

ФАЙРЧИЛЬДИТ $K_2Ca(CO_3)_2$ В ФОСКОРИТАХ ПАЛАБОРЫ, ЮЖНАЯ АФРИКА: ПЕРВАЯ НАХОДКА В ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТИТОВЫХ КОМПЛЕКСАХ

В.В. Шарыгин¹, Л.М. Житова^{1,2}, Е.Н. Нигматулина¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Изучены мономинеральные и мультифазные (расплавные?) включения в магнетитах из фоскоритов месторождения Люлекоп (щелочно-карбонатитовый комплекс Палабора, Южная Африка). Мультифазные включения сильно варьируют по фазовому составу: от существенно-карбонатных до карбонат-силикат-оксидных. Главными компонентами таких включений являются доломит, кальцит, фторапатит, пикроильменит, флогопит, магнезит и брусит. В одном мультифазном включении в центре крупного зерна магнетита был обнаружен редкий карбонат — фэйрчильдит $K_2Ca(CO_3)_2$ совместно с доломитом, пикроильменитом, флогопитом, бруситом, витеритом и галитом. Это первая находка фэйрчильдита в карбонатитовых комплексах и в магматических породах в целом. Состав этого минерала ($K_2O = 38.54$, $CaO = 23.15$, $FeO = 1.47$, $Na_2O = 0.63$ мас.%, $n = 5$) близок к идеальному составу $K_2Ca(CO_3)_2$. Взаимоотношения фаз в пределах включения показывают, что К-Са-карбонат кристаллизовался позже флогопита и пикроильменита, но раньше доломита. Оценки температур по парам магнетит—ильменит и доломит—кальцит указывают на то, что фоскориты начинали формироваться при $T > 630\text{—}750$ °С, а фаза $K_2Ca(CO_3)_2$ представляет собой высокотемпературную модификацию (фэйрчильдит), кристаллизация которой происходила непосредственно из расплава, а не за счет твердофазных реакций. Однако не исключается, что в процессе снижения температуры он мог трансформироваться в низкотемпературную модификацию (бючлиит) при 547 °С. Появлению фэйрчильдита в фоскоритах комплекса Палабора, по-видимому, способствовали чрезвычайно низкие концентрации натрия при относительно высоких содержаниях калия в исходном кальциокарбонатитовом расплаве. Обзор литературных данных показывает, что в случае преобладания Na_2O над K_2O в карбонатитовом расплаве кристаллизуется ньерерит $Na_2Ca(CO_3)_2$, а калий входит в структуру этого минерала как изоморфная примесь.

Фэйрчильдит, ньерерит, бючлиит, фоскорит, карбонатит, Палабора.

FAIRCHILDITE $K_2Ca(CO_3)_2$ IN PHOSCORITES FROM PHALABORWA, SOUTH AFRICA: THE FIRST OCCURRENCE IN ALKALINE CARBONATITE COMPLEXES

V.V. Sharygin, L.M. Zhitova, and E.N. Nigmatulina

The paper is devoted to monomineralic and multiphase (melt) inclusions in magnetites from the phoscorites of the Loolekop deposit, the Phalaborwa alkaline carbonatite complex, South Africa. Multiphase inclusions vary greatly in phase composition from essentially carbonate to carbonate–silicate–oxide. Their main components are dolomite, calcite, fluorapatite, picroilmenite, phlogopite, magnesite, and brucite. In one multiphase inclusion, a rare carbonate, fairchildite $K_2Ca(CO_3)_2$, was found in the central part of a large magnetite grain. It coexists with dolomite, picroilmenite, phlogopite, brucite, witherite, and halite. This is the first occurrence of fairchildite in carbonatite complexes and in igneous rocks in general. The composition of this mineral (38.54 wt.% K_2O , 23.15 wt.% CaO , 1.47 wt.% FeO , 0.63 wt.% Na_2O , $n = 5$) is close to the ideal $K_2Ca(CO_3)_2$. The phase relationships within the inclusion show that potassium–calcium carbonate crystallized after phlogopite and picroilmenite, but before dolomite. Temperature estimations from the pairs magnetite–ilmenite and dolomite–calcite indicate that phoscorites began to form at $T > 630\text{—}750$ °C and the phase $K_2Ca(CO_3)_2$ is a high-temperature modification (fairchildite) which crystallized directly from melt rather than by solid-phase reactions. However, it can be transformed into a low-temperature modification (bütschliite) with decreasing temperature at 547 °C. Apparently, the extremely low Na content and relatively high K content of the initial calcio-carbonatite melt favored the formation of fairchildite in the Phalaborwa phoscorites. According to literature data, if Na_2O dominates over K_2O in the carbonatite melt, nyerereite $Na_2Ca(CO_3)_2$ is a favorable phase for crystallization, and K incorporates into its structure as a minor component.

Fairchildite, nyerereite, bütschliite, phoscorite, carbonatite, Phalaborwa

ВВЕДЕНИЕ

Файрчильдит и бючлит, высоко- и низкотемпературные полиморфные модификации $K_2Ca(CO_3)_2$, были впервые охарактеризованы как новые минералы в 1947 г. в продуктах лесных пожаров на западе США, а именно в клинкерах, образовавшихся при спекании пепла сгоревших хвойных деревьев [Milton, Axelrod, 1947]. В дальнейшем эти минералы были описаны в клинкерах лесных пожаров в Канаде [Dawson, Sabina, 1958] и в шлаках месторождения Розенберг, Западная Германия [Schnorrer-Kohler, David, 1991]. В техногенных системах файрчильдит фиксировался в продуктах сгорания ($>600^\circ\text{C}$) биомассы и отходов земледелия [Vamvuka, Zografos, 2004; Llorente et al., 2006], а также в синтетических стеклах и цементных клинкерах разного состава [Arceo, Glasser, 1995]. Кристаллическая структура синтетического файрчильдита детально изучена [Pertlik, 1981]. Таким образом, все предыдущие находки файрчильдита связаны с процессами горения и техногенными преобразованиями, но в эндогенных магматических или метаморфических породах этот минерал до сих пор не найден. Следует отметить, что возможность кристаллизации файрчильдита непосредственно из карбонатитового расплава была установлена достаточно давно в экспериментальных работах [Cooper et al., 1975; McKei, 1990]. В частности, изучение системы $Na_2CO_3-K_2CO_3-CaCO_3$ при 1 кбар [Cooper et al., 1975], основополагающей для объяснения генезиса карбонатитов разного состава, показало, что файрчильдит является стабильной фазой от 809°C (точка плавления) до 547°C (инверсия в бючлит), и существуют непрерывные твердые растворы ньерерит—файрчильдит в этом температурном интервале (рис. 1). Исследование системы $K_2Ca(CO_3)_2-Na_2Mg(CO_3)_2$ при 1 кбар [McKei, 1990] выявило существование твердых растворов файрчильдит—эйтелит в широком интервале температур ($809-330^\circ\text{C}$) и составов. Однако среди всех минералов группы ньерерита (ньерерит, файрчильдит, натрофайрчильдит, земкорит) в карбонатитах до сих пор были обнаружены только ньерерит $Na_2Ca(CO_3)_2$, обогащенный калием (до 20 мол.% файрчильдитового компонента) [McKie, Frankis, 1977; Mitchell, 1997; 2006a; Petibon et al., 1998; Зайцев и др., 2008], и натрофайрчильдит [Капустин, 1971]. Наиболее яркий пример представляют собой натрокарбонатитовые лавы влк. Олдонью Ленгаи в Танзании, где ньерерит наряду с грегореитом $(Na_2, K_2, Ca)CO_3$ (группа натрита) являются главными породообразующими фазами [Keller, Krafft, 1991; Mitchell, 1997; 2006a; Petibon et al., 1998]. Эти Na-Ca-карбонаты в натрокарбонатитах очень неустойчивы под воздействием воды и воздуха и легко преобразуются в водные Na-Ca-карбонаты, кальцит и другие фазы [Genge et al., 2001; Mitchell, 2006b; Zaitsev, Keller, 2006; Zaitsev et al., 2008]. По-видимому, эфемерная природа щелочных карбонатов группы ньерерита объясняет их редкость в интрузивных карбонатитах и в ассоциирующих

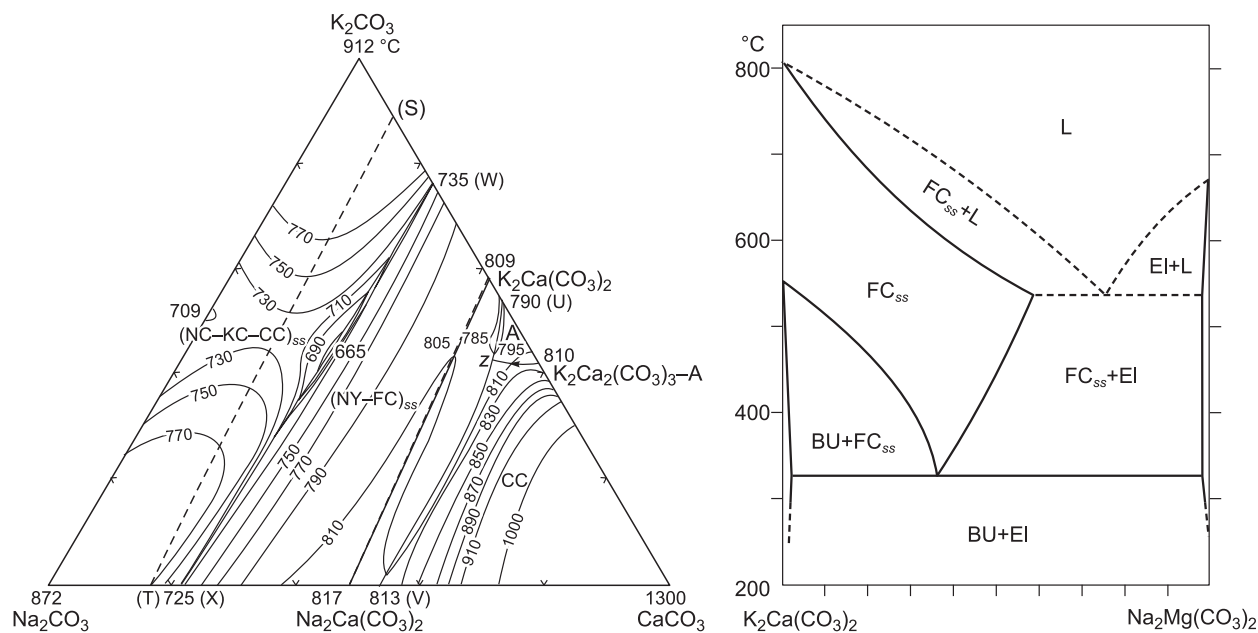


Рис. 1. Фазовые диаграммы для систем $Na_2CO_3-K_2CO_3-CaCO_3$ [Cooper et al., 1975] и $K_2Ca(CO_3)_2-Na_2Mg(CO_3)_2$ [McKie, 1990] при 1 кбар.

(NC—KC—CC)_{ss} — тройной твердый раствор $Na_2CO_3-K_2CO_3-CaCO_3$; (NY—FC)_{ss} — твердый раствор ньерерит—файрчильдит; А — $K_2Ca_2(CO_3)_3$; СС — $CaCO_3$; FC_{ss} — твердый раствор файрчильдит—эйтелит; EI — эйтелит $Na_2Mg(CO_3)_2$; BU — бючлит $K_2Ca(CO_3)_2$; L — расплав.

щелочных силикатных породах, которые могли подвергаться постмагматическим процессам. В кальцио-карбонатитах и щелочных силикатных породах эти карбонаты, а именно ньеререйт, значительно чаще встречаются совместно с другими щелочными карбонатами в расплавных и твердофазных включениях в породообразующих минералах [Le Bas, Aspden, 1981; Kogarko et al., 1991; Veksler et al., 1998; Zaitsev, Chakhmouradian, 2002; Mavrogenes, Tailby, 2005; Panina, 2005; Андреева и др., 2006; Когарко, Турков, 2007; Stoppa et al., 2009; Mitchell, 2009; Sharygin et al., 2009]. Земкорит и ньеререйт иногда фиксируются в кимберлитах в качестве второстепенных минералов основной массы [Егоров и др., 1988; Parthasarathy et al., 2002; Каменецкий и др., 2006]. Значительно чаще они присутствуют в хлоридно-карбонатных нодулях из кимберлитов, а также в расплавных включениях в кимберлитовом оливине [Каменецкий и др., 2006; Головин и др., 2007; Шарыгин и др., 2007; Kamenetsky et al., 2007, 2009; Sharygin et al., 2008]. Ньеререйт, обогащенный калием (10.0—13.8 мас.% K_2O), был обнаружен в микро- и нановключениях в алмазах из россыпей Рио Соризо, Бразилия [Kaminsky et al., 2009]. Таким образом, исследования включений в минералах повышают вероятность нахождения эфемерных фаз, таких как щелочные карбонаты, хлориды и сульфаты, поскольку минерал-хозяин иногда надежно бронирует их от воздействия постмагматических процессов [Mitchell, 2009; Sharygin et al., 2009].

Статья посвящена первой находке магматического фэйрчильдита в мультифазном (расплавном?) включении в магнетите из фоскоритов месторождения Люлекоп (щелочно-карбонатитовый комплекс Палабора, Южная Африка) и изучению других типов включений в магнетите. Основная цель работы — выявить условия кристаллизации фэйрчильдита и ассоциирующих минералов в фоскоритах Палаборы. Следует отметить, что ранее термобарогеохимические исследования проводились только для прозрачных минералов из карбонатитов, фоскоритов и силикатных пород комплекса Палабора [Aldous, 1980, 1986; Соловова и др., 1998].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ввиду того, что магнетит является непрозрачным минералом, то для поиска вскрытых включений под микроскопом использовался отраженный свет. Качественная идентификация минералов во включениях проводилась по фотографиям в обратнорассеянных электронах (BSE), энергодисперсионным спектрам (EDS) и картам распределения в характеристическом излучении элементов на сканирующем микроскопе LEO 143 OVP EDX Oxford в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Количественный химический состав фаз включений и минерала-хозяина, а также других породообразующих минералов из фоскоритов Палаборы был определен на микрозонде JEOL JXA 8100 в ИГМ СО РАН при 15—20 нА и 20 кВ, размер пучка зонда 2 мкм. В качестве стандартов использовались природные минералы и синтетические соединения близкого состава. Для анализа подбирались наиболее крупные включения размером более 20 мкм, предварительно изученные на сканирующем микроскопе. Следует отметить, что препараты для сканирующего микроскопа и микрозонда изготавливались без участия воды, чтобы предотвратить разрушение водорастворимых фаз (хлориды, щелочные карбонаты) во включениях.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСА ПАЛАБОРА

Щелочно-карбонатитовый комплекс Палабора (Северо-Восточный Трансвааль, Южная Африка) является единственным карбонатитовым месторождением с промышленными запасами медной руды и значительными запасами апатита, вермикулита, магнетита, ураноторианита и бадделейта [Palabora..., 1976; Fourie, De Jager, 1986; Wilson, 1998; Groves, Vielreicher, 2001]. Он представляет собой сложную кольцевую структуру с поверхностной площадью 16.5 км², включающую несколько трубкообразных тел, прослеженных до глубин более 5 км. Комплекс прорывает архейские породы фундамента, его возраст составляет 2012—2060 млн лет [Holmes, Cahen, 1957; Hanekom et al., 1965; Palabora..., 1976; Eriksson, 1984; Heaman, LeCheminant, 1993]. Комплекс Палабора сформировался в результате внедрения четырех интрузивных циклов. Ранняя ультраосновная фаза внедрения (около 70 %) представлена клинопироксенитами (от слюдяных пироксенитов до глиммеритов), образующих краевые зоны комплекса. За ней следует щелочная фаза, в процессе которой многочисленные тела сиенитов образовались по периферии пироксенитов и в удалении от них, формируя ореолы фенитизации в архейских гнейсах. Третья фаза внедрения, фоскориты и полосчатые карбонатиты, сформировала центральное ядро комплекса. Заключительная интрузивная фаза проявлена во внедрении трансгрессивных карбонатитов, последние вместе с фоскоритами и полосчатыми карбонатитами ядра комплекса образуют тр. Люлекоп (рис. 2), которая обрабатывается карьером (самый глубокий в Южной Африке — более 800 м) и шахтами. Фоскориты, полосчатые карбонатиты и в особенности трансгрессивные карбонатиты, обогащены сульфидами меди, а также ассоциирующими с ними Fe-Ni-Co-сульфидами, минералами платиноидов, серебра и золота [Forster, 1958; Lombaard et al., 1964; Palabora..., 1976; Aldous, 1980; Verwoerd, 1986;

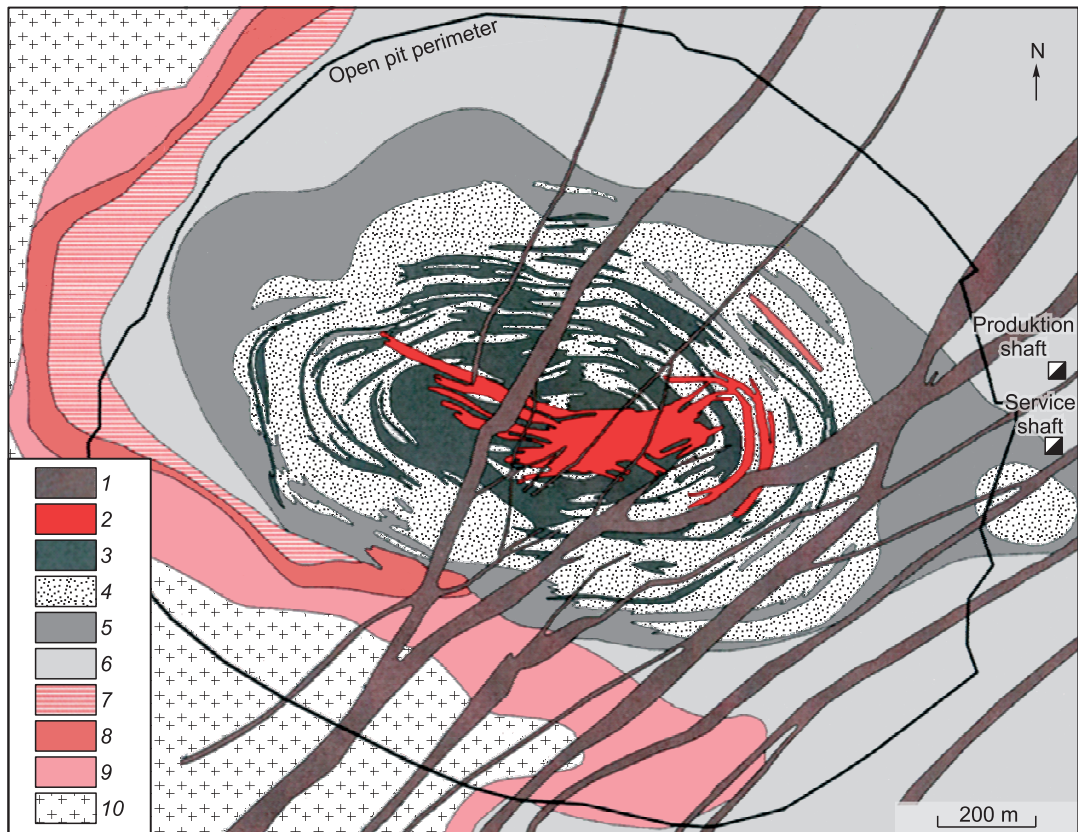


Рис. 2. Схематическая геологическая карта тр. Люлекоп, центральная часть комплекса Палабора, по [Wilson, 1998].

1 — долериты; 2, 3 — карбонаты: 2 — трансгрессивные, 3 — полосчатые; 4 — фоскориты; 5, 6 — клинопироксениты: 5 — пегматоидные, 6 — слюдяные; 7 — глиммериты; 8 — полевошпатовые клинопироксениты; 9 — фениты, 10 — гранитогнейсы.

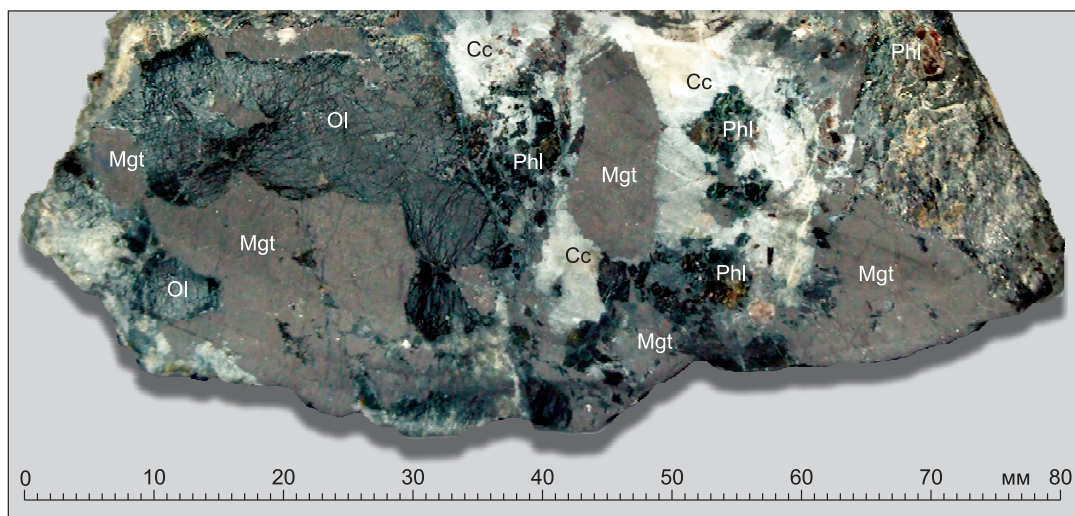


Рис. 3. Крупнозернистый фоскорит из тр. Люлекоп.

Mgt — магнетит, Ol — оливин, Phl — флогопит, Cc — карбонаты (доломит + кальцит).

Eriksson, 1989; Булах и др., 1998; Рудашевский и др., 2001; Groves, Vielreicher, 2001] и REE-минералами [Булах и др., 1998; Карчевский, 2000]. Серия даек долеритового состава прорывает весь щелочной комплекс в ю.з.-с.в. направлении и имеет более поздний возраст (1880 ± 25 млн лет, см. рис. 2) [Palabora..., 1976]. Специфической особенностью всех пород щелочного комплекса Палабора является чрезвычайно низкая концентрация Na_2O (0.1—0.3 мас.%) [Fourie, De Jager, 1986; Krasnova et al., 2004].

МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ ФОСКОРИТОВ

Для изучения включений в магнетитах были выбраны крупнозернистые фоскориты, которые совместно с ранними карбонатитами формируют полосчатые рудные тела на глубоких горизонтах тр. Люлекоп [Russell et al., 1954; Palabora..., 1976; Moore, 1984]. Из-за ритмичной зональности для некоторых образцов пород иногда очень трудно сказать, является ли это карбонатитом или фоскоритом. Согласно последним классификациям [Krasnova et al., 2004], по преобладанию магнетита, оливина, флогопита и апатита над карбонатами все исследованные образцы следует относить к фоскоритам. Они содержат варьирующие количества крупнозернистого магнетита, частично серпентинизированного оливина (Fo_{80}), фторапатита и флогопита ($\text{Mg}\# = 80\text{—}90$) в мелко-, среднезернистом матриксе, состоящем из Mg-кальцита и доломита (рис. 3). В качестве второстепенных и аксессуарных фаз в породах присутствуют брусит, хондродит, бадделейт, ураноторианит, Ba-Sr-карбонаты, барит, целестин, REE-фторапатит. Сульфидная минерализация представлена халькопиритом и борнитом. Вторичные изменения проявляются в серпентинизации оливина, в замещении флогопита вермикулитом и сульфидов гидроокислами.

Магнетиты из фоскоритов образуют крупные зерна (более 2—3 см) и по химическому составу близки к идеальному составу FeFe_2O_4 с низкими концентрациями TiO_2 (0.9—1.7), MgO (1.2—1.7), Al_2O_3 и MnO (до 0.2 мас.%). В большинстве магнетитов наблюдается сложная многоступенчатая микроструктура распада твердого раствора магнетит—ильменит—ульвошпинель. Представительные анализы магнетита, а также некоторых других порообразующих минералов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав (мас.%) некоторых порообразующих минералов и одиночных кристаллитов в магнетите из фоскорита тр. Люлекоп, Палабора

Компонент	Порообразующие минералы					Кристаллиты в магнетите		
	Mgt	Mgt	Mgt	Ol	Ap	Ilm	Ap	Dol
	(1)	(1)	(1)	(1)	(3)	(3)	(3)	(1)
SiO_2	0.00	0.00	0.00	39.17	0.10	0.00	0.14	0.00
TiO_2	0.95	1.11	1.73	0.00	0.00	58.59	0.00	0.00
Al_2O_3	0.10	0.13	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	90.34	90.16	90.29	18.08	0.06	22.16	0.65	1.60
MnO	0.16	0.19	0.09	0.47	0.01	2.48	0.03	0.10
MgO	1.74	1.73	1.22	42.21	0.00	16.84	0.01	21.57
CaO	0.00	0.00	0.00	0.01	55.48	0.00	55.53	29.96
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.08	0.09
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00	0.23	0.41
Na_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.02	0.03
P_2O_5	0.00	0.00	0.00	0.00	41.49	0.00	41.44	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.00	3.26	0.00	3.24	0.00
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00
Сумма	93.29	93.32	93.50	99.94	101.10	100.07	101.43	53.76
O-(F,Cl)_2	0.00	0.00	0.00	0.00	1.38	0.00	1.38	0.00
Сумма	93.29	93.32	93.50	99.94	99.72	100.07	100.05	53.76

Примечание. K_2O , S ниже пределов обнаружения. Усл. обозн. см. на рис. 3—5. Здесь и далее в скобках — количество анализов.

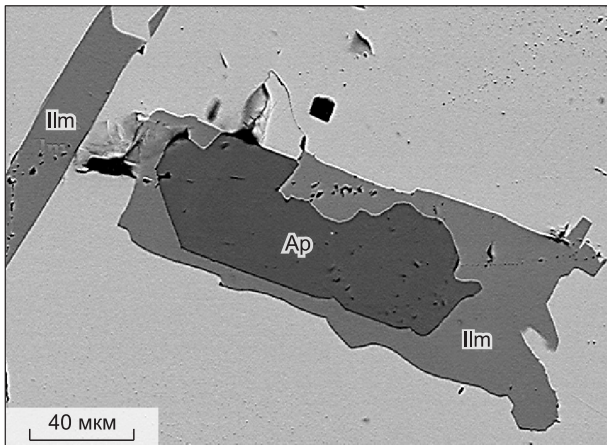


Рис. 4. Сросток фторапатита и пикроильменита в магнетите фоскоритов из тр. Люлекоп.

Здесь и далее фотографии в обратнорассеянных электронах. Ap — фторапатит, Ilm — пикроильменит.

ВКЛЮЧЕНИЯ В МАГНЕТИТАХ

Магнетиты из фоскоритов содержат многочисленные и разнообразные по минеральному составу твердофазные включения (мономинеральные и мультифазные). Мономинеральные включения (размерами 100—300 мкм) представлены одиночными зернами фторапатита, пикроильменита, бад-

делеита, оливина, флогопита, кальцита и доломита, которые часто образуют сростания друг с другом (рис. 4).

Мультифазные включения имеют округлую или неправильную форму (10—300 мкм) и, возможно, являются первичными полностью раскристаллизованными включениями расплава. Их фазовый состав сильно варьирует: от существенно-карбонатных до карбонат-силикат-оксидных включений (рис. 5). Главными компонентами таких включений являются доломит, кальцит, фторапатит, пикроильменит, флогопит, магнетит и брусит (табл. 2). В незначительных количествах во включениях встречаются бадделеит, ураноторианит, стронцианит, витерит, барит, целестин, сидерит, Ca-Ba-карбонат (альстонит, парральстонит или баритокальцит), бастнезит-(Ce), анкилит-(Ce), REE-фторапатит, галит, сфалерит, Fe-Ni-Co-Cu-сульфиды и неидентифицированный магниевый силикат (серпентин?). Обычно эти фазы

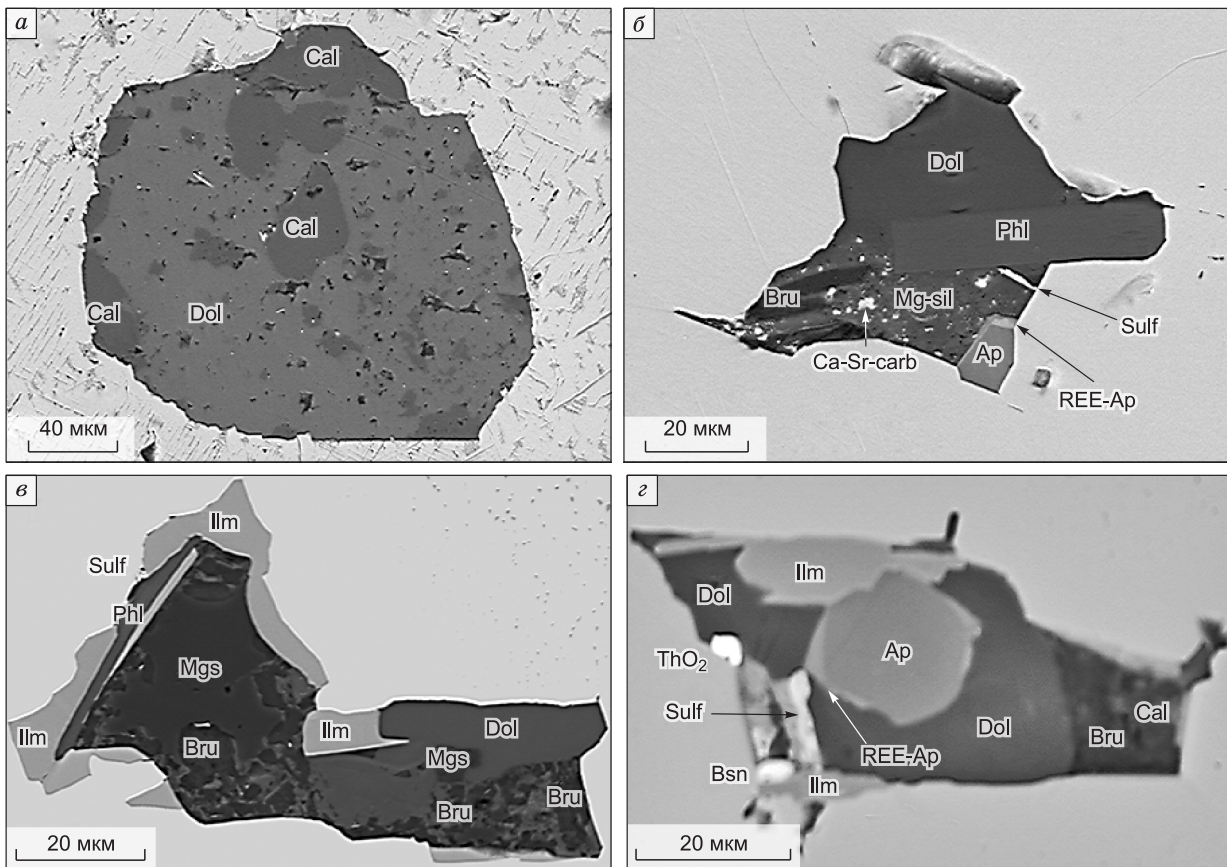


Рис. 5. Первичные мультифазные включения в магнетите фоскоритов из тр. Люлекоп.

Cal — кальцит, Dol — доломит, Mgs — магнетит, Bru — брусит, Sulf — Cu-Fe-Ni сульфиды, Bsn — бастнезит, Mg-sil — силикат магния, Ca-Sr-carb — Ca-Sr-карбонат. Остальные усл. обозн. см. на рис. 3, 4.

Таблица 2. Химический состав (мас.%) минералов в мультифазных включениях в магнетите из фоскорита тр. Люлекоп, Палабора

Компонент	1					2			
	Ilm	Phl	Mgs	Dol	Bru	Ilm	Ap	REE-Ap	Dol
	(2)	(1)	(3)	(2)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)
SiO ₂	0.00	40.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	58.70	0.40	0.00	0.00	0.00	58.78	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	12.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	22.35	8.06	4.74	1.48	2.78	21.90	1.21	1.36	1.49
MnO	2.77	0.01	0.32	0.19	0.11	2.97	0.00	0.01	0.10
MgO	16.17	25.59	39.95	20.86	63.32	16.20	0.00	0.00	21.78
CaO	0.00	0.03	0.11	29.49	2.53	0.00	55.54	49.45	29.93
BaO	0.00	0.00	0.04	0.09	0.03	0.00	0.17	0.03	0.07
SrO	0.00	0.00	0.05	0.27	0.32	0.00	0.16	0.74	0.58
Na ₂ O	0.00	0.04	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.22	0.02
K ₂ O	0.00	10.55	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	41.43	31.88	0.00
F	0.00	1.90	0.00	0.00	5.88	0.00	3.50	2.62	0.00
Сумма	99.99	98.81	45.22	52.39	74.99	99.85	101.82	86.31	53.97
O-F ₂	0.00	0.80	0.00	0.00	2.47	0.00	1.47	1.10	0.00
Сумма	99.99	98.01	45.22	52.39	72.51	99.85	100.34	85.21	53.97

Примечание. Cl, S ниже пределов обнаружения, REE не определялись. Усл. обозн. см. рис. на 3—5. 1 — включение, см. рис. 5, в; 2 — включение, см. рис. 5, г.

Таблица 3. Химический состав (мас.%) фаз во включении с фэйрчильдитом в магнетите из фоскорита тр. Люлекоп, Палабора

Компонент	Ilm	Phl	Dol	Bru	Fc	K ₂ Ca(CO ₃) ₂
	(3)	(2)	(6)	(3)	(5)	идеальный
SiO ₂	0.00	39.57	0.00	0.00	0.00	—
TiO ₂	58.60	2.85	0.00	0.00	0.00	—
Al ₂ O ₃	0.00	12.11	0.00	0.00	0.00	—
FeO	21.58	5.91	1.87	3.80	1.47	—
MnO	2.98	0.13	0.17	0.22	0.01	—
MgO	16.55	25.13	21.19	65.85	0.00	—
CaO	0.00	0.09	29.48	0.31	23.15	23.53
BaO	0.00	0.13	0.07	0.00	0.00	—
SrO	0.00	0.00	0.47	0.03	0.00	—
Na ₂ O	0.00	0.12	0.02	0.02	0.63	—
K ₂ O	0.00	10.81	0.00	0.00	38.54	39.53
F	0.00	0.76	0.00	4.22	0.00	—
CO ₂	—	—	—	—	—	36.94
Сумма	99.71	97.29	53.28	74.45	63.80	100.00

Примечание. P₂O₅, Cl, S ниже пределов обнаружения. Усл. обозн. см. на рис. 3—7.

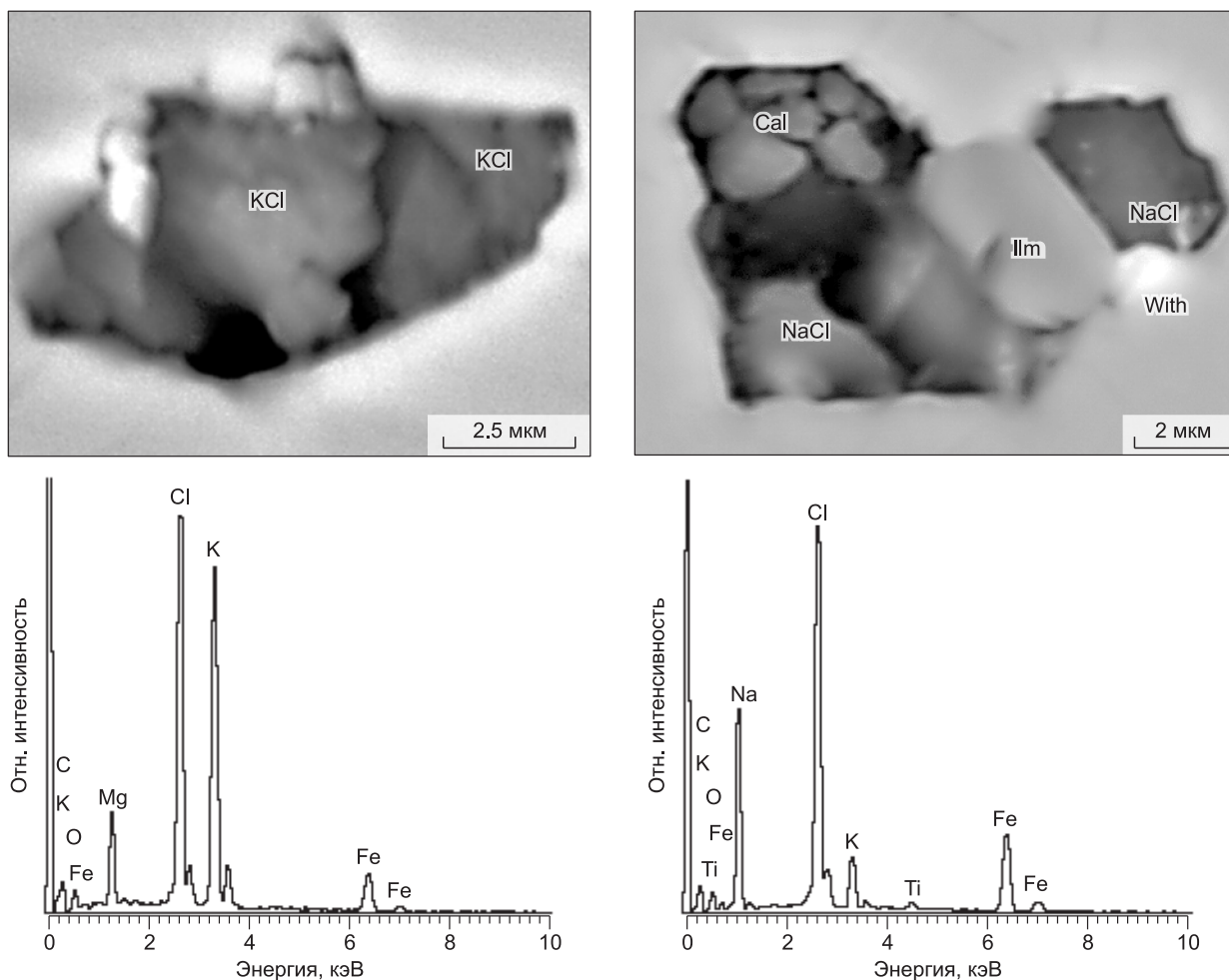


Рис. 6. Вторичные солевые включения и энергодисперсионные спектры хлоридов в магнетите фоскоритов из тр. Люлекоп.

With — витерит. Остальные усл. обозн. см. на рис. 3—5.

располагаются в интерстициях между главными минералами. В существенно-карбонатных включениях преобладают две фазы — доломит и кальцит, причем их соотношение обычно сильно варьирует. В целом по минеральному составу мультифазные включения соответствуют карбонатному матриксу фоскоритов и полосчатых карбонатитов [Карчевский, 2000].

Помимо первичных мультифазных включений в магнетитах присутствуют вторичные солевые включения (5—10 мкм), образующие трассирующие цепочки в минерале-хозяине. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, такие включения содержат галит и сильвин, реже кальцит, пикроильменит, барит и Mg-Fe-хлориды (рис. 6). Ранее подобные солевые включения были описаны в апатите из фоскоритов тр. Люлекоп [Соловова и др., 1998].

В центральной части одного из кристаллов магнетита нам удалось обнаружить мультифазное включение (60 мкм), содержащее K-Са-фазу (рис. 7, 8). Минерал-хозяин вокруг включения не содержит структур распада. K-Са-фаза является карбонатом $K_2Ca(CO_3)_2$, поскольку на энергодисперсионном спектре достаточно четко фиксируется повышенный пик углерода (см. рис. 7), несмотря на напыление препарата углеродом для исследований на электронном сканирующем микроскопе. Следует отметить, что на спектрах некарбонатных фаз пик углерода минимален (см. рис. 6). Включение исследовалось на сканирующем микроскопе на разных уровнях выведения его на поверхность. Согласно этим данным и микросондовым анализам, в составе включения также присутствуют доломит, пикроильменит, флогопит, брусит, витерит и галит (табл. 3). Причем хлорид образует субмикронные зерна между остальными фазами. Взаимоотношения минералов в пределах этого включения показывают, что K-Са-карбонат кристаллизовался после ильменита и флогопита, но раньше доломита (см. рис. 7, 8).

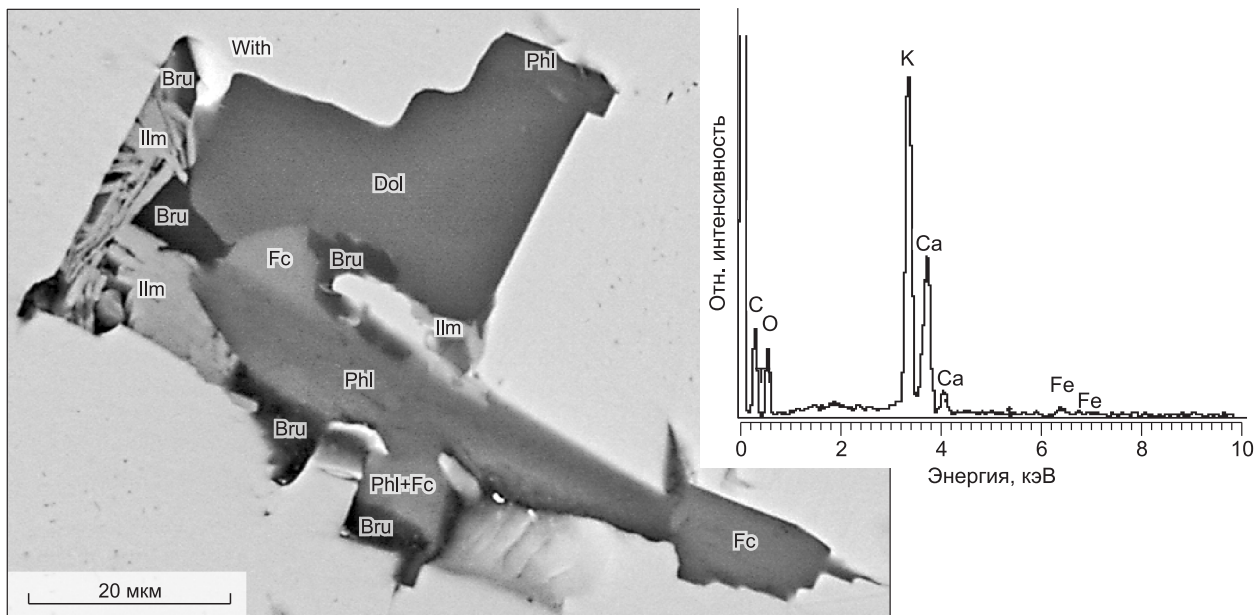


Рис. 7. Мультифазное включение с К-Са-карбонатом и энергодисперсионный спектр фэйрчильдита, центральная часть магнетита, фоскорит из тр. Люлекоп.

Fc — фэйрчильдит. Остальные усл. обозн. см. на рис. 3—6.

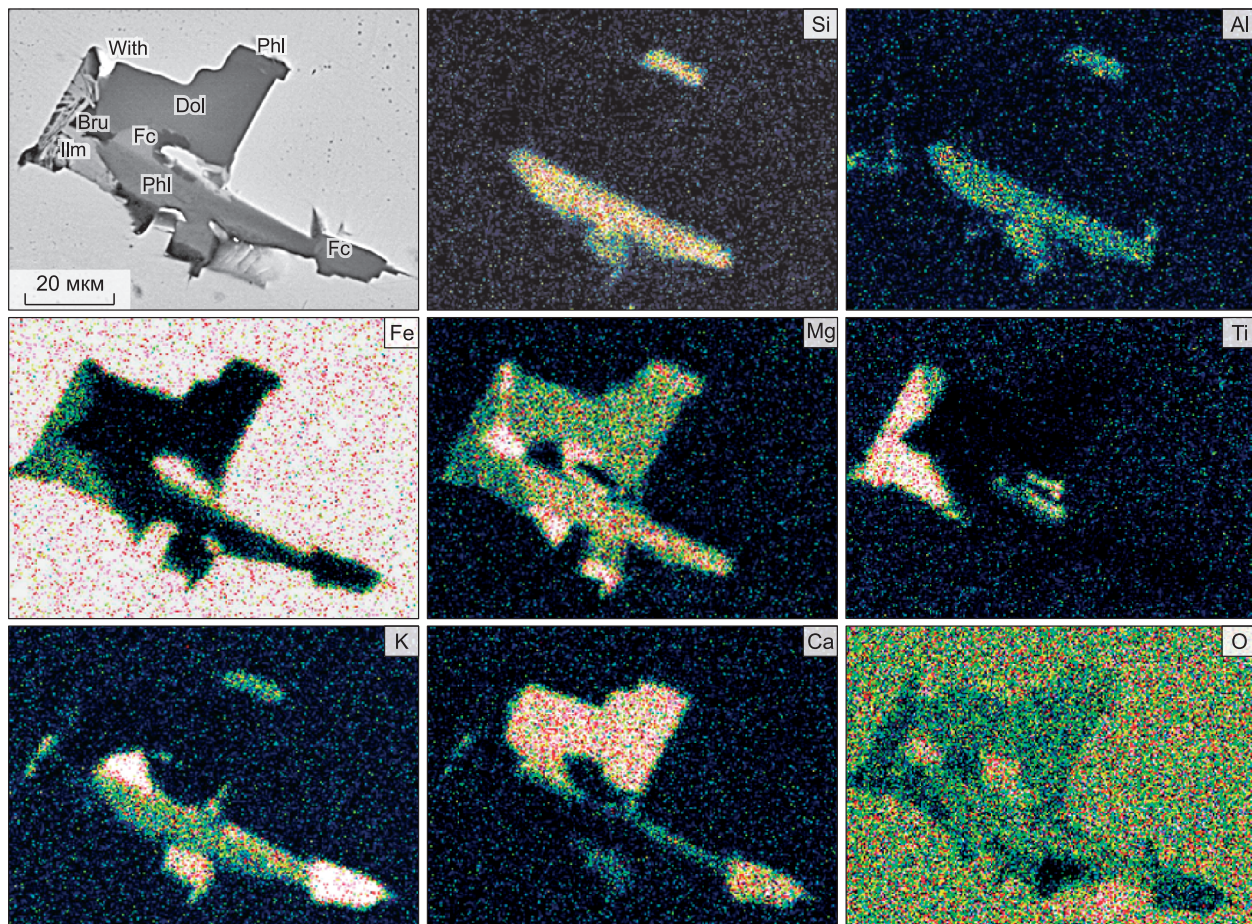


Рис. 8. Карты распределения элементов для включения, содержащего фэйрчильдит, центральная часть магнетита, фоскорит из тр. Люлекоп.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛОВ В МУЛЬТИФАЗНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ

В целом различия по химическому составу между одиночными кристаллитами и минералами мультифазных включений незначительны (см. табл. 1—3). Состав пикроильменита в миналах выявляет несущественные вариации (в мол.%): FeTiO_3 — 38.8—40.3, MgTiO_3 — 53.4—54.9, MnTiO_3 — 4.6—5.6, Fe_2O_3 — 0.9—1.8. Используя «50%-е правило», этот минерал следует относить к железистым гейкелитам. Слюда представлена флогопитом ($\text{Mg}\# = 85$ —88). Из всех карбонатов кальцит больше всего варьирует по примесным компонентам. Если крупные обособления кальцита (до 10—20 мкм) во включениях содержат минимальные концентрации MgO , FeO , MnO и SrO (<0.1—0.3 мас.%), то более мелкие зерна обогащены ими (в мас.%): MgO — 0.3—0.7, FeO — 1.1—2.6, MnO — 0.3—1.0, SrO — 0.4—1.0, Na_2O — до 0.03. Такие значимые вариации в кальците, по-видимому, связаны с присутствием наноразмерных выделений доломита и других карбонатов. Состав доломита близок к идеальному $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ с незначительными концентрациями FeO и других примесей (миналы, в мол.%): CaCO_3 — 48.4—49.1, MgCO_3 — 48.4—49.0, FeCO_3 — 1.9—2.4, MnCO_3 — 0.1—0.3, SrCO_3 — 0.3—0.5, Na_2CO_3 и BaCO_3 <0.05. Для включений магнезита характерны относительно высокие содержания FeO (до 4.7 мас.%) и MnO (0.3 мас.%). Его состав в миналах (в мол.%): MgCO_3 — 93.1, FeCO_3 — 6.2, MnCO_3 — 0.4, CaCO_3 — 0.2, SrCO_3 — 0.4, Na_2CO_3 и BaCO_3 <0.03. К-Са-карбонат содержит незначительные примеси FeO (1.5 мас.%) и Na_2O (0.6 мас.%). Его состав соответствует $(\text{K}_{1.930}\text{Na}_{0.048})(\text{Ca}_{0.974}\text{Fe}_{0.049})(\text{CO}_3)_2$, что очень близко к идеальному составу $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Брусит имеет высокие концентрации фтора (4.2—5.9 мас.%) и FeO (3.8—4.7 мас.%). Фторapatит во включениях иногда выявляет зональное строение: центр близок к $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ с FeO (0.7—1.2 мас.%), тогда как оторочка представлена апатитом ($\text{FeO} = 1.4$ мас.%), обогащенным REE, Sr и Na.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для карбоната $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ в природе выявлены две полиморфные модификации: высокотемпературная — фэйрчильдит ($P6_3/mmc$; $a = 5.294(1)$; $c = 13.355(2)$ Å) и низкотемпературная — бючлиит ($R3m$; $a = 5.3822(4)$; $c = 18.156(2)$ Å). К сожалению, слишком малые размеры фазы $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (<20 мкм) во включении в магнетите не позволяют провести ее точную диагностику методами рамановской или инфракрасной спектроскопии. Однако мы предполагаем, что эта фаза изначально была фэйрчильдитом на основании термометрии минеральных ассоциаций и реальных взаимоотношений фаз во включениях. Так, оценки равновесной температуры по парам магнетит—ильменит и доломит—кальцит [Таланцев, 1976; Spencer, Lindsley, 1981] дают интервал 650—700 °С. Ранее проведенные термометрические исследования по флюидным и солевым включениям в апатите фоскоритов указывают на температуры гомогенизации в интервале 630—750 °С [Соловова и др., 1998]. Фаза $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ из включения в магнетите Палаборы кристаллизовалась раньше доломита (см. рис. 7) и ее образование, по-видимому, происходило выше температуры инверсии фэйрчильдит—бючлиит (547 °С) [Cooper et al., 1975]. Все это свидетельствует о том, что эта фаза изначально была фэйрчильдитом. Этот минерал может медленно преобразовываться в бючлиит при комнатной температуре и на воздухе, а затем в водные карбонаты [Mroose et al., 1966; Липин, 2001]. Вероятно, подобные явления распада фэйрчильдита мы наблюдали в течение месяца после выведения включения на поверхность.

Рассмотрим несколько факторов, которые могли бы повлиять на температуру ликвидуса исходного карбонатитового расплава Палаборы и, соответственно, на температуру инверсионного перехода фэйрчильдит—бючлиит.

Присутствие брусита и флогопита в этом мультифазном включении подразумевает наличие небольшого количества воды в исходном карбонатитовом расплаве. Однако специальные эксперименты авторов работы [Cooper et al., 1975] показали, что ни присутствие воды, ни давление не приводят к значительному смещению температуры инверсии фэйрчильдит—бючлиит в системе K_2CO_3 — CaCO_3 .

Фтор имеет более значительное влияние, чем вода на фазовые диаграммы в некоторых карбонатных системах. Так, присутствие 8 мас.% F в системе Na_2CO_3 — CaCO_3 приводит к снижению минимальных температур плавления фаз и температуры ликвидуса примерно на 200 °С для составов 50 % Na_2CO_3 — 50 % CaCO_3 [Jago, 1991; Jago, Gittins, 1991]. По-видимому, такой же эффект фтор оказывает и на систему K_2CO_3 — CaCO_3 . В мультифазных включениях в магнетите Палаборы присутствуют четыре минерала, содержащих фтор: флогопит (0.8—1.9 мас.% F), фторapatит (3—3.5 мас.% F), брусит (4.2—5.9 мас.% F) и бастнезит (до 8.7 мас.% F). Однако доля этих минералов в мультифазных включениях и, в частности, во включении с фэйрчильдитом не очень велика (см. рис. 5, 7), что предполагает изначально невысокие концентрации фтора в исходном кальциокарбонатитовом расплаве. Присутствие хлора в системе также может оказывать сильное влияние на температуру кристаллизации карбонатитов [Mitchell, Kjarsgaard, 2008], но его роль менее значительна, чем у фтора. В первичных мультифазных включениях в магнетите Палаборы хлор фиксируется в очень низких концентрациях в виде галита, и, следовательно, его влияние минимально. Таким образом, мы можем уверенно предполагать, что в случае карбонатитов Палаборы

присутствие летучих компонентов (H_2O , F, Cl) вряд ли оказывало существенное влияние на температуру ликвидуса исходного расплава и фазовых переходов, а кристаллизация фазы $K_2Ca(CO_3)_2$ происходила в поле фэйрчильдита.

Согласно фазовой диаграмме K_2CO_3 — $CaCO_3$ [Cooper et al., 1975; Winbo et al., 1998], помимо фэйрчильдита из расплава может кристаллизоваться и фаза $K_2Ca_2(CO_3)_3$ (калиевый аналог шортита, пока не обнаружен в природе), которая стабильна при 809—512 °С. В присутствии CO_2 данная фаза может превращаться в ассоциацию фэйрчильдит + известь по реакции $K_2Ca_2(CO_3)_3 \leftrightarrow K_2Ca(CO_3)_2 + CaO + CO_2 \uparrow$ при 607—807 °С [Winbo et al., 1998], а при 512 °С она распадается на кальцит + бютчлиит по реакции $K_2Ca_2(CO_3)_3 \leftrightarrow K_2Ca(CO_3)_2 + CaCO_3$ [Cooper et al., 1975; Navrotsky et al., 1997]. В присутствии магния не исключается возможность реакции $K_2Ca_2(CO_3)_3 + MgCO_3 \leftrightarrow K_2Ca(CO_3)_2 + CaMg(CO_3)_2$. Отсутствие фазы $K_2Ca_2(CO_3)_3$, извести (или портландита, продукта ее гидратации), кальцита и магнезита во включении с $K_2Ca(CO_3)_2$ является еще одним доказательством того, что эта фаза однозначно идентифицируется как фэйрчильдит и свидетельствует о его кристаллизации непосредственно из расплава, а не за счет твердофазных реакций.

УНИКАЛЬНОСТЬ ПОЯВЛЕНИЯ ФАЙРЧИЛЬДИТА В ПОРОДАХ КОМПЛЕКСА ПАЛАБОРА

Фэйрчильдит очень редкий минерал и все его предыдущие находки в основном были связаны с процессами горения. Его появлению в пирогенных системах способствует то, что при метаморфизме горения весь натрий совместно с водой удаляется в виде флюида на ранних стадиях, тогда как практически весь калий остается в системе [Сокол и др., 2005]. Именно присутствие калия и отсутствие натрия в зольном остатке при наличии CO_2 и CaO приводило к образованию фэйрчильдита при лесных пожарах [Milton, Axelrod, 1947; Dawson, Sabina, 1958].

Следует отметить, что щелочно-карбонатитовый комплекс Палабора имеет калиевую специфику, и калий очень сильно преобладает над натрием. Все щелочные породы этого комплекса (клинопироксениты, фоскориты и карбонатиты) имеют чрезвычайно низкие концентрации Na_2O (0.1—0.3 мас.%) [Fougie, De Jager, 1986; Krasnova et al., 2004] и, как следствие, не содержат минералов, существенно обогащенных Na. Весь натрий рассеивался в виде изоморфной примеси в основных породообразующих минералах: в клинопироксене (обычно до 0.1—0.2 мас.%) [Mooge, 1984; Соловова и др., 1998], реже до 3 мас.% в краевых зонах, клинопироксениты Guide Copper Mine [Eriksson, 1985]), в апатите (до 1100 г/т [Dawson, Hinton, 2003]) и в карбонатах (обычно до 125—630 г/т [Dawson, Hinton, 2003], реже до 0.45 мас.% [Hornig-Kjarsgaard, 1998]). Термобарогеохимические исследования пород Палаборы показали, что формирование карбонатитов и фоскоритов происходило при 850—870 °С и 4—4.5 кбар, а исходный кальциокарбонатитовый расплав содержал до 7 мас.% SiO_2 , 11.5 мас.% P_2O_5 , 0.8 мас.% K_2O и очень низкие концентрации Na_2O (<0.1 мас.%) [Соловова и др., 1988]. Следует также отметить, что в процессе эволюции силикатный и карбонатитовый расплавы постепенно немного обогащались Na. Это фиксируется по появлению поздних обогащенных Na фаз как в породах (оторочка REE-апатита вокруг фторапатита; краевые зоны клинопироксена), так и во включениях в минералах (К-цеолит с 0.15—1.3 мас.% Na_2O , Na-K-амфибол, клинопироксен с 0.3—1.7 мас.% Na_2O , KCl и NaCl) [Eriksson, 1985; Соловова и др., 1998].

На данный момент достаточно сложно сказать, с чем связаны столь низкие концентрации Na_2O в породах щелочно-карбонатитового комплекса Палабора: с особенностями мантийного источника или отделением Na-обогащенного флюида/расплава на ранних стадиях эволюции магматической системы? Но, по-видимому, именно эта специфика (резкое преобладание K над Na) способствовала появлению фэйрчильдита в виде индивидуальной минеральной фазы в процессе кристаллизации. Обзор литературных данных по карбонатитам мира показывает, что в натрокарбонатитах и в большинстве кальциокарбонатитах (и в ассоциирующих силикатных породах) Na резко преобладает над K. В этих условиях происходит предпочтительная кристаллизация ньеререйта, а фэйрчильдит не будет образовываться, поскольку калий будет входить в структуру ньеререйта как изоморфная примесь (до 20 мол.% фэйрчильдитового компонента в натрокарбонатитах) [McKie, Frankis, 1977; Mitchell, 1997; 2006a; Petibon et al., 1998; Зайцев и др., 2008].

Следует отметить один региональный аспект. Щелочно-карбонатитовый комплекс Спиккоп, имеющий более молодой возраст (1342 ± 50 млн лет) и располагающийся близко к комплексу Палабора, характеризуется натровой специализацией и в его карбонатитах практически отсутствуют минералы калия. Изучение включений расплава в магнетите карбонатитов показало, что они имеют преимущественно щелочно-карбонатный состав и содержат ньеререйт (пирсонит?), шортит и зйтелит [Mavrogenes, Tailby, 2005], а также хлориды, нортупит, кальцит, флогопит, Na-карбонат, Ca-Ba-Sr-карбонат и разнообразные щелочные сульфаты и фосфаты (неопубликованные данные В.С. Каменецкого, Университет Тасмании).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Находка фэйрчильдита в фоскоритах интрузивного комплекса Палабора позволяет охарактеризовать уникальные условия появления и сохранности этого минерала в магматических породах и, в частности, в карбонатах. Появление фэйрчильдита возможно лишь в карбонатитовых комплексах, имеющих калиевую специализацию. Эфемерная природа этого минерала не способствует его сохранности в процессах постмагматических преобразований, поскольку он легко замещается бючлитом и водными карбонатами. Находки фэйрчильдита возможны лишь в тех калиевых породах, которые либо не подвергались постмагматическому воздействию, либо это воздействие было минимальным. Наиболее благоприятными объектами, где может сохраниться неизменный фэйрчильдит, являются включения в минералах, поскольку минерал-хозяин иногда надежно бронирует включения от воздействия постмагматических процессов.

Авторы признательны А.Т. Титову (ИГМ СО РАН) за помощь при работе на сканирующем электронном микроскопе и С.З. Смирнову (ИГМ СО РАН), Н.В. Владыкину (ИГХ СО РАН) за конструктивные замечания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-05-00685).

ЛИТЕРАТУРА

Андреева И.А., Коваленко В.И., Кононкова Н.Н. Натровые карбонатитовые расплавы Больше-тагнинского массива, Восточный Саян // Докл. РАН, 2006, т. 408, № 1, с. 78—82.

Булах А.Г., Рудашевский Н.С., Карчевский П.И. Золото, серебро, сульфиды и редкоземельные минералы в карбонатах месторождения Люлекоп (ЮАР) // Зап. РМО, 1998, т. 127, № 3, с. 45—54.

Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П. Расплавные включения во вкрапленниках оливина из неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): некоторые аспекты эволюции кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации // Петрология, 2007, т. 15, № 2, с. 178—195.

Егоров К.Н., Ущановская З.Ф., Кашаев А.А., Богданов Г.В., Сизых И.И. Земкорит — новый карбонат из кимберлитов Якутии // Докл. АН СССР, 1988, т. 301, № 1, с. 188—193.

Зайцев А.Н., Келлер Й., Спратт Дж., Джефриес Т., Шарыгин В.В. Химический состав ньерейта и грегориита из натрокарбонатитов Олдоинье Ленгаи, Танзания // Зап. РМО, 2008, ч. 137, вып. 4, с. 101—111.

Каменецкий В.С., Шарыгин В.В., Каменецкая М.Б., Головин А.В. Хлоридно-карбонатные нодулы в кимберлитах трубки Удачная: альтернативный взгляд на эволюцию кимберлитовых магм // Геохимия, 2006, т. 44, № 9, с. 1006—1012.

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

Карчевский П.И. Минералы Sr и REE в карбонатах месторождения Люлекоп (Палабора, ЮАР) // Зап. РМО, 2000, т. 129, № 1, с. 99—109.

Когарко Л.Н., Турков В.А. Особенности кристаллизации ультраосновных щелочных расплавов по данным изучения включений (массив Кугда, Полярная Сибирь) // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность / Ред. Н.Р. Щербак. Киев, ЛОГОС, 2007, с. 116—118.

Липин В.А. Особенности состава твердых фаз в системе $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - (\text{CO}_3)^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ // Журнал прикладной химии, 2001, т. 74, № 11, с. 2729—2733.

Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Булах А.Г., Краснова Н.И., Рудашевский В.Н., Карчевский П.И. Минералы платины, палладия, золота и серебра в карбонатитовых рудах месторождения Люлекоп (массив Палабора, ЮАР) // Зап. ВМО, 2001, т. 130, № 5, с. 21—35.

Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2005, 284 с.

Соловова И.П., Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Кононкова Н.Н. Изучение включений расплава в минералах карбонатитового комплекса Палабора (Южная Африка) // Геохимия, 1998, т. 36, № 5, с. 435—447.

Таланцев А.С. Доломит-кальцитовый геологический термобарометр // Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 3, с. 701—704.

Шарыгин В.В., Каменецкий В.С., Каменецкая М.Б., Головин А.В. Минералогия и генезис хлоридсодержащих нодул из кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность / Ред. Н.Р. Щербак. Киев, ЛОГОС, 2007, с. 267—271.

Aldous R.T.H. Ore genesis in copper-bearing carbonatites: a geochemical, mineralogical and fluid inclusion study. PhD thesis. London, Imperial College, 1980, 300 p.

Aldous R.T.H. Copper-rich fluid inclusions in pyroxenes from the Guide Copper Mine, a satellite intrusion of the Palabora igneous complex, South Africa // Econ. Geol., 1986, v. 81, p. 143—155.

- Arceo H.B., Glasser F.P.** Fluxing reactions of sulfates and carbonates in cement clinkering II. The system $\text{CaCO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ // *Cement and Concrete Res.*, 1995, v. 25, № 2, p. 339—344.
- Cooper A.F., Gittins J., Tuttle O.F.** The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatites petrogenesis // *Amer. J. Sci.*, 1975, v. 275, p. 534—560.
- Dawson K.R., Sabina A.P.** A Canadian occurrence of fairchildite and buetschliite, Ontario // *Can. Miner.*, 1958, v. 6, p. 290—291.
- Dawson J.B., Hinton R.W.** Trace-element content and partitioning in calcite, dolomite and apatite in carbonatite, Phalaborwa, South Africa // *Miner. Mag.*, 2003, v. 67, № 5, p. 921—930.
- Eriksson S.C.** Age of carbonatite and phoscorite magmatism in the Phalaborwa complex, South Africa // *Isotope Geosci.*, 1984, v. 2, p. 221—229.
- Eriksson S.C.** Oscillatory zoning in clinopyroxenes from the Guide Copper Mine, Phalaborwa, South Africa // *Amer. Miner.*, 1985, v. 70, p. 74—79.
- Eriksson S.C.** Phalaborwa: a saga of magmatism, metasomatism and miscibility // *Carbonatites: genesis and evolution* / Ed. K. Bell. London, Unwin Hyman, 1989, p. 221—250.
- Forster I.F.** Paragenetical ore mineralogy of the Loolekop-Phalaborwa carbonatite complex, Eastern Transvaal // *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 1958, v. 61, p. 359—363.
- Fourie P.J., De Jager D.H.** Phosphate in the Phalaborwa complex // *Mineral deposits of Southern Africa* / Eds. C.R. Anhaeusser, S. Maske. *Geol. Soc. S. Afr.*, 1986, p. 2239—2253.
- Genge M.J., Balme M., Jones A.P.** Salt-bearing fumarole deposits in the summit crater of Oldoinyo Lengai, Northern Tanzania: interactions between natrocarbonatite lava and meteoric water // *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 2001, v. 106, p. 111—122.
- Groves D.I., Vielreicher N.M.** The Phalaborwa (Palabora) carbonatite-hosted magnetite-copper sulfide deposit, South Africa: an end member of the iron-oxide copper-gold-rare earth element deposit group? // *Miner. Depos.*, 2001, v. 36, № 2, p. 189—194.
- Hanekom H.J., van Staden C.M.V.H., Smith P.J., Pike D.R.** The geology of the Palabora igneous complex. V. 54. *S. Afr. Geol. Surv. Mem.*, 1965, 179 p.
- Heaman L.M., LeCheminant A.N.** Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO_2) // *Chem. Geol.*, 1993, v. 110, p. 95—126.
- Holmes A., Cahen N.L.** *Geochronologie Africaine 1956* // *Memoires de Academie Royale de Belgique Classe de Science*, 1957, v. 8, p. 1—169.
- Hornig-Kjarsgaard I.** Rare earth elements in sövitic carbonatites and their mineral phases // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, № 11—12, p. 2105—2121.
- Jago B.C.** The role of fluorine in the evolution of alkali-bearing carbonatites and the crystallization of carbonatite hosted apatite and pyrochlore deposits. PhD dissertation. Canada, University of Toronto, 1991, 410 p.
- Jago B.C., Gittins J.** The role of fluorine in carbonatite magma evolution // *Nature*, 1991, v. 349, № 6304, p. 56—58.
- Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sharygin V.V., Faure K., Golovin A.V.** Chloride and carbonate immiscible liquids at the closure of the kimberlite magma evolution (Udachnaya-East kimberlite, Siberia) // *Chem. Geol.*, 2007, v. 237, p. 384—400.
- Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P.** How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*, 2009, v. 112S, part 1, p. 334—346.
- Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R.** Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // *Miner. Mag.*, 2009, v. 73, № 5, p. 797—816.
- Keller J., Krafft M.** Effusive natrocarbonatite activity of Oldoinyo Lengai, June 1988 // *Bull. Volcanol.*, 1990, v. 52, p. 629—645.
- Krasnova N.I., Petrov T.G., Balaganskaya E.G., Garcia D., Moutte J., Zaitsev A.N., Wall F.** Introduction to phoscorites: occurrences, composition, nomenclature and petrogenesis // *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* / Eds. F. Wall, A.N. Zaitsev. London, *Miner. Soc. Ser.*, 2004, № 10, p. 45—74.
- Kogarko L.N., Plant D.A., Henderson C.M.B., Kjarsgaard B.A.** Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, polar Siberia // *Contr. Miner. Petrol.*, 1991, v. 109, p. 124—129.
- Le Bas M.J., Aspden J.A.** The comparability of carbonatitic fluid inclusions in ijolites with natrocarbonatite lava // *Bull. Volcanol.*, 1981, v. 44, № 3, p. 429—438.
- Llorente M.J.F., Laplaza J.M.M., Cuadrado R.E., Garcia J.E.C.** Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion // *Fuel*, 2006, v. 85, № 9, p. 1157—1165.

Lombaard A.F., Ward-Able N.M., Bruce R.W. The exploration and main geological features of the copper deposit in carbonatite at Loolekop, Phalaborwa complex // *The geology of some ore deposits in Southern Africa*. Johannesburg, Geol. Soc. S. Afr., 1964, p. 315—337.

Mavrogenes J.A., Tailby N.D. Na-Ca-Mg carbonate inclusions from the Spitskop carbonatite: Na-bearing carbonatitic melts? // CD abstract volume of ECROFI XVIII. Italy, Siena, 2005.

McKie D. Subsolidus phase relations in the system $K_2Ca(CO_3)_2-Na_2Mg(CO_3)_2$ at 1 kbar: the fairchildite_{ss}—buetschliite—eitelite eutectoid // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 1147—1150.

McKie D., Frankis E.J. Nyerereite: a new volcanic carbonate mineral from Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Zeitschrift Krist.*, 1977, v. 145, p. 73—95.

Milton C., Axelrod J. Fused wood-ash stones: fairchildite (n. sp.) $K_2CO_3 \cdot CaCO_3$, buetschliite (n. sp.) $3K_2CO_3 \cdot 2CaCO_3 \cdot 6H_2O$ and calcite, $CaCO_3$, their essential components // *Amer. Miner.*, 1947, v. 32, p. 607—624.

Mitchell R.H. Carbonate-carbonate immiscibility, neighborite and potassium iron sulphide in Oldoinyo Lengai natrocarbonatite // *Miner. Mag.*, 1997, v. 61, p. 779—789.

Mitchell R.H. Sylvite and fluorite microcrysts, and fluorite-nyerereite intergrowths from natrocarbonatite, Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Miner. Mag.*, 2006a, v. 70, p. 103—114.

Mitchell R.H. Mineralogy of stalactites formed by subaerial weathering of natrocarbonatite hornitos at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Miner. Mag.*, 2006b, v. 70, p. 437—444.

Mitchell R.H. Peralkaline nephelinite–natrocarbonatite immiscibility and carbonatite assimilation at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Contr. Miner. Petrol.*, 2009, v. 158, № 5, p. 589—598.

Mitchell R.H., Kjarsgaard B.A. Experimental studies of the system $Na_2Ca(CO_3)_2-NaCl-KCl$ at 0.1 GPa: implications for the differentiation and low temperature crystallization of natrocarbonatites // *Can. Miner.*, 2008, v. 46, p. 971—980.

Moore A.C. Orbicular rhythmic layering in the Palabora carbonatite // *Geol. Mag.*, 1984, v. 121, № 1, p. 53—60.

Mrose M.E., Rose H.J., Marinenko J.W. Synthesis and properties of fairchildite and buetschliite: their relationship in wood-ash stone formation // *GSA Special Papers*, 1968, v. 101, p. 146.

Navrotsky A., Putnam R.L., Winbo C., Rosen E. Thermochemistry of double carbonates in the $K_2CO_3-CaCO_3$ system // *Amer. Miner.*, 1997, v. 82, p. 546—548.

Palabora Mining Company Limited Mine Geological and Mineralogical Staff. The geology and the economic deposits of copper, iron, and vermiculite in the Palabora igneous complex: a brief review // *Econ. Geol.*, 1976, v. 71, p. 177—192.

Panina L.I. Multiphase carbonate-salt immiscibility in carbonatite melts: data on melt inclusions from the Krestovskiy massif minerals (Polar Siberia) // *Contr. Miner. Petrol.*, 2005, v. 150, № 1, p. 19—36.

Parthasarathy G., Chetty T.R.K., Haggerty S.E. Thermal stability and spectroscopic studies of zemkorite: a carbonate from the Venkatampalle kimberlite of Southern India // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 1384—1389.

Pertlik F. Structural investigations of synthetic fairchildite, $K_2Ca(CO_3)_2$ // *Zeitschrift für Kristallographie*, 1981, v. 157, p. 199—205.

Petibon C.M., Kjarsgaard B.A., Jenner G.A., Jackson S.E. Phase relationships of a silicate-bearing natrocarbonatite from Oldoinyo Lengai at 20 and 100 MPa // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 2137—2151.

Russell H.D., Hiemstra S.A., Croeneveld D. The mineralogy and petrology of the carbonatite at Loolekop, Estern Transvaal // *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 1954, v. 57, p. 197—208.

Schnorrer-Köhler G., David W. Die blei- und silberhütte braubach in ihre haldenminerale // *Lapis*, 1991, v. 16, № 1, p. 38—53.

Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B. Potassium sulphides in kimberlite-hosted chloride-«nyerereite» and chloride clasts of Udachnaya-East pipe, Yakutia, Russia // *Can. Miner.*, 2008, v. 46, p. 1079—1095.

Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Zaitsev A.N., Kamenetsky M.B. Immiscible melt inclusions in nepheline phenocrysts from nephelinite lavas, Oldoinyo Lengai: heating experiments and compositional constraints // *Geochemistry of magmatic rocks-2009*. Abstracts of 26th International conference. School «Geochemistry of Alkaline Rocks», Moscow, ONTI GEOKHI RAS, 2009, p. 136—138.

Spencer K.J., Lindsley D.H. A solution model for coexisting iron-titanium oxides // *Amer. Miner.*, 1981, v. 66, p. 1189—1201.

Stoppa F., Jones A.P., Sharygin V.V. Nyerereite from carbonatitic rocks at Vulture volcano: implications for mantle metasomatism and petrogenesis of alkali carbonate melts // *Central Europ. J. Geosci.*, 2009, v. 1, № 2, p. 131—151.

Vamvuka D., Zografos D. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion // Fuel, 2004, v. 83, p. 2051—2057.

Veksler I.V., Nielsen T.F.D., Sokolov S.V. Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis // J. Petrol., 1998, v. 39, p. 2015—2031.

Verwoerd W.J. Mineral deposits associated with carbonatites and alkaline rocks // Mineral deposits of Southern Africa / Eds. C.R. Anhaeusser, S. Maske. Pretoria. Geol. Soc. S. Afr., 1986, v. 2, p. 2173—2191.

Wilson M.G.C. Copper // The mineral resources of South Africa / Eds. M.G.C. Wilson, C.R. Anhaeusser. Pretoria, Council for Geoscience, 1998, Handbook 16, p. 209—227.

Winbo C., Rosen E., Heim M. Thermal analytical study of the decomposition of $K_2Ca_2(CO_3)_3$ // Acta Chem. Scandinavica, 1998, v. 52, № 4, p. 431—434.

Zaitsev A.N., Chakhmouradian A.R. Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola Peninsula, Russia: mineralogy and possible link to carbonatite. II. Oxysalt minerals // Can. Miner., 2002, v. 40, p. 121—136.

Zaitsev A.N., Keller J. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania // Lithos, 2006, v. 91, p. 191—207.

Zaitsev A.N., Keller J., Spratt J., Perova E.N., Kearsley A. Nyerereite-pirssonite-calcite-shortite relationships in altered natrocarbonatites, Oldoinyo Lengai, Tanzania // Can. Miner., 2008, v. 46, p. 843—860.

*Рекомендована к печати
В.С. Шацким 5 февраля 2010 г.*

*Поступила в редакцию
1 октября 2009 г.*