитов

Карбонатитовый комплекс Невания ($24^{\circ}38'22''$ N, $74^{\circ}08'44''$ E) располагается в 40 км на ЮВ от г. Удайпур в провинции Раджастан. Комплекс размещается в пределах Центральной Индийской тектонической зоны древнейшего кратона Индийского субконтинента — Аравалли (рис. 1а, 1б). Карбонатиты в виде линзовидной интрузии, длиной 5 и шириной 1.5 км (рис. 1в) внедрялись в гранито-гнейсы возраста 2.5–2.9 млрд лет (Choudhary et al. 1984; Verma, Greiling, 1995; Viladkar, Ramesh, 2014; Wang et al., 2017; Randive, Meshram 2020). Тектонические циклы в этой части кратона включают: континентальный рифтогенез и формирование рифта Аравалли около 2.4–2.5 млрд лет назад; орогенез Дели с возрастом 1.6–1.4 млрд лет (Verma, Greiling, 1995; Paul et al., 2020), сопровождавшийся внедрением гранитов и нефелиновых сиенитов; посторогенный период 1.4–0.8 млрд лет, сопровождавшийся образованием осадочных пород формации Виндхиан и фельзитским магматизмом (Roy, Jakhar, 2002). На всех этапах развития карбонатиты Невании могли испытывать неоднократное воздействие регионального метаморфизма, степень которого усиливалась от зеленосланцевой фации на

востоке кратона до амфиболитовой фации на западе, а *PT* параметры варьировали от 550 до 750°C и от 2 до 6 кбар (Verma, Greiling, 1995; Bucher, Grapes 2011; Ray et al., 2013).

Основной объем пород комплекса занимают среднезернистые доломитовые карбонатиты с массивной или полосчатой текстурой (рис. 1в). В подчиненном количестве встречаются анкеритовые карбонатиты, которые образовались позже доломитовых карбонатитов и образуют линзовидные тела или разветвленные жилы шириной 50–150 м (Viladkar, 1980; Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, Pawaskar, 1989; Viladkar, Ramesh, 2014; Golani, Pandit, 1999; Pandit et al., 2000; Ray et al., 2013). Во всех типах карбонатитов встречаются линзовидные обособления (около 20 см в длину), состоящие из фторапатита. Цвет пород в зависимости от степени выветривания и ожелезнения варьирует от светло-серого до бурого.

По всему контуру карбонатитовой линзы, в экзоконтакте с вмещающими гранито-гнейсами, выделяется зона фенитизации шириной около 75 м (Viladkar, 1980, 1998; Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, Pawaskar, 1989; Verma, Greiling, 1995). В краевых частях интрузии выявлены вытянутые на несколько метров прослои хлорит-биотитовых сланцев (Golani, Pandit, 1999). Все породы комплекса разбиты на блоки серией разнонаправленных трещин (рис. 1г).

Составы двойных карбонатов разных типов карбонатитов Невании (рис. 2) характеризуются существенным колебанием содержания основных катионов — $\text{Ca}_{(0.96-0.99)}\text{Mg}_{(0.57-0.75)}\text{Fe}_{(0.25-0.40)}\text{Mn}_{(0.03-0.04)}\text{Sr}_{(0.00-0.02)}$. На классификационной диаграмме (Trdllicka, Hoffman, 1976) составы карбонатов проецируются в поле доломита и/или Fe-обогащенного доломита, но не анкерита. Соответственно, вместо термина “анкеритовые карбонатиты”, традиционно используемого в литературе, мы при описании будем применять термин “анкеритизированные доломитовые карбонатиты”. Соотношение породообразующих доломита и Fe-обогащенного доломита, присутствие в анкеритизированных доломитовых карбонатитах — магнезита и сидерита, является основным критерием выделяемых типов карбонатитов (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Woolley, Buckley, 1993; Viladkar, 1998; Doroshkevich et al., 2010; Ray et al., 2013; Banerjee et al., 2021).

По нашим и литературным данным (Viladkar, 1980, 1998; Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, Pawaskar, 1989; Viladkar, Ghose, 2002; Doroshkevich et al., 2010; Ray et al., 2013; Viladkar et al., 2017), видовой состав акцессорной минерализации обоих типов карбонатитов близок. Главный минерал доломитовых карбонатитов — доломит (60–80 об. %) представлен крупными до 5 мм мегакристами и замещающим их мелкозернистым материалом

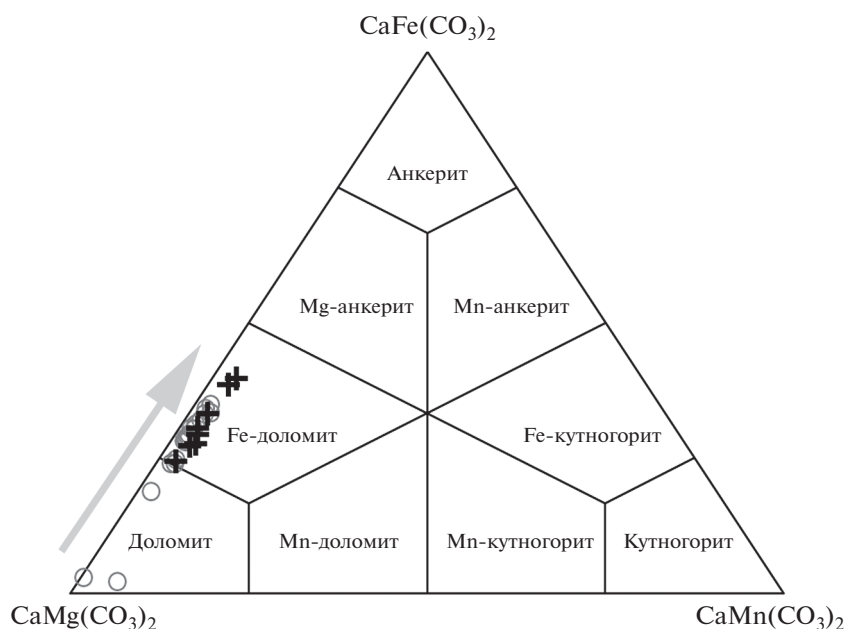


Рис. 2. Состав двойных карбонатов (мол. %) из карбонатитов комплекса Невания по оригинальным (крестики) и литературным данным (кружки) (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Woolley, Buckley, 1993; Viladkar, 1998; Doroshkevich et al., 2010; Ray et al., 2013; Banerjee et al., 2021) на классификационной диаграмме (Trdlíčka, Hoffman, 1976). Эволюция состава карбонатов показана стрелкой.

(рис. 3а, 3б). В анкеритизированных доломитовых карбонатитах краевые части зерен доломита замещаются Fe-обогащенным доломитом, оксидами и гидроксидами железа. Fe-обогащенный доломит кристаллизуется совместно с Fe-обогащенным магнезитом, который может замещаться сидеритом. Второстепенными минералами карбонатитов являются: фторапатит (до 20 об. %), магнетит, минералы группы слюд, магнезиорибекит или магнезиоарфведсонит, эгирин, гематит, гидроксиды железа. Доля гематита в отношении к магнетиту резко возрастает в анкеритизированных доломитовых карбонатитах до 10 об. %. Акцессорные минералы представлены: ильменитом, колумбитом, титанитом, рутилом, U-обогащенным пироксеном, не идентифицированным ниобосиликатом, цирконом, монацитом-(Ce), графитом, кальцитом (рис. 3а–3г); редкие – пирротин, ковеллин, халькозин, халькопирит, пирит, молибденит, висмут, кварц, барит (рис. 3д, 3е).

Карбонатиты Невании рассматриваются как перспективные руды на P, REE, Nb, U, Th и Cu (Deans, Powell, 1968; Viladkar, 1980, 1998; Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar et al., 1993; Viladkar, Ramesh, 2014; Banerjee et al., 2021). В анкеритизированных доломитовых карбонатитах обнаружено повышенное содержание золота до 1.36 мкг/г, что позволило предположить присутствие в них тонкодисперсных золотосодержащих фаз эпигенетического происхождения (Golani, Pandit, 1999).

Фениты сложены натриевыми амфиболами (до 35 об. %), калиевым полевым шпатом, альбитом, кальцитом и апатитом (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, Pawaskar, 1989). Карбонатиты и вмещающие их гранито-гнейсы испытали посткристаллизационную деформацию в виде брекчирования и катаклаза (Pandit, Golani, 2001; Ray et al., 2013). Брекчии, размером первые сантиметры, представлены сферами, состоящими из обломков карбонатитов, фенитов и гранитов и отдельных минералов – кварца, полевых шпатов, амфиболов, карбонатов, биотита, фторапатита и магнетита, окруженными карбонатной матрицей (Viladkar, Wimmenauer, 1986). В карбонатитах и вмещающих гранитах отмечены (Ray et al., 2013) вторичные изменения в виде трещинной деформации и рассланцевания пород, “селективного метасоматоза” карбонатов, кристаллизации кварцевых жил и прожилков кальцита, что может быть связано с наложенным метаморфизмом.

В карбонатитах выявлены признаки гидротермального воздействия, выраженные в формировании кальцитовых гнезд, линз и прожилков (Golani, Pandit, 1999). Наши наблюдения показывают, что изменения в карбонатитах также проявляются в перекристаллизации доломита, фторапатита и магнетита. Например, вокруг крупных зерен доломита образуются мелкозернистые скопления доломита в ассоциации с таблитчатыми кристаллами или сферолитами графита (рис. 3а, 3б). Ранняя генерация фторапатита представлена в доломитовых карбо-

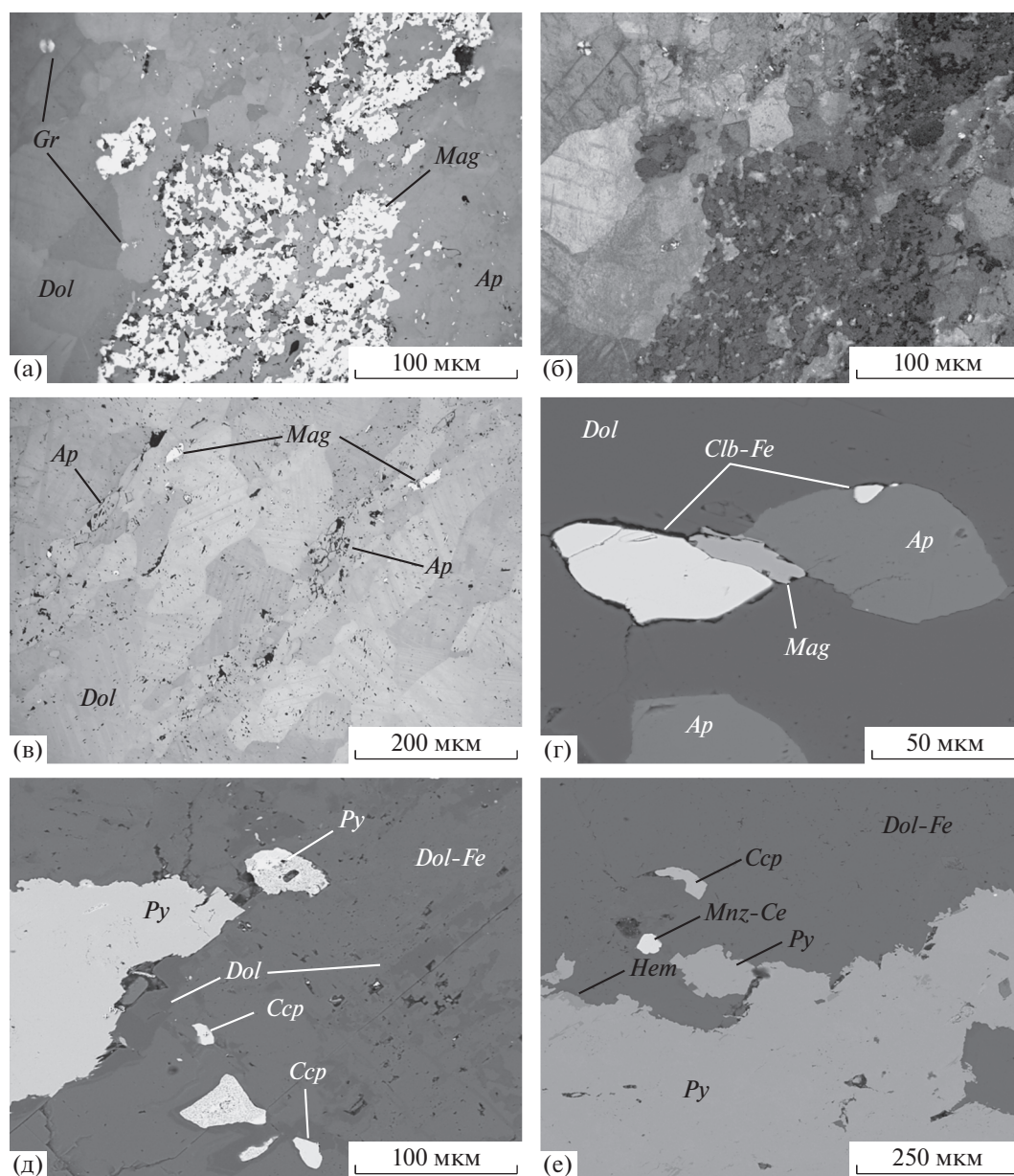


Рис. 3. Взаимоотношения минералов в карбонатах: (а, б) — N-2020-2, контакт равномерно зернистого доломитового (*Dol*) карбоната с фторапатитовой (*Ap*) линзой, включения метакристалла магнетита (*Mag*) и кристаллов графита (*Gr*), отраженный свет в параллельных (а) и скрещенных (б) николях; (в, г) — N-2020-5, крупнозернистый доломитовый карбонат с включением призматических кристаллов фторапатита, (в) — отраженный свет, (г) — срастание фторапатита с колумбитом (*Clb-Fe*) и пластинчатыми выделениями магнетита, изображение в отраженных электронах; (д, е) — N-2020-9 анкеритизированный доломитовый карбонат с реликтами доломита (темно-серый), замещенного Fe-обогащенным доломитом (*Dol-Fe*) и наложенной халькопирит (*Ccp*) — пиритовой (*Py*) минерализацией, (е) — замещение пирита гематитом (*Hem*) и включение монацита-(Ce) (*Mnz-Ce*), изображение в отраженных электронах.

натитах отдельными округлыми зернами, равномерно распределенными в карбонатной матрице — кумулятивный апатит (Viladkar, Wimmenauer, 1986). Также фторапатит, в виде мелкозернистого агрегата зерен располагается вокруг метакристов магнетита и крупных кристаллов доломита (рис. 3а—3г), третья представлена линзовидными обособлениями из сросшихся зерен фторапати-

та. Линзы, совместно с обрамляющими их амфиболом и флогопитом, формируют полосчатую или флюидальную текстуру карбонатов. В темных участках встречаются минералы группы пирохлора, циркон и магнетит. В анкеритизированных доломитовых карбонатах, в интерстициях доломита и фторапатита, в ассоциации с сульфидами встречаются мелкие (до 50 мкм) кристаллы

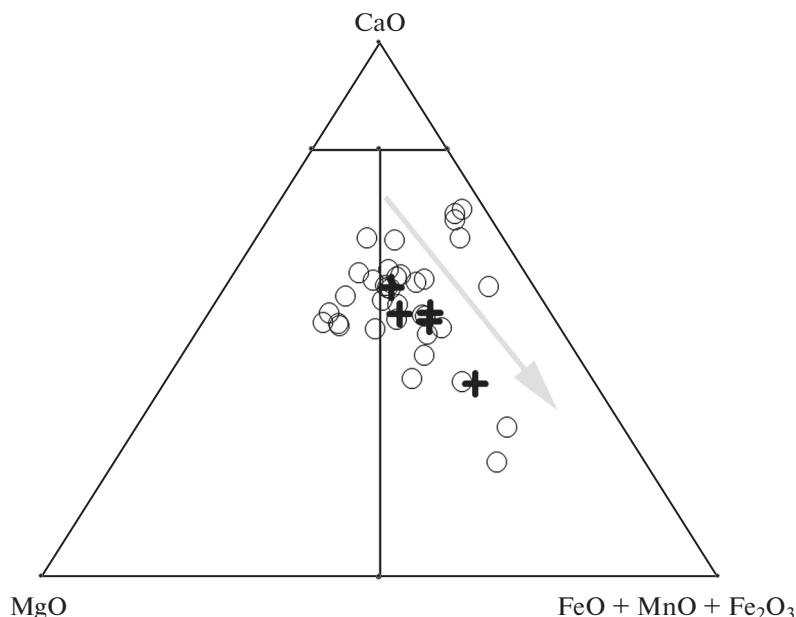


Рис. 4. Состав пород (мас. %) карбонатитового комплекса Невания по оригинальным (крестики) и литературным данным (кружки) (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, 1998; Ray et al., 2013). Стрелкой показана эволюция состава карбонатитов от ранних доломитовых к поздним анкеритизированным разновидностям.

монацита-(Ce) (рис. 3д, 3е), который также может замещать краевые части фторапатита (Doroshkevich et al., 2010). Магнетит ранней генерации в виде зерен со структурами распада ильменита находится в равновесной ассоциации с ранним доломитом, метакристаллы следующей генерации содержат многочисленные включения фторапатита и карбонатов, поздняя генерация представлена изогнутыми пластинчатыми выделениями (рис. 3а–3г).

Геохимические особенности карбонатитов

Состав петрогенных и редких элементов изучался для наименее измененных карбонатитов Невании (табл. 2). При обсуждении результатов (рис. 4, 5) использовались оригинальные и опубликованные данные (Viladkar, 1980, 1998; Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, Pawaskar, 1989; Woolley, Buckley, 1993; Schleicher et al., 1997; Golani, Pandit, 1999; Doroshkevich et al., 2010; Ray et al., 2010, 2013; Banerjee et al., 2021), а также данные состава магнезиальных и железистых карбонатитов Мира (Woolley, Kempe, 1989).

Согласно составу петрогенных элементов карбонатиты Невании относятся к магнезиальным и железистым разновидностям (рис. 4). Содержание Fe растет от ранних к более поздним карбонатитам и коррелирует с ростом Fe в двойных карбонатах (рис. 2), что объясняется последовательной кристаллизацией в парагенезисах доломита, Fe-обогащенного доломита, Fe-обогащенного магнезита и сидерита (Viladkar, 1980; Viladkar,

Wimmenauer, 1986; Viladkar, Pawaskar, 1989; Woolley, Buckley, 1993; Doroshkevich et al., 2010). Карбонатиты Невании отличаются от интрузивных магнезио- и феррокарбонатитов Мира (Woolley, Kempe, 1989) низкими концентрациями SiO_2 — до 2 мас. %, показывая низкую активность кремнезема в исходном расплаве. Этот фактор определяет слабую распространенность силикатных фаз в породах. Локальное повышение SiO_2 — до 10.6 мас. % в некоторых образцах карбонатитов (Ray et al., 2013), объясняется вторичным окварцеванием пород. Содержание оксидов Na, K, Al и Ti в карбонатитах Невании низкое, не превышает первых единиц мас. % (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, 1998; Ray et al., 2013) и сопоставимо с интрузивными карбонатитами Мира.

В изученных нами образцах карбонатитов максимальное содержание MnO и P_2O_5 составляет 0.9 и 3 мас. %, соответственно (табл. 2). Согласно литературным данным, содержание MnO достигает 4 мас. % (Viladkar, Wimmenauer, 1986), а P_2O_5 — 17 мас. % (Ray et al., 2013), что близко к концентрации этих элементов в интрузивных магнезио- и феррокарбонатитах Мира. Mn является характерной примесью карбонатов Mg, Fe и Ca, а также ильменита (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Ray et al., 2013; Viladkar, 1998; Doroshkevich et al., 2010), P отражает содержание в пробе фторапатита, и в меньшей степени монацита-(Ce).

Предел содержания SrO в карбонатитах, согласно полученным и литературным данным (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Viladkar, 1998; Ray et al.,

Таблица 2. Содержания петрогенных (мас. %) и микроэлементов (мкг/г) в карбонатитах

Компонент	N-2020-2	N-2020-4	N-2020-5	N-2020-7	N-2020-9
SiO ₂	0.90	0.89	0.41	0.40	0.48
TiO ₂	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02
FeO*	17.82	26.41	12.06	13.05	16.49
MnO	0.70	0.92	0.94	0.76	0.86
MgO	11.53	11.80	12.30	12.12	10.47
CaO	29.48	23.81	31.44	26.60	28.94
Na ₂ O	0.21	0.05	0.06	0.27	0.07
P ₂ O ₅	3.02	2.25	1.08	0.16	0.17
LOI	33.98	31.37	41.66	42.36	41.32
Сумма	97.67	97.51	99.96	95.73	98.82
Li	0.8	0.7	0.4	0.2	1.1
Rb	—	0.2	0.1	—	1.5
Sr	1007.6	792.6	592.5	8215.8	6133.8
Ba	40.81	20.8	7.6	56.6	63.6
Nb	155.5	17.6	53.0	216.6	58.1
Ta	11.8	1.0	3.4	16.8	—
Zr	2.4	1.4	2.2	—	0.37
Hf	0.2	0.1	0.1	—	0.1
Th	4.2	1.1	0.3	1.5	3.6
U	43.6	50.5	42.0	19.0	4.7
La	714.5	147.4	17.3	58.6	203.0
Ce	1449.4	348.5	37.6	121.1	339.1
Pr	150.1	37.8	4.5	12.4	30.6
Nd	509.7	144.2	18.7	45.0	99.1
Sm	56.8	19.7	3.8	6.4	10.7
Eu	12.5	4.5	1.7	1.9	2.4
Gd	47.4	15.5	4.2	5.6	9.5
Tb	4.1	1.5	0.6	0.6	0.9
Dy	10.8	4.7	2.9	2.4	2.9
Ho	1.0	0.5	0.4	0.3	0.3
Er	2.9	1.2	1.0	0.8	0.9
Tm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Yb	0.9	0.5	0.8	0.4	0.5
Lu	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Y	20.8	10.6	10.9	6.8	7.1
Cu	2.0	3.0	113.9	—	23.4
Zn	—	24.3	18.9	29.7	24.7
Pb	23	9.4	11.9	26	10.7
Mn	5524.5	7496.7	7240	6197.4	6963.5
V	4.2	3.2	5.9	1.5	1.3
Cr	29.3	50.2	22.8	9.2	23.2
Co	20.7	39.2	43.3	23.3	63.5
Ni	10.5	35.52	39.7	5.4	60.3

Примечания. Прочерк в таблице — значение ниже предела обнаружения. FeO* общее. LOI — потери при прокаливании, значения Al₂O₃, K₂O — ниже предела обнаружения методом РФА.

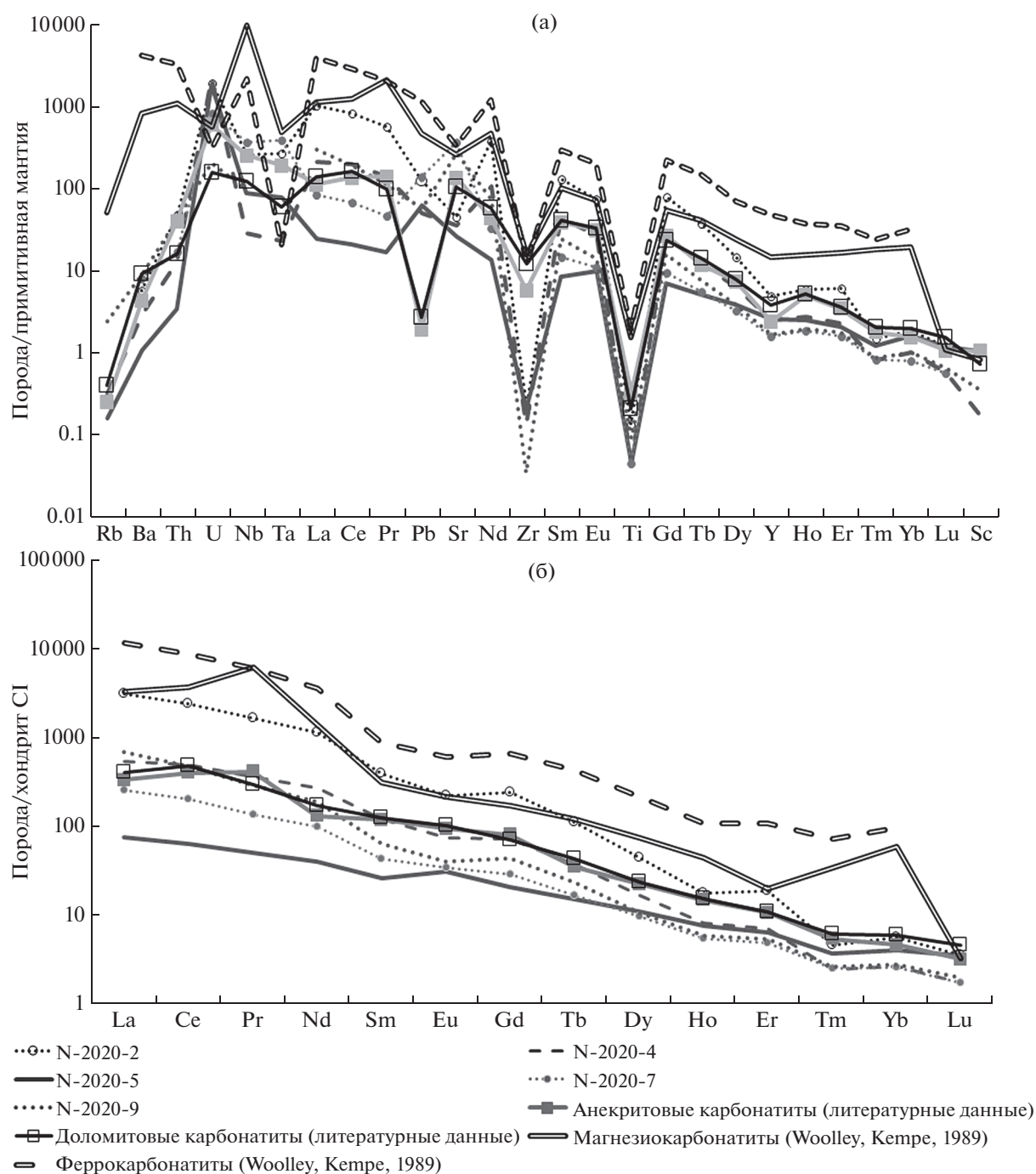


Рис. 5. Распределение (а) несовместимых и (б) редкоземельных элементов (мкг/г) в карбонатах комплекса Невания по оригинальным и литературным данным (Ray et al., 2013) в сравнении с магнезио- и феррокарбонатами Мира (Woolley, Kempe, 1989). Состав примитивной мантии и хондритов (CI) по (Lodders et al., 2009; Palme, O'Neill, 2014).

2013), варьирует от 1 до 2 мас. %, Sr накапливается во фторапатите — основном минерале-концентраторе элемента. Высокое содержание SrO (до 9 мас. %) отмечается в минералах гр. пироклора (Viladkar et al., 2017), кристаллизация которых объясняет корреляцию положительных аномалий Sr и U в некоторых образцах карбонатов (рис. 5а).

Карбонаты Невании обеднены редкими и редкоземельными элементами по сравнению с магнезио- и феррокарбонатами Мира, конфигурация спектров распределения элементов идентичная (табл. 2, рис. 5а, 5б). Отрицательные аномалии Ta и Zr, характерные и для интрузивных карбонатов Мира, можно объяснить меньшей растворимостью этих элементов в карбонатном

расплаве по сравнению с силикатным (Veksler et al., 1998), а для некогерентных Ba и Th — их подвижностью в постмагматических процессах (метасоматических или гидротермальных) и выносом в зону фенитизации с образованием минералов-концентраторов этих элементов, например, полевых шпатов. Особенностью карбонатитов комплекса Невания является сопоставимое с магнезио- и феррокарбонатитами Мира (Woolley, Kempe, 1989), а в отдельных случаях превышающее их, содержание U с соответствующей положительной аномалией Pb (рис. 5а). Из опубликованных данных (Viladkar, 1998; Viladkar, Ghose, 2002; Viladkar et al., 2017) известно, что локально в доломитовых карбонатитах может формироваться U-обогащенный пироксид с содержанием UO_2 до 23 мас. %, а PbO до 4 мас. %. Суммарное содержание REE в карбонатитах разных типов комплекса варьирует в широких пределах от 80 до 3000 мкг/г (табл. 2), при этом, сумма LREE существенно превышает сумму HREE (рис. 5б). Кривая распределения REE для всех разновидностей карбонатитов Невании (рис. 5б) имеет тот же наклон, что и для магнезио- и феррокарбонатитов Мира, однако уровень содержания этих элементов существенно ниже. Поскольку магнезио- и феррокарбонатиты Мира являются, главным образом, поздними дифференциатами обогащенных редкими элементами расплавов, накапливающих REE к завершению процесса кристаллизации, то доломитовые карбонатиты комплекса Невания, являясь прямыми выплавками карбонатитового расплава, могли быть исходно обеднены в отношении этих элементов (Ray et al., 2010, 2013), или потерять их в ходе наложенного метаморфизма с выносом в зону фенитизации. Суммарное содержание REE в фенитах может достигать до 1200 мкг/г, в то время как во вмещающих карбонатитах гранитов оно не превышает 170 мкг/г (Tantkar et al., 2019). В карбонатитах главным минералом-концентратором REE является фторапатит, дополнительными — U-обогащенный пироксид и монацит-(Ce) (Viladkar, 1998; Viladkar, Ghose, 2002; Viladkar et al., 2017).

Вариации состава фторапатита

Согласно структурной формуле минералов группы апатита $M_1M_2M_3(\text{TO}_4)_3X$ позиции *M* заполнены катионами Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+ , LREE^{3+} , Y^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} и др.; позиция *T* — P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , S^{6+} , B^{3+} ; а позиция *X* анионами — F^- , $(\text{OH})^-$ и Cl^- (Pan, Fleet, 2002; Pasero et al., 2010; Hughes, Rakovan, 2015). Все изученные составы минералов группы апатита из карбонатитов комплекса отвечают фторапатиту (табл. 3). Содержание F в минерале может достигать 4 мас. % и полностью занимать позицию *X*, свидетельствуя о

низкой активности хлора и воды в расплаве (Viladkar et al., 1993). Фторапатит образует несколько генераций и обогащает отдельные участки пород. Изучение внутреннего строения минерала из доломитовых карбонатитов показало однородное строение большинства зерен (рис. 6). Реже встречаются короткопризматические зональные кристаллы, центральные части которых содержат реликтовые включения фторапатита ранней генерации (рис. 6а, 6б). Краевые части таких кристаллов, как и более поздние генерации минерала — ксеноморфные зерна, могут содержать включения доломита, колумбита и сульфидов (рис. 3г, 6г–6ж), по трещинам в них развиваются гидроксиды железа (темное свечение в катодолюминесценции (рис. 6г) и предположительно марганцевые фазы (яркое свечение (рис. 6в, 6д)). По данным авторов и литературным (Doroshkevich et al., 2010; Viladkar et al., 1993; Viladkar, Wimmerauer, 1986; Ray et al., 2013), суммарное содержание примесных элементов во фторапатите не превышает 4 мас. %, а наиболее высокие их концентрации наблюдаются в минерале из доломитовых карбонатитов.

Состав примесных элементов во фторапатите разных генераций в пределах одного образца варьирует незначительно, между различными образцами наблюдаются более сильные вариации (табл. 3, рис. 7а, 7б). Постоянными примесными компонентами являются — Na, Sr и REE, при этом концентрация Na_2O не превышает 1 мас. %. Во фторапатите из доломитовых карбонатитов содержание SrO достигает 2 мас. %, а LREE_2O_3 — 2.5 мас. %, в анкеритизированных доломитовых карбонатитах и мономинеральных линзовидных обособлениях — не превышает 0.5 мас. % и 1 мас. %, соответственно (рис. 7б).

Для фторапатита из карбонатитов Невании, как и для минерала из карбонатитов дифференцированных комплексов Мира, характерно преобладание легких лантаноидов над тяжелыми (Chakhmouradian et al., 2017). Согласно обменным реакциям (Pan, Fleet, 2002; Hughes, Rakovan, 2015; Chakhmouradian et al., 2017) REE замещают в структуре апатита Ca по схемам: $\text{LREE}^{3+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$ и/или $\text{LREE}^{3+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$. В нашем случае реализуется схема при которой Sr замещает Ca совместно с Na и REE: $\text{Sr}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{LREE}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+}$ (рис. 7а, 7б). Содержание U в минерале ниже предела обнаружения микрозондовым методом, ThO_2 — не превышает 0.2 мас. % (табл. 3). Максимальные содержания радиоактивных элементов — до 300 мкг/г U и 3000 мкг/г Th в природных образцах характерны для апатитов с высоким содержанием REE, в том числе, из карбонатитовых ассоциаций (Luo et al., 2009). Легкие лантаноиды входят в позицию *M2*, а тяжелые — в *M1*; U и Th замещают Ca в обеих позициях

Таблица 3. Состав фторапатита и монацита-(Се) по данным микронзондового анализа

Компонент, (мас. %)	1	2*	3	4*	5	6	7*	8	9*	10	11	12	13*	14	15	16	17*
Na ₂ O	0.07	0.09	0.03	0.06	0.06	0.04	0.09	0.07	0.04	0.12	0.09	0.08	0.05	0.07	—	0.05	0.07
MgO	—	—	0.04	0.05	0.04	0.03	—	—	—	0.03	—	0.07	0.04	0.05	—	0.03	—
CaO	54.97	54.52	55.29	54.68	54.43	54.69	54.18	54.18	54.74	54.21	54.14	54.30	54.04	54.41	55.39	54.84	54.43
MnO	0.11	0.13	—	0.09	0.03	0.04	0.07	0.05	—	—	0.05	—	—	0.15	0.05	0.05	0.06
FeO	0.05	0.07	0.07	0.03	0.12	0.08	0.06	0.03	0.06	0.05	0.07	—	—	0.07	0.05	0.07	0.05
SrO	0.91	0.95	0.68	0.62	0.91	0.79	0.76	0.89	0.88	0.89	0.86	1.10	0.91	0.87	0.23	0.61	0.82
BaO	—	0.05	0.04	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—
La ₂ O ₃	—	0.07	0.06	0.13	0.04	0.08	0.08	0.06	0.08	—	0.16	“”	0.13	0.16	0.09	0.06	0.10
Ce ₂ O ₃	0.11	0.09	0.26	0.07	0.22	0.09	0.25	0.15	0.05	0.14	0.32	0.11	0.16	0.12	0.10	0.14	0.12
Pr ₂ O ₃	—	0.34	0.25	—	—	0.32	0.07	—	—	—	—	0.34	—	—	—	0.09	0.09
Nd ₂ O ₃	—	—	—	0.06	—	—	0.30	0.10	—	0.12	—	—	“”	0.06	—	0.05	0.07
ThO ₂	—	—	—	—	—	0.07	—	—	0.06	—	—	—	0.05	0.16	—	—	—
SiO ₂	0.03	0.05	0.07	0.08	0.06	0.08	0.08	0.08	0.06	0.04	0.07	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.06
P ₂ O ₅	43.07	42.98	42.95	43.18	43.00	42.40	42.91	42.76	42.74	42.93	42.79	43.3	42.97	42.75	43.29	43.07	42.96
F	3.55	3.45	3.48	3.43	3.43	3.32	3.32	3.42	3.58	3.45	3.43	3.40	3.55	3.45	3.46	3.44	3.47
Cl	0.04	0.03	0.06	0.04	0.03	0.03	0.09	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.04	0.03	0.03	0.04	0.05
Сумма	102.93	102.82	103.28	102.52	102.37	102.06	102.26	101.87	102.34	102.03	102.04	102.81	101.98	102.43	102.75	102.60	102.35
F, Cl = -O ₂	1.51	1.47	1.49	1.46	1.46	1.41	1.42	1.46	1.53	1.47	1.46	1.45	1.51	1.47	1.47	1.46	1.48
Сумма	101.42	101.35	101.79	101.06	100.91	100.65	100.84	100.41	100.81	100.56	100.58	101.36	100.47	100.96	101.28	101.14	100.87

Таблица 3. Окончание

Компонент, (мас. %)	18	19*	20	21	22	23	24	25*	26	27	28	29*	30	31*	32	33*	34
Na ₂ O	0.19	0.15	0.16	0.23	0.19	0.18	0.15	0.16	0.19	0.11	0.22	0.24	0.16	0.19	0.18	0.19	—
MgO	—	0.06	—	0.03	—	0.03	—	—	0.03	—	0.05	—	—	—	—	—	—
CaO	53.16	52.99	53.25	53.04	52.61	52.89	52.58	52.93	53.29	53.41	53.25	52.63	53.15	52.93	53.08	52.87	0.38
MnO	—	0.06	0.09	0.09	0.10	0.06	—	0.12	0.09	—	0.12	0.14	0.06	—	0.06	0.08	—
FeO	0.10	0.09	0.05	0.15	0.18	0.11	0.16	0.05	0.12	—	0.11	0.13	0.07	0.03	0.09	0.08	—
SrO	1.81	1.83	1.68	1.59	1.77	1.74	1.72	2.03	1.89	2.04	1.83	2.03	1.88	1.90	1.86	1.95	—
BaO	—	0.08	—	0.05	—	—	—	—	—	0.04	0.07	—	0.05	—	0.04	0.03	—
La ₂ O ₃	0.27	0.35	0.22	0.31	0.38	0.23	0.26	0.19	0.31	0.24	0.14	0.38	0.27	0.32	0.28	0.31	25.82
Ce ₂ O ₃	0.67	0.56	0.37	0.66	0.66	0.70	0.60	0.57	0.44	0.38	0.72	0.67	0.66	0.61	0.55	0.60	35.34
Pr ₂ O ₃	0.32	—	0.16	0.29	0.32	0.05	0.32	0.07	0.34	0.25	0.29	—	0.43	—	0.16	—	2.37
Nd ₂ O ₃	0.19	0.35	0.08	0.27	—	0.06	0.11	0.33	—	—	0.08	0.18	—	—	0.11	0.22	6.08
ThO ₂	—	—	0.08	—	—	0.11	—	—	—	0.14	—	—	—	—	—	—	1.43
SiO ₂	0.08	0.07	0.06	0.11	0.08	0.11	0.04	0.07	0.08	0.06	0.10	0.08	0.11	0.08	0.07	0.08	—
P ₂ O ₅	43.06	41.97	42.75	42.41	42.12	42.60	42.08	42.67	42.25	42.39	42.39	42.33	42.37	42.08	42.46	42.26	30.40
F	3.33	3.28	3.37	3.28	3.33	3.33	3.27	3.35	3.33	3.40	3.34	3.35	3.48	3.38	3.31	3.34	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—	0.03	0.05	—	0.03	0.03	—	—	—	—	—
Сумма	103.18	101.84	102.32	102.51	101.74	102.20	101.29	102.57	102.41	102.46	102.74	102.19	102.69	101.52	102.26	101.98	—
F, Cl = -O ₂	1.41	1.39	1.43	1.39	1.41	1.41	1.38	1.42	1.42	1.44	1.42	1.42	1.48	1.43	1.41	1.42	—
Сумма	101.77	100.45	100.89	101.12	100.33	100.79	99.91	101.15	100.99	101.02	101.32	100.77	101.21	100.09	100.85	100.56	101.83

Примечания. 1–17 – N-2020-2, 18–34 – N-2020-7. * – крайние участки зерен; 16 – среднее из 30 анализов, 17 – среднее из 5 анализов, 32 – среднее из 35 анализов, 33 – среднее из 4 анализов; 34 – монацит-(Ce). — — ниже предела обнаружения.

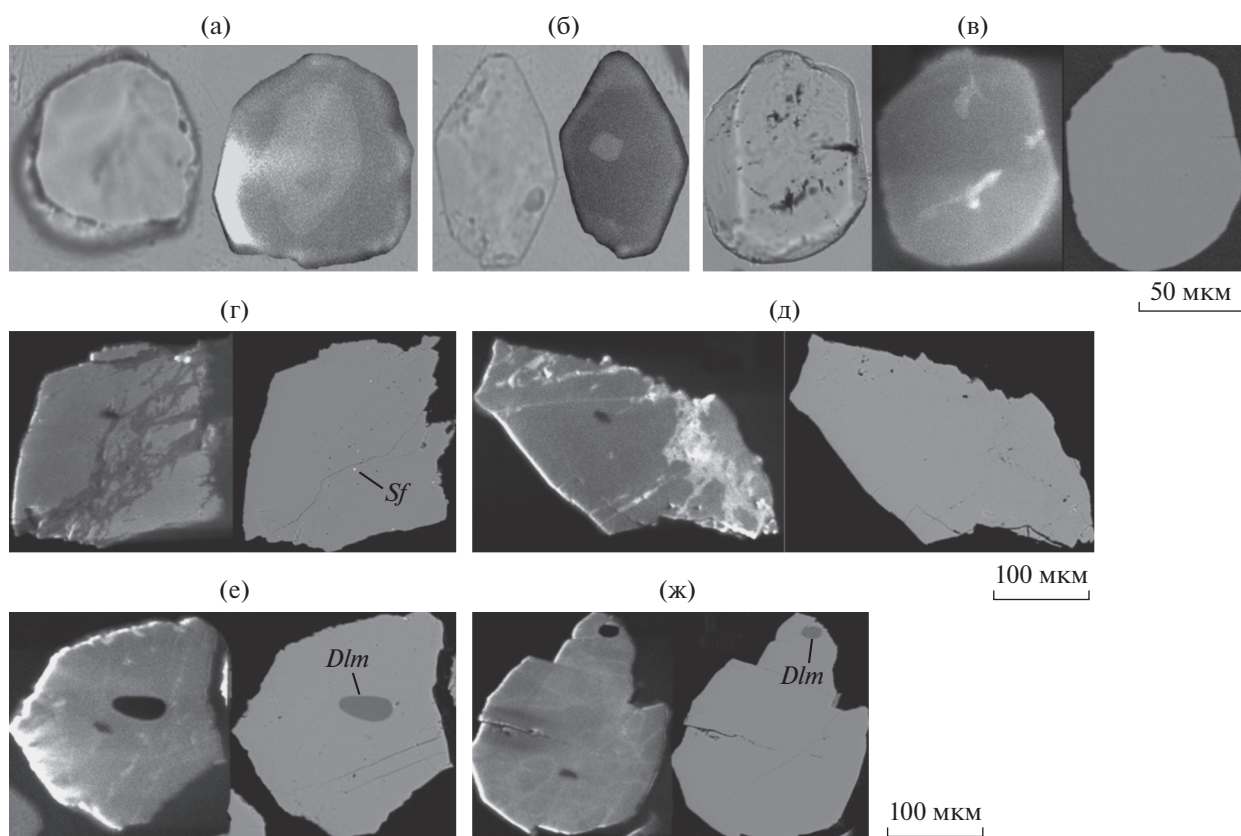


Рис. 6. Морфология и внутреннее строение фторапатита. (а, б) — изображение в проходящем свете и катодолюминесценции (КЛ) зональных кристаллов, N-20-9; (в) — изображение в проходящем свете, CL и BSE кристалла с включениями Mn-содержащих фаз, N-20-9; (г) КЛ и BSE краевой части зерна с зоной выщелачивания и включениями сульфидов (*Sf*), N-20-2; (д–ж) — КЛ и BSE-изображение зерен с включениями доломита (*Dol*), (д) — замещение апатита Mn-содержащей фазой, N-20-7.

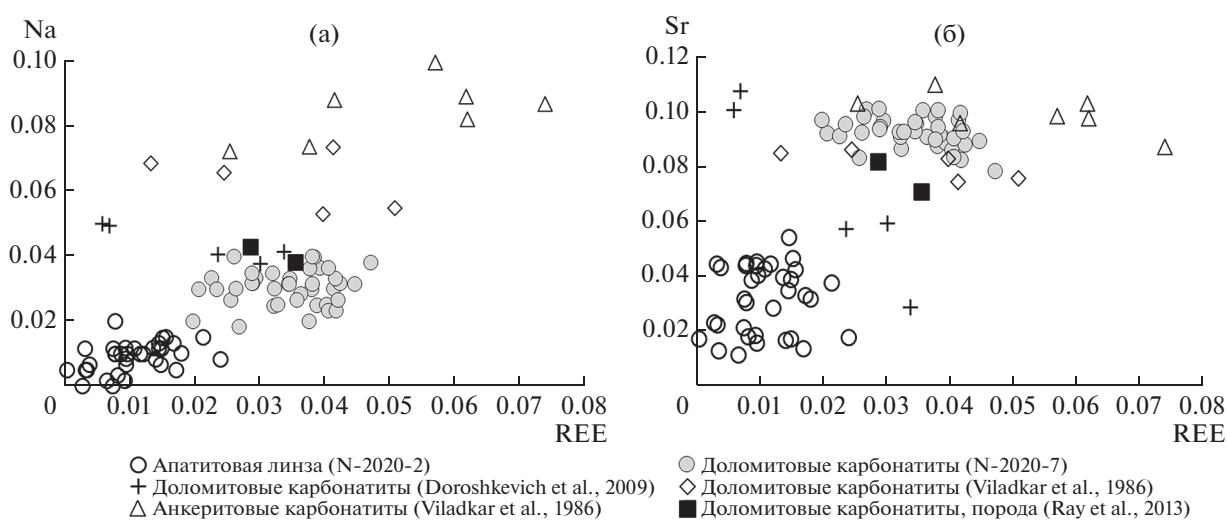


Рис. 7. Вариации состава (apfu) примесных компонентов во фторапатите из карбонатов по оригинальным (табл. 2) и литературным данным (Viladkar et al., 1986; Doroshkevich et al., 2009). Для сравнения приведены данные ИСП-МС метода обогащенных до 80 об. % апатитом доломитовых карбонатов (Ray et al., 2013). Корреляции (а) — Na от REE и (б) — Sr от REE.

Таблица 4. Содержание Y, REE и Zr (мкг/г) во фторапатите по данным ВИМС

Компо- нент	N-2020-2														
Y	294	249	147	282	384	332	270	337	234	228	495	250	235	227	
La	281	300	98	278	857	304	237	261	215	165	164	273	193	162	
Ce	863	712	391	837	1996	1000	851	807	750	650	684	759	804	562	
Pr	123	106	84	118	249	173	128	120	102	101	137	87	125	90	
Nd	603	467	427	494	985	644	608	638	564	498	586	410	555	473	
Sm	135	89	89	109	189	149	134	126	102	103	125	122	110	110	
Eu	33	26	21	37	53	40	39	43	26	29	37	35	31	44	
Gd	97	65	60	94	129	121	102	99	66	81	78	113	121	109	
Tb	13	9	8	14	16	17	14	17	10	10	10	12	18	13	
Dy	65	52	40	54	78	77	62	78	49	48	72	54	82	57	
Ho	12	10	8	9	15	12	11	17	10	10	14	9	14	10	
Er	23	23	13	16	21	28	24	36	20	21	42	18	24	22	
Tm	3	2	1	2	3	3	2	4	2	2	5	2	2	2	
Yb	15.9	11.9	5.8	6.2	12.0	17	11	25	11	10	30	10	13	10	
Lu	2	2	1	1	1	3	2	4	1	1	4	1	1	2	
Eu/Eu*	0.29	0.34	0.29	0.37	0.34	0.30	0.33	0.38	0.32	0.32	0.37	0.29	0.27	0.40	
Zr	8	2	—	6	8	6	1	11	5	3	8	5	10	6	
Компо- нент	N-2020-7														
Y	259	196	322	358	244	171	288	260	179	404	398	375	208	194	319
La	366	151	534	289	237	164	579	220	288	582	340	439	301	321	665
Ce	1113	509	1548	931	759	445	1543	651	925	1635	1214	1441	674	768	1820
Pr	177	88	219	143	118	58	216	90	178	249	186	250	107	104	259
Nd	516	368	715	399	418	214	631	389	661	775	744	757	408	388	748
Sm	139	87	124	118	110	58	141	101	123	205	147	179	90	87	163
Eu	43	32	39	41	33	18	40	31	47	56	48	52	27	32	43
Gd	122	88	119	106	105	53	130	87	128	149	151	121	80	94	140
Tb	13	11	15	13	13	7	15	15	13	17	21	19	10	12	19
Dy	60	53	70	70	63	44	69	62	46	80	86	82	49	44	101
Ho	11	10	12	13	11	7	10	9	8	13	15	16	9	7	18
Er	18	21	22	32	22	20	22	19	20	30	34	29	20	15	34
Tm	1	2	2	3	2	2	3	3	2	3	3	3	2	2	3
Yb	11	9	11	15	11	8	14	14	11	15	15	19	9	9	17
Lu	2	1	1	2	1	1	2	2	1	2	1	3	1	1	2
Eu/Eu*	0.33	0.37	0.32	0.37	0.31	0.33	0.29	0.33	0.37	0.32	0.32	0.35	0.32	0.35	0.29
Zr	4	4	5	7	3	1	1	6	6	10	4	5	3	2	9

Примечания. — ниже предела обнаружения. $Eu/Eu^* = Eu_N / \sqrt{(Sm_N \cdot Gd_N)}$.

M (Pan, Fleet, 2002; Pasero et al., 2010). Типичными реакциями замещения являются: $(U,Th)^{4+} + v(\text{вакансия}) \leftrightarrow 2Ca^{2+}$; $(U,Th)^{4+} + 2Na^+ \leftrightarrow 3Ca^{2+}$; $(U,Th)^{4+} + 2Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + 2P^{5+}$.

Содержания REE, определенные методом ВИМС (табл. 4, рис. 8) и микрозондовым анализом близки и подтверждают наблюдаемые закономерности в распределении этих элементов в карбонатах разных типов. Суммарное содержание REE во фторапатите Невании варьирует в пределах 1000–5000 мкг/г, что сопоставимо с со-

держанием этих элементов в минерале из карбонатов гидротермального происхождения, но существенно ниже, чем в магматическом фторапатите дифференцированных комплексов Канадской и Кольской щелочных провинций (Chakhmouradian et al., 2017). При этом фторапатит поздних генераций из карбонатов и апатитовых линз Невании существенно беднее REE, чем минерал ранних генераций, находящийся в равновесии с доломитом.

Характер хондрит-нормированного распределения REE во фторапатите из карбонатов Не-

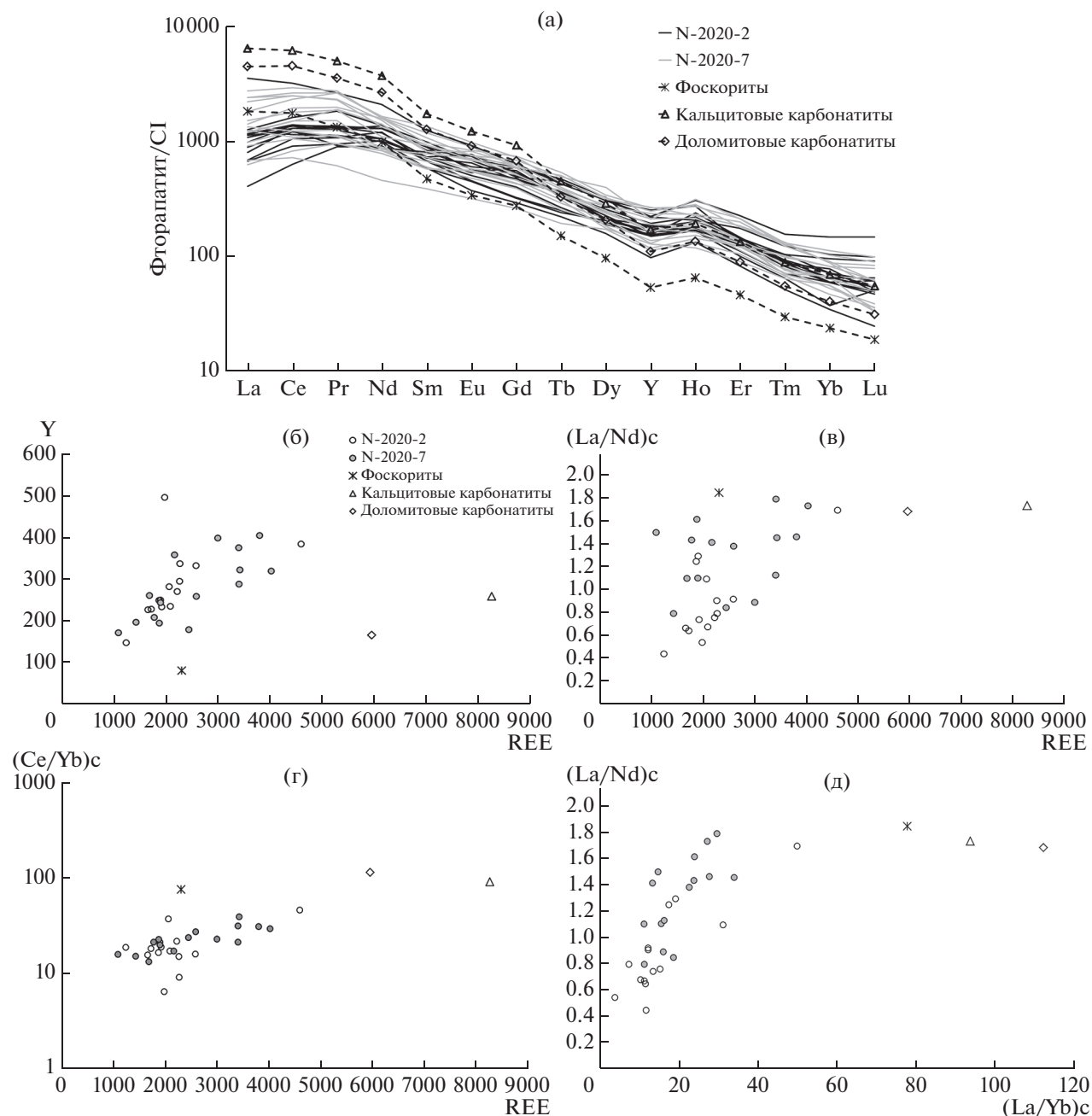


Рис. 8. Диаграммы состава и содержания Y и REE (мкг/г) в изученном фторапатите из карбонатов комплекса Невания по данным ВМС: (а) хондрит-нормализованное распределение; (б–д) корреляция суммы REE (мкг/г) от содержания Y, (La/Nd)_c и (Ce/Yb)_c, нормировка на CI по (Palme, O'Neill, 2014), для сравнения показаны средние составы фторапатита из фоскоритов, кальцитовых и доломитовых карбонатов дифференцированных интрузивных комплексов Алей (Канада) и Ковдор (Россия) (Chakhmouradian et al., 2017).

вании соответствует наблюдаемым в минерале из карбонатов интрузивных дифференцированных комплексов Канады и Кольского полуострова, но с более пологим спектром, слабо выраженными положительными аномалиями для Pr, Nd и Dy и отрицательной для Y. На графике эти спектры занимают промежуточное положение между

спектрами минерала из фоскоритов и поздних доломитовых карбонатов дифференцированных комплексов (рис. 8а), отличаясь повышенным содержанием Y и HREE (рис. 8б–8д). Известно, что повышенные концентрации Y характерны для фторапатита из гранитоидов, а не из карбонатов (Velousova et al., 2002; Chakhmouradian et al., 2017).

Оценка возраста образования карбонатитов

Для уточнения возраста карбонатитов Невании на SHRIMP-II было проанализировано 97 единичных зерен апатита из 4-х наименее измененных образцов. Содержания U, Th, и радиогенного Pb в минерале существенно отличаются от образца к образцу (табл. 5). Так для обр. N-2020-2 и N-2020-5 содержание U во фторапатите варьирует в пределах 1–3 мкг/г, а Th – 0.1–0.3 мкг/г, Th/U отношение колеблется в пределах 0.1–0.3. Содержание ^{206}Pb в минерале из обр. N-2020-5 изменяется от 1 до 4 мкг/г, фторапатит обр. N-2020-2 характеризуется существенно более радиогенным составом свинца – от 4 до 25 мкг/г ^{206}Pb . Фторапатит обр. N-2020-7 и N-2020-9 обогащен U – от 3 до 14 мкг/г (два зерна более 50 мкг/г) и Th от 2 до 20 мкг/г (одно зерно более 80 мкг/г). Th/U отношение варьирует от 0.4 до 0.9 для фторапатита обр. N-2020-7, и от 1 до 2.1 для обр. N-2020-9, содержание ^{206}Pb изменяется в узких пределах 5–8 мкг/г для обр. N-2020-9, и 9–14 мкг/г для обр. N-2020-7. Во всех изученных зернах минерала присутствовало значительное количество нерадиогенного свинца, составляя от 2 до 8% от содержания изотопа ^{206}Pb для обр. N-2020-2 и N-2020-7, и от 5 до 11% для обр. N-2020-5 и N-2020-9. В соответствии со значительными вариациями содержания U и Th при относительном постоянстве радиогенного Pb, U-Th-Pb геохронологическая (изотопная) система единичных зерен оказалась в различной степени нарушена, потери U и Th достигают 50–60% (появление “обратно-дискордантных” фигуративных точек на U-Pb диаграмме с конкордией). При этом изотопный состав Pb, рассчитанный с учетом поправки на долю нерадиогенного компонента, захваченного при образовании фторапатита, по величине измеренного изотопа ^{204}Pb , воспроизводится с ошибкой 3–6% для минерала обр. N-2020-5 и N-2020-9, и 1.1–1.5% для обр. N-2020-2 и N-2020-7 (рис. 9а–в). Возраст, соответствующий соотношению радиогенных изотопов свинца $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$, варьирует от 2080 ± 130 до 2070 ± 76 млн лет, для обр. N-2020-5 и N-2020-9, соответственно. Получаемая двукратная разница в величине погрешности возраста определяется соотношением нерадиогенной компоненты Pb к общему содержанию Pb во фторапатите конкретной пробы. Тем не менее, в пределах погрешности оценка возраста по изученным зернам совпадает, средневзвешенный возраст как по двум образцам – 45 единичных зерен, 2070 ± 65 млн лет (рис. 9в), так и по четырём – 97 анализов, 2120 ± 22 млн лет (рис. 9д) идентичен. Нельзя исключить, что некоторое возрастное отличие, сопровождаемое существенным уменьшением радиогенного Pb для фторапатитов обр. N-2020-5 и N-2020-9, было вызвано постмагматическим воздействием гидротермального флюида при фенитизации гнейсов, тогда, веро-

ятно, это событие можно сопоставить с формированием изотопных систем этого минерала 2070 ± 65 млн лет назад, а сам процесс формирования и преобразования карбонатитов Невании мог быть протяженным во времени (50–60 млн лет).

Следует отметить, что благодаря избыточной флюидонасыщенности карбонатитовых расплавов, для многих щелочных и карбонатитовых комплексов разного возраста фиксируется относительно длительный интервал времени формирования от 10 до 50 млн лет – Якупиранга, Бразилия ~10 млн лет (Beccaluva et al., 2017); Айс Ривер и Ока, Канада ~15 и 20 млн лет, соответственно (Tappe, Simonetti, 2012; Chen, Simonetti, 2014); Маунтин Пасс, США ~45 млн лет (Poletti et al., 2016) и др.

С другой стороны, принципиальной дивергенции возрастов не наблюдается (рис. 9д), а наблюдаемый эффект занижения возраста, вероятно, объясняется увеличением погрешности единичного измерения Pb-Pb отношений, вызванных уменьшением содержания Pb в зернах фторапатита (2–7 против 10–20 мкг/г в обр. N-2020-2, N-2020-7). Необходимо отметить, что относительная сохранность изотопных составов Pb при нарушенной замкнутости U–Pb системы с сохранением первичной возрастной информации возможна только в одном случае – при современной потере материнского элемента. То есть, перераспределение U и его миграция из структуры фторапатита должны были происходить значительно позднее формирования самой U–Pb изотопной системы минерала. Даже, если предположить, что основные потери U при перекристаллизации фторапатита и его частичном замещении монацитом-(Ce) и U-обогащенным пироксеном происходили 500–600 млн лет назад, то возраст первичной кристаллизации фторапатита при формировании карбонатитов увеличится до 2400 млн лет. Таким образом, несмотря на статистическую корректность проведенной оценки возраста кристаллизации фторапатита из доломитовых карбонатитов комплекса Невания, неопределенность в интерпретации данных сохраняется.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геохимические и минералогические исследования карбонатитов Невании показали, что они по своим характеристикам отличаются от типичных магнезио- и феррокарбонатитов дифференцированных интрузивных комплексов обедненностью в отношении Ba, Ta, Zr, Th и REE (Bell, 1989; Mitchell, 2005; Simandl, Paradis, 2018). Отсутствие магматических кальцитовых карбонатитов является геохимической особенностью комплекса Невания. Минеральные ассоциации доломитовых карбонатитов несут признаки магматической кристаллизации, последующие гидротер-

Таблица 5. Результаты U-Pb SHRIMP-II анализа фторапатита

№	$^{206}\text{Pb}_c$, %	U, мкг/г	Th, мкг/г	$^{232}\text{Th}/$ ^{238}U	$^{206}\text{Pb}^*$, мкг/г	$^{207}\text{Pb}^*/$ $^{206}\text{Pb}^*$ млн лет	$\pm 1\sigma$, млн лет	$^{238}\text{U}/$ ^{206}Pb	$\pm 1\sigma$, %	$^{207}\text{Pb}/$ ^{206}Pb	$\pm 1\sigma$, %	$^{207}\text{Pb}^*/$ ^{235}U	$\pm 1\sigma$, %	$^{206}\text{Pb}^*/$ ^{238}U	$\pm 1\sigma$, %	Кор.
1	4.04	3	0.2	0.07	3.8	2242	153	0.74	4.5	0.1412	8.8	26.46	9.9	1.3592	4.5	0.5
2	7.31	2	0.3	0.20	2.4	2169	303	0.64	6.2	0.1354	17.4	28.95	18.4	1.5514	6.2	0.3
3	5.17	2	0.2	0.10	4.4	1832	216	0.33	5.1	0.1120	11.9	46.76	13.0	3.0286	5.1	0.4
4	8.29	2	0.4	0.20	2.5	1951	371	0.72	5.6	0.1196	20.7	22.77	21.5	1.3801	5.6	0.3
5	5.70	1	0.2	0.19	2.1	2265	422	0.56	7.1	0.1431	24.4	35.31	25.4	1.7900	7.1	0.3
6	9.42	1	0.1	0.10	1.8	1993	467	0.58	6.8	0.1225	26.3	29.30	27.1	1.7354	6.8	0.3
7	10.95	1	0.2	0.16	1.9	1852	621	0.62	7.0	0.1132	34.3	25.32	35.0	1.6220	7.0	0.2
8	7.79	1	0.2	0.19	1.8	2056	436	0.59	7.5	0.1270	24.7	29.79	25.9	1.7020	7.5	0.3
9	8.74	1	0.2	0.15	1.9	2067	404	0.73	6.2	0.1278	22.9	24.20	23.7	1.3739	6.2	0.3
10	8.42	1	0.1	0.12	2.7	1935	371	0.41	6.4	0.1186	20.7	39.88	21.7	2.4391	6.4	0.3
11	8.65	1	0.1	0.17	1.0	2425	366	0.62	7.8	0.1571	21.6	35.22	22.9	1.6256	7.8	0.3
12	9.37	1	0.1	0.10	2.5	1849	448	0.37	6.6	0.1130	24.8	42.31	25.6	2.7152	6.6	0.3
13	4.19	1	0.2	0.14	4.8	2004	156	0.26	5.3	0.1233	8.8	65.78	10.2	3.8704	5.3	0.5
14	6.54	2	0.2	0.11	2.4	2165	260	0.86	5.4	0.1351	14.9	21.65	15.8	1.1624	5.4	0.3
15	8.02	2	0.2	0.12	2.8	1943	351	0.52	5.8	0.1191	19.6	31.31	20.5	1.9066	5.8	0.3
16	7.88	3	0.3	0.11	2.6	1965	352	1.09	4.8	0.1206	19.7	15.23	20.3	0.9161	4.8	0.2
17	10.42	2	0.4	0.24	2.1	2252	395	0.73	6.4	0.1420	22.8	26.69	23.7	1.3625	6.4	0.3
18	10.51	1	0.2	0.21	2.1	1986	460	0.57	6.3	0.1220	25.9	29.77	26.6	1.7694	6.3	0.2
19	4.90	2	0.3	0.18	2.4	2185	213	0.72	5.2	0.1366	12.3	26.27	13.3	1.3947	5.2	0.4
20	7.21	2	0.3	0.14	2.2	1878	424	0.83	5.8	0.1149	23.5	19.18	24.2	1.2113	5.8	0.2
21	10.58	54	87	1.67	13.2	2198	273	3.95	4.4	0.1377	15.7	4.80	16.3	0.2530	4.4	0.3
22	6.90	14	19	1.46	8.3	2001	162	1.54	3.4	0.1230	9.1	11.05	9.7	0.6511	3.4	0.3
23	8.81	9	10	1.26	7.4	1824	265	1.10	3.7	0.1115	14.6	13.96	15.1	0.9079	3.7	0.2
24	7.11	8	6	0.74	7.1	2208	161	1.10	3.6	0.1385	9.3	17.34	9.9	0.9081	3.6	0.4
25	6.85	13	14	1.07	7.9	2092	143	1.55	3.4	0.1296	8.1	11.56	8.8	0.6469	3.4	0.4
26	8.37	90	19	2.04	5.6	2056	189	1.64	3.6	0.1269	10.7	10.69	11.3	0.6111	3.6	0.3
27	8.25	12	20	1.76	7.2	1946	190	1.57	3.4	0.1193	10.6	10.49	11.2	0.6380	3.4	0.3
28	7.72	10	15	1.60	6.6	2092	180	1.38	3.7	0.1296	10.3	12.93	10.9	0.7238	3.7	0.3
29	8.80	9	13	1.54	7.0	1897	245	1.17	3.7	0.1161	13.6	13.64	14.1	0.8517	3.7	0.3
30	6.94	12	19	1.59	7.2	1952	163	1.56	3.3	0.1197	9.1	10.59	9.7	0.6419	3.3	0.3
31	7.78	10	5	0.49	7.0	2062	188	1.32	3.5	0.1273	10.6	13.26	11.2	0.7554	3.5	0.3
32	9.41	7	9	1.33	7.0	2010	252	0.97	4.1	0.1237	14.2	17.50	14.8	1.0261	4.1	0.3
33	8.37	11	19	1.75	6.7	1981	193	1.58	3.5	0.1217	10.9	10.64	11.4	0.6339	3.5	0.3
34	8.66	9	12	1.40	6.4	1915	243	1.29	3.7	0.1172	13.5	12.49	14.0	0.7728	3.7	0.3
35	10.62	12	14	1.26	5.5	1647	297	2.05	3.7	0.1012	16.0	6.79	16.4	0.4869	3.7	0.2
36	7.34	11	9	0.80	6.6	2129	159	1.59	3.4	0.1323	9.1	11.49	9.7	0.6298	3.4	0.4
37	9.24	8	6	0.75	6.2	1800	307	1.19	3.9	0.1101	16.9	12.80	17.3	0.8433	3.9	0.2
38	6.88	8	10	1.31	5.7	2067	189	1.31	3.6	0.1277	10.7	13.40	11.3	0.7610	3.6	0.3
39	7.71	11	5	0.48	7.8	2144	163	1.37	3.5	0.1335	9.3	13.40	10.0	0.7285	3.5	0.3
40	7.83	10	17	1.67	7.9	2066	211	1.23	3.7	0.1276	12.0	14.29	12.5	0.8117	3.7	0.3
41	8.97	6	11	2.08	6.8	2202	217	0.78	4.4	0.1380	12.5	24.38	13.2	1.2819	4.4	0.3
42	6.23	11	17	1.64	8.0	2264	134	1.21	4.2	0.1430	7.8	16.30	8.8	0.8268	4.2	0.5
43	6.64	14	22	1.66	7.9	2130	178	1.59	3.5	0.1324	10.1	11.46	10.7	0.6276	3.5	0.3
44	6.80	11	14	1.36	7.3	2149	160	1.34	3.5	0.1338	9.2	13.81	9.8	0.7483	3.5	0.4
45	8.60	7	14	2.14	7.2	2029	217	0.91	3.8	0.1250	12.2	19.01	12.8	1.1033	3.8	0.3
46	2.68	1	0	0.04	18.5	2127	57	0.048	6.5	0.1322	3.2	379	7.3	20.8	6.5	0.9
47	4.15	2	0	0.20	5.53	2137	120	0.343	5.7	0.133	6.8	53.4	8.9	2.91	5.7	0.6
48	3.14	2	0	0.20	21.9	2166	53	0.094	5.1	0.1352	3	198	5.9	10.6	5.1	0.9
49	4.93	2	0	0.11	6.11	2084	150	0.23	5.6	0.129	8.3	77.3	10	4.35	5.6	0.6
50	2.74	1	0	0.34	17.1	2106	58	0.067	5.7	0.1306	3.3	270	6.6	14.97	5.7	0.9

Таблица 5. Окончание

№	$^{206}\text{Pb}_c$, %	U, мкг/г	Th, мкг/г	$^{232}\text{Th}/$ ^{238}U	$^{206}\text{Pb}^*$, мкг/г	$^{207}\text{Pb}^*/$ $^{206}\text{Pb}^*$ млн лет	$\pm 1\sigma$, млн лет	$^{238}\text{U}/$ ^{206}Pb	$\pm 1\sigma$, %	$^{207}\text{Pb}/$ ^{206}Pb	$\pm 1\sigma$, %	$^{207}\text{Pb}^*/$ ^{235}U	$\pm 1\sigma$, %	$^{206}\text{Pb}^*/$ ^{238}U	$\pm 1\sigma$, %	Кор.
51	2.61	2	0	0.05	20.9	2091	95	0.075	5.4	0.1295	5.4	238	7.6	13.3	5.4	0.7
52	3.65	2	0	0.11	8.21	2025	140	0.226	5.5	0.1248	7.7	76.2	9.4	4.43	5.5	0.6
53	2.35	2	0	0.19	22.4	2022	57	0.063	5.5	0.1245	3.2	272	6.4	15.85	5.5	0.9
54	3.53	1	0	0.14	17.7	2151	70	0.051	6.3	0.134	4	362	7.4	19.6	6.3	0.8
55	3.23	1	0	0.15	16.4	2206	58	0.052	6.1	0.1383	3.3	367	6.9	19.2	6.1	0.9
56	2.70	1	0	0.33	18.3	2201	67	0.065	5.7	0.1379	3.8	294	6.9	15.48	5.7	0.8
57	2.85	2	0	0.18	19.9	2188	54	0.08	5.4	0.1369	3.1	235	6.2	12.46	5.4	0.9
58	3.18	1	0	0.11	19.7	2162	60	0.044	6.3	0.1348	3.4	424	7.2	22.8	6.3	0.9
59	6.64	1	0	0.05	4.18	1832	230	0.162	6.5	0.112	13	95	14	6.18	6.5	0.5
60	3.79	1	0	0.09	8.48	2224	85	0.105	5.9	0.1397	4.9	183	7.7	9.5	5.9	0.8
61	2.65	1	0	0.06	24.9	2164	44	0.047	5.6	0.135	2.5	398	6.1	21.4	5.6	0.9
62	6.46	1	0	0.02	4.92	2035	180	0.182	6.2	0.125	10	95	12	5.48	6.2	0.5
63	3.56	2	0	0.13	8.14	2235	100	0.261	5.1	0.1406	5.8	74.3	7.7	3.83	5.1	0.7
64	3.57	2	0	0.11	13.4	2041	76	0.117	5.3	0.1259	4.3	149	6.8	8.58	5.3	0.8
65	4.75	2	1	0.41	6.12	2088	130	0.282	5.4	0.1293	7.4	63.3	9.1	3.55	5.4	0.6
66	5.21	2	0	0.13	5.55	1878	180	0.333	5.3	0.115	9.8	47.6	11	3	5.3	0.5
67	4.57	2	0	0.18	5.75	1927	150	0.328	5.2	0.118	8.4	49.6	9.9	3.05	5.2	0.5
68	3.19	1	0	0.06	17.1	2120	62	0.058	6	0.1317	3.6	312	6.9	17.2	6	0.9
69	2.76	1	0	0.07	16.3	2085	58	0.06	5.8	0.129	3.3	298	6.7	16.74	5.8	0.9
70	3.55	1	0	0.20	6.09	2160	110	0.175	5.9	0.1347	6	106	8.4	5.71	5.9	0.7
71	3.15	1	1	0.61	13	2042	77	0.065	6.2	0.1259	4.4	266	7.6	15.3	6.2	0.8
72	4.61	9	4	0.45	14.4	2180	77	0.564	4.4	0.1362	4.4	33.3	6.3	1.774	4.4	0.7
73	5.28	9	3	0.35	14	2083	95	0.579	4.5	0.1289	5.4	30.7	7	1.727	4.5	0.6
74	4.08	9	4	0.42	14.2	2234	71	0.545	4.4	0.1405	4.1	35.5	6.1	1.833	4.4	0.7
75	4.94	6	2	0.39	12.9	2128	90	0.448	4.6	0.1322	5.1	40.7	6.9	2.23	4.6	0.7
76	4.50	9	4	0.39	14.4	2195	79	0.586	4.4	0.1374	4.5	32.3	6.3	1.707	4.4	0.7
77	5.33	8	6	0.75	14.1	2045	100	0.545	4.5	0.1262	5.8	31.9	7.3	1.836	4.5	0.6
78	4.24	8	7	0.90	13.8	2125	100	0.544	4.5	0.132	5.8	33.5	7.4	1.838	4.5	0.6
79	4.79	6	3	0.54	13	2216	84	0.449	4.6	0.1391	4.8	42.7	6.7	2.23	4.6	0.7
80	5.85	9	4	0.47	13.1	1916	130	0.625	4.5	0.1173	7.1	25.9	8.4	1.599	4.5	0.5
81	5.35	8	3	0.32	13.3	2076	100	0.57	4.5	0.1284	5.9	31	7.5	1.753	4.5	0.6
82	5.64	3	1	0.28	9.07	2168	110	0.326	6.4	0.1353	6.6	57.3	9.2	3.07	6.4	0.7
83	5.26	3	1	0.23	9.28	2221	120	0.271	5.1	0.14	7.2	71	8.9	3.69	5.1	0.6
84	4.80	7	3	0.42	12.1	2142	90	0.532	4.6	0.1333	5.2	34.6	7	1.881	4.6	0.7
85	5.02	8	7	0.98	14	2102	110	0.513	4.6	0.1303	6.4	35	7.9	1.95	4.6	0.6
86	4.60	8	2	0.28	13	2204	87	0.546	4.5	0.1382	5	34.9	6.7	1.831	4.5	0.7
87	5.47	8	3	0.37	12.3	2018	110	0.576	4.5	0.1242	6.3	29.8	7.8	1.737	4.5	0.6
88	5.35	9	3	0.41	12.6	1967	110	0.613	4.5	0.1207	6.3	27.2	7.7	1.632	4.5	0.6
89	5.89	7	2	0.34	12.3	1915	130	0.507	4.6	0.1173	7.3	31.9	8.7	1.973	4.6	0.5
90	4.61	9	3	0.36	12.4	2072	100	0.647	4.5	0.1281	5.8	27.3	7.3	1.545	4.5	0.6
91	5.49	7	3	0.43	12.2	1955	120	0.545	4.6	0.1199	6.9	30.3	8.3	1.834	4.6	0.6
92	4.77	8	4	0.48	12.3	2133	110	0.613	4.6	0.1326	6.5	29.8	8	1.631	4.6	0.6
93	5.49	8	5	0.70	11.9	1956	130	0.61	4.6	0.12	7.1	27.1	8.4	1.64	4.6	0.5
94	6.33	8	4	0.49	12.5	1947	140	0.552	4.6	0.1194	7.7	29.8	8.9	1.81	4.6	0.5
95	4.48	6	2	0.33	12.7	2262	98	0.437	4.8	0.1429	5.7	45.1	7.4	2.29	4.8	0.6
96	6.24	6	6	0.88	10.8	2098	160	0.546	4.7	0.13	9	32.8	10	1.833	4.7	0.5
97	5.74	3	1	0.29	9.48	2076	130	0.314	5	0.1284	7.4	56.5	8.9	3.19	5	0.6

Примечания. Анализы № 1–20 соответствуют фторапатиту образца N-2020-5, № 21–45: N-2020-9; № 46–71: N-2020-2; № 72–97: N-2020-7. Погрешность определения изотопных отношений и возраста приведены на уровне 1σ ; Pb_c и Pb^* – доля обычного и радиогенного свинца, соответственно; кор. – коэффициент корреляции ошибок по отношениям $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$.

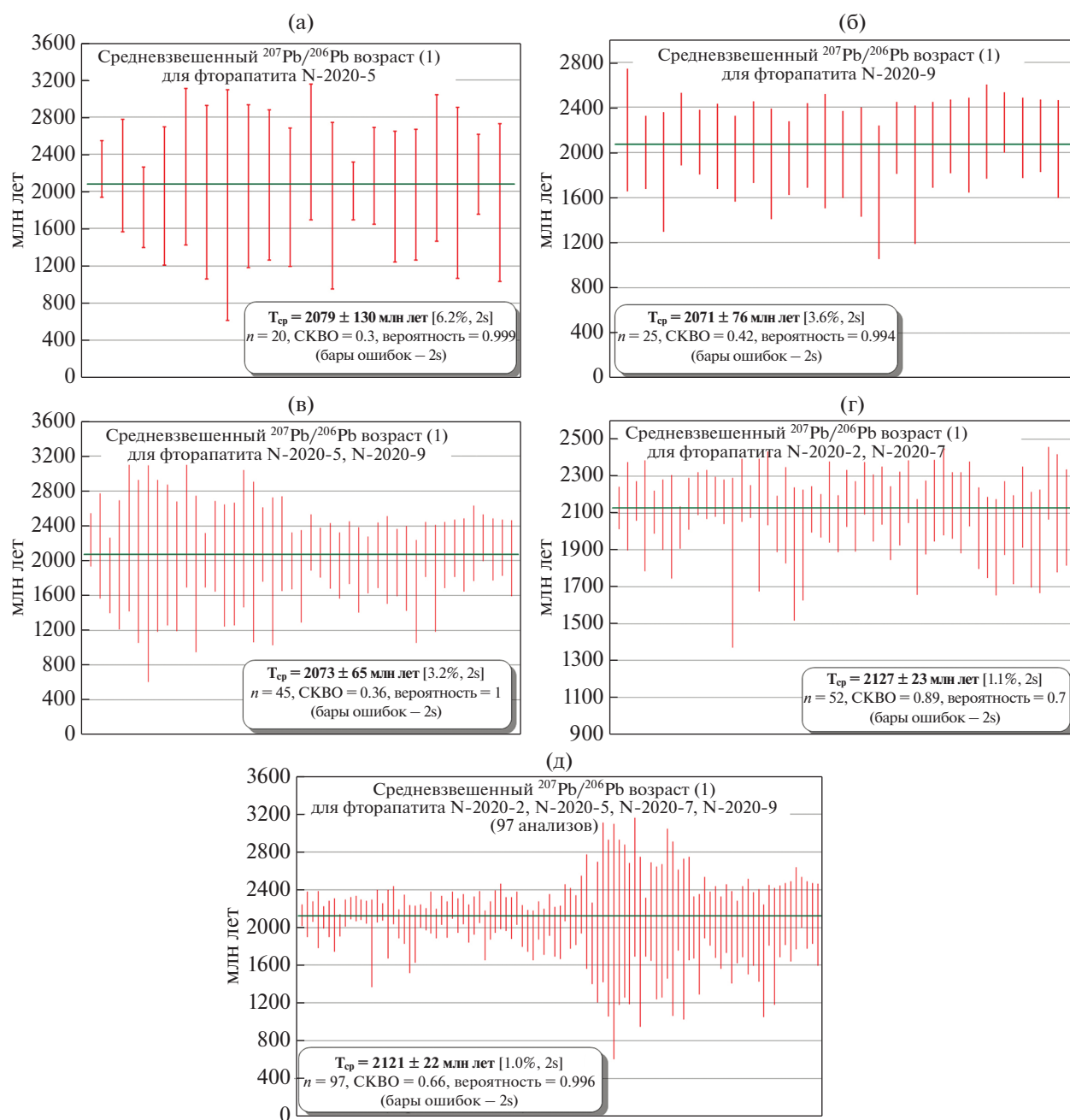


Рис. 9. Возрастные характеристики фторапатита из доломитовых и анкеритизированных доломитовых карбонатов комплекса Невания.

мальные и метасоматические изменения пород, привели к формированию анкеритизированных доломитовых карбонатов и кристаллизации вторичных минералов REE, Ba и Sr, кальцита, оксидов и гидроксидов Fe и др. (Viladkar, 1998; Ray et al., 2010, 2013; Doroshkevich et al., 2010; Viladkar, Ramesh, 2014).

В ходе настоящего исследования выявлено значительное воздействие метаморфических процессов на парагенетический состав карбонатов. В

анкеритизированных доломитовых карбонатах ранний доломит повсеместно замещается Fe-обогащенным доломитом (ранее считался анкеритом) (рис. 2), сосуществующим с карбонатами магнетит–сидеритового состава (Woolley, Buckley, 1993; Doroshkevich et al., 2010; Ray et al., 2013). Единой гипотезы о происхождении магнезиально-железистых карбонатов не существует. Предполагается, что такие карбонатиты, в качестве реститов, могли формироваться за счет фракционной кри-

сталлизации типичного многокомпонентного щелочно-ультраосновного расплава, либо образоваться на постмагматических гидротермальных стадиях, как поздние дифференциаты первичного карбонатитового расплава (Bell, Rukhlov, 2004; Mitchell, 2005; Simandl, Paradis, 2018 и ссылки в них). В процессе дифференциации и снижении температуры происходит увеличении железистости расплава. Последовательно образуются доломитовые и анкеритовые карбонатиты, а дальнейшее увеличение железистости приводит к появлению кальцит-анкерит-сидеритового парагенезиса с предельно-железистым составом анкерита. Примером этого являются щелочно-ультраосновные с карбонатитами комплексы, например, Карело-Кольской провинции (Афанасьев, 2011; Bell, Rukhlov, 2004). Для Невании, предполагалось, что магнезит является первично-магматическим минералом и мог сосуществовать с доломитом в высокотемпературных расплавах (Woolley, Buckley, 1993). По данным термодинамического моделирования (McSwiggen, 1993), в зависимости от состава исходного карбонатитового расплава, в системе $\text{CaCO}_3\text{--FeCO}_3\text{--MgCO}_3$ возможны следующие равновесия: кальцит с анкерит-доломитовым твердым раствором или анкерит-доломитовый твердый раствор с магнезитом (Шацкий и др., 2015). В известных интрузивных полифазных карбонатитовых комплексах последний вариант не обнаружен (Woolley, Kjarsgaard, 2008). Составы Fe-содержащих карбонатов Невании, показывают, что при магматической кристаллизации, они не могли находиться в поле равновесного сосуществования доломита и магнезита. Формирование доломит-магнезитовых карбонатитов за счет фракционирования обычной кальций-карбонатитовой магмы невозможно, так как процесс фракционной кристаллизации не может преодолеть доломитовый термальный барьер. Сосуществование доломита и магнезита при T от 460 до 950°C (Doroshkevich et al., 2010; Viladkar, Ramesh, 2014) теоретически возможно, но протолит такого парагенезиса мог быть и не магматическим.

В условиях метаморфизма, минералы группы апатита становятся нестабильными и могут перекристаллизовываться с увеличением скорости диффузии примесных элементов, что отражается на вариациях и сохранности изотопного состава (Kirkland et al., 2018). Апатит метасоматического и/или метаморфического генезиса, характеризуется низкими концентрациями Pb, Th, U, LREE и Y, по сравнению с магматическим апатитом из карбонатитовых, щелочных или гранитных систем (Belousova et al., 2002; Cochrane et al., 2014; Harlov, 2015; Chakhmouradian et al., 2017; Henrichs et al., 2018). Резкое уменьшение содержания этих катионов в минерале из метаморфических пород объясняется его перекристаллизацией с одновременным перераспределением элементов

в сосуществующие фазы, например, минералы группы эпидота или монацита. Минералы группы апатита в метаморфических породах, сформировавшихся при высоких T и P , представлены именно фторапатитом, ранние генерации которого могут перекристаллизоваться с образованием монацита-(Ce) (Harlov, 2015; Сафонов и др., 2019), подобное наблюдается и в карбонатитах интрузивных дифференцированных комплексов (Капустин, 1971; Zaitsev et al., 2015; Chen et al., 2017; Simandl, Paradis, 2018). В карбонатитах комплекса Невания монацит-(Ce) обнаружен во включениях в Fe-обогащенном доломите и в качестве фазы, замещающей фторапатит. В экспериментальных условиях кристаллизация монацита при воздействии щелочного гидротермального флюида на фторапатит возможна при T ниже 700°C и P ниже 7 кбар (Antignano, Manning, 2008), что отвечает условиям метаморфизма амфиболитовой фации. Кристаллизация монацита-(Ce) в карбонатитах Невании могла происходить с удалением флюидом Na из системы фторапатита, и концентрированием REE во вторичные фосфаты (Harlov et al., 2005; Harlov, 2011), что соответствует следующей реакции: $(\text{Ca}_{5-2x}, \text{Na}_x, \text{LREE}_x)\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F} + x(2\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}) = \text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F} + x\text{LREEPO}_4 + x(\text{Na}^+)$. Поскольку монацит-(Ce) образуется за счет фторапатита, его микроэлементный состав будет определяться количеством Y, LREE, Th и U, доступным для извлечения из замещаемого минерала. Содержание U в монаците-(Ce) из карбонатитов комплекса Невания по данным микрозондового анализа — ниже предела обнаружения, оксида Th ниже 0.5 мас. % и близки к концентрациям этих элементов во фторапатите (табл. 3).

Магнетит в карбонатитах Невании формирует несколько генераций, различающихся морфологически, временем кристаллизации и вариациями содержания Fe, Ti и Cr (Viladkar et al., 1986; Doroshkevich et al., 2010). Поздняя генерация минерала представляет собой пластинчатые интерстициальные выделения среди зерен Fe-обогащенного доломита, которые могут замещаться сидеритом (Doroshkevich et al., 2010; Ray et al., 2013; Woolley, Buckley, 1993). В этих ассоциациях постоянно встречаются сферолиты и таблитчатые кристаллы графита. Ассоциация магнетит-графит-сидерит могла формироваться в качестве наложенной при метаморфическом преобразовании карбонатитов. По реакции термического диспропорционирования: $6\text{FeCO}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} + 5\text{CO}_2$ — из сидерита образуется магнетит, и неустойчивая газовая фаза $\text{CO}_2 + \text{CO}$, из которой далее кристаллизуется графит. Подобный механизм для формирования графит-магнетитовых ассоциаций был описан для архейских метакарбонатитов зеленокаменного пояса Исуа в юго-западной Гренландии (Van Zuilen et al., 2003), где было показа-

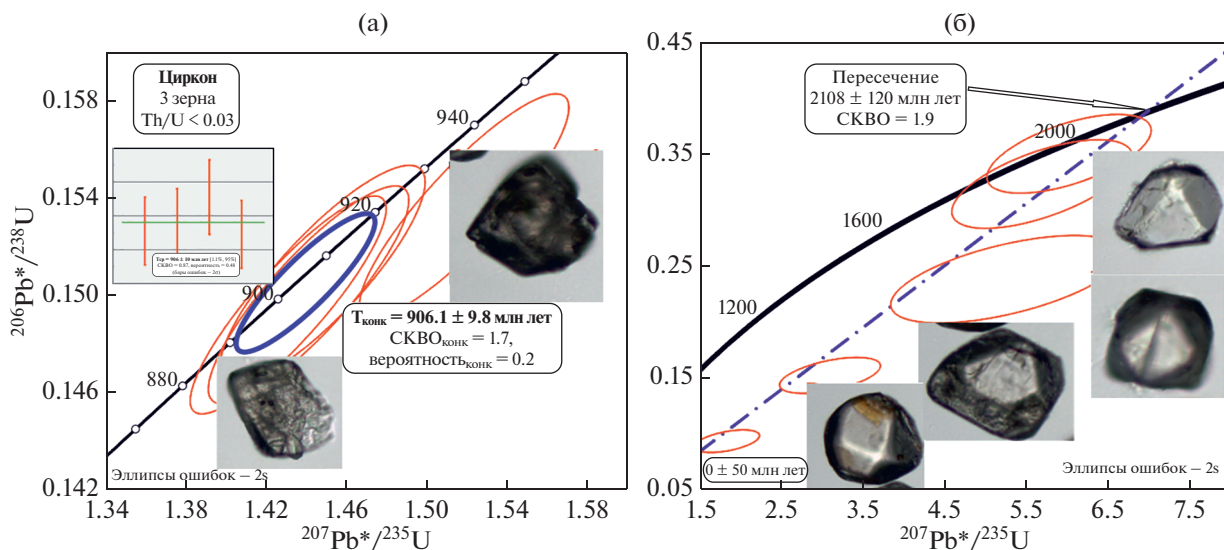


Рис. 10. U—Pb диаграммы с конкордией для циркона из карбоната (N-2020-9) и изображением 100 мкм зерен циркона в проходящем свете. (а) — конкордантный кластер метаморфогенных зерен с возрастом 910 ± 10 млн лет, (б) — дискordia по цирконам карбонатитовой разновидности с нижним пересечением в начале координат (0 возраст).

но, что равновесие реакции диссоциации сидерита начинает достигаться при T 450–600°C и P 0.5 кбар, повышение давления приводит к снижению температуры до 400°C. Такие условия могли реализоваться неоднократно, при наложенных метаморфических событиях, фиксируемых в районе формирования комплекса Невания с 2 млрд лет (Verma, Greiling, 1995; Bucher, Grapes 2011; Ray et al., 2013; Paul et al., 2020).

Как уже показано выше, при анализе U—Pb системы фторапатита наиболее вероятный возраст образования карбонатитов Невании — 2.1 млрд лет, но проведенные ранее геохронологические исследования показывают возраст от 2.3 млрд до 900 млн лет (табл. 1). Разрешить эту неопределенность возможно, привлекая результаты анализа U—Pb изотопной системы циркона, титанита или рутила, которые в единичном количестве обнаруживаются в этих карбонатитах. Некоторые ограничения возраста образования карбонатитов можно получить, используя известные количества Pb в U-обогащенном пироклоре (Viladkar, Ghose, 2002; Viladkar et al., 2017). Очевидно, что в закрытой системе U-обогащенного пироклора содержание Pb не должно быть меньше того, которое образовалось за счет распада, находящихся в нем радиоактивных элементов. Таким образом, для зерен минерала с варьирующим содержанием U, Th и Pb (Viladkar, Ghose, 2002; Viladkar et al., 2017) можно рассчитать максимальный возраст их кристаллизации (Фор, 1989). Если предположить, что пироклор существовал как закрытая система, то его возраст определяется в диапазоне 600–900 млн лет. Эти значения близки к оценкам возраста карбонатитов, полученным при анализе

K—Ar и Rb—Sr изотопных систем (табл. 1) и соответствуют времени одного из метаморфических этапов преобразования пород региона Раджастан (Ray et al., 2013).

Такой же возраст (рис. 10а) получен нами для единичных зерен циркона из доломитового карбонатита (обр. N-2020-9) с типичными метаморфогенными характеристиками: содержание U в них 700–1100 мкг/г, Th — 15–30 мкг/г, а Th/U отношение — менее 0.03. При этом сами зерна имеют темную окраску в проходящем свете, отличаются отсутствием катодолюминесценции. Доля таких зерен в мономинеральной фракции данного образца не превышает 30%. Остальные зерна представлены короткостолбчатыми дипирамидальными кристаллами, характерной морфологией для карбонатитов и щелочных пород (Капустин, 1971). U—Pb система этих цирконов также характеризуется типичным для карбонатитовых комплексов содержанием радиоактивных элементов: U — 1–3 мкг/г, Th — 30–115 мкг/г, а среднее Th/U отношение составляет 12.3. Циркон из карбонатитов характеризуется наличием флюидных и минеральных микровключений, высокой степенью метамиктности, предельно низким содержанием радиогенного Pb ($^{206}\text{Pb} \leq 0.8$ мкг/г), что приводит к существенному нарушению замкнутости изотопной U—Pb системы и общей дискордантности получаемых возрастов (Millonig et al., 2013; Villa, 2016; Mitchell et al., 2017). Тем не менее, результаты SHRIMP-II анализа U—Pb изотопной системы 4-х кристаллов циркона из карбонатитов Невании позволяют построить дискordia, верхнее пересечение которой с конкордией определяет время образования U—Pb системы минерала в 2108 ± 120 млн лет при величии

не среднего квадрата взвешенных отклонений (СКВО) 1.9 (рис. 106). Средневзвешенная оценка возраста по отношению радиогенных изотопов Pb — $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ для цирконов — 2150 ± 110 при СКВО равном 1.7. Несмотря на высокую погрешность полученного возраста для циркона, он близок к значению, полученному для фторапатита — 2120 ± 22 млн лет, и наиболее вероятному возрасту внедрения комплекса Невания. Эти оценки близки к опубликованным ранее (Schleicher et al., 1997), полученным по валовым пробам пород (Pb–Pb система) — 2273 ± 13 млн лет.

Высокая сохранность геохимической и возрастной информации (в частности U–Th–Pb изотопной системы) для апатита карбонатитовых комплексов отмечалась и ранее (Antoine et al., 2020; Chen, Simonetti, 2014, Mitchell et al., 2017), для метакарбонатитовых комплексов (наложенный метаморфизм амфиболитовой фации на сформированные ранее карбонатиты), при этом подвижность U–Pb системы (степень нарушения) апатита и циркона при метаморфизме часто аналогична (Millonig et al., 2013). Это позволяет успешно использовать U–Pb систему апатита для оценки возраста первичной кристаллизации расплавов и при полиметаморфизме щелочно-карбонатитовых массивов (Millonig et al., 2013).

ВЫВОДЫ

Полученные новые генетические данные по минеральным ассоциациям, составу и возрасту пород, позволили уточнить время внедрения карбонатитовых расплавов и длительности метаморфического/метасоматического изменения пород массива. Впервые на современном эрозионном срезе массива Невания установлены остаточные магматические и вторичные метаморфические признаки кристаллизации и перекристаллизации пород.

Доломитовые и анкеритизированные доломитовые карбонатиты комплекса Невания формировались последовательно. Образование трещиноватых, блочных и брекчированных текстур, линзовидных, полосчатых и флюидизированных структур в породах, наблюдаемое по всему объему интрузии, связано с региональным метаморфизмом (Viladkar, Wimmenauer, 1986; Pandit, Golani, 2001; Ray et al., 2013). Карбонатиты Невании характеризуются близким составом к железо-магнезиальным интрузивным карбонатитам Мира, но в отличие от них обеднены в отношении Ba, Ta, Zr, Th и REE.

Изменение парагенезисов карбонатитов происходило в широком диапазоне температур и давлений: $T 550\text{--}750^\circ\text{C}$ и $P 2\text{--}6$ кбар, соответствующим амфиболитовой фации метаморфизма (Verma, Greiling, 1995; Bucher, Grapes, 2011). Основные минералы перекристаллизовывались и замеща-

лись вторичными фазами. Образовались поздние генерации фторапатита и магнетита, сидерит, магнетит, монацит-(Ce), графит, молибденит и др. Перераспределение элементов в карбонатах и фторапатите было значительным.

Выполненные изотопные U–Pb анализы фторапатита показали, что формирование ранних генераций минерала происходило 2.1 млрд лет назад в результате внедрения карбонатитовых расплавов во вмещающие гранитогнейсы архейского возраста. Результаты изотопных U–Th–Pb анализов циркона подтвердили полученный возраст. Карбонатиты могли изменить первично-магматические геохимические и минералогические характеристики при неоднократной перекристаллизации. Перекристаллизация фторапатита с одновременным образованием монацита-(Ce), способствовала нарушению U–Pb системы фторапатита, и сопровождалась нарушением Rb–Sr и Sm–Nd систем пород и минералов. Активная фенинизация гранито-гнейсов в ходе поствагматического гидротермального воздействия способствовала привнесу нерадиогенного Pb (до 10–11 мас. %) во фторапатит. Изотопный состав и содержание Pb в U-обогащенном пирохлоре и метаморфогенном цирконе показали, что они образовались не ранее 900 млн лет назад, U–Pb система могла нарушаться в условиях метаморфизма амфиболитовой фации, который проявлялся вплоть до панафриканского орогенеза 500–600 млн лет назад (Roy, Jakhar, 2002).

Авторы выражают признательность двум анонимным рецензентам за конструктивные замечания.

Определение возраста выполнено в рамках темы: “Разработка новых методик определения химических элементов, локального изотопного и люминесцентного датирования геологических объектов при аналитическом сопровождении мероприятий государственного геологического изучения недр в 2021–2023 гг.”

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-55-45010 с Российской стороны и DST RFBR 2019/120 (с Индийской стороны).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб.: Роза ветров, 224.
- Капустин Ю.Л. (1971) *Минералогия карбонатитов*. М.: Наука, 286 с.
- Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкина Н.Н., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журн. аналитической химии*. **75**(5), 394–407.

- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г., Лиманов Е.В., Косова С.А. (2019) Минеральные индикаторы реакций с участием солевых компонентов флюидов в глубокой литосфере. *Петрология*. **27**(5), 525–556.
- Фор Г. (1989) *Основы изотопной геологии*. М.: Мир, 590.
- Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Пальянов Ю.Н. (2015) Фазовые взаимоотношения в карбонатных системах: обзор экспериментальных данных. *Геология и геофизика*. **56**(1–2), 149–187.
- Antoine C., Bruand E., Guitreau M., Devidal J.-L. (2020) Understanding preservation of primary signatures in apatite by comparing matrix and zircon-hosted crystals from the Eoarchean Acasta Gneiss Complex (Canada). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **21**, e2020GC008923. <https://doi.org/10.1029/2020GC008923>
- Antignano A., Manning C.E. (2008) Fluorapatite solubility in H₂O and H₂O–NaCl at 700 to 900°C and 0.7 to 2.0 GPa. *Chem. Geol.* **251**, 112–119.
- Banerjee A., Satish–Kumar M., Chakrabarti R. (2021) Sulfur, carbon and oxygen isotopic compositions of Newania carbonatites of India: implications for the mantle source characteristics. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **116**(3), 121–128.
- Beccaluva L., Bianchini G., Natali C., Siena F. (2017) The alkaline-carbonatite complex of Jacupiranga (Brazil): magma genesis and mode of emplacement. *Gondwana Research*. **44**, 157–177.
- Bell K. (1989) *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, 618.
- Bell K., Rukhlov A.S. (2004) Carbonatites from the Kola Alkaline Province: origin, evolution and source characteristics. *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: *Mineralogical Society Series*. **10**, 433–468.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I. (2002) Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element compositions and their relationship to host rock type. *J. Geochem. Explor.* **76**, 45–69.
- Black L.P., Kamo S.L., Allen C.M., Davis D.W., Aleinikoff J.N., Valley J.W., Mundil R., Campbell I.H., Korsch R.J., Williams I.S., Foudoulis C. (2004) Improved ²⁰⁶Pb/²³⁸U microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chemical Geology*. **205**, 115–140.
- Bucher K., Grapes M. (2011) *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 428.
- Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Zaitsev A.N., Couëslan C., Xue C., Kynický J., Mumin A.H., Yang P. (2017) Apatite in carbonatitic rocks: compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. *Lithos*. **274–275**, 188–213.
- Chen W., Simonetti A. (2014) Evidence for the multistage petrogenetic history of the Oka carbonatite complex (Quebec, Canada) as recorded by perovskite and apatite. *Minerals*. **4**, 437–476.
- Chen W., Honghui H., Bai T., Jiang S. (2017) Geochemistry of monazite within carbonatite related REE deposits. *Resources*. **6**, 51.
- Choudhary A.K., Gopalan K., Sastry C.A. (1984) Present status of geochronology of the Precambrian rocks of Rajasthan. *Tectonophysics*. **105**, 131–140.
- Cochrane R., Spikings R. A., Chew D., Wotzlaw J.-F., Chiaradia M., Tyrrell S., Schaltegger U., van der Lelij R. (2014) High temperature (>350°C) thermochronology and mechanisms of Pb loss in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **127**, 39–56.
- Crawford A.R. (1970) The Precambrian geochronology of Rajasthan and Bundelkhand, northern India. *Canadian J. Earth Sciences*. **7**, 91–110.
- Deans T., Powell J.L. (1968) Trace elements and strontium isotopes in carbonatites, fluorites and limestones from India and Pakistan. *Nature*. **218**, 750–752.
- Doroshkevich A.G., Ripp G., Viladkar S. (2010) Newania carbonatite, western India: example of mantle derived magnesium carbonatites. *Mineral. Petrol.* **98**(1–4), 283–295.
- Ireland T.R., Williams I.S. (2003) Considerations in zircon geochronology by SIMS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **53**, 215–241.
- Golani P., Pandit M. (1999) Evidence of epithermal activity and gold mineralization Newania carbonatite, Udaipur district, Rajasthan. *J. Geological Society of India*. **54**, 251–257.
- Gruau G., Petibon C., Viladkar S., Fourcade S., Bernard-Griffiths J., Mace J. (1995) Extreme isotopic signatures in carbonatites from Newania, Rajasthan. *Terra Nova. Abstr. Suppl.* **7**(1), 336.
- Harlov D.E., Wirth R., Förster H.J. (2005) An experimental study of dissolution–reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**(3), 268–286.
- Harlov D.E. (2011) Formation of monazite and xenotime inclusions in fluorapatite megacrysts, Glosseheia Granite Pegmatite, Froland, Bamble Sector, southern Norway. *Miner. Petrol.* **102**, 77–86.
- Harlov D.E. (2015) Apatite: a fingerprint for metasomatic processes. *Elements*. **11**(3), 171–176.
- Henrichs I.A., O'Sullivan G., Chew D.M., Mark C., Babechuka M.G., McKenna C., Emoc R. (2018) The trace element and U–Pb systematics of metamorphic apatite. *Chem. Geol.* **483**, 218–238.
- Hollocher K., Ruiz J. (1995) Major and trace element determinations on NIST glass standard reference materials 611, 612, 614 and 1834 by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards Newsletter*. **19**(1), 27–34.
- Hughes J.M., Rakovan J.F. (2015) Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals. *Elements*. **11**, 165–170.
- Kennedy A.K., Crowley J.L., Schmitz M.D., Wotzlaw J. (2012) SHRIMP apatite analysis and data reduction. Australia, *6th International SHRIMP Workshop*, 68–70.
- Kirkland C.L., Yakymchuk C., Szilas K., Evans N., Hollis J., McDonald B., Gardiner N.J. (2018) Apatite: a U–Pb thermochronometer or geochronometer? *Lithos*. **318–319**, 143–157.
- Krishnamurthy P. (2019) Carbonatites of India. *J. Geological Society of India*. **94**, 117–138.
- Kruger J.C., Romer R.L., Kampf H. (2013) Late Cretaceous ultramafic lamprophyres and carbonatites from the Delitzsch complex, Germany. *Chemical Geology*. **353**, 140–150.

- Leelanandam C., Burke K., Ashwal L.D., Webb S.J. (2006) Proterozoic mountain building in peninsular India: analysis based primarily on alkaline rock distribution. *Geol. Mag.* **143**, 195–212.
- Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M.J., Bonin B., Bateman P., Bellieni G., Dudek A., Efremova S., Keller J., Lameyre J., Sabine P.A. (2002) *Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences, subcommission on the systematics of igneous rocks*. Cambridge: Cambridge University Press, 236.
- Lodders K., Palme H., Gail H.-P. (2009) Abundances of the elements in the Solar System. Landolt-Börnstein — group VI astronomy and astrophysics. *SpringerVerlag Berlin Heidelberg*. **4B**, 712–770.
- Ludwig K.R. (2005) SQUID 1.13a. A user's manual. A geochronological toolkit for microsoft excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publication*. **2**, 1–19.
- Ludwig K.R. (2012) User's manual for Isoplot/Ex, version 3.75. A geochronological toolkit for microsoft excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publication*. **5**, 1–71.
- Luo Y., Hughes J.M., Rakovan J., Pan Y. (2009) Site preference of U and Th in Cl, F, and Sr apatites. *Amer. Min.* **94**, 345–351.
- McSwiggen P.L. (1993) Alternative solution model for the ternary carbonate system $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—FeCO}_3$ II. Calibration of a combined ordering model and mixing model. *Phys. Chem. Minerals*. **20**(4), 55.
- Millonig L.J., Gerdes A., Groat L.A. (2013) The effect of amphibolite facies metamorphism on the U-Th-Pb geochronology of accessory minerals from meta-carbonatites and associated meta-alkaline rocks. *Chemical Geology*. **353**, 199–209.
- Mitchell R.H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist*. **43**, 2049–2068.
- Mitchell R., Chudy Th., McFarlane C.R.M., Wu F.-Y. (2017) Trace element and isotopic composition of apatite in carbonatites from the Blue River area (British Columbia, Canada) and mineralogy of associated silicate rocks. *Lithos*. **286–287**, 75–91.
- Palme H., O'Neill H.S.C. (2014) 3.1 — Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry* (Eds. Holland H.D., Turekian K.K.). Oxford: Elsevier, 1–39.
- Pandit M.K., Golani P.R. (2001) Reappraisal of the petrologic status of Newania 'carbonatite' of Rajasthan, western India. *J. Asian Earth Sci.* **19**, 305–310.
- Pandit M.K., Sial A.N., Saxena D., Ferreira V.P. (2000) Nonmagmatic features in carbonatitic rocks: A reexamination of Proterozoic "carbonatites" southeast Rajasthan, northwest Indian craton. *Int. Geology Review*. **42**, 1046–1053.
- Pandit M.K., Sial, A.N., Sukumaran G.B., Pimentel M.M., Ramasamy A.K., Ferreira V.P., (2002) Depleted and enriched mantle sources for Paleo- and Neoproterozoic carbonatites of southern India: Sr, Nd, C—O isotopic and geochemical constraints. *Chemical Geology*. **189**(1–2), 69–89.
- Pan Y., Fleet M.E. (2002) Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **48**(1), 13–49.
- Paul D., Chandra J., Halder M. (2020) Proterozoic alkaline rocks and carbonatites of Peninsular India: a review. *Epi-sodes*. **43**(1), 249–277.
- Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. (2010) Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European J. Mineralogy*. **22**, 163–179.
- Poletti J.E., Cottle J.M., Hagen-Peter G.A., Lackey J.S. (2016) Petrochronological constraints on the origin of the Mountain Pass ultrapotassic and carbonatite intrusive suite, California. *J. Petrology*. **57**(8), 1555–1598.
- Randive K., Meshram T. (2020) An overview of the carbonatites from the Indian Subcontinent. *Open Geosciences*. **12**(1), 85–116.
- Ray J.S., Shukla A.D., Dewangan L.K. (2010) Carbon and oxygen isotopic compositions of Newania dolomite carbonatites, Rajasthan, India: implications for source of carbonatites. *Mineral. Petrol.* **98**, 269–282.
- Ray J.S., Pandey K., Bhutani R., Shukla A.D., Rai V.K., Kumar A., Awasthi N., Smitha R.S., Panda D.K. (2013) Age and geochemistry of the Newania dolomite carbonatites, India: implications for the source of primary carbonatite magma. *Contrib. Mineral. Petrol.* **166**, 1613–1632.
- Rodionov N.V., Belyatsky B.V., Antonov A.V., Kapitonov I.N., Sergeev S.A. (2012) Comparative in-situ U—Th—Pb geochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline—ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Gondwana Research*. **21**, 728–744.
- Roy A.B., Jakhar S.R. (2002) *Geology of Rajasthan (north-west India): Precambrian to recent*. Scientific Publishers. India: Jodhpur, 421.
- Simandl G.J., Paradis S. (2018) Carbonatites: related ore deposits, resources, footprint, and exploration methods. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)*. **127**(4), 123–152.
- Schleicher H., Todt W., Viladkar S.G., Schmidt F. (1997) Pb/Pb age determinations on Newania and Sevathur carbonatites of India: evidence for multi-stage histories. *Chem. Geol.* **140**, 261–273.
- Sukheswala R.N. (1976) Carbonatite kimberlite complexes of India. *J. Geological Society of India*. **17**(4), 429–437.
- Tantkar P., Patidar R., Agrawal V. (2019) A study of fenitization around Newania carbonatite body, district Udaipur, Rajasthan. *IJSRR*. **8**(2), 76–80.
- Tappe S., Simonetti A. (2012) Combined U-Pb geochronology and Sr-Nd isotope analysis of the Ice River perovskite standard, with implications for kimberlite and alkaline rock petrogenesis. *Chemical Geology*. **304–305**, 10–17.
- Trdlicka Z., Hoffman V. (1976) Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der gangkarbonate von Kutna Hora (CSSR). *Freiberger Forschungshefte*. **C231**, 29–81.
- Van Zuilen M.A., Lepland A., Teranes J., Finarelli J., Wahlen M., Arrhenius G. (2003) Graphite and carbonates in the 3.8 Ga old Isua Supracrustal Belt, southern West Greenland. *Precambrian Research*. **126**, 331–348.
- Veksler I.V., Petibon C., Jenner G.A., Dorfman A.M., Dingwell D.B. (1998) Trace element partitioning in immiscible silicate—carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave. *J. Petrol.* **39**, 2095–2104.

- Verma P.K., Greiling R.O. (1995) Tectonic evolution of the Aravalli Orogen (NW India): an inverted Proterozoic rift basin. *Geologische Rundschau*. **84**(4), 683-696
- Viladkar S.G. (1980) The fenitized aureole of the Newania carbonatite, Rajasthan. *Geological Magazine*. **117**(3), 285-292.
- Viladkar S.G. (1998). Carbonatite occurrences in Rajasthan, India. *Petrology*. **6**(3), 272-283.
- Viladkar S.G., Pawaskar P.B. (1989) Rare earth element abundances in carbonatites and fenites of the Newania complex, Rajasthan, India. *Bulletin Geological Society of Finland*. **61**, 113-122.
- Viladkar S.G., Bismayer U., Zietlow P. (2017) Metamict U-rich pyrochlore of Newania carbonatite, Udaipur, Rajasthan. *J. Geological Society of India*. **89**, 133-138.
- Viladkar S.G., Ghose I. (2002) U-rich pyrochlore in carbonatite of Newania, Rajasthan. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. **3**, 97-106.
- Viladkar S.G., Kienast J.R., Fourcade S. (1993) Mineralogy of the Newania carbonatite, Rajasthan, India. *IAGOD Symposium* abstr. France: Orleans, 55.
- Viladkar S.G., Ramesh R. (2014) Stable isotope geochemistry of some Indian carbonatites: implications for magmatic processes and post-emplacement hydrothermal alteration. *Comunicação Geológicas*. **101**(1), 55-62.
- Viladkar S.G., Wimmenauer W. (1986) Mineralogy and geochemistry of the Newania carbonatite-fenite complex, Rajasthan, India. *N. Jb. Mineral. Abh.* **156**, 1-21.
- Villa I.M. (2016) Diffusion in mineral geochronometers: present and absent. *Chemical Geology*. **420**, 1-10.
- Wang W., Cawood P.A., Pandit M.K., Zhou M.-F., Chen W.T. (2017) Zircon U-Pb and Hf isotope evidence for an Eoarchaean crustal remnant and episodic crustal reworking in response to supercontinent cycles in NW India. *J. Geol. Soc.* **174**, 759-772.
- Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., von Quadt A., Roddick J.C., Spiegel W. (1995) Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analysis. *Geostandard Newsletter*. **19**, 1-38.
- Williams J.S. (1998) U-Th-Pb geochronology by ion microprobe. Application of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. *Rev. Econ. Geol.* **7**, 1-35.
- Woolley A.R., Buckley H.A. (1993) Magnesite-siderite series carbonates in the Nkombwa and Newania carbonatite complexes. *S.Afr. J. Geol.* **96**(3), 126-130.
- Woolley A.R., Kempe D.R.C. (1989) Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions and element distribution. In *Carbonatites: Genesis and Evolution* (Ed. Bell K.). London: Unwin Hyman, 1-14.
- Woolley A.R., Kjarsgaard B.A. (2008) Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: evidence from a global database. *The Canadian Mineralogist*. **46**(4), 741-752.
- Ying Y., Chen W., Lu J., Jiang Sh.-Y., Yang Yu. (2017) In situ U-Th-Pb ages of the Miaoya carbonatite complex in the South Qinling orogenic belt, central China. *Lithos*. **290-291**, 159-171.
- Zaitsev A.N., Williams T.C., Jeffries T.E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O.V., Spratt J., Petrov S.V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A.P. (2015) Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes. *Ore Geol. Rev.* **64**, 477-498.