**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

**Зайцев Анатолий Николаевич**

# МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ПОСТКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТИТОВ РИФТА ГРЕГОРИ (ВОСТОЧНАЯ АФРИКА)

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

– 1 ИЮЛ 2010

Санкт-Петербург
2010

Работа выполнена на кафедре минералогии
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный консультант:
доктор геолого-минералогических наук, профессор
**Андрей Глебович Булах** (СПбГУ, г. Санкт-Петербург)

Официальные оппоненты:
Академик РАН, доктор геолого-минералогических наук
**Лия Николаевна Когарко** (ГЕОХИ РАН, г. Москва),
доктор геолого-минералогических наук
**Майя Павловна Орлова** (ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург),
доктор геолого-минералогических наук
**Григорий Юрьевич Иванюк** (ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты),

Ведущая организация:
**Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)**, г. Санкт-Петербург

Защита состоится 17 июня 2010 г. в 15-00 на заседании совета Д 212.232.25 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, геологический факультет, ауд. 52

E-mail: elena_badanina@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан 11 мая 2010 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат геол.-мин. наук Е.В. Баданина

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** Интерес к исследованию карбонатитов обусловлен тем, что, с одной стороны, с ними связаны крупные месторождения магнетита, апатита, бадделеита, вермикулита, халькопирита, борнита, пирохлора, бастнезита и флюорита – это Палабора, Ковдор, Аруша, Маунтин Пасс и Амба Донга (Mariano, 1989; Notholt et al., 1990; Багдасаров, 2001; Petrov, 2004); с другой стороны, изучение карбонатитов, являющихся неотъемлемой частью многих щелочно-ультраосновных комплексов, дает ценную информацию о процессах, происходящих в верхней мантии – о глубинах, условиях зарождения и последующей дифференциации ультраосновных и карбонатитовых магм, связи их с кимберлитовым магматизмом (Кухаренко и др., 1965, 1971; Таттл, Гиттинс, 1969; Le Bas, 1977, 1989; Булах, Иваников, 1984; Bell, Blenkinson, 1989; Егоров, 1991; Bell, Keller, 1995; Kogarko et al., 1995, 2001; Wall, Zaitsev, 2004). Ультрамалые степени плавления в сочетании с низкой вязкостью расплавов делают их представительными для характеристики больших объемов мантийного вещества.

Рифт Грегори, также известный как Кенийский рифт, является частью Восточно-Африканской рифтовой системы. Он представляет собой одну из крупнейших провинций проявления ультраосновного, щелочного и карбонатитового магматизма. На протяжении последних 35-30 млн. лет истории Земли здесь происходило и происходит образование уникальных в геохимическом и минералогическом отношениях вулканических комплексов щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов (Dawson, 1962, 2008; Белоусов и др., 1974; Логачев, 1977; Le Bas, 1977; Woolley, 2001).

В пределах Восточно-Африканской рифтовой системы известно около 20 малых, средних и крупных вулканов и вулканических полей, в которых встречаются вулканические, эффузивные и пирокластические, карбонатиты, в отдельных комплексах также присутствуют и плутонические, интрузивные карбонатиты. В пределах рифта Грегори карбонатитовые вулканические породы известны в его южном окончании на территории от озера Натрон до озера Басоту (Танзания). Здесь же располагается и единственный в мире действующий вулкан Олдоиньо Ленгаи, из которого, по крайней мере на протяжении последних 140 лет, изливаются лавы карбонатитов с высоким содержанием щелочных элементов - натрия и калия (Wakefield, 1870; Dawson, 1962, 2008).

На примере карбонатитов Олдоиньо Ленгаи предложены две противоположные гипотезы о взаимосвязи щелочных, грегориит-

ньеререитовых и кальцитовых карбонатитов. По мнению М. Ле Ба (Le Bas, 1981, 1989), щелочные карбонатиты являются «первичными, родоначальными» горными породами, из которых в результате процесса кристаллизационного фракционирования происходит образование кальцитовых и доломитовых карбонатитов. С точки зрения Дж. Гиттинса (Twyman, Gittins, 1987, Gittins, 1989), щелочные карбонатиты являются поздними образованиями, которые кристаллизуются из остаточного расплава, образующегося вследствие фракционной кристаллизации первичной карбонатитовой магмы, «оливин-сёвитовой» по терминологии Дж. Гиттинса, обогащенной щелочными элементами.

В последние годы появилась возможность проведения систематических геологических работ в ранее труднодоступных районах рифта Грегори и его окружении. С использованием современных методов исследования горных пород и минералов были получены новые данные по минералогии и геохимии разнообразных пород, слагающих вулканические щелочно-ультраосновные комплексы. Это позволяет подойти к решению ряда вопросов, которые до сих пор остаются дискуссионным, а именно о роли и соотношении магматических, гидротермальных и метасоматических процессов при образовании карбонатитов, источнике или источниках вещества, сконцентрированного в карбонатитах, характере взаимосвязи между пространственно ассоциирующими карбонатитами различного минерального состава.

**Цель и задачи исследований.** Целью настоящей работы являлось развитие и получение новых знаний о составе, геологической позиции, происхождении, эволюции и посткристаллизационной истории вулканических карбонатитов. Для достижения этой общей цели были поставлены и решались следующие частные задачи:

1) изучение минерального и химического состава эффузивных силикатных горных пород, слагающих карбонатитовые вулканические комплексы рифта Грегори;

2) исследование физических свойств и химического состава минералов, слагающих вулканические карбонатиты, последовательности их кристаллизации и установление закономерностей в смене минеральных ассоциаций во времени;

3) выявление и минералого-геохимическая характеристика главных процессов, приводящих к изменению минерального и химического состава вулканических карбонатитов;

4) установление минералогических и геохимических критериев, указывающих на возможное присутствие щелочных вулканических карбонатитов в геологическом прошлом Земли.

**Фактический материал.** В основу работы положены геологические наблюдения и полевые материалы автора, полученные во время экспедиционных работ 2000, 2001, 2005 и 2009 гг. на вулканических комплексах в пределах рифта Грегори (вулканы Олдоиньо Ленгаи, Керимаси, Мосоник, вулканическое поле озеро Натрон - Энгарука) и Кратерного нагорья (вулканы Садиман, Нгоронгоро, Олмоти и Эмбакай). Этому предшествовали многолетние исследования автора, выполнявшиеся с 1984 по 1999 гг. на карбонатитовых комплексах в Карело-Кольском регионе (Хибины, Ковдор, Вуориярви, Турий Мыс, Салланлатви, Африканда, Озёрная Варака, Лесная Варака и Себльвр), Якутии (Мурун), Канаде (Ока) и Германии (Кайзерштуль, Хегау).

Полевые работы проводились на естественных обнажениях, в том числе и в активном кратере вулкана Олдоиньо Ленгаи, в горных карьерах и на керновом материале. Собственная каменная коллекция горных пород насчитывает около 1300 образцов, включая около 420 образцов вулканических и плутонических пород рифта Грегори. В работе также использован каменный материал, характеризующий вулканические комплексы Восточной Африки, из коллекций кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ), Фрайбургского университета (Германия) и Музея естественной истории (Лондон, Великобритания).

**Методы исследования.** При изучении карбонатитов вулкана Олдоиньо Ленгаи главной проблемой являлось предотвращение изменения образцов при их контакте с атмосферой. Образцы карбонатитов хранились упакованными в алюминиевую фольгу и полиэтиленовый пакет. При распиловке образцов для изготовления прозрачно-полированных шлифов использовалась масляная суспензия; полировка шлифов производилось с использованием алмазной суспензии в масле. Шлифы покрывались слоем углерода методом напыления и хранились в вакуумном десикаторе.

Петрографические исследования шлифов выполнялись с использованием микроскопов проходящего и отраженного света Leica и Carl Zeiss. Для диагностики минералов и выявления их качественного состава использовались спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия) - спектрометры Renishaw RM 1000, 633 нм HeNe-лазер, университет Кингстон, Лондон, и LabRam, 633 нм He–Ne лазер, университет Карлсруэ, Германия, и инфракрасная спектроскопия, Perkin Elmer Spectrum One ИК-Фурье спектрофотометр, Музей естественной истории. Порошковая рентгенография выполнялась на дифрактометрах Bruker AXS D8, Фрайбургский университет, Enraf-

Nonius, Музей естественной истории, и Stoe Stadi P, СПбГУ. Монокристальные рентгеновские исследования выполнены с использованием дифрактометра Stoe IPDS-II Image-Plate (СПбГУ).

Химический состав минералов определялся с использованием (1) сканирующего электронного микроскопа JEOL 5700LV с энергодисперсионным спектрометром и детектором для определения легких элементов, Музей естественной истории, и (2) электронных микроанализаторов с волновыми спектрометрами Cameca SX 100, Фрайбургский университет, и Cameca SX 50, Музей естественной истории. Определение содержания элементов-примесей в минералах выполнялось с использованием системы лазерной абляции (лазер New Wave UP213AI), соединенной с плазменным масс-спектрометром Thermo Elemental PQ3 +S, Музей естественной истории.

Валовый химический анализ горных пород выполнялся с использованием (1) рентгеноспектрального флюоресцентного анализа, Philips PW 2404, Фрайбургский университет; (2) масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой, Varian 810, (3) атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой, Varian Vista Pro axial, Музей естественной истории, и Perkin Elmer Sciex 5000, Лондонский университет Ройял Холловей.

Изотопный состав элементов C, O, Sr, Nd и Pb определялся на масс-спектрометрах (1) TRITON (Thermo Finnigan), (2) Isoprobe (Micromass), Государственный музей естествознания, Стокгольм, (3) Finnigan MAT-261, Карлтонский университет, Оттава и (4) Finnigan MAT 251, университет Гёттинген, Германия и Академия Наук Венгрии, Будапешт.

Участие автора в аналитических исследованиях включало постановку задач, отбор и подготовку материала, непосредственную работу в химических лабораториях и на разнообразном аналитическом оборудовании в качестве оператора, а также обработку первичных аналитических данных .

**Научная новизна.**

1) В составе вулканических комплексов рифта Грегори установлено широкое развитие разнообразных мелилитсодержащих эффузивных силикатных пород, включая и примитивные высокощелочные оливиновые мелилититы. Показано, что в поздних нефелинитах, лавах, туфах и пеплах одним из главных породообразующих минералов является алюмоакерманит. Это новый минеральный вид установленный автором в группе мелилита.

2) Доказано, что вулканические карбонатиты рифта Грегори представлены как эффузивными (лавы), так и экструзивными (туфы,

лапилли) горными породами. Впервые установлено, что грегориит-ньеререитовые карбонатиты встречаются как дайковые тела. Особой разновидностью эффузивных кальцитовых карбонатитов являются породы, сложенные только крупными выделениями кальцита при полном отсутствии основной массы. Эти горные породы рассматриваются как кумулатные образования.

3) В составе вулканических карбонатитов выявлено и изучено 32 минеральных вида, из которых 13 минералов встречаются только в грегориит-ньеререитовых карбонатитах (грегориит, сильвин, алабандин и др.), 11 минералов присутствуют только в кальцитовых карбонатитах (магнезиоферрит, периклаз и др.) и 8 минералов входят в состав и тех и других типов карбонатитов (монтичеллит, барит и др.). В составе эффузивных кальцитовых карбонатитов впервые установлен и детально исследован минерал ньеререит. В ассоциирующих интрузивных кальцитовых карбонатитах открыт новый минеральный вид в группе граната - керимасит.

4) Выделено три главных процесса, приводящих к изменению грегориит-ньеререитовых карбонатитов, при которых последовательно происходит образование пирссонитовых, кальцитовых и шортитовых карбонатитов. В этих породах установлено и детально описано 25 минеральных видов, из них 10 впервые отмечаются в этих породах. Описана новая разновидность измененных карбонатитов, которые содержат серу, кальцит, гипс и ангидрит в качестве главных минералов.

5) Изучен изотопный состав C, O, Sr, Nd и Pb в измененных грегориит-ньеререитовых карбонатитах. На основании полученных данных показано, что в пределах вулкана Олдоиньо Ленгаи на разных этапах его формирования извергались различные по изотопному составу порции щелочной карбонатитовой магмы.

6) На основании особенностей минерального состава древних эффузивных кальцитовых карбонатитов Керимаси и Тиндерет показано, что в составе первичных карбонатитов этих вулканов, как один из главных минералов, присутствовал щелочной карбонат ньеререит.

**Практическая значимость.** Полученные данные по минеральному составу вулканических силикатных горных пород и карбонатитов важны для интерпретации результатов археологических изысканий в ущелье Олдувай и районе Лаетоли, а именно для построения правильной стратиграфической схемы и корреляции отложений туфов и пеплов в этих районах с извержениями вулканов Кратерного нагорья и рифта Грегори. Наши результаты, полученные при полевых исследованиях и лабораторных работах, указывают, что продукты извержения вулкана Садиман не могут считаться источником туфов в

районе Лаетоли, где выявлены многочисленные и хорошо сохранившиеся остатки древних животных и отпечатки человекообразных существ, как это принято специалистами-археологами.

В ходе выполнения данной работы для ряда минералов, таких как алюмоакерманит, керимасит, ньеререит, грегориит, церианит, получены новые или уточнены уже известные их характеристики – оптические и физические свойства, ИК и Рамановские спектры, рентгеновские параметры, структурные данные, химический состав и его вариации. В первую очередь это относится к минералу грегорииту, для которого до настоящего времени не были известны его оптические и рентгеновские характеристики. Открытие природного граната керимасита, содержащего до 13.5 мас.% $Nb_2O_5$, и церианита, содержащего 9-11 мас.% $Y_2O_3$, представляется значимым для исследований в области синтеза веществ, используемых для производства лазерных источников (ниобиевые гранаты) и твердотельных топливных элементов (Y-содержащий $CeO_2$).

Полученные материалы используются автором при чтении учебных курсов на геологическом факультете СПбГУ, в том числе и в рамках национального проекта «Образование» по программе «Молекулярная геохимия и биогеохимия».

**Апробация работы и публикации.** Отдельные положения работы представлялись и обсуждались, как лично автором, так и соавторами, на симпозиуме Карельского и Кольского отделений ВМО, Петрозаводск (1988), Всесоюзном совещании «Теория Минералогии», Сыктывкар (1991), конгрессах Международной Минералогической Ассоциации в Пизе (1994) и Эдинбурге (2002), международных симпозиумах «Минералогические Музеи» в Санкт-Петербурге (1995, 1998, 2000, 2002, 2005), Всероссийских конференциях, посвященных памяти К.О. Кратца в Апатитах (1999) и Петрозаводске (2000), Всероссийском совещании «Карбонатиты Кольской Щелочной Провинции» в Санкт-Петербурге (1999), конференции «Mineral Deposits: Processes to Processing» в Лондоне (1999), Всероссийских семинарах «Геохимия магматических пород - Щелочной магматизм Земли» в Москве (2000, 2005, 2009), Апатитах (2003) и Санкт-Петербурге (2008), совещаниях по проекту EuroCarb в Сент-Этьене (2000) и Чиети (2002), конференции Европейского геологического союза в Страсбурге (2001), совещании Германского минералогического общества в Гамбурге (2002), рабочем совещании по изотопии в Таллинне (2002), симпозиуме «PerAlk» в Тюбингене (2005), конференции «Минеральное разнообразие - исследование и сохранение» в Софии (2009).

Результаты работы опубликованы в четырех главах коллективной монографии “Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key

Examples from the Kola Peninsula" под редакцией Ф. Уолл и А.Н. Зайцева, (издательство Минералогического общества Великобритании и Северной Ирландии, 2004); 29 статьях в российских и международных журналах по списку ВАК, 11 статьях в рецензируемых научных журналах и сборниках и 52 тезисах докладов на совещаниях.

**Объем и структура работы.** Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (555 наименований). Диссертация изложена на 451 странице машинописного текста, включая 162 рисунка и 75 таблиц.

**Благодарности.** Низкий поклон и глубокая благодарность профессору А.Г. Булаху за годы учебы, наставничества, плодотворной совместной работы, критику и неизменное дружелюбие. Особая благодарность заведующему кафедрой минералогии профессору В.Г. Кривовичеву за советы, поддержку, понимание и возможность осуществления длительных командировок. Автор глубоко признателен профессорам К. Беллу (университет Карлтон), М.Дж. Ле Ба (университет Лесте) и Й. Келлеру (университет Фрайбург) за долгие годы плодотворной совместной работы.

Мир карбонатитов был открыт автору во время работы в Геологическом институте КНЦ РАН, большое спасибо за это доктору геол.-мин наук О.Б. Дудкину и кандидатам геол.-мин. наук Е.Г. Балаганской, Ю.П. Меньшикову, Я.А. Пахомовскому, В.В. Субботину и В.Н Яковенчуку. Выполнение данной работа было бы невозможно без совместных исследований с профессором С.В. Кривовичевым и кандидатами геол.-мин наук С.Н. Бритвиным, Е.Н. Перовой, Е.Ю. Авдонцевой, А.А. Золотаревым, мл. (СПбГУ) и В.В. Шарыгиным (ИГМ СО РАН), докторами наук Ф. Уолл, Т. Вильямсом, Т. Джеффриес и Дж. Спраттом (Музей естественной истории, Лондон), Г. Марклем и Т. Венцелем (университет Тюбинген), Ю. Амелиным (Королевский музей, Онтарио), Ж. Муттом (Горная Школа Сент-Этьенн), С. Синдерном и У. Краммом (Технический университет Аахен), А. Демени (Академия Наук Венгрии), Ш. Биллстремом (Музей естественной истории, Стокгольм) и специалистами Ю. Клаудиусом и Д. Виденманном (университет Фрайбург). Мои друзья, кандидаты геол.-мин. наук А.Р. Шахмурадян и С.В. Петров, принимали активное участие в исследованиях, всегда поддерживали и помогали в работе.

Интересны и полезны были совместные полевые работы, дискуссии и обсуждения с академиком РАН Л.Н. Когарко (ГЕОХИ), докторами геол.мин-наук А.Э. Гликиным и А.И. Брусницыным (СПбГУ), М.П. Орловой (ВСЕГЕИ), Л.С. Егоровым (ВНИИОкеангеология), И.В. Пековым (МГУ), А.А. Арзамасцевым, В.В. Балаганским, А.В.

Волошиным и Г.Ю. Иванюком (ГИ КНЦ), Н.В. Владыкиным (ИГ СО РАН), доктором наук А. Вулли (Музей естественной истории), доцентами А.А. Золотаревым, Н.И. Красновой, М.Ю. Синай, М.Д. Евдокимовым, А.А. Антоновым и Н.В. Платоновой (СПбГУ), кандидатами геол.-мин. наук А.К. Шпаченко (ГИ КНЦ), Н.В. Сорохтиной и В.А. Зайцевым (ГЕОХИ) и выпускниками кафедры минералогии Е.С. Сухаржевской и П.И. Карчевским.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке РФФИ (гранты 94-05-16926а, 96-05-66151, 96-05-66280 и 98-05-65644), Королевского общества Великобритании (проект 638072.Р699), ИНТАС (грант 97-0722), Европейского Союза (программы «Мария Кюри» и IHP-SYS-Resources), фонда «Alexander von Humboldt-Stiftung», Немецкого научно-исследовательского сообщества (проект КЕ 136/40) и федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.1 – V очередь - 2009 – контракт 1.1-152-067-003).

Спасибо моей семье, жене Елене Олеговне Зайцевой и детям Ольге и Полине за заботу, понимание, поддержку и любовь.

## ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени на Земле известно 527 проявлений карбонатитов, эти горные породы установлены на всех континентах, включая Антарктику (Woolley, 1987, 2001; Kogarko et al., 1995; Woolley, Kjarsgaard, 2008). Подавляющее большинство известных карбонатитов являются плутоническими интрузивными горными породами, которые образуют крупные штоки, мощные кольцевые и линейные тела - это кальцитовые и доломитовые карбонатитов (Егоров, 1991). Менее распространены магнезитовые, сидеритовые и родохрозитовые карбонатиты, образующие относительно маломощные жильные тела и штокверки, при образовании которых велика роль гидротермальных процессов и метасоматоза (Капустин, 1971). Вулканические карбонатиты, эффузивные и экструзивные, относятся к числу очень редких горных пород. Такие карбонатиты установлены всего в 49 проявлениях мира (Woolley, Church, 2005). Эти породы встречаются в виде пепловых и лапиллевых отложений, туфов и лавовых потоков. В отдельных вулканических комплексах они наблюдаются в ассоциации с интрузивными карбонатитами.

Термин «карбонатит» используется в данной работе в более широком смысле по сравнению с определением по классификации Международного союза геологических наук (Le Maitre, 2002). Под карбонатитами автором понимаются не только изверженные

карбонатные горные породы, что справедливо для так называемых ранних карбонатитов, но и гидротермальные и метасоматические карбонатиты, которые образуются на поздних стадиях карбонатитообразования (Егоров, 1990; Самойлов, 1991; Соколов, 1991; Багдасаров, 1992). Автор придерживается представлений А.Г. Булаха (Булах, Иваников, 1984) о том, что карбонатиты являются гетерогенными образованиями: первично интрузивно-магматическими и вторично гидротермально-метасоматическими (Zaitsev, 1996; Zaitsev et al., 1998).

Следует отметить, что в последние годы в зарубежных публикация, описывающих так называемые «феррокарбонатиты», признается, что часть феррокарбонатитов может кристаллизоваться из «... разнообразных поздних ... флюидов, вызывающих субсолидусные реакции» (Le Bas, 1999, с. 758), и процессы метасоматоза также важны при образовании поздних карбонатитов (Schürmann et al., 1997). То, что существуют «карбонатиты и карбонатиты и карбонатиты», т.е. породы, гетерогенные по механизму своего образования, детально рассмотрено в недавней обзорной работе Р. Митчелла (Mitchell, 2005).

Большинство вулканических карбонатитов известно на Африканском континенте (Woolley, Church, 2005), эти породы описаны и в центральной Европе, в Италии и Германии (Keller, 1989; Stoppa, Woolley, 1997), единичные проявления их установлены в Америке, Азии и Гренландии. На территории России вулканические карбонатиты присутствуют на Кольском полуострове в вулканогенной толще района Контозеро (Пятенко, Сапрыкина, 1976; Пятенко, Осокин, 1988). Карбонатиты Халюта и Аршан в западном Забайкалье также рассматриваются как вулканические породы (Рипп и др., 2000).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

(по защищаемым положениям)

**1. Лавы, туфы, лапилли и пеплы мелилитсодержащих пород являются неотъемлемой частью четвертичных вулканических карбонатитовых комплексов рифта Грегори и представлены широким спектром пород от щелочных примитивных оливиновых мелилититов до сильно дифференцированных мелилит-комбеит-волластонитовых нефелинитов. Эволюция этих пород ярко выражена в изменении химического состава мелилита, который образует непрерывный изоморфный ряд от акерманита до алюмоакерманита.**

Одной из областей широкого проявления щелочного и карбонатитового вулканизма является рифт Грегори, входящий в состав Восточно-Африканской рифтовой системы. Он простирается примерно

на 1000 км от озера Туркана в Кении (+4° с.ш.) до озёр Маньяра и Балангида в Танзании (-3° ю.ш). В северной части ширина рифта Грегори составляет около 50 км, она постепенно увеличивается к югу и достигает почти 200 км в южной оконечности рифта. Геологическая история развития вулканизма в районе рифта Грегори рассмотрена во многих публикациях (например Baker et al., 1972, Logatchev et al., 1972; Белоусов и др., 1974; Бейли, 1976; Логачев, 1977; King, 1978; Shackleton, 1978; Barker, 1987; Ebinger, 1989; Dawson, 1992; Foster et al., 1997; George et al., 1998; Tiercelin, Lezzar, 2002; Ring et al., 2005).

По геологическим данным и результатам определения K-Ar возраста горных пород, вулканическая активность началась в северной части рифта, в районе депрессии Туркана, примерно 35-30 млн. лет назад. С течением времени развитие магматизма и рифтообразования происходило в южном направлении. В центральной части рифта начало вулканизма относится к периоду 15-12 млн. лет. Южная часть рифта Грегори значительно моложе, здесь начало вулканической активности относится ко времени 8.1-6.0 млн. лет. В это время происходило образование фонолитов и нефелинитов вулкана Эссимонгор (Багдасарян и др., 1973; Белоусов и др., 1974).

Основная вулканическая деятельность в районе озеро Натрон - Энгарука, Мондули - Аруша и Кратерного нагорья (рис. 1) относится ко времени 5.5-1.1 млн. лет (Dawson, 1992; Foster et al., 1997; Woolley, 2001; Moller, 2007). В этот период начались вулканические извержения, которые привели к образованию вулканов базальт-трахит-фонолитового и нефелинитового составов, слагающих Кратерное Нагорье: Лемагрут, Садиман, Нгоронгоро, Олмоти и Олдеани. Одновременно происходило и формирование крупных внутририфтовых вулканов базальтового и трахитового состава: Тарозеро и Китумбейне и нефелинитового состава: Шомболе и Мосоник.

Современный облик рифтовой долины Натрон-Маньяра-Балангида (рис. 1) сформировался около 1.2 млн. назад (Macintyre et al., 1974; Dawson, 1992; Foster et al., 1997). После формирования главного разлома, который лучше всего проявлен в западной части рифта, происходило образование вулканических пород, главным образов пирокластических, которые слагают такие фонолитовые и нефелинитовые вулканы, как Керимаси и Олдоиньо Ленгаи и широко распространены в пределах вулканического поля озеро Натрон-Энгарука. Извержения вулканических пород в этой части рифта Грегори продолжаются до настоящего времени. Примером этого является активный вулкан Олдоиньо Ленгаи, наиболее крупные извержения которого происходили в 1917, 1940-41, 1966-67 и 2007-08 годах.

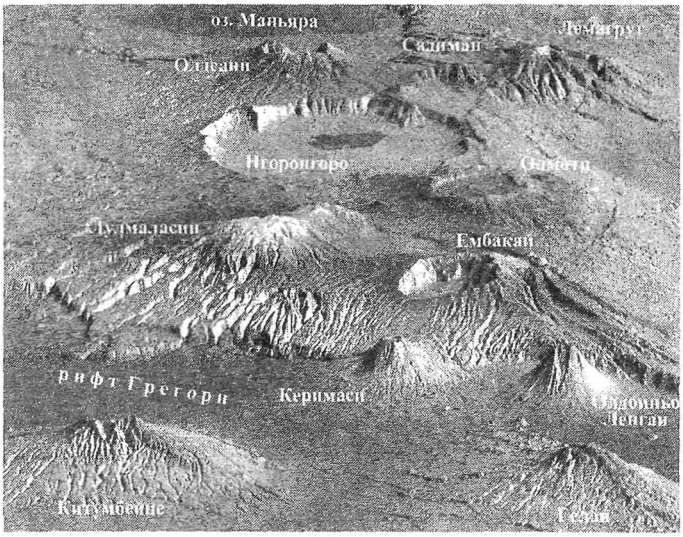


Рис. 1. Главные вулканы в районе рифта Грегори и Кратерного нагорья (NASA, система Shuttle Radar Topography Mission). Размер изображения 48x180 км, ориентировка - 215° ЮВ.

Карбонатитовые породы в пределах рифта Грегори установлены только в его южном окончании, на территории от озера Натрон до озера Басоту. Карбонатиты, эффузивные и/или интрузивные, известны в составе вулканов Шомболе, Мосоник, Олдоиньо Ленгаи, Керимаси и Хананг и установлены в пределах вулканических полей Натрон-Энгарука, Мондули-Аруша и Басоту (рис. 1) (Dawson, 1962, 2008; Dawson, Powell, 1969; Белоусов и др., 1974; Логачев, 1977; Капустин, Поляков, 1982, 1985; Peterson, 1989; Woolley, 2001; Зайцев, 2009).

Садиман, который во многих публикациях описывается как карбонатит-мелилитит-нефелинитовый вулкан (Hay, 1978; Woolley, Church, 2005), по нашим данным не содержит как карбонатитов, так и мелилитовых пород, и сложен нефелинитами, фонолитовыми нефелинитами и фонолитами.

Карбонатитовые вулканы, вулканические конусы и эксплозивные кратеры, расположенные в южной части рифта Грегори, в основном сложены силикатными пирокластическими породами, пеплами, лапиллями и туфами, при подчиненном объеме эффузивных пород. Силикатные породы представлены фонолитами и нефелинитами (рис. 2) (Donaldson et al., 1987; Church, 1995; Klaudius, Keller, 2006).

В составе изученных нами вулканических комплексов в районе озера Натрон, Олдоиньо Ленгаи, Керимаси и Энгарука выявлены и детально изучены эффузивные породы - оливиновые мелилититы и оливин-мелилитовые нефелиниты (рис. 2) (Keller et al., 2006). Оливиновые мелилититы из проявлений Доробо (Олдоиньо Ленгаи), Лалараси, Армикон Хилл и Кирурум - это типичные вулканические порфировые породы серого до черного цвета, плотные и массивные, с фенокристаллами форстерита и акерманита размером до 5 мм и микрофенокристаллами форстерита, акерманита, минералами группы шпинели и перовскита. Как акцессорные минералы в этих породах установлены монтичеллит, диопсид, нефелин и шорломит; основная масса в оливиновых мелилититах сложена зеленым изотропным стеклом.

Особенности химического состава минералов из этих пород (низкое содержание FeO и высокое содержание NiO в форстерите, низкое содержание $Na_2O$ и $Al_2O_3$ в акерманите, высокое содержание $Cr_2O_3$ в минералах группы шпинели) и геохимические характеристики валовых проб (коэффициент магнезиальности, равный 68.7-70.3, содержание Cr и Ni до 722 и 399 г/т) позволяют рассматривать оливиновые мелилититы как продукт кристаллизации недифференцированных первичных мантийных расплавов. Высокие содержания в оливиновых мелилититах таких редких элементов как Nb, Y, Zr, Hf, Th и Ta относительно примитивной мантии, отрицательная аномалия для K, высокая степень обогащенности легких *REE* элементов относительно их содержаний в хондрите указывают на возникновение первичных расплавов этих пород в результате низкой степени плавления, менее 1.5 %, флогопит- или амфиболсодержащего гранатового лерцолита (Brey, 1978; Keller et al., 1990; Wilson, Downes, 1991; Hegner et al., 1995; Rogers et al., 2000, Macdonald et al., 2001, Dunworth, Wilson, 1998). Изотопный состав Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0.70364-0.70379), Nd ($^{143}Nd/^{144}Nd$=0.51276-0.51277) и Pb ($^{206}Pb/^{204}Pb$=19.86-20.05, $^{207}Pb/^{204}Pb$= 15.67-15.71, $^{208}Pb/^{204}Pb$=39.74-39.77) в оливиновых мелилититах также указывает на мантийный источник этих элементов в горной породе.

Оливиновые мелилититы Доробо и оливин-мелилитовые нефелиниты Лулмурвак рассматриваются как «родоначальные магмы» для разнообразных нефелинитов, известных в области озера Натрон, Олдоиньо Ленгаи, Керимаси и Энгарука (Peterson, 1989, Peterson, Kjarsgaard, 1995, Kjarsgaard et al., 1995, Dawson, 1998, Keller et al., 2006). Петрогенетические модели эволюции первичных мантийных расплавов, предложенные Т. Петерсоном, Б. Красгардом и Б. Даусоном, близки друг к другу: на основе геологических, минералого-геохимических и экспериментальных данных предполагается, что кристаллизационное

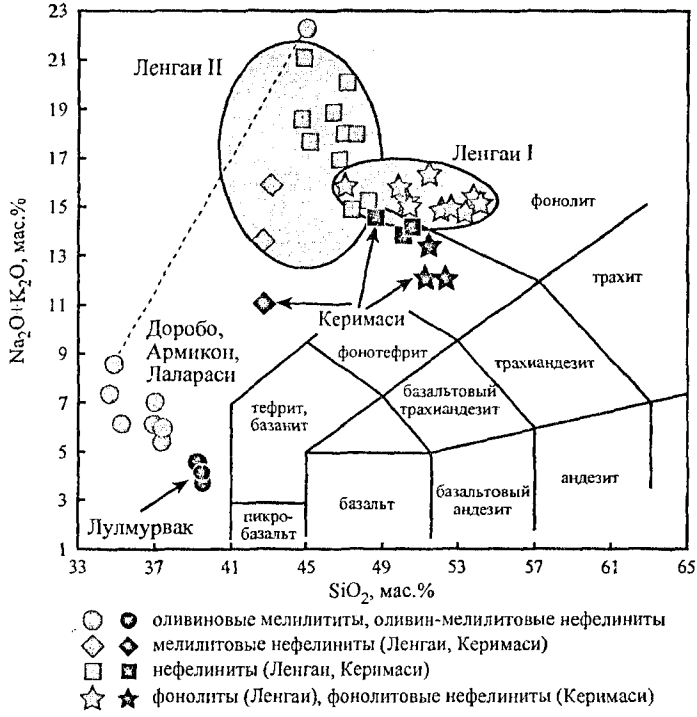


Рис. 2. Химический состав эффузивных пород.
Штриховая линия соединяет точки анализов валовой пробы и стекловатой основной массы. Составлено по данным автора и из работ Dawson et al. (1985), Donaldson et al. (1987), Keller et al. (2006), Klaudius, Keller (2006).

фракционирование является главным механизмом дифференциации магматических расплавов. Этими исследователями предлагается следующий ряд последовательно образующихся пород: оливиновые мелилититы или оливин-мелилитовые нефелиниты → мелилитовые нефелиниты → нефелиниты с мелилитом, комбеитом и волластонитом или «нормальные» нефелиниты. На конечной стадии эволюции магматических расплавов, в результате процесса жидкостной несмесимости происходило отделение карбонатитового расплава.

На основе минералого-геохимического изучения оливиновых мелилититов и оливин-мелилитовых нефелинитов нами предложено следующее: состав высокощелочных оливиновых мелилититов ($(Na+K)/Al_{порода}$=1.1-1.7, $(Na+K)/Al_{осн.масса}$=2.3) может рассматриваться

как состав родоначальной магмы для высокощелочных нефелинитов вулкана Олдоиньо Ленгаи (Keller et al., 2006). Состав же оливин-мелилитовых нефелинитов, характеризующихся гораздо меньшей величиной отношения $(Na+K)/Al_{порода}$=0.7-0.9, можно рассматривать как состав родоначальной магмы для нефелинитов вулкана Керимаси.

Необходимо отметить, что широкие вариации в изотопном составе Sr, Nd и Pb в породах, слагающих вулканические комплексы рифта Грегори, указывают на то, что при образовании первичных мантийных расплавов происходило взаимодействие двух мантийных источников с характеристиками мантийных компонентов HIMU и EMI (Bell, Simonetti, 1996; Bell, Tilton, 2001; Keller et al., 2006).

Эволюция этих горных пород ярко выражена в изменении химического состава одного из главных минералов пород - мелилита. Состав минерала непрерывно изменяется от акерманита $(Ca_{1.79}Na_{0.21})_{2.00}(Mg_{0.68}Al_{0.19}Fe^{2+}_{0.10}Fe^{3+}_{0.03})_{1.00}(Si_{2.00}O_7)$ (MgO=8.6-9.9 мас.%, $Na_2O$=2.7-3.7 мас.%, $Al_2O_3$=2.3-3.6 мас.%) в оливиновых мелилититах и оливин-мелилитовых нефелинитах до алюмоакерманита $(Ca_{1.45}Na_{0.55})_{2.00}(Al_{0.50}Mg_{0.23}Fe^{2+}_{0.20}Fe^{3+}_{0.07})_{1.00}(Si_{2.00}O_7)$, содержащего до 9.5 мас.% $Al_2O_3$ и 6.3 мас.% $Na_2O$ (рис. 3) (Keller et al., 2006; Wiedenmann et al., 2009).

Имеющиеся данные по химическому составу минералов группы мелилита в вулканических и плутонических породах показывают, что состав мелилита в конкретных горных породах отражает степень эволюции расплавов, из которых происходила кристаллизация этих пород в процессе кристаллизационной дифференциации (Кухаренко и

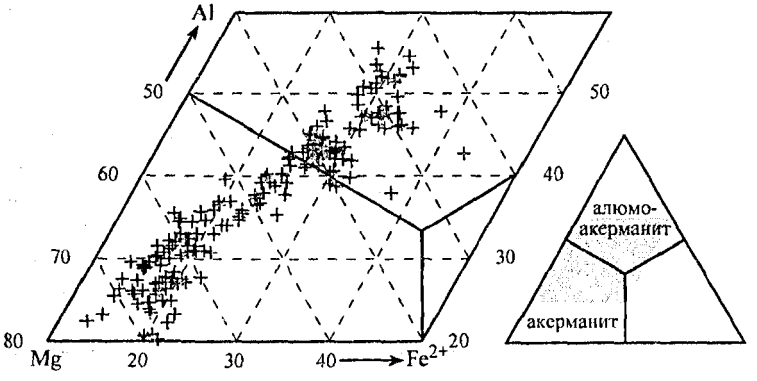


Рис. 3. Соотношение Mg, Al и $Fe^{2+}$ в акерманите и алюмоакерманите (Wiedenmann, 2004; Keller et al., 2006; Wiedenmann et al., 2009).

др., 1965; Егоров, 1969, 1991; Nielsen, 1980; Булах, Иванников, 1984; Pacc, 1986; Bell et al., 1996; Dunworth, Wilson, 1998; Ivanikov et al., 1998; Chakhmouradian, Zaitsev, 2004; Platz et al., 2004). Акерманит - это типоморфный минерал примитивных горных пород, мелилититов, оливинитов, кугдитов, ункомпагритов. Акерманит с повышенным содержанием Na и Al и алюмоакерманит являются характерными минералами нефелинитов, турьяитов, окаитов, т.е. фельдшпатоидных пород, кристаллизовавшихся из остаточных расплавов.

Подобная модель образования и последующей эволюции щелочно-ультраосновного и карбонатитового магматизма предложена и для других областей проявления щелочного магматизма, в частности для наиболее хорошо изученной Кольской щелочной провинции (Кухаренко и др., 1965; Булах, Иваников, 1984; Арзамасцев и др., 1988, 2001, 2003; Kramm, Kogarko, 1994; Ivanikov et al., 1998; Bell, Rukhlov, 2004; Bulakh et al., 2004; Chakhmouradian, Zaitsev, 2004; Sindern et al., 2004; Wall, Zaitsev, 2004).

**2. Вулканические и дайковые карбонатиты представлены различными по текстурно-структурным особенностям, минеральному и химическому составу, геологическому положению и возрасту горными породами. В составе карбонатитов присутствует 32 минеральных вида, из которых 13 минералов встречаются только в грегорит-ньеререитовых карбонатитах, а 11 минералов присутствуют только в кальцитовых карбонатитах. Геохимические особенности отдельных минералов и пород в целом, включая и изотопные данные, указывают на глубинный, мантийный источник вещества карбонатитов.**

В составе изученных вулканических комплексов, располагающихся в пределах рифта Грегори, выделяется две группы вулканических карбонатитов. Это разделение основано, главным образом, на особенностях минерального состава карбонатитов; кроме этого вулканические карбонатиты различаются по своему геологическому положению и по возрасту образования.

*К первой группе* относятся современные грегорит-ньеререитовые карбонатиты, слагающие верхнюю часть конуса вулкана Олдоиньо Ленгаи (Dawson, 2008). Они встречаются как лавовые потоки и отложения лапиллей в северном кратере и на склонах вулкана; ксенолит карбонатита известен в составе нефелинитового агломерата на восточном склоне, а в южном кратере вулкана установлены дайки карбонатитов, возраст которых неизвестен (Dawson, 1962, 1993; Keller, Krafft, 1990; Church, Jones, 1994; Keller, Zaitsev, 2006; Зайцев, Петров, 2008).

Среди карбонатитов преобладают лавовые потоки, в меньшем объеме встречаются отложения лапиллей. Лавы карбонатитов по своей морфологии подобны базальтовым лавовым потокам - здесь можно увидеть пахоехое-лавы с волнистой поверхностью и аа-лавы, состоящие из остроугольных обломков. Редким случаем является образование блоковых лав, размер обломков слагающих такие лавы колеблется от первых сантиметров до полуметра. Структура пород разнообразна и варьирует от афировой до порфировой, но преобладающей разновидностью являются лавы порфирового сложения, с содержанием фенокристаллов до 60 об.% (рис. 4а).

*Лапилли карбонатитов достигают* 15 мм по удлинению и слагают слои мощностью до 1.5 м; их отложения наблюдаются как в пределах северного кратера, так и на верхних горизонтах западного склона. Морфология лапиллей разнообразна, встречаются округлые, овальные лапилли, весьма характерны *каплевидные лапилли* или так называемые «слёзы Пеле». Для лапиллей характерно присутствие крупных кристаллов грегориита и ньеререита в мелкозернистой кристаллической основной массе и большого количества округлых пор (рис. 4б).

*Дайки карбонатитов, секут лавовый поток фонолитов,* они располагаются примерно в 50 м друг от друга, имеют мощность пять-десять сантиметров и прослежены на расстояние около пяти метров. Это мелкозернистые породы с тонкозернистой приконтактовой частью и полосчатым расположением таблитчатых фенокристаллов, параллельно контакту с вмещающей породой.

*Вторая группа* включает кальцитовые карбонатиты, известные в составе вулкана Керимаси, в вулканических конусах Лолуни, Дити и

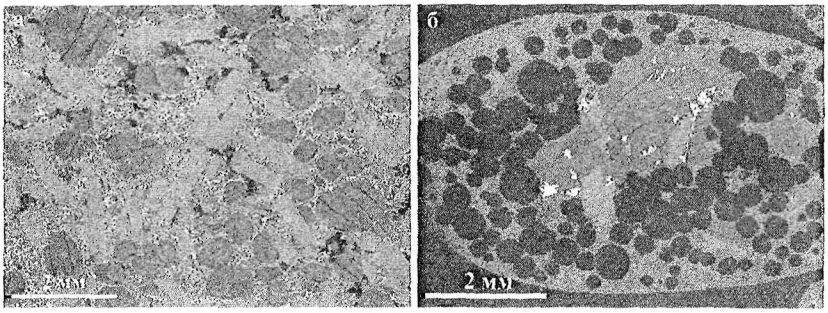


Рис. 4. (а) порфировая текстура лавы и (б) внутреннее строение лапилли. Темно-серое – грегориит, светло-серое – ньеререит, (а) основная масса – флюорит, сильвин и алабандин, (б) белое – кирштейнит и пирротин.

Мамба и эксплозивных кратерах Лулмурвак и Кизете (Dawson, 1964; Капустин, Поляков, 1982, 1985; Hay, 1983; Mariano, Roeder, 1983; Church, 1995; Зайцев, 2009). Эти горные породы встречаются исключительно как ксенолиты (блоки, размером до 0.5 м в диаметре) в пирокластических силикатных и карбонатитовых туфах и агломератах и не образуют таких лавовых потоков, как, например, в вулканическом поле Форт Портал (Barker, Nixon, 1989). Карбонатиты являются типичными магматическими породами с фенокристаллами кальцита в мелкозернистой основной массе, которая также сложена кальцитом (рис. 5а). Редким случаем являются лавы, сложенные только крупными кристаллами кальцита при полном отсутствии основной мелкозернистой массы (рис. 5б), эти горные породы рассматриваются как кумулатные образования (Зайцев, 2009).

По геологическим данным и результатам K-Ar датирования образование вулкана Керимаси происходило в период между 1.1 и 0.4 млн. лет (Dawson, Powell, 1969, Macintyre et al., 1974; Hay, 1976). Для вулканических конусов и эксплозивных кратеров, известных в этой области, время их формирования оценивается в пределах 570-140 тыс. лет (Macintyre et al., 1974).

Кроме вулканических карбонатитов в исследованных комплексах встречаются и интрузивные кальцитовые карбонатиты. Исключением является вулкан Олдоиньо Ленгаи, где интрузивные горные породы карбонатного состава до настоящего времени не известны (Dawson, 1993; Keller, Zaitsev, 2006; Zaitsev at al., 2006, 2008; Зайцев, Петров, 2008).

К настоящему времени в составе грегориит-ньеререитовых карбонатитов установлен 21 минерал; главные минералы: ньеререит и

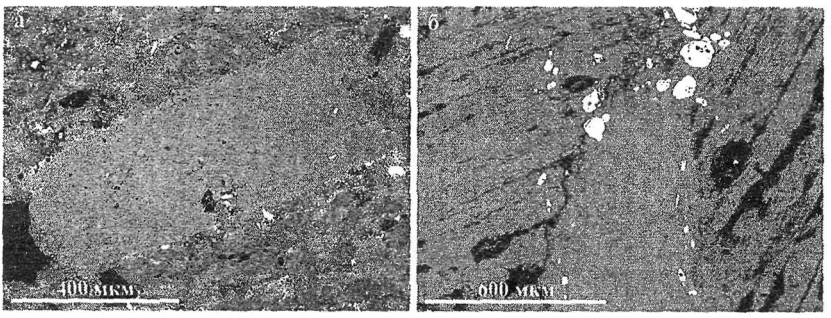


Рис. 5. (а) порфировая лава с фенокристаллом кальцита в основной массе и (б) кумулатная порода, сложенная крупными кристаллами кальцита при полном отсутствии основной массы (белое – апатит).

грегориит; второстепенные минералы: флюорит и сильвин; акцессорные минералы (их 17): алабандин, ханнешит, монтичеллит, кирштейнит, фторапатит, магнетит, пирротин, расвумит, галенит, сфалерит, рудашевскит, барит, ниокалит, куспидин, нейборит, селлаит и витерит.

Ньеререит, $Na_2Ca(CO_3)_2$, и грегориит, $Na_2(CO_3)$, наблюдаются как таблитчатые и округлые фенокристаллы (рис. 4), они также встречаются и в основной массе породы. Оба минерала характеризуются высоким содержанием примесных элементов: K, Ca (грегориит), Sr, Ba и также S и P, которые по данным Рамановской спектроскопии присутствуют в виде ионов $(SO_4)^{2-}$ и $(PO_4)^{2-}$ (Зайцев и др., 2008) Наши данные подтверждают известные свойства ньеререита, а для грегориита впервые получены оптические и рентгеновские характеристики. Грегориит является оптически двуосным, отрицательным, $n_g$=1.523(2), $n_m$=1.521(2), $n_p$<1.460, $2V_{изм.}$=7°; рентгенограмма грегориита по положению и интенсивности основных пиков близка к рентгенограмме синтетической фазы β-$Na_2CO_3$ (Swainson et al., 1995), а параметры элементарной ячейки минерала, $a$=8.98(2), $b$=5.23(1), $c$=6.27(1) Å, $\beta$=99.1(2)° соответствуют таковым у фазы β-$Na_2CO_3$, устойчивой в интервале температур T≈330-410°C.

Флюорит и сильвин встречаются в мелкозернистой основной массе. Флюорит образует причудливые сетчатые образования, симплектитовые срастания с грегориитом, ньеререитом и сильвином. Сильвин присутствует как в виде отдельных идиоморфных кристаллов, так и округлых, овальных, каплевидных выделений в срастаниях в грегориитом. Редким случаем являются крупные кристаллы флюорита, подобные фенокристаллам, и овальные или амебоподобные выделения сильвина в карбонатитах, которые впервые были описаны Р. Митчеллом (Mitchell, 2006) и установлены автором в других образцах пород. Они рассматриваются как ксенокристаллы, и предполагается, что минералы были захвачены из кумуламных пород, сложенных ньеререитом, грегориитом и минералами ряда сильвин-галит, образование которых по экспериментальным данным возможно в системе $Na_2Ca(CO_3)_2$-NaCl-KCl при T=450-900°C и P=1 кбар (Mitchell, Kjarsgaard, 2008). Эта гипотеза подтверждается находкой проф. Й. Келлером образцов грегориит-ньеререитовых карбонатитов, в которых отсутствует основная масса (Keller 2009, личное сообщение).

Из акцессорных минералов отметим постоянное присутствие в карбонатитах корродированных кристаллов алабандина как в основной массе, так и в виде включений в фенокристаллах грегориита (рис. 4а), а также кирштейнита, впервые установленного автором в карбонатитах Олдоиньо Ленгаи. В лапиллях карбонатитов кирштейнит образует

срастания с грегориитом и ньеререитом, и также присутствует в виде включений в этих минералах (рис. 4б).

По химическому составу грегориит-ньеререитовые карбонатиты не имеют аналогов среди известных горных пород и характеризуются высоким содержанием Na, Ca, K, C, F, Cl и S (Dawson, 1962; Даусон, 1969; Капустин, Поляков, 1982; Dawson et al., 1990, 1995; Keller, Krafft, 1990). Оригинальные авторские данные по химическому составу 25 образцов карбонатитов, извергавшихся в период с 1988 по 2007 год (Keller et al., 2007; Зайцев, Петров, 2008), и литературные данные показывают, что карбонатиты разного времени извержения характеризуются близким химическим составом и содержат 32.35±0.42% $Na_2O$ (здесь и далее мас.%), 15.60±1.24% CaO, 7.63±0.77% $K_2O$, 3.38±1.00% Cl, 2.75±0.69% $SO_3$ и 2.48±0.74% F. Содержание воды в исследованных образцах обычно составляет менее 0.2 мас.% и в редких случаях достигает 0.5 мас.%. Исключением являются карбонатиты, извергавшиеся в 1993 и 2006 гг., которые содержат в своем составе округлые силикатные включения и, соответственно, характеризуются повышенным содержанием $SiO_2$ (до 3.5 мас.%), $Al_2O_3$ (до 1.0%) и $Fe_2O_3$ (до 1.8%) (Dawson et al., 1994; Kervyn et al., 2008). Для карбонатитов характерно аномальное обогащение Li (до 223 г/т), Rb (до 214 г/т), Mo (до 172 г/т) и W (до 75 г/т), относительно высокие концентрации REE (1037-1704 г/т) и низкое содержание Nb (<74 г/т), Zr (<6.6 г/т), Hf (<0.15 г/т) и Ta (<0.02 г/т).

В составе эффузивных кальцитовых карбонатитов известно 19 минералов (Капустин, Поляков, 1982; Mariano, Roeder, 1983; Hay, 1983; Church, 1995; Зайцев, 2009): главный из них кальцит; второстепенные минералы (их 3): магнезиоферрит, магнетит и гидроксилапатит; акцессорные минералы (их 15): ньеререит, флюорит, периклаз, форстерит, монтичеллит, бадделеит, пирохлор, пирротин, галенит, сфалерит, франклинит, церианит, барит, стронцианит и гётит.

Кальцит в карбонатитах образует фенокристаллы, микролиты и ксеноморфные выделения в основной массе породы (рис. 5). Фенокристаллы минерала представлены двумя морфологическими разновидностями: первая - это таблитчатые монокристаллы (кальцит-I) (рис. 5а) и вторая - это толстостолбчатые поликристаллические выделения, сложенные параллельными чередующимися слоями кальцита с неодинаковым угасанием (кальцит-II) (рис. 5б).

Кристаллы кальцита-I характеризуются правильным, концентрически-зональным распределением цветов катодолюминесценции, как это известно для кальцита из других проявлений эффузивных карбонатитов, и содержат в своем составе 0.5-0.8 мас.%

SrO. Для микролитов кальцита также выявляется правильная внутренняя зональность, но в данном случае минерал содержит большее количество стронция, и разница в содержании SrO в индивидуальных образцах между фенокристаллами и микролитами составляет 0.2-0.3 мас.%.

Полосчатые вкрапленники кальцита-II характеризуются пониженным содержанием Sr относительно кальцита-I, концентрация SrO в минерале не превышает 0.6 мас.%. При этом распределение стронция, а также других элементов в пределах отдельных выделений минерала неоднородно и разница в химическом составе различных участков кальцита отчетливо проявляется на картах распределения характеристического излучения отдельных элементов (рис. 6).

Светлые пористые участки кальцита содержат 0.3-0.6 мас.% SrO, а темно-серые однородные зоны кальцита содержат менее 0.2 мас.% SrO. Из других элементов примесей в минерале установлено повышенное содержание $Na_2O$ до 0.2 мас.% (0.5 мас.% по данным Le Bas (1987)), и MgO до 0.7 мас.%. Для участков светлого пористого кальцита также характерно постоянное присутствие фосфора в количестве от 0.1 до 0.9 мас.% $P_2O_5$.

Кальцит-III, который представлен ксеноморфными, пористыми выделениями в основной массе, содержит 0.3-0.5 мас.% SrO и до 0.7 мас.% $Na_2O$. Кальцит-IV, образующий гнезда, прожилки, цементирующий и замещающий кальцит III, содержит до 0.2 мас.% SrO и до 0.6 мас.% MgO.

Морфология, внутреннее строение выделений кальцита и особенности химического состава минерала позволяют рассматривать фено- и микрофенокристаллы кальцита-I как высокотемпературный магматический минерал, кальцит-II и III - как продукт постмагма-

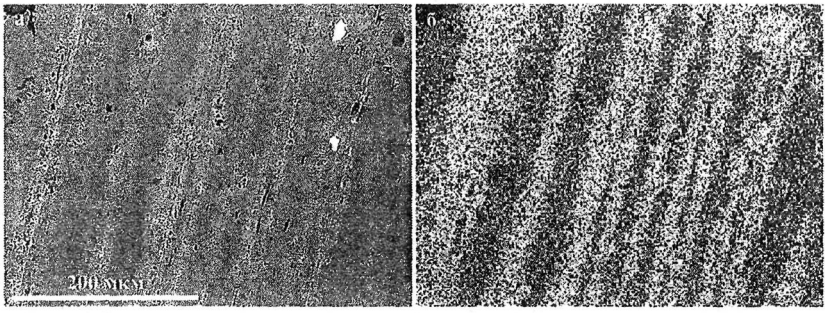


Рис. 6. (а) внутреннее строение (изображение в обратнорассеянных электронах) и (б) распределение стронция во вкрапленнике кальцита II.

тического преобразования первичного кальцита или какого-либо другого минерала, и кальцит-IV как низкотемпературный минерал, кристаллизация которого происходила из метеорных вод (Соколов, 1984; Barker, Nixon, 1989; Zaitsev, 1996; Zaitsev, Chakhmouradin, 2002; Rosatelli et al., 2003; Zaitsev et al., 2004; Barker, 2007; Barker, Milliken, 2008).

Особо интересной представляется находка ньеререита в кальцитовой лаве вулкана Керимаси (Зайцев, 2009). Этот минерал, за исключением карбонатитов Олдоиньо Ленгаи и кимберлитов трубки Удачная, является ультра акцессорным в магматических горных породах. Ньеререит известен как дочерний минерал в составе флюидных включений (Le Bas, Aspden, 1981; Соколов и др., 2006), а также в качестве твердофазных включений в минералах, слагающих щелочные породы и интрузивные карбонатиты (Kogarko et al., 1991; Zaitsev, Chakhmouradian, 2002; Stoppa et al., 2009). Присутствие ньеререита в карбонатитах, наравне с другими минералами, содержащими щелочные элементы - нахколитом, шортитом, бредлиитом, бурбанкитом, указывает на присутствие значительного количества Na и K в карбонатитовых расплавах (Kogarko et al., 1991: Veksler et al., 1998; Соколов и др., 1999).

Ньеререит в породах вулкана Керимаси установлен в образцах кумулатных карбонатитовых лав. Он встречается исключительно как твердофазные включения в магнезиоферрите. Морфология включений разнообразна (рис. 7); размер их варьирует от 3 мкм до 300х200 мкм. Диагностика минерала подтверждена данными Рамановской спектроскопии. В магнезиоферрите присутствуют как мономинеральные включения ньеререита (они преобладают), так и биминеральные, в состав которых, кроме ньеререита, входит кальцит. Он наблюдается в виде отдельных мелких зерен в краевых частях включений или образует

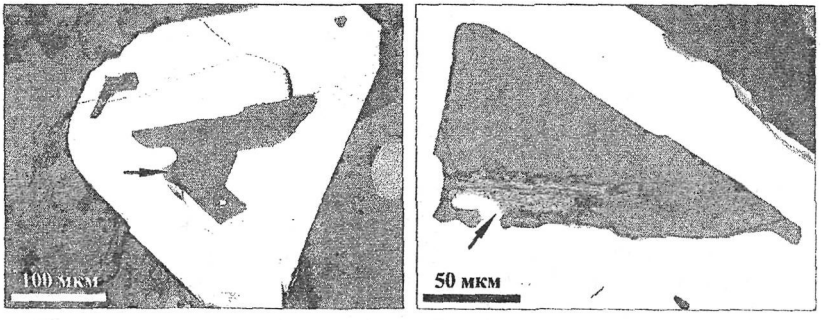


Рис. 7. Включения ньеререита (темно-серое) в магнезиоферрите (белое). Стрелками показаны выделения кальцита.

прожилки, рассекающие ньеререит. В одном включении также установлено по одному кристаллу пирохлора и пирротина (Zaitsev et al., 2008). Для ньеререита характерно относительно низкое содержание примесных элементов, этим он отличается от ньеререита из карбонатитов Олдоиньо Ленгаи (Keller, Krafft, 1990; Peterson, 1990; Church, Jones, 1995; Зайцев и др., 2008). Исключением является S, содержание которой выше в ньеререите из Керимаси по сравнению с минералом из Олдоиньо Ленгаи (0.8-1.5 мас.% $SO_3$).

Химический состав эффузивных кальцитовых карбонатитов, как по содержанию главных, так и примесных компонентов, типичен для пород сходного минерального состава из интрузивных и вулканических комплексов. Особенностью исследованных пород является очень низкое содержание в них $SiO_2$, которое обычно не превышает 1 мас.%. Это отличает карбонатиты рифта Грегори от вулканических карбонатитовых пород из других проявлений, например, Контозера, Тиндерета, Кайзерштуля и особенно Форта Портала, для которых характерно постоянное присутствие $SiO_2$ в количестве до 19 мас.% (Пятенко, Сапрыкина, 1976; Deans, Roberts, 1984; Woolley, Church, 2005). В изученных автором карбонатитах (Зайцев, 2009) также отсутствует и отрицательная европиевая аномалия, которая установлена в карбонатитах Керимаси, исследованных В.И. Герасимовским с соавторами (1972).

Изотопный состав стабильных (C и O) и радиогенных (Sr, Nd и Pb) изотопов в вулканических карбонатитах рифта Грегори детально исследован только в грегориит-ньеререитовых карбонатитах (Виноградов и др., 1970, 1971; Keller, Krafft, 1990; Bell, Dawson, 1995; Bell, Simonetti, 1996; Bell, Tilton, 2001; Зайцев и др., 2009). Карбонатиты, изливавшиеся в период с 1960 по 2001 годы, практически неотличимы друг от друга по величинам $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$, средние значения которых составляют соответственно -6.81±0.38 ‰ PDB и +6.56±0.48 ‰ SMOW. Этот изотопный состав C и O в карбонатитах Олдоиньо Ленгаи совпадает с таковым для большинства интрузивных карбонатитов мира (Taylor et al., 1967; Hoefs, 1997) и «... отражает неизмененный мантийный состав карбонатной составляющей Олдоиньо Ленгаи» (Keller, Zaitsev, 2006, стр. 870). Представления о глубинном, мантийном источнике пород вулкана также подтверждаются и величинами первичных отношений $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.70437-0.70446) и $^{143}Nd/^{144}Nd$ (0.51259-0.51268), точки составов которых располагаются рядом с пересечением линий современных значений для Bulk Earth и CHUR.

Изотопный состав C, O, Sr, Nd и Pb в эффузивных кальцитовых карбонатитах был исследован ранее только в единичных образцах из

вулкана Керимаси (Виноградов и др., 1970, 1971; Church, 1995; Kalt et al., 1997). Новые данные, полученные для фенокристаллов кальцита I (C и O) и валовых проб карбонатитов (Sr и Nd) из Керимаси, Лулмурвака, Лолуни и Кизете, также указывают на глубинный источник этих элементов в карбонатитах. Величины $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ для кальцита-I варьируют от -6.96 до -5.05 ‰ PDB и от +6.98 до +7.82 ‰ SMOW. Изотопный состав кислорода в кальците-I существенно отличается от изотопного состава данного элемента в валовых пробах, для которых величина $\delta^{18}O$ составляет от +20.4 до +22.0 ‰ SMOW (Виноградов и др., 1971). Такие высокие значения $\delta^{18}O$ характерны для карбонатитов с высокой степенью постмагматического, гидротермального преобразования (Deines, 1989; Demény et al., 2004).

Величины первичных отношений $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.70390-0.70408) и $^{143}Nd/^{144}Nd$ (0.51272-0.51276) в кальцитовых карбонатитах значимо отличаются от таковых в грегорит-ньеререитовых карбонатитах, однако точки составов также располагаются вдоль прямой линии, связывающей поля мантийных источников HIMU и EM1. По модели К. Белла и Дж. Тилтона (Bell, Tilton, 2001) при частичном плавлении мантийных пород в результате декомпрессии или воздействия летучих компонентов происходило образование расплавов с различными изотопными характеристиками (HIMU или EMI); а в результате смешения расплавов и их последующей дифференциации образовывались разнообразные щелочные породы и карбонатиты с изотопным составом, варьирующим между компонентами HIMU и EMI.

**3. При дегазации остывающих грегорит-ньеререитовых карбонатитов, их взаимодействии с фумарольными газами, и, главным образом, с атмосферой и метеорными водами происходит кристаллизация 25 вторичных минералов (нахколит, пирссонит, кальцит, шортит и др.). Комбинация процессов растворения, метасоматического замещения и кристаллизации минералов из поровых растворов при температуре 8-43°C в высокощелочных условиях и при варьирующих значениях фугитивности $H_2O$ и $CO_2$ приводит к образованию гипергенных кальцитовых карбонатитов, *которые по минералогическим и геохимическим характеристикам* подобны изверженным карбонатитам.**

Первыми исследователями карбонатитов вулкана Олдоиньо Ленгаи отмечалось, что эти породы неустойчивы при нормальных атмосферных условиях: они адсорбируют атмосферную влагу, частично растворяются, выветриваются и в них происходит образование вторичных минералов (Даусон, 1969; Капустин, Поляков, 1982; Keller,

Krafft, 1990). При исследовании одного образца измененного карбонатита, содержащего щелочной водный карбонат пирссонит, Б. Даусоном с соавторами (Dawson et al., 1987) была выдвинута гипотеза, согласно которой грегориит-ньеререитовые карбонатиты могут трансформироваться в кальцитовые карбонатиты, при этом пирссонитовые карбонатиты образуются на промежуточной стадии.

Исследования последних лет позволили получить новую информацию о минеральном и химическом составе измененных, преобразованных грегориит-ньеререитовых карбонатитов (Genge et al., 2001; Keller, Zaitsev, 2006, Mitchell, 2006; Zaitsev, Keller, 2006; Zaitsev et al., 2008; Зайцев, Петров, 2008; Зайцев и др., 2009).

Полевые наблюдения в кратере вулкана, проводившиеся нами как непрерывно в течении 12 дней, так и разовые, показывают, что изменение карбонатитов начинается через несколько часов после их остывания и затвердевания или мгновенно в случае дождя. В измененных карбонатитах установлено и описано 25 вторичных минералов (таблица 1).

На твердой поверхности остывающих карбонатитов образуются трещины, из которых выходят вулканические газы, и в течении одного-пяти часов по краям трещин образуются белые агрегаты, сложенные нахколитом, троной, термонатритом и другими минералами (таблица 1) (Genge et al., 2001; Zaitsev, Keller, 2006). Размер агрегатов достигает пяти сантиметров, при этом размер индивидуальных кристаллов нахколита может быть до одного сантиметра. С течением времени водорастворимые минералы трона, термонатрит, сильвин и галит исчезают, и через один год такие образования оказываются сложенными практически одним нахколитом.

Для северного кратера Олдоиньо Ленгаи характерна фумарольная активность. Из воронок и, главным образом, трещин в карбонатитах и пирокластических силикатных породах выходят газы с температурой 49-312°C, содержащие в качестве главных компонентов $CO_2$ и $H_2O$ (суммарно до 98%) при весьма малом количестве $H_2$, CO, $H_2S$, HCl, HF and $CH_4$ (Javoy et al., 1989; Keller, Krafft, 1990; Koepenick et al., 1996; Oppenheimer et al., 2002; Zaitsev, Keller, 2006). В результате реакции $H_2S$ и $O_2$ стенки трещин в течении шести дней покрываются кристаллами самородной серы размером до 5 мм. В образцах карбонатитов из участков фумарольной активности главные минералы представлены кальцитом, часто образующим псевдоморфозы по ньеререиту, гипсом и ангидритом (таблица 1) (Zaitsev, Keller, 2006; Zaitsev et al., 2009). Из первичных минералов грегориит-ньеререитовых карбонатитов присутствуют реликты флюорита.

Таблица 1. Вторичные минералы в карбонатитах Олдоиньо Ленгаи.

| Минералы | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Нахколит $NaHCO_3$ | +++ | | +++ |
| Трона $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ | +++ | | +++ |
| Термонатрит $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ | +++ | | +++ |
| Галит NaCl | +++ | | |
| Сильвин KCl | +++ | | |
| Афтиталит $K_3Na(SO_4)_2$ | ++ | | + |
| *Калисинит $KHCO_3$ | + | | |
| *Виллиамит NaF | + | | |
| Сера S | | +++ | |
| Кальцит $CaCO_3$ | | +++ | +++ |
| *Гипс $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$ | | +++ | |
| *Ангидрит $CaSO_4$ | | ++ | |
| *Моногидрокальцит $Ca(CO_3) \cdot H_2O$ | | ++ | |
| Флюорит $CaF_2$ | | ++ | + |
| Барит $BaSO_4$ | | ++ | |
| *Целестин $SrSO_4$ | | + | |
| Пирссонит $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ | | | +++ |
| *Шортит $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ | | | +++ |
| Гайлюсит $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ | | | ++ |
| Когаркоит $Na_3(SO_4)F$ | | | + |
| Шайрерит $Na_{21}(SO_4)_7F_6Cl$ | | | + |
| *Якобсит $MnFe_2O_4$ | | | + |
| Романешит $Ba(Mn^{4+}{}_3Mn^{3+}{}_2)O_{10} \cdot H_2O$ | | | + |
| *Баритокальцит $CaBa(CO_3)_2$ | | | + |
| *Доломит $CaMg(CO_3)_2$ | | | + |

Минералы образовавшиеся при (1) дегазации остывающих карбонатитов, (2) взаимодействии с фумарольными газами и (3) взаимодействии с атмосферой и метеорными водами. +++ главные минералы, ++ второстепенные минералы, + акцессорные минералы. Звездочкой отмечены минералы, впервые установленные в карбонатитах Олдоиньо Ленгаи автором.

Основным фактором, приводящим в итоге к практически полному преобразованию минерального состава грегориит-ньереритовых карбонатитов и их частичному разрушению, является взаимодействие карбонатитов с атмосферой и метеорными водами (таблица 1). Через несколько часов после затвердевания поверхность лавовых потоков

карбонатитов покрывается порошковым налетом термонатрита и нахколита, а через 72 часа карбонатиты уже полностью покрыты этими минералами (рис. 8). Через два с половиной месяца после извержения верхняя часть карбонатитов содержит пирссонит; через четырнадцать месяцев в составе карбонатитов появляется кальцит (Zaitsev, Keller, 2006; Зайцев, Петров, 2008).

В карбонатитах происходит растворение грегориита и сильвина, и за счет этого поровые растворы обогащаются Na, Ca, K, Sr, P и другими элементами. В каждом образце измененного карбонатита устанавливается замещение ньеререита пирссонитом вплоть до образования полных псевдоморфоз (рис. 9а). Одновременно наблюдается частичное растворение пирссонита, и на его месте происходит образование кальцита, опять вплоть до образования полных псевдоморфоз (рис. 9б, в).

Петрографические наблюдения показывают, что некоторые минералы кристаллизуются из поровых растворов - это вторая генерации пирссонита и кальцита, шортит, баритокальцит и другие минералы (рис. 9г). Об этом свидетельствует идиоморфная форма выделений минералов, характер угасания этих монокристаллов, а также особенности химического состава минералов. В составе пирссонита и кальцита, которые образуются при метасоматическом замещении, характерно постоянное присутствие S, P и K. Особо отметим высокое содержание Na в кальците, которое достигает 1.2 мас.% $Na_2O$ (и 2.0 мас.% в минерале, ассоциирующем с серой, гипсом и ангидридом). В минералах, кристаллизация которых предполагается из поровых растворов, эти элементы отсутствуют или присутствуют в очень малых количествах (вблизи предела обнаружения при микрозондовом анализе). Также необходимо отметить и необычайно высокое содержание Sr в кальците

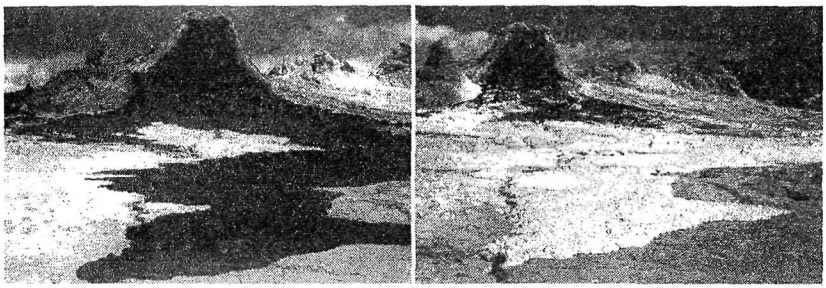

Рис. 8. Изменения на поверхности лавы в течении 72 часов после извержения, октябрь 2000 года.

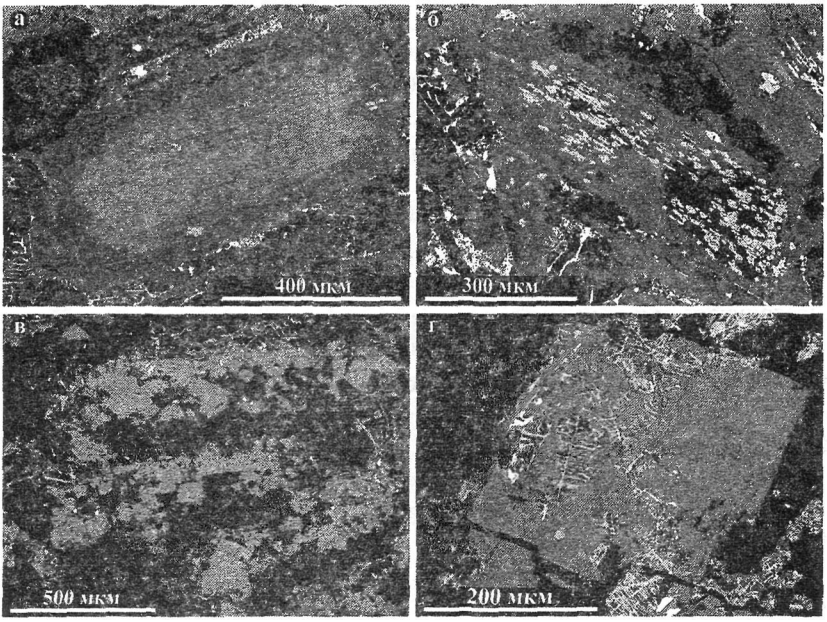


Рис. 9. (а) замещение ньеререита (светло-серое) пирссонитом (темно-серое), (б) образование кальцита (светло-серое) в пирссоните (темно-серое), (в) псевдоморфозы кальцита по пирссониту, (г) идиоморфный кристалл шортита (темно-серое) с реликтами флюорита (серое).

(0.6-3.5 мас.% SrO), сопоставимое с содержанием стронция в первичном, магматическом кальците из эффузивных и интрузивных карбонатитов.

Все эти процессы - растворение минералов, метасоматическое замещение и кристаллизация из поровых растворов - происходят при температурах от 8 до 43°C (Zaitsev, Keller, 2006). Ассоциация вторичных минералов в измененных карбонатитах Олдоиньо Ленгаи подобна минеральным ассоциациям, наблюдаемым в солевых озерах, известных в пределах Восточно-Африканского рифта, озера Магади, Натрон, Маньяра и другие. Имеющиеся данные по термодинамическому анализу устойчивости минералов в отложениях солевых озер и модельных низкотемпературных системах (Monnin, Schott, 1984; Harvie et al., 1984; Königsberger et al., 1999; Marion, 2001) указывают на то, что образование вторичных минералов в карбонатитах Олдоиньо Ленгаи происходило из концентрированных растворов-рассолов при pH = 8-10.

Устойчивость основных минералов и минеральных ассоциаций в

измененных карбонатитах Олдоиньо Ленгаи определяется изменениями фугитивностей $H_2O$ и $CO_2$, а также соотношением активностей Ca и Na в системе $Na_2O$-CaO-$CO_2$-$H_2O$ (рис. 10) (Zaitsev et al., 2008). Ньеререит устойчив при относительно невысоких значениях $lgf_{CO_2}$ и $lgf_{H_2O}$. Его устойчивость ограничивается двумя реакциями, которые являются реакциями его полного разложения. С ростом фугитивности углекислоты ньеререит распадается с образованием ассоциации нахколита и кальцита. Предел устойчивости ньеререита при повышении значений $lgf_{H_2O}$ в минералообразующей среде контролируется реакцией его замещения пирссонитом, причем ход реакции не зависит от значений фугитивности углекислоты. Поле устойчивости пирссонита определяется высокими значениями $lgf_{H_2O}$ и ограничивается реакцией полного разложения пирссонита на нахколит и кальцит и реакцией его перехода в ньеререит. Дальнейший переход пирссонита в кальцит свидетельствует о повышении значений $lgf$ углекислоты, а также о повышении значений отношения $a_{Ca}/a_{Na}$ в системе. В зависимости от соотношения Ca и Na, в областях своей устойчивости и ньеререит, и пирссонит могут ассоциировать с термонатритом, троной и нахколитом. Добавление в эту систему грегориита не приводит к принципиальным изменениям.

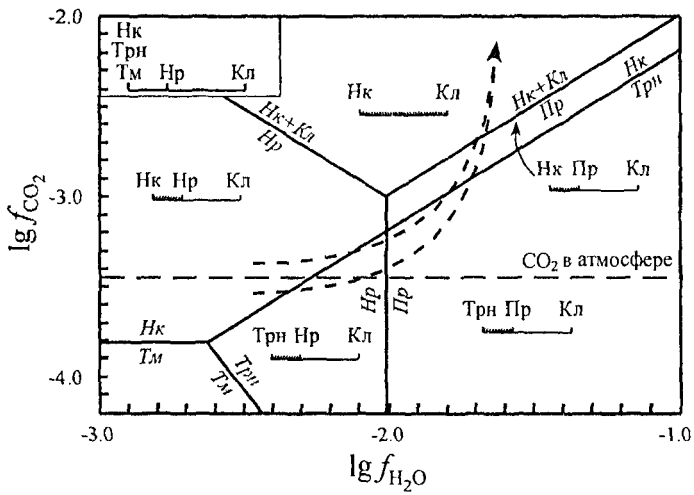


Рис. 10. Устойчивость минералов в системе $Na_2O$-CaO-$CO_2$-$H_2O$, T=25°C, P=1 атм. Символы: Нр – ньеререит, Пр – пирссонит, Кл – кальцит, Нк – нахколит, Трн – трона, Тм – термонатрит. Стрелкой показано изменение значений $lgf_{CO_2}$ и $lgf_{H_2O}$ при образовании пирссонита и кальцита.

Таким образом, при изменении карбонатитов Олдоиньо Ленгаи устанавливается следующая смена минеральных ассоциаций: ньеререит+грегориит+сильвин → ньеререит+пирссонит → пирссонит → пирссонит+кальцит → кальцит → кальцит+шортит и происходит образование пирссонитовых, кальцитовых и шортитовых карбонатитов. Во всех ассоциациях вторичных минералов присутствует реликтовый флюорит.

Практически полное изменение минерального состава карбонатитов отражается и в химическом составе этих пород. В пирссонитовых карбонатитах, по сравнению с грегориит-ньереритовыми карбонатитами, уменьшается содержание $Na_2O$ до 20.5-24.1 мас.%, $K_2O$ до 0.2-2.3 мас.%, $SO_3$ до 0.2-04 мас.% и особенно Cl, содержание которого составляет менее 0.1 мас.%, и увеличивается концентрация CaO до 26.5-31.0 мас.% и $H_2O$ до 6.4-12.0 мас.% (Dawson et al., 1987; Zaitsev, Keller, 2006; Зайцев, Петров, 2008). Кальцитовые карбонатиты Олдоиньо Ленгаи по своему химическому составу подобны интрузивным и эффузивным карбонатитам; исключением является фтор, содержание которого составляет 3.0-11.0 мас.% за счет присутствия реликтового флюорита (Keller, Zaitsev, 2006; Zaitsev, Keller, 2006; Зайцев, Петров, 2008).

Расчет баланса «привнос-вынос» вещества при последовательном изменении карбонатитов с использованием метода равных отношений (кратностей) (Петров, 1983, 1985) показывает пассивный характер одного из главных компонентов пород - кальция, т.е. нет необходимости в каком-либо внешнем дополнительном источнике этого элемента для образования пирссонитовых и кальцитовых карбонатитов.

При низкотемпературном изменении грегориит-ньереритовых карбонатитов происходит существенное изменение изотопного состава C и O. Величины $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в пирссонитовых карбонатитах составляют от -6.4 до -3.3 $^0/_{00}$ PDB и от +11.8 до +17.4 $^0/_{00}$ SMOW, и доходят до -1.9 $^0/_{00}$ PDB и до +24.1 $^0/_{00}$ SMOW в кальцитовых карбонатитах (Hay 1989; Keller, Hoefs 1995; Lee et al. 2000; Keller, Zaitsev 2006). Столь высокие значения $\delta^{13}C$ и особенно $\delta^{18}O$ характерны для вулканических карбонатитов, преобразованных при их взаимодействии с метеорными водами и атмосферной $CO_2$ (Onuonga et al., 1997).

Изменение изотопного состава C и O в карбонатитах не сопровождается изменением изотопного состава Sr, Nd и Pb в этих породах (Зайцев и др., 2009). Пирссонитовые, кальцитовые и шортитовые карбонатиты, развитые в пределах северного кратера, извергавшиеся до 1917 года и представляющие собой различные ступени

преобразования грегориит-ньеререитовых карбонатитов, имеют такие же первичные отношения Sr, Nd и Pb ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0.70440-0.70443, $^{143}Nd/^{144}Nd$=0.51260-0.51261, $^{206}Pb/^{204}Pb$=19.22-19.30, $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.58-15.61, $^{208}Pb/^{204}Pb$=39.23-39.39), что и современные потоки карбонатитовых лав.

Образцы более древних даек и ксенолита кальцитовых карбонатитов, пространственно связанных с фонолитами и нефелинитами II (Ленгаи IIб), существенно отличаются по величинам первичных отношений Sr, Nd и Pb от молодых карбонатитов северного кратера. Дайки карбонатитов показывают более радиогенный состав Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0.70470-0.70475) и менее радиогенный состав Nd ($^{143}Nd/^{144}Nd$=0.51252-0.51253) и Pb ($^{206}Pb/^{204}Pb$=18.51-18.56, $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.52-15.54 и $^{208}Pb/^{204}Pb$=38.72-38.77). Для ксенолита карбонатита установлено наибольшее значение отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.70509) и наименьшее значение отношения $^{143}Nd/^{144}Nd$ (0.51244) по сравнению со всеми известными данными для карбонатитов Олдоиньо Ленгаи.

Необходимо отметить, что в измененных карбонатитах изотопный состав Sr, Nd и Pb во вторичных пирссоните и кальците и первичном флюорите идентичны.

Наблюдаемые вариации в изотопных отношениях Sr, Nd и Pb в измененных карбонатитах позволяют предположить, что на разных этапах становления вулкана Олдоиньо Ленгаи происходило извержение различных по изотопному составу порций щелочной карбонатитовой магмы.

**4. Минералогические особенности эффузивных кальцитовых карбонатитов вулканов Керимаси и Тиндерет свидетельствуют о высокощелочном характере извергавшихся в досовременную эпоху карбонатитовых пород в этих комплексах и о присутствии в их первоначальном составе ньеререита как одного из главных минералов, т.е. вулкан Олдоиньо Ленгаи не является единственным проявлением щелочного карбонатитового вулканизма на Земле.**

Предположение, что щелочные карбонатитовые лавы извергались не только в пределах вулкана Олдоиньо Ленгаи, но и в других вулканических комплексах, впервые было высказано в работе Р. Хея (Hay 1983) и позднее обсуждалась в публикациях Т. Динса, Б. Робертса, М. Кларка, Б. Даусона и Д. Турнера (Deans, Roberts 1984; Clarke, Roberts 1986; Dawson et al. 1987; Dawson 1993). Эта гипотеза основывалась на данных петрографического исследования карбонатитов из Керимаси, Тиндерет, Хома, Калуве и других вулканов. В эффузивных кальцитовых

карбонатитах этих комплексов присутствуют два морфологических типа выделений кальцита, один из которых рассматривается упомянутыми исследователями как первичный магматический минерал, а второй как псевдоморфозы по щелочному карбонату, предположительно ньеререиту.

Однако, идея о том, что щелочные эффузивные карбонатиты могут трансформироваться в кальцитовые карбонатиты была критически разобрана и отвергнута в работах К. Бейли, Дж. Гиттинса, А. Чёрч и А. Вулли (Ngwenya, Bailey, 1990; Gittins, Jago, 1991; Bailey, 1993; Church, 1995; Gittins, Harmer, 1997; Woolley, Church, 2005). С одной стороны, образование поликристаллических «фенокристаллов» кальцита объяснялось трансформацией минерала при полиморфном переходе высокотемпературного кальцита V или IV в низкотемпературный кальцит I. Другим объяснением появления таких выделений кальцита было их образование в результате диссоциации первичного доломита с образованием ассоциации кальцит + периклаз и $CO_2$ при быстром излиянии карбонатитов.

Полученные автором новые данные о преобразовании грегориит-ньеререитовых карбонатитов Олдоиньо Ленгаи и минералогии кальцитовых карбонатитов вулканов Керимаси и Тиндерет (Keller, Zaitsev, 2006; Zaitsev Keller, 2006; Zaitsev et al., 2008; Зайцев, Петров, 2008; Зайцев и др., 2009; Зайцев, 2009) позволяют вновь обратится к проблеме о взаимоотношениях между щелочными и кальцитовыми карбонатитами.

Важным представляется находка ньеререита в карбонатитах вулканов Керимаси и Тиндерет, который установлен как твердофазные включения в магнезиоферрите и перовските (рис. 7). До этого минерал был известен исключительно в интрузивных кальцитовых карбонатитах (Kogarko et al. 1991; Zaitsev, Chakhmouradin 2002). В отдельных включениях в магнезиоферрите ньеререит ассоциируют с кальцитом, однако кальцит не является сингенетичным с ньеререитом минералом и образуется на месте разложения (растворения?) ньеререита.

Кроме таблитчатых монокристаллов кальцита (кальцит-I) в изученных образцах лав карбонатитов присутствуют и выделения кальцита (кальцит-II), подобные таковым, наблюдаемым в карбонатитах Олдоиньо Ленгаи. Это поликристаллические выделения идиоморфных, гипидоморфных и ксеноморфных «зерен» кальцита, особенностью которых является их пористое сложение, неоднородное внутреннее строение и повышенное содержание примесных элементов Na и Sr (рис. 11). Особо отметим присутствие натрия в минерале в количестве до 1 мас.% $Na_2O$. Этот элемент практические отсутствует в кальците из

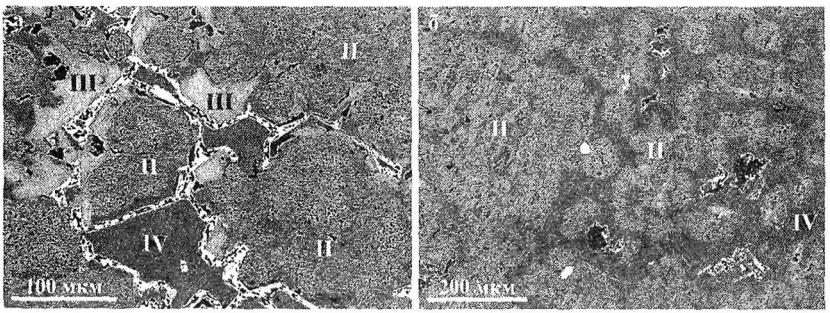


Рис. 11. Пористые, неоднородные выделения Na-Sr-содержащего кальцита (II), обрастающие и/или замещающиеся Mn-содержащим кальцитом (III) и цементирующиеся или замещающиеся поздним кальцитом (IV). Карбонатиты вулкана Тиндерет.

интрузивных карбонатитов и в таблитчатых монокристаллах из карбонатитовых лав его содержание в них не превышает 0.05 мас.%. Выделения пористого Na- и Sr-содержащего кальцита обрастают и замещаются Mn-содержащим кальцитом, затем всё вместе цементируется кальцитом, в котором иногда присутствует Mg. В результате образуются плотные массивные породы (рис. 11).

В работах Дж. Гиттинса особо отмечалось, что замещение пирссонита кальцитом «...сложно принять как нормальный процесс выветривания...» (Gittins, Jago, 1990, стр. 302), так как для этого необходимо значительное изменение объема системы, и для полной реакции замещения необходим значительный привнос Ca извне (Gittins, Harmer, 1997). Наши наблюдения показывают, что образование кальцита на месте пирссонита действительно сопровождается значительным изменением объема системы, а именно появлением многочисленных пор (рис. 9). Расчет объемных реакций замещения (1) ньеререит → пирссонит и (2) пирссонит → кальцит с учетом пористости конечных продуктов показывает, что в системе может присутствовать достаточное количество Ca для образования пирссонита; дополнительным источником кальция является водорастворимый грегориит, так как он содержит до 12 мас.% CaO (Keller, Zaitsev, 2006; Zaitsev et al., 2006). Уравнения таковы:

$Na_2Ca(CO_3)_2 + 1.45H_2O \rightarrow 0.73Na_2Ca(CO_3)_2{\cdot}2H_2O + 0.54Na^+ + 0.27Ca^{2+} + 0.55(CO_3)^{2-}$ ($\Delta V = -10\%$) и

$Na_2Ca(CO_3)_2{\cdot}2H_2O + 1.10Ca^{2+} + 0.10(CO_3)^{2-} \rightarrow 2.10CaCO_3 + 2.00Na^+ + 2.00H_2O$ ($\Delta V = -25\%$).

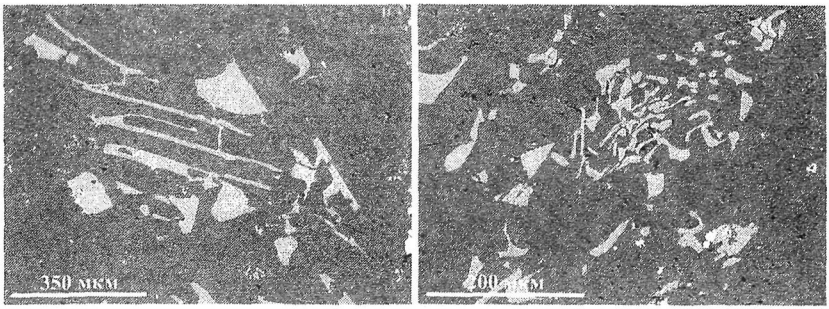


Рис. 12. Выделения флюорита (светло-серое) в кальците (темно-серое). Карбонатиты вулкана Тиндерет.

Эффузивные кальцитовые карбонатиты Керимаси и Тиндерета содержат в своем составе и флюорит, который присутствует в мелкозернистой основной массе в ассоциации с апатитом или наблюдается в виде гипидиоморфных кристаллов, длиннопризматических выделений и ксеноморфных зёрен, морфология которых подобна флюориту из карбонатитов Олдоиньо Ленгаи (рис. 12).

Другими минералами, которые присутствует в кальцитовых карбонатитах Тиндерет и Керимаси и указывает на их сходство с грегориит-ньеререитовыми карбонатитами Олдоиньо Ленгаи, являются магнетит, якобсит и магнезиоферрит. Особенностью этих минералов в карбонатитах Тиндерет и Керимаси также является высокое содержание оксида марганца, достигающее 14.3 мас.%.

Приведенные выше минералогические данные позволяют признать справедливость гипотезы Р. Хея (Hay, 1983) об образовании поликристаллических выделений кальцита на месте бывших фенокристаллов ньеререита, а также предположения о том, что в отдельных вулканических комплексах, таких как Керимаси, Тиндерет, Хома и Калуве, могли образовываться кальцит-ньеререитовые карбонатиты (Deans, Roberts, 1984; Clarke, Roberts, 1986; Turner, 1988). Для таких пород был предложен термин «ньеререитовый сёвит» (Peterson, 1990).

На то, что эффузивные кальцитовые карбонатиты Керимаси и Тиндерет претерпели значительное посткристаллизационное преобразование, указывает и изотопный состав О в карбонатитах: величины $\delta^{18}O$ в образцах из вулкана Керимаси составляют 20.4-22.0 $^{0}/_{00}$ SMOW (Виноградов и др. 1971) и в образцах из вулкана Тиндерет 19.7-23.1 $^{0}/_{00}$ SMOW.

Возможность кристаллизации фаз $Na_2Ca(CO_3)_2$ и $CaCO_3$ из расплава в системе $Na_2CO_3$-$CaCO_3$ при температуре 813°C и P=1 кбар показана экспериментальными работами А Купера с соавторами (Cooper et al. 1975). Добавление фтора в эту систему приводит к значительному снижению температуры, при которой возможно существование карбонатного расплава. Так, при добавлении 3% $CaF_2$ или NaF возможно образование $Na_2Ca(CO_3)_2$ и $CaCO_3$ при температуре около 740°C и атмосферном давлении (Нуркеев, Суляева 1986). При большем количестве F, до 8 мас.%, и давлении 1 кбар кристаллизация этих фаз из расплава происходит при температуре около 600°C (Gittins, Jago 1991).

Итак, вулкан Олдоиньо Ленгаи пока является единственным проявлением грегориит-ньеререитовых карбонатитов на Земле, однако, кальцит-ньеререитовые карбонатиты извергались в вулканах Керимаси, Тиндерет и возможно других вулканах Африки и мира.

## Публикации по теме диссертации

### Главы в коллективной монографии


1. *Chakhmouradian A.R.,* ***Zaitsev A.N.*** Afrikanda: an association of ultramafic, alkaline and alkali silica-rich carbonatitic rocks from mantle-derived melts. In Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall, **A.N. Zaitsev**, eds.). London: Mineralogical Society, 2004, 247-291.
2. *Krasnova N.I., Petrov T.G., Balaganskaya E.G., Garcia D., Moutte J.,* ***Zaitsev A.N.,*** *Wall F.* Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall, **A.N. Zaitsev**, eds.). London: Mineralogical Society, 2004, 45-74.
3. *Wall F.,* ***Zaitsev A.N.*** Rare earth minerals in Kola carbonatites. In Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall, **A.N. Zaitsev**, eds.). London: Mineralogical Society, 2004, 341-373.
4. ***Zaitsev A.N.,*** *Sitnikova M.A., Subbotin V.V., Fernández-Suárez J., Jeffries T.E.* Sallanlatvi Complex – a rare example of magnesite and siderite carbonatites. In Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province (F. Wall, **A.N. Zaitsev**, eds.). London: Mineralogical Society, 2004, 201-245.

**Статьи в журналах по списку ВАК**

5 *Волошин А.В., Субботин В.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П.,* ***Зайцев А.Н.*** Маккельвиит из карбонатитов и гидротермалитов щелочных пород Кольского полуострова (первые находки в СССР) // Записки ВМО, 1990, Т. 119, № 6, С. 76-86.

6 ***Зайцев А.Н.****, Меньшиков Ю.П., Яковенчук В.Н.* Бариевые цеолиты Хибинского массива // Записки ВМО, 1992, Т. 121, № 2, С. 54-61.

7 ***Zaitsev A.****, Polezhaeva L.* Dolomite-calcite textures in early carbonatites of the Kovdor ore deposit, Kola peninsula, Russia: their genesis and application for calcite-dolomite geothermometry // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1994, Vol. 115, P. 339-344.

8 ***Zaitsev A.****, Bell K.* Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of source, and the relaionships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1995, Vol. 121, P. 324-335.

9 ***Zaitsev A.N.*** Rhombohedral carbonates from carbonatites of the Khibina massif, Kola peninsula, Russia // Canadian Mineralogist, 1996, Vol. 34, P. 453-468.

10 ***Zaitsev A.N.****, Yakovenchuk V.N., Chao G.Y., Gault R.A., Subbotin V.V., Pakhomosky Ya.A., Bogdanova A.N.* Kukharenkoite-(Ce), $Ba_2Ce(CO_3)_3F$, a new mineral from Kola peninsula, Russia and Quebec, Canada // European Journal of Mineralogy, 1996, Vol. 8, P. 1327-1336.

11 ***Зайцев А.Н.****, Белл К., Уолл Ф., Ле Ба М.Дж.* Щелочно-редкоземельные карбонаты из карбонатитов Хибинского массива: минералогия и генезис // Доклады АН, 1997, Т. 355, № 2, С. 241-245.

12 ***Зайцев А.Н.****, Синай М.Ю., Шахмурадян А.Р., Лепехина Е.Е.* Ассоциация пирротина и пирита в породах карбонатитовой серии Хибинского щелочного массива // Записки ВМО, 1998, Т. 127, № 4, С. 110-119.

13 *Bulakh A.G., Le Bas M.J., Wall F.,* ***Zaitsev A.N.*** Ancylite-bearing carbonatites of the Seblyavr massif, Kola peninsula, Russia // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1998, Vol. 1998(4), P. 171-192.

14 *Krivovichev S.V., Filatov S.K.,* ***Zaitsev A.N.*** The crystal structure of kukharenkoite-(Ce), $Ba_2REE(CO_3)_3F$, and an interpretation based on cation-coordinated F tetrahedral // Canadian Mineralogist, 1998, Vol. 36, P. 809-816.

15 ***Zaitsev A.N.****, Wall F., Le Bas M.J.* REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis and evolution // Mineralogical Magazine, 1998, Vol. 62, P. 225-250.

16 *Chakhmouradian A.R.,* ***Zaitsev A.N.*** Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola peninsula, Russia: mineralogy and

a possible link to carbonatites. I. Oxide minerals // Canadian Mineralogist, 1999, Vol. 37, P. 177-198.

17 *Bulakh A.G., Nesterov A.R.,* ***Zaitsev A.N.,*** *Pilipiuk A., Wall F., Kirillov A.S.* Sulfur-containing monazite-(Ce) from late stage mineral assemblages at the Kandaguba and Vuorijarvi carbonatite complexes, Kola peninsula, Russia // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 2000, Vol. 2000(5), P. 217-233.

18 ***Зайцев А.Н.,*** *Синай М.Ю.* Сфалерит из пород карбонатитовой серии Хибинского массива: минералогия, условия образования и кристаллогенетическое моделирование // Записки ВМО, 2001, Т. 130, № 2, С. 84-92.

19 *Amelin Yu.,* ***Zaitsev A.N.*** Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: the critical role of U-series disequilibrium in age interpretation // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, Vol. 66, P. 2399-2419.

20 *Chakhmouradian A.R.,* ***Zaitsev A.N.*** Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola Peninsula (Russia): mineralogy and a possible link to carbonatites. III. Silicate minerals // Canadian Mineralogist, 2002, Vol. 40, P. 1347-1374.

21 ***Zaitsev A.N.,*** *Chakhmouradian A.R.* Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola peninsula, Russia: mineralogy and a possible link to carbonatites. II Oxysalt minerals // Canadian Mineralogist, 2002, Vol. 40, P. 103-120.

22 ***Zaitsev A.N.,*** *Demény A., Sindern S., Wall F.* Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites – source of elements and fluids (evidence from C-O and Sr-Nd isotopic data) // Lithos, 2002, Vol. 62, P. 15-33.

23 *Sindern S.,* ***Zaitsev A.N.,*** *Demény A., Bell K., Chakmouradian A.R., Kramm U., Moutte J., Rukhlov A.S.* Mineralogy and geochemistry of silicate dyke rocks associated with carbonatites from the Khibina complex (Kola, Russia) – isotope constraints on genesis and small-scale mantle sources // Mineralogy and Petrology, 2004, Vol. 80, P. 215-239.

24 *Keller J.,* ***Zaitsev A.N.*** Calciocarbonatite dykes at Oldoinyo Lengai, Tanzania: the fate of natrocarbonatite // Canadian Mineralogist, 2006, Vol. 44, P. 857-876.

25 *Keller J.,* ***Zaitsev A.N.,*** *Wiedenmann D.* Primary magmas at Oldoinyo Lengai: the role of olivine melilitites // Lithos, 2006, Vol. 91, P. 150-172.

26 ***Zaitsev A.N.,*** *Keller J.* Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania // Lithos, 2006, Vol. 91, P. 191-207.

27 ***Зайцев А.Н.,*** *Келлер Й., Спратт Дж., Джефриес Т.Е., Шарыгин В.В.*

Химический состав ньереренита и грегорнита из натрокарбонатитов вулкана Олдоиньо Ленгаи, Танзания // Записки РМО, 2008, Т. 137, № 4, С. 101-111.

28 *Reguir E.P., Chakhmouradian A.R., Nalden N.M., Yang P.,* ***Zaitsev A.N.*** Early magmatic and reaction-induced trends in magnetite from the carbonatites of Kerimasi, Tanzania // Canadian Mineralogist, 2008, Vol. 46, P. 879-900.

29 ***Zaitsev A.N.****, Keller J., Spratt J., Perova E.N., Kearsley A.* Nyerereite-pirssonite-calcite-shortite relationships in altered natrocarbonatites, Oldoinyo Lengai, Tanzania // Canadian Mineralogist, 2008, Vol. 46, P.843-860.

30 ***Зайцев А.Н.*** Ньеререит из кальцитового карбонатита вулкана Керимаси, северная Танзания // Записки РМО, 2009, Т. 138, № 5, С. 63-77.

31 ***Зайцев А.Н.****, Келлер Й., Биллстрем Ш.* Изотопный состав Sr, Nd и Pb в пирсонитовых, шортитовых и кальцитовых карбонатитах вулканаОлдоиньо Ленгаи, Танзания // Доклады АН, 2009, Том 425, № 1, С. 89-93.

32 *Wiedenmann D.,* ***Zaitsev A.N.****, Britvin S.N., Krivovichev S.V., Keller J.* Alumoákermanite, $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})(Si_2O_7)$, a new mineral from the active carbonatite-nephelinite-phonolite volcano Oldoinyo Lengai, northern Tanzania // Mineralogical Magazine, 2009, Vol. 73, P. 373–384.

33 ***Zaitsev A.N.****, Zaitseva O.A., Buyko A.K., Keller J., Klaudius J., Zolotarev A.A.* Gem-quality yellow-green haüyne from Oldoinyo Lengai volcano, northern Tanzania // Gems & Gemology, 2009, Vol. 45(3), P. 200–203.

**Статьи в рецензируемых журналах и сборниках**

34 ***Зайцев А.Н.****, Павлов В.П., Полежаева Л.И.* Апатитовая минерализация связанная с карбонатитовым комплексом Хибинского щелочного массива. В сб. Щелочной магматизм северо-восточной части Балтийского щита. 1990, Апатиты: КНЦ АН СССР, С. 97-105.

35 ***Зайцев А.Н.****, Меньшиков Ю.П., Полежаева Л.И., Латышева Л.Г.* Минералы Ba, Sr и TR поздних карбонатитов Хибинского щелочного массива. В сб. Новое в минералогии Карело-Кольского региона. 1990, Петрозаводск: КарНЦ АН СССР, С. 76-89.

36 *Ситникова М.А.,* ***Зайцев А.Н.****, Шахмурадян А.Р., Субботин В.В.* Эволюция химического состава породообразующих карбонатов Салланлатвинского массива, Кольский полуостров. В сб. Геология и полезные ископаемые северо-запада и центра России. 1999, Апатиты: КНЦ РАН, С. 131-136.

37 ***Zaitsev A.N.****, Sitnikova M.A., Subbotin V.V., Chakhmouradian A.R., Wall*

*F., Kretser Yu.L.* Nb-Zr mineralization in the Sallanlatvi carbonatites, Kola Peninsula, Russia. In Mineral Deposits: Processes to Processing. 1999, Rotterdam: Balkema, P. 691-694.

38 ***Зайцев А.Н.***, *Ситникова М.А., Вильямс Ч.Т., Субботин В.В.* Минералы ниобия и циркония в карбонатитах массива Салланлатва, Кольский полуостров. В сб. Геология и геоэкология фенноскандии, северо-запада и центра России. 2000, Петрозаводск: КрНЦ РАН, С. 141-144.

39 *Keller J.*, ***Zaitsev A.N.*** Natrocarbonatite dykes at Oldoinyo Lengai transformed to calcite carbonatites // Periodico di Mineralogia, 2003, Vol. 72, P. 125-126.

40 *Wall F.*, ***Zaitsev A.N.*** Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province. Mineralogical Society Bulletin, 2004, Vol. 140, P. 3-9.

41 ***Zaitsev A.N.***, *Keller, J.* Calcite carbonatites from Oldoinyo Lengai - magmatic or subsolidus? A continuation of the Dawson - Harmer - Gittins discussion. In Peralkaline rocks. 2005, Tuebingen University, P. 123-125.

42 *Lumpkin G.R., Whittle K.R., Howard C.J., Zhang Z., Berry F.J., Oates G., Williams C.T.*, ***Zaitsev A.N.*** Crystal chemistry and cation ordering in zirconolite 2M. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX. Materials Research Society Proceedings, 2006, Vol. 932, P. 639-646.

43 ***Зайцев А.Н.***, *Петров С.В.* Карбонатиты вулкана Олдоиньо Ленгаи, северная Танзания. В сб. Глубинный магматизм, его источники и плюмы. 2008, Иркутск: ИГ СО РАН, С. 59-70.

44 ***Зайцев А.Н.***, *Петров, С.В., Зайцева Е.О.* Восточная Африка – вулканы и люди, которые живут вокруг них. В сб. Многогранная геология. Вып. 2. 2008, СПб.: ВНИИОкеангеология, С. 173-186.

Подписано в печать 01.03.10. Формат 60x84 1/16
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 200 экз. Заказ № 86.

Типография Издательства СПбГУ.
199066, С-Петербург, Средний пр., д. 41.