

**RELATION BETWEEN $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ AND REE CONTENT IN CARBONATITES OF THE TOMTOR COMPLEX, SAKHA REPUBLIC (YAKUTIA)****V.A. Ponomarchuk** , **E.V. Lazareva** , **S.M. Zhmodik** , **A.V. Travin** , **A.V. Tolstov**

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Academician Koptug Ave, Novosibirsk 630090, Russia

ABSTRACT: The paper reports the comprehensive study of phosphorus-rare metal (polymetal) carbonatites (I) and rare metal (ankerite) carbonatites (II) of the Tomtor massif based on ICP-MS, XRF, XRF-SI, SEM methods and isotope determination of C, O and $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$. With a similar mineral composition, the REE+Y content in carbonatites (I) averages 0.38 wt. %, and in carbonatites (II) it is 1.3 wt. %. The $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ diagram provides the C and O isotopic compositions of carbonatites (I) and (II) as two intersecting trends: (I) carbonates from wells 4041, 6151, 115-117 represent the secondary generation of carbonates derived with the deuterium fluid involved; (II) depicts transformation of carbonate by low-T fluid, with fluid/rock ratio = 5. The study identified an increase in the REE and $\delta^{18}\text{O}$ contents in carbonatites as the temperature of their formation decreases and enrichment of rocks with REE minerals, associated with REE mobility reduction in the fluid while the temperature is decreasing.

KEYWORDS: REE Tomtor deposit; carbonatites; stable isotopes of carbon and oxygen

FUNDING: The work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (grant 23-63-10017). Some stone material from Tomtor was collected with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation assigned to the Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (project No. 122041400193-7).



EDN: UHDTVTF

RESEARCH ARTICLE**Correspondence:** Elena V. Lazareva, lazareva@igm.nsc.ru

Received: July 15, 2024

Revised: August 3, 2024

Accepted: August 14, 2024

FOR CITATION: Ponomarchuk V.A., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Travin A.V., Tolstov A.V., 2024. Relation between $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and REE Content in Carbonatites of the Tomtor Complex, Sakha Republic (Yakutia). *Geodynamics & Tectonophysics* 15 (5), 0785. doi:10.5800/GT-2024-15-5-0785

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ И СОДЕРЖАНИЕМ РЗЭ В КАРБОНАТИТАХ ТОМТОРСКОГО МАССИВА, РЕСПУБЛИКА САХА (ЯКУТИЯ)

В.А. Пономарчук, Е.В. Лазарева, С.М. Жмодик, А.В. Травин, А.В. Толстов

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3, Россия

АННОТАЦИЯ. Проведено комплексное изучение фосфорно-редкометалльных (полиминеральных) карбонатов (I) и редкометалльных (анкеритовых) карбонатов (II) Томторского массива с использованием методов ИСП-МС, РФА, РФА-СИ, СЭМ и изотопного определения C, O и $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$. При близком минеральном составе содержание РЗЭ+Y в карбонатитах (I) составляет в среднем 0.38 мас. %, а в карбонатитах (II) – 1.3 мас. %. Изотопный состав C и O карбонатов (I) и (II) отражается на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$ в виде двух пересекающихся трендов: первый тренд (карбонаты из скв. 4041, 6151, 115-117) отражает вторичную генерацию карбонатов, образовавшуюся с участием дейтерического флюида; второй тренд отражает преобразование карбоната низкотемпературным флюидом при соотношении флюид/порода = 5. Установлено возрастание содержаний РЗЭ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатитах по мере снижения температуры их формирования и обогащение пород минералами редких земель, связанное со снижением мобильности РЗЭ во флюиде по мере снижения температуры.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: РЗЭ месторождение Томтор; карбонатиты; стабильные изотопы углерода и кислорода

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-63-10017). Часть каменного материала с Томторского массива была собрана при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (гос. задание ИГМ СО РАН № 122041400193-7).

1. ВВЕДЕНИЕ

Найденные в 1884 и 1895 гг. (Индия и Норвегия соответственно) экзотические карбонатные породы лишь в 1921 г. получили название карбонатиты [Mitchell, Gittins, 2022]. Несмотря на длительное изучение карбонатитов, вплоть до настоящего времени остается еще много нерешенных вопросов. Карбонатиты – магматические породы мантийного генезиса с содержанием первичных магматических карбонатных минералов более 50 % и менее 20 % SiO_2 [Le Maitre, 2002]. Отмечаемое по литературным данным внимание к карбонатитам обусловлено не только мировоззренческим (академическим) интересом, но и экономическим фактором, так как с карбонатитами связаны месторождения редких и редкоземельных элементов (РЗЭ), столь необходимых для многих отраслей современной промышленности. К настоящему времени выявлено 609 проявлений карбонатитов [Humphreys-Williams, Zahirovic, 2021], из которых только 10 % эксплуатируется или подготавливается к разработке [Anenburg et al., 2021; Nikiforov, 2023].

Для расшифровки событий, повлиявших на формирование различных объектов, широко применяются данные изотопной геохимии, особенно соотношение стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$), что позволяет выявить син-, поздне- и постмагматические процессы [Santos, Clayton, 1995; Demény et al., 2004; Broom-Fendley et al., 2017; Speziale et al., 2020; и др.]. За период развития методологии выработаны рекомендации по интерпретации $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ трендов, ставших едва ли не каноническими. По характерным трендам чаще всего отмечается взаимодействие ман-

тийных карбонатитов в широком температурном диапазоне с гидротермальными, дейтерическими флюидами, метеорными и/или грунтовыми водами. Кроме этого, по трендам идентифицируются процессы дегазации, ассимиляции корового материала карбонатитовой магмой, релеевского фракционирования [Deines, 1989; Santos, Clayton, 1995; Demény et al., 2004].

Изотопные составы исходных и преобразованных карбонатов после взаимодействия с флюидами распределяются на $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ диаграмме по участкам, отвечающим различным изотопным составам кислорода и отражающим температуры магматических и гидротермальных процессов, при которых происходило взаимодействие. С поздними гидротермальными стадиями формирования карбонатитов ассоциируются месторождения РЗЭ. Вокруг тел гидротермальных карбонатитов также распространены проявления и месторождения РЗЭ [Anenburg et al., 2020; и др.]. Обогащенность карбонатитов РЗЭ на уровне весовых процентов и наличие собственных минералов редких земель в них являются необходимыми условиями образования месторождений [Zaitsev et al., 1998]. Однако этого недостаточно, и далеко не все карбонатитовые проявления могут достигнуть уровня крупных месторождений, как, например, Маунтин Пас (США), Вуориярви, Верхнеенисейское, Нижнеенисейское (Россия) и Канганкунде (Республика Малави) [Zaitsev et al., 1998]. Следует отметить, что карбонатиты массива Канганкунде являются, вероятно, единственным объектом, на котором в течение трех десятков лет изучается возможность использования вариаций C и O изотопов для диагностики постмагматических процессов, влияющих

на обогащение P3Э [Wall et al., 1994; Broom-Fendley et al., 2016, 2017; Chikanda et al., 2019]. Целью настоящей работы является определение соотношения изотопов кислорода и углерода в карбонатах, минерального состава и уровня концентраций P3Э в карбонатитах на Томторском ниобий-редкоземельном месторождении.

С Томторским массивом связано одноименное месторождение, широко известное богатейшими Nb-P3Э рудами, которые сосредоточены в трех пластовых залежах на участках Буранном, Северном и Южном [Tolstov, Tyan, 1999; Lazareva et al., 2015; Pokhilenko et al., 2023]. Томторский массив является одним из крупнейших в мире как по общей площади (250 км²), так и по площади карбонатитового ядра. В непосредственной близости от него находятся выявленные (Богдо, Промежуточный) и прогнозируемые по геофизическим данным массивы (Буолкалах, Чюэмпэ, Уэле), что позволило выделить Уджинскую щелочно-карбонатитовую провинцию [Erlikh, 1964], расположенную восточнее Анабарского щита в осевой части Уджинского поднятия.

Положение массивов контролируется крупными региональными структурами: 1) меридиональной рифтогенной, известной как Уджинский авлакоген; 2) субширотной, маркируемой Молодо-Попигайским вулканоплутоническим комплексом; 3) крупной кольцевой. Томторский массив прорывает известняки, доломиты и терригенные метаморфизованные породы неоптерозойского возраста и перекрывается пермскими континентальными, юрскими морскими и четвертичными рыхлыми отложениями [Erlikh, 1964; Tolstov, Tyan, 1999; Vladyskin et al., 2014; и др.]. Южнее массива Томтор располагается зона Чымара с редкоземельной минерализацией, предположительно гидротермального происхождения [Tolstov, Tsybulskaya, 1998].

В строении массива Томтор выделяют внешнее кольцо, сложенное щелочными и нефелиновыми сиенитами и фойдолитами [Bagdasarov, 1997; Tolstov, Tyan, 1999]. Центральное ядро выполнено породами карбонатитового комплекса, подразделяющимися на безрудные и рудные (до 1 % P3Э₂O₃). Между карбонатитами и щелочными породами располагается реакционная зона, представленная микроклин-слюдисто-карбонатными ($\pm$ апатит, пироксен) породами (далее – МСК) (рис. 1).

Породы под пластовыми залежами богатых руд одними исследователями описываются как профиль выветривания (до 300 м) по рудным карбонатитам [Mezhelevsky, 2011], а другими – как породы, образованные в результате гидротермального процесса [Kravchenko, Pokrovsky, 1995].

Выявлено два основных временных интервала формирования Томторского массива – 700 и 400 млн лет [Vladyskin et al., 2014; Dobretsov et al., 2019, 2020; Lazareva et al., 2023].

В работе [Entin et al., 1990] сделан вывод о том, что на первом этапе Томторский массив формировался как плутон, а на втором – как субвулканическая и вулканиче-

ская структура со множеством вулканических центров. Получены также свидетельства проявления более молодых событий при образовании пород томторского комплекса – 323 и 220 млн лет [Dobretsov et al., 2020].

Полихронность формирования Томторского массива, сложная тектоническая обстановка, широкое проявление интенсивных метасоматических, гидротермальных и гипергенных процессов отразились на изотопном составе углерода и кислорода пород. Об этом свидетельствуют проведенные изотопные исследования (около 200 образцов и определений в них С и О), в результате которых выявлен широкий диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ (от +2 до –60 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (от +7 до +25 ‰) [Pokrovsky et al., 1990; Zhmodik et al., 2019; Ponomarchuk et al., 2020], исключающий их рассмотрение в рамках единой модели формирования томторского комплекса. В данной работе основное внимание уделено выяснению минералого-геохимических и физико-химических условий формирования измененных карбонатитов и сопутствующих им карботермальных руд с необычными соотношениями изотопов углерода и кислорода. Необычность в их соотношениях заключается в том, что при практически неизменных значениях С изотопы кислорода меняются в очень широких пределах, до определенного значения ($\delta^{18}\text{O}=17.8$ ‰), а затем линейно возрастают и С и О, формируя тренд, условия возникновения которого ранее не обсуждались.

2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В статье представлены результаты изучения каменного материала пород карбонатитового ядра Томторского массива, полученного при бурении колонковых разведочных скважин. КERN диаметром 85 мм распиливался, спил сканировался с высоким разрешением, и выбирались участки для изготовления петрографических шлифов, полированных препаратов для электронной микроскопии и изотопных исследований. Другая часть образца истиралась для анализа. Петрографическое изучение шлифов проводилось на микроскопе AxioScop.A1 (Zeiss). Химический состав пород определен РФА методом на спектрометре ARL-9900XP, ThermoFisher Scientific с пределами обнаружения (ПО) – 0.001–0.1 % и относительным стандартным отклонением (ОСО) – ≤ 10 % (аналитик Н.Г. Карманова).

Определение С- и О-изотопных составов в карбонатах проводилось по стандартной методике разложения в обезвоженной ортофосфорной кислоте в течение 1 часа. Для разложения образцов использовалась приставка GasBench II, измерения проводились на масс-спектрометре Finnigan MAT 253. Погрешности определения изотопного состава стандартов NBS-18; NBS-19 по углероду и кислороду не превышали 0.1 ‰.

Для анализа Rb, Sr и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатах проводилось кислотное разложение образцов с последующим выделением методом ионообменной хроматографии на кварцевых колонках с катионитом Dowex AG W50x8 (размер зерен 200–400 меш) и элюентом 2N HCl. Измерения проводились на масс-спектрометре МИ 1201AT

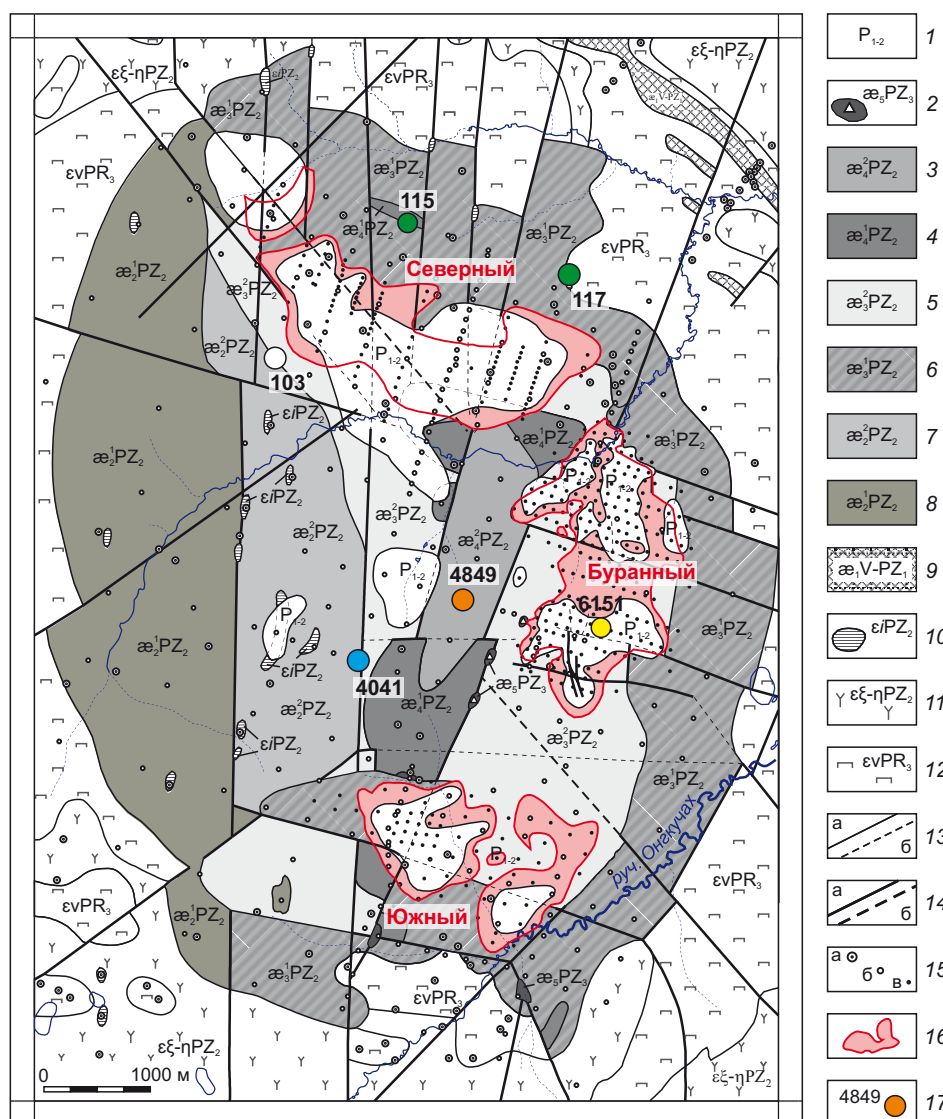


Рис. 1. Схематическая геологическая карта доюрских образований центральной части массива Томтор (составлена по [Tolstov, Tsybul'skaya, 1998], с дополнениями).

1 – осадочные отложения: палеозойская группа, пермская система, нижний и верхний отделы нерасчлененные, эндогенные образования массива Томтор; 2–9 – карбонатитовый комплекс: 2 – карбонатитовые брекчии, 3–4 – редкометалльная группа: 3 – карбонатиты редкометалльные, 4 – анкерит-шамозитовые породы, 5–9 – фосфорно-редкометалльная группа: 5 – карбонатиты фосфорно-редкометалльные (полиминеральные), 6 – апатит-микроклин-слюдистые породы, 7 – карбонатиты безрудные (кальцитовые и доломит-кальцитовые), 8 – кальцит-микроклин-слюдистые породы, 9 – камафориты; 10–12 – комплекс силикатных пород: 10 – щелочно-ультраосновные породы альнеит-тингвайтовой серии (альнеиты, щелочные пикриты, тингвайты и др.), 11 – щелочные и нефелиновые сиениты, 12 – фойдолиты (нефелин-пироксенитовые породы ряда якупирангит-уртит); 13 – геологические границы: а – достоверные, б – предполагаемые и погребенные; 14 – тектонические нарушения: а – достоверные, б – предполагаемые и погребенные; 15 – скважины: а – пробуренные предшественниками до 1985 г., б – пробуренные Эбеляхской ГРП на поисково-оценочной стадии в 1985–1990 гг., в – разведочные, пробуренные по объекту Буранный в 1991–1994 гг.; 16 – контуры участков Северного, Буранного и Южного; 17 – скважины, из которых взяты образцы для данного исследования.

Fig. 1. Schematic geological map of pre-Jurassic formations in the central part of the Tomtor massif, compiled according to ([Tolstov, Tsybul'skaya, 1998], with additions).

1 – sedimentary deposits: Paleozoic group, Permian system, lower-upper sections undivided, endogenous formations of the Tomtor massif; 2–9 – carbonatite complex: 2 – carbonatite breccias, 3–4 – rare metal group: 3 – rare metal carbonatites, 4 – ankerite-chamosite rocks, 5–9 – phosphorus-rare metal group: 5 – phosphorus-rare metal carbonatites (polymineral), 6 – apatite-microcline-micaceous rocks, 7 – barren carbonatites (calcite and dolomite-calcite), 8 – calcite-microcline-micaceous rocks, 9 – kamaphorites; 10–12 – complex of silicate rocks: 10 – alkaline-ultrabasic rocks of the alnöite-tinguaitite series (alnöites, alkaline picrites, tinguaites), 11 – alkaline and nepheline syenites, 12 – foidolites (nepheline-pyroxenite rocks of the jacupirangite-urtite series); 13 – geological boundaries: a – reliable, b – inferred and buried; 14 – tectonic disturbances: a – reliable, b – suspected and buried; 15 – wells: a – drilled by predecessors before 1985, b – drilled by Ebel'yakh hydraulic fracturing at the prospecting and evaluation stage in 1985–1990, v – exploration, drilled at the Buranny object in 1991–1994; 16 – contours of the Northern, Buranny and Southern sections; 17 – wells.

в двухленточном режиме. Точность измерения контролировалась стандартом ВНИИМ (по паспорту $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70810 \pm 10$). Погрешность определения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составила ± 0.00003 .

Авторы также пользовались архивными данными Амакинской экспедиции о полном силикатном составе проб бороздового опробования вещества скважин 4849, 4041 и 6151. Содержание элементов от К до U определяли методом РФА-СИ, который реализован на станции элементного анализа ВЭПП-3 (режим ускорителя 2 ГэВ, ток ускоренных электронов 100 мА) в Сибирском центре синхротронного излучения ИЯФ СО РАН (аналитик Ю.П. Колмогоров).

Анализ редких и редкоземельных элементов в образцах проводился методом ИСП-МС. Разложение образцов проводилось методом сплавления с Na_2O_2 , который был специально разработан для анализа руд месторождения Томтор, характеризующихся высокими содержаниями упорных минералов [Saryg-ool et al., 2020]. Измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash, США) (аналитик С.Ф. Нечепуренко). Относительная погрешность анализа не превышает 15 %. Контроль точности определения РЗЭ методом ИСП-АЭС осуществлялся с использованием от-

раслевых стандартных образцов ОСО 250-91 (НФС-23, руда редкоземельная, ВИМС, Россия), ОСО 755-16 (VIMS 039RzO, руда ниобий-редкоземельная, ВИМС, Россия), ОСО 758-16 (VIMS042RzO, руда ниобий-редкоземельная, ВИМС, Россия). После разбавления растворов измерения выполняли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения ELEMENT (Finnigan Mat, Германия) (аналитик И.В. Николаева). Методика и ее метрологические характеристики описаны в работе [Nikolaeva et al., 2008].

Минеральный состав образцов исследован на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax 80 (Oxford Instruments Ltd) (ИГМ СО РАН, аналитик Н.С. Карманов). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток зонда – 1.6 нА, живое время набора спектров на образцах составляло 60 с. Все исследования проводились в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для подробного рассмотрения были взяты образцы фосфорно-редкометалльных (полиминеральных) (скв. 4041) и редкометалльных (анкеритовых) карбонатитов (скв. 4849) (рис. 2), химический состав, геохимические



Рис. 2. Общий вид образцов редкометалльных (анкеритовых) карбонатитов (скв. 4849) (а–г), фосфорно-редкометалльных (полиминеральных) (скв. 4041) (д–ж) и апатит-микроклин-биотитовых (кальцит-анкеритовых карбонатитов или микроклин-слюдистой карбонатной породы) (з).

Fig. 2. Sample images of rare metal (ankerite) carbonatites (borehole 4849) (a–г), phosphorus-rare metal (polymineral) (borehole 4041) (д–ж) and apatite-microcline-biotite (calcite-ankerite carbonatites or microcline-micaceous carbonate rock) (з).

и изотопные данные которых представлены в табл. 1 и 2. Там же приведены данные о геохимическом и изотопном составе МСК, карбонатов анабарской свиты и фосфорно-редкометалльных (полиминеральных) карбонатитов скважины 6165. Фосфорно-редкометалльные (полиминеральные) карбонатиты (далее для краткости карбонатиты I) относятся к кальциокарбонатитам (рис. 3, а) и характеризуются низким содержанием SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , но достаточно высоким содержанием P_2O_5 и MnO – около 4.0 и 1.44 мас. %. Редкометалльные (анкеритовые) карбонатиты (карбонатиты II), вскрытые скважиной 4849, относятся к магнезиокарбонатитам и феррокарбонатитам (рис. 3, а) и содержат более высокие концентрации TiO_2 (в среднем 1 % при максимальном содержании около 4 %), MnO (в среднем 5 % при максимальном содержании более 7 %), но содержание P_2O_5 в них ниже и составляет в среднем около 1 %.

Перечень минералов, диагностированных в образцах карбонатитов (I) (скв. 4041) и (II) (скв. 4849), различается незначительно. Сложены породы главным образом карбонатами, что следует из приведенных анализов (см. табл. 1). В карбонатитах (I) зерна доломита размером до 500 мкм, близкие к изометричным, составляют основную массу породы, они незакономерно замещаются тонкозернистым (до 10 мкм) зональным агрегатом доломит-анкерит-кутногоритового состава. В карбонатитах (II) зональные тонкозернистые выделения резко преобладают или составляют основную массу породы. В карбонатите (I) в зональных образованиях преобладает доломит и более магнезиальный анкерит, а в карбонатите (II) – анкерит (рис. 3, б). Кальцита больше в карбонатитах (I) по сравнению с карбонатитами (II), судя по содержанию в породах CO_2 (см. табл. 1). Редко встречаются обособления сидерита, а родохрозит установлен только в образцах карбонатита

Таблица 1. Содержание основных породообразующих оксидов (среднее (медиана)/минимум – максимум) в карбонатитах и вмещающих массив карбонатных отложениях

Table 1. Content of main rock-forming oxides (average (median)/min – max) in carbonatites and host carbonate deposits

Компонент	Фосфорно-редкометалльные (полиминеральные) карбонатиты (I)		Редкометалльные (анкеритовые) карбонатиты (II)	Анабарская свита
	Скв. 6151, n=5	Скв. 4041, n=11	Скв. 4849, n=15	
SiO_2	<u>5.6 (5.4)</u> 3.8–7.0	<u>2.6 (2.6)</u> 0.55–3.90	<u>2.21 (2.20)</u> 1.05–4.60	3.57
TiO_2	<u>0.30 (0.16)</u> 0.04–1.02	<u>0.27 (0.20)</u> 0.15–0.46	<u>1.06 (0.79)</u> 0.36–3.85	0.04
Al_2O_3	<u>0.16 (0.10)</u> 0.1–0.4	<u>0.39 (0.30)</u> 0.1–1.5	<u>0.16 (0.10)</u> 0.10–0.54	1.5
Fe_2O_3	<u>7.61 (7.64)</u> 6.02–8.70	<u>1.09 (0.84)</u> 0.37–2.10	<u>1.85 (1.55)</u> 0.10–3.66	0.14
FeO	<u>2.16 (3.37)</u> 1.65–2.52	<u>3.44 (2.87)</u> 2.30–6.75	<u>11.04 (9.09)</u> 6.80–19.98	н.д.
MnO	<u>0.70 (0.68)</u> 0.54–0.88	<u>1.44 (1.43)</u> 1.14–1.81	<u>4.95 (5.53)</u> 2.81–7.45	0.01
MgO	<u>0.75 (0.75)</u> 0.5–1.0	<u>2.85 (2.57)</u> 2.00–4.37	<u>7.57 (7.12)</u> 5.12–12.25	20.5
CaO	<u>42.30 (41.75)</u> 41.00–45.25	<u>45.4 (46.5)</u> 38.80–48.75	<u>29.98 (29.75)</u> 18.15–37.50	27.2
Na_2O	<u>0.12 (0.12)</u> 0.12–0.12	<u>0.1 (0.1)</u> 0.08–0.12	<u>0.08 (0.08)</u> 0.05–0.11	<0.1
K_2O	<u>0.28 (0.12)</u> 0.11–0.91	<u>0.46 (0.50)</u> 0.05–0.84	<u>0.18 (0.08)</u> 0.05–0.92	0.1
CO_2	<u>31.6 (31.5)</u> 29.74–34.32	<u>36.4 (36.2)</u> 35.10–38.43	<u>29.6 (28.1)</u> 25.34–37.00	н.д.
P_2O_5	<u>3.97 (3.30)</u> 3.16–5.28	<u>3.82 (3.95)</u> 2.30–4.95	<u>1.02 (0.99)</u> 0.31–1.61	0.11
SO_3	<u>0.38 (0.39)</u> 0.25–0.54	<u>1.31 (1.15)</u> 0.69–2.33	<u>2.54 (1.69)</u> 0.75–5.09	0.04
ППП	<u>0.94 (0.83)</u> 0.65–1.60	н.д.	н.д.	46.8
Сумма	<u>96.9 (96.7)</u> 95.5–97.9	<u>99.5 (99.7)</u> 98.20–100.73	<u>92.35 (92.16)</u> 88.51–98.80	99.94

Примечание. ППП – потери при прокаливании, n – количество анализов, н.д. – нет данных.

Note. PPP – loss on ignition, n – number of analyses, н.д. – no data

Таблица 2. Изотопные составы ($\delta^{18}\text{O}$ ‰, $\delta^{13}\text{C}$ ‰, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), первичный изотопный состав $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и РЗЭ фосфорно-редко-металльных (полиминеральных) карбонатитов (скв. 4041) и редкометалльных (анкеритовых) карбонатитов (скв. 4849)

Table 2. Isotopic compositions ($\delta^{18}\text{O}$ ‰, $\delta^{13}\text{C}$ ‰, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), primary isotope composition $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and the sum of Ln and Y (REE+Y) of phosphorus-rare metal (polyminerall) carbonatites (BH 4041) and rare metal (ankerite) carbonatites (BH 4849)

№ образца	Скважина	Интервал, м	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Rb, г/т	Sr, г/т	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{400'}$ млн лет	РЗЭ, мас. %
Анабарская свита										0.014
ТМ-577	4041	157.5–162.0	13.8	–3.6	0.70340	8.8	3230	0.00799	0.70335	0.32
ТМ-579	4041	157.5–162.0	14.3	–4.0	0.70343	0.60	3455	0.00051	0.70343	0.33
ТМ-581	4041	157.5–162.0	14.3	–4.2	0.70352	0.81	3630	0.00065	0.70352	0.40
ТМ-497	4041	170–175	14.1	–3.5	0.70322	2.9	2965	0.00281	0.70321	0.51
ТМ-469	4849	115–122	19.8	–0.4	0.70334	0.23	7340	0.00009	0.70334	1.00
ТМ-448	4849	125	20.3	0.8	0.70351	0.17	4970	0.00010	0.70351	1.18
ТМ-451	4849	128	19.5	–0.1	0.70357	0.086	4270	0.00006	0.70357	1.23
ТМ-452	4849	128.5	19.6	–0.1	0.70339	0.14	4940	0.00008	0.70339	1.42
ТМ-454	4849	132–133	18.1	–4.7	0.70340	1.45	4420	0.00095	0.70339	1.41
ТМ-455	4849	132–133	18.4	–2.8	0.70368	2.01	3540	0.00164	0.70367	1.65
ТМ-456	4849	132–133	18.8	–2.6	0.70347	1.61	2420	0.00192	0.70346	1.37
ТМ-483	4849	160	17.2	–4.4	0.70391	0.26	1630	0.00046	0.70391	0.64
ТМ-476	4849	199–202	18.2	–3.0	0.70357	2.2	3270	0.00193	0.70356	1.62

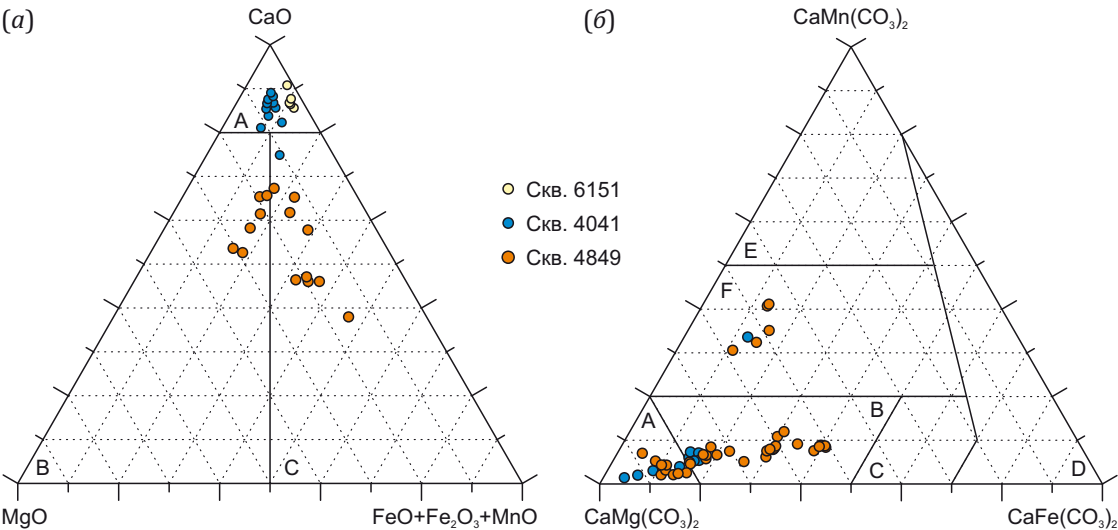


Рис. 3. Классификационная схема фосфорно-редкометалльных (полиминеральных) карбонатитов (I) (скв. 6151 и 4041) и редкометалльных (анкеритовых) карбонатитов (II) (скв. 4849) массива Томтор (а) (построена в виде мольных соотношений $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}$; А: кальциокарбонатит, В: магнезиокарбонатит, С: феррокарбонатит) и состав анкерита-доломит-кутногорита из исследуемых карбонатитов (б) (А: доломит с $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2>0.8$, В+С: анкерит [Chang et al., 1996]; С: собственно анкерит. D: поле предела растворимости $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ в анкерите [Essene, 1983], Е+F: кутногорит по [Chang et al., 1996].

Fig. 3. Classification scheme of phosphorus-rare metal (polyminerall) carbonatites (I) (boreholes 6151 and 4041) and rare metal (ankerite) carbonatites (II) (borehole 4849) of the Tomtor complex (a) (constructed in the form of molar ratios $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}$; A: calciocarbonatite, B: magnesiocarbonatite; C: ferrocarbonatite) and composition of ankerite-dolomite-cutnogorite from the studied carbonatites (b) (A: dolomite with $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2>0.8$, B+C: ankerite [Chang et al., 1996]; C: ankerite proper. D: solubility limit field of $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ in ankerite [Essene, 1983], E+F: kutnogorite according to [Chang et al., 1996].

(II), которые характеризуются значительными содержаниями MnO. В карбонатитах (I) больше F-апатита, а в карбонатитах (II) – флюорита. В обоих типах карбонатитов (как и в богатых рудах) присутствует пироклор, нацело замещенный Ba-, Sr-, Pb-разностями [Lazareva et al., 2015], и Nb-содержащий рутил. В карбонатитах (I) присутствуют в небольших количествах калиевый полевой шпат и пироксен, а в карбонатитах (II) – железистый хлорит. Во всех исследованных образцах наблюдается кварц, большое количество сульфидов (пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, сульфиды Ni, Co, As), барит. Для обоих типов пород характерно значительное количество F-карбонатов РЗЭ: цебаит-(Ce) ($\text{Ba}_3\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_5\text{F}_2$), минералы серии синхизит-(Ce) ($\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$) – паризит-(Ce) ($\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$). Соотношение Ce-La-Nd в F-карбонатах обоих типов карбонатитов является постоянным. Дациншанит-(Ce) ($\text{Ce}(\text{Sr,Ca,Ba})_3(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)_{3-x}(\text{PO}_4)(\text{OH,F})_{2x}$) в виде включений неправильной формы размером до 10 мкм диагностирован только в карбонатитах (I). Монацит-(Ce) выявлен во всех образцах, но в карбонатитах (II) содержится в очень незначительных количествах.

Среднее содержание РЗЭ в карбонатитах (I) составляет 0.38 % (скв. 4041) и 0.6 % (скв. 6151), а в карбонатитах (II) – 1.22 % (см. табл. 1). Для сравнения: МСК в среднем содержат 0.09 % РЗЭ. МСК в основном мелкозернистые породы, сложенные преимущественно карбонатами (доломитом и кальцитом, редко с примесью сидерита), зональным флогопитом, пироксеном, апатитом, калиевым полевым шпатом (иногда альбитом), магнетитом, ильменитом. По предварительной оценке количество карбонатов в МСК составляет около 40 %. В качестве аксессуарных в породе диагностирован Nb-содержащий рутил, циркон, сульфиды (сфалерит, пирит, халькопирит), карбонаты и F-карбонаты РЗЭ.

В отличие от $\delta^{13}\text{C}$, значения $\delta^{18}\text{O}$ карбонатитов и МСК демонстрируют существенное отклонение от первичных (мантийных) карбонатов (primary igneous carbonatites – PIC, рис. 4, б). Ближе всего к PIC располагаются породы, исследованные ранее [Pokrovsky et al., 1990] и вскрытые скважиной 103 (см. рис. 1), пробуренной на границе безрудных карбонатитов (с возрастом ~700 млн лет) и карбонатитов (I) (предположительно ~400 млн лет). Близкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ характерны для МСК – пород, претерпевших метасоматические изменения на этапе 400 млн лет [Lazareva et al., 2023]. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатитов (I) (скв. 4041 и 6151) колеблются от –3.0 до –4.1 ‰ и от +1.3 до +18.1 ‰ соответственно (рис. 4, б; см. табл. 1). Тот факт, что изотопные значения О карбонатов Томторского массива (рис. 4, б) не попадают в область PIC, казалось бы, ставит под сомнение мантийный генезис исследованных карбонатитов. Однако выполненные для некоторых образцов изотопные анализы стронция (см. табл. 1) показывают, что первичные отношения стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₄₀₀ млн лет соответствуют мантийным значениям. Эти данные согласуются с результатами, полученными ранее [Pokrovsky et al., 1990]. Очевидно,

что $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов существенно изменились под воздействием поздней и постмагматических процессов, но все перечисленные выше значения группируются вдоль горизонтальной линии, образуя тренд Т-I (рис. 4, б). Тренд Т-I описан для карбонатитов и кимберлитов многих массивов, например Catalão I [Morikyo et al., 1990; Ruberti et al., 2008], Kangankunde [Chikanda et al., 2019], Barrado Itapirapua [Andrade et al., 1999; Ruberti et al., 2008], Oldoinyo Lengai [Carmody, 2012].

Изотопное моделирование показывает, что повышенные $\delta^{18}\text{O}$ отражают вторичную генерацию карбонатов, сформировавшуюся с участием дейтерического флюида при температуре 500–100 °C (рис. 4). Тренд близок рассчитанному для соотношения флюид/порода – 0.1 [Wilson et al., 2007; Broom-Fendley et al., 2016].

Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатитов (II) (скв. 4849) соответственно изменяются в пределах от +0.78 до –4.68 и от +17.17 до +20.26 ‰ соответственно (табл. 2; рис. 4, а). Эти значения группируются вдоль наклонной линии, формирующей тренд Т-II. Обращает на себя внимание удаленность этого тренда от бокса PIC.

Тренд Т-II встречается в карбонатитах Бразилии [Speziale et al., 2020], Индии [Ray, Ramesh, 2006] и других регионов. Формирование такого тренда иногда объясняется релеевским фракционированием или ассимиляцией вмещающих осадочных пород, у которых относительно мантийных карбонатов обычно более высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ (0 ± 2 ‰) и изотопного состава стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Однако для объяснения формирования наклонной линии Т-II в данном случае релеевское фракционирование [Ray, Ramesh, 1999] не подходит, так как характерное для него фракционирование начинается непосредственно из бокса PIC (рис. 4, б) и происходит при высокой температуре ($T > 700$ °C) [Pineau et al., 1973].

Сомнительна также контаминация изученных карбонатов карбонатами осадочного происхождения, поскольку: 1) карбонаты пород, вмещающих томторский комплекс, не имеют таких высоких значений $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 4, б); 2) породы, составляющие тренд Т-II, располагаются в самом центре карбонатитового ядра и удалены от вмещающих массив пород; 3) контаминация вмещающими карбонатами должна приводить к значительному понижению содержаний редких и редкоземельных элементов в карбонатах, что в данном случае не наблюдается. Следует отметить, что геохимические данные о содержаниях РЗЭ при обосновании контаминации карбонатитов осадочными карбонатами практически не используются; 4) отсутствует значимая корреляция между значениями ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₄₀₀ и $\delta^{18}\text{O}$ (табл. 2, скважина 4849). Отметим, что сочетания, подобного представленному на рисунке 4, б, тренда Т-I и на удалении от бокса Тейлора тренда Т-II ранее авторами в публикациях не встречалось.

С точки зрения авторов, возникновение данных трендов объясняется двухэтапным взаимодействием флюида с магматическим карбонатом, что коррелирует, в частности, с полихронностью формирования

томторского комплекса [Vladykin et al., 2014; Zhmodik et al., 2024]. В начальный период происходит взаимодействие между дейтерическим флюидом и магматическим карбонатом, которое отражается на графике (рис. 4, а) горизонтальным трендом (Т-I). На следующем этапе происходит взаимодействие магматических карбонатов с более низкотемпературной фракцией флюида, которое приводит к возникновению наклонного тренда (Т-II) с крайними значениями от $\delta^{13}\text{C}=0.8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=20.3\text{‰}$ до $\delta^{13}\text{C}=-4.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=18.1\text{‰}$ (рис. 4, а). Не исключено, что триггером образования этого тренда являются вулканические или субвулканические процессы, о которых упоминалось выше.

Представленные на рис. 4, а, значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов являются результатом взаимодействия в системе флюид – порода, и каждое из них функционально связано с температурой. Основываясь на уравнениях в моделях взаимодействия флюид – порода и результатах вычисления по ним, приведенных в работе [Broom-Fendley et al., 2016], получим отображение температуры взаимодействия (нижняя шкала на рис. 4, б). Здесь авторы воспользовались результатами вычисления, приведенными в работе [Broom-Fendley

et al., 2016]. Правомочность использования этих результатов основана на близости распределений С-О-изотопных значений, представленных на диаграмме рис. 4, б, и на диаграммах по карбонатитам Канганкунде, описанных в работах [Broom-Fendley et al., 2017, рис. 6; Chikanda et al., 2019, рис. 9]; на близких значениях задаваемых физико-химических параметров – отношения флюид/порода = 0.1, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=0.001$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{начал}}=-4\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{начал}}=6\text{‰}$. Исходя из рис. 4, б, можно полагать, что формирование пород с высокими содержаниями РЗЭ в скв. 4849 происходило на последней стадии магмо-гидротермального процесса в температурном промежутке от 150 до 200 °С, что типично для карботермального процесса [Kozlov et al., 2018; Chikanda et al., 2019; Mitchell, Gittins, 2022].

При интерпретации полученных нами изотопных данных (рис. 4, б) оценка температурного процесса формирования карбонатитов (II) проводилась по [Broom-Fendley et al., 2016, рис. 8]. Если провести расчет, взяв за исходный изотопный состав тот, что демонстрируют карбонаты (I), опробованные в скважинах 4041 и 6151, конечный тренд будет совпадать с трендом Т-I (рис. 4, б). Принимая во внимание данное соображение,

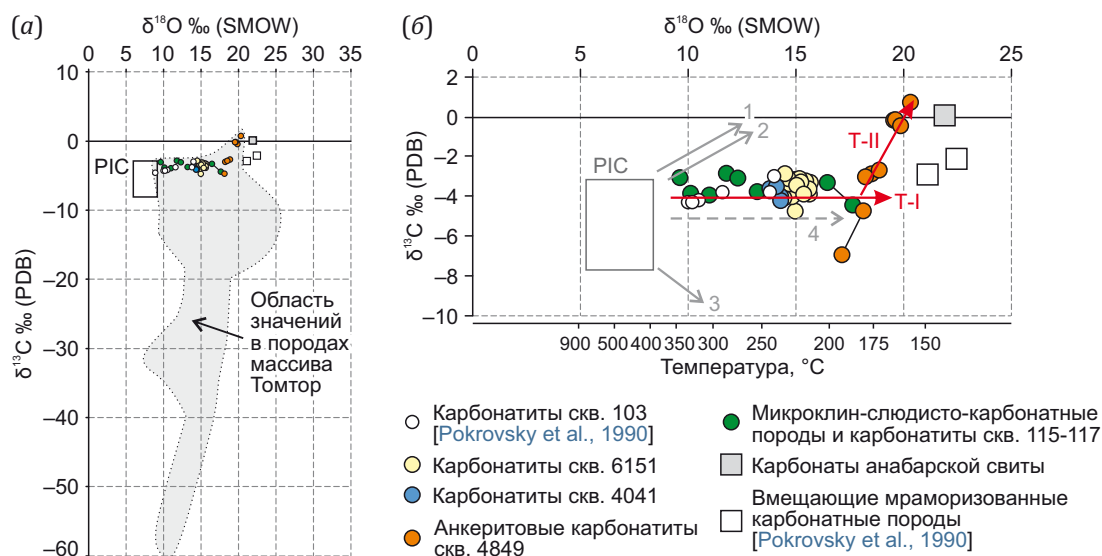


Рис. 4. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах карбонатитов томторского комплекса.

(а) – $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ – диаграмма карбонатов томторского комплекса, построенная по данным определений изотопного состава С и О авторами [Zhmodik et al., 2019; Ponomarchuk et al., 2020]; (б) – $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ – диаграмма карбонатов из фосфорно-редкометалльных (полиминеральных) карбонатитов (I) (скв. 6151, 4041) и редкометалльных (анкеритовых) карбонатитов (II) (скв. 4849). Считается, что карбонаты, оказавшиеся по $\delta^{13}\text{C}$ - и $\delta^{18}\text{O}$ -характеристикам в выделенной прямоугольной области (бокс первичных карбонатов) [Jones et al., 2013; Giuliani et al., 2014], не затронуты дейтерическими или гидротермальными изменениями. Стрелки показывают изменения изотопных составов в результате таких различных процессов, как 1 – релеевское фракционирование; 2 – контаминация вмещающими породами; 3 – дегазация; 4 – низкотемпературные изменения [Broom-Fendley et al., 2016].

Fig. 4. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbonates of carbonatites of the Tomtor complex.

(а) – $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ – diagram of carbonates of the Tomtor complex, constructed according to the determination of the isotopic composition of C and O by the authors [Zhmodik et al., 2019; Ponomarchuk et al., 2020]; (б) – $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ – diagram of carbonates from phosphorus-rare metal (polymetallic) carbonatites (I) (wells 6151, 4041) and rare metal (ankerite) carbonatites (II) (well 4849). It is believed that carbonates that are found by $\delta^{13}\text{C}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -characteristics in the area outlined by a rectangle (box of primary carbonates) [Jones et al., 2013; Giuliani et al., 2014] are not affected by deuteric or hydrothermal changes. Arrows show changes in isotopic compositions as a result of different processes: 1 – Rayleigh fractionation; 2 – contamination by host rocks; 3 – degassing; 4 – low temperature changes [Broom-Fendley et al., 2016].

можно предполагать, что процесс, формирующий тренд Т-II, происходил при низких температурах – от ≈ 200 до ≈ 160 °C. Наличие двух трендов может свидетельствовать об изменении или формировании карбонатитов I и II как в едином, так и в двух различающихся процессах, возможно разнесенных по времени. Данный вопрос еще предстоит исследовать.

При изучении карбонатитовых ассоциаций отмечается возрастание содержаний редких и редкоземельных элементов в доломитовых, анкеритовых, сидеритовых карбонатитах, формирующихся на конечных стадиях [Doroshkevich et al., 2009; Chakhmouradian, Zaitsev, 2012; Andersen et al., 2017; Broom-Fendley et al., 2017; и др.], то есть в породах, соответствующих тренду Т-I на рис. 4, б. Такая закономерность характерна и для карбонатитов Томторского массива, для которых наблюдается повышение концентрации суммы РЗЭ в породах с увеличением значения $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 5, а). Стоит отметить, что наблюдаемая положительная «корреляция» характерна для всего комплекса полученных данных, но внутри отдельных выборок закономерности изменения соотношений суммы РЗЭ и $\delta^{18}\text{O}$ более сложные. Возрастание содержаний РЗЭ в карбонатитах по мере снижения температуры их образования можно объяснить, привлекая результаты исследований по термодинамическому моделированию устойчивости различных комплексов РЗЭ в растворах в зависимости от Eh-pH параметров растворов, температуры, давления [Kolonin, Shironosova, 2012; Williams-Jones, Artas, 2014; Al-Nafai, 2015; и др.]. Расчетными и экспериментальными данными показано, что фтор-карбонаты РЗЭ формируются в щелочных условиях в диапазоне

pH 8–10 (по некоторым оценкам 6–12) [Al-Nafai, 2015; Liu et al., 2016]. В щелочных условиях большинство комплексов, способных удерживать РЗЭ в растворе (хлоридные, фторидные, сульфатные), оказываются неустойчивы. Исключение составляют гидроксокомплексы [Williams-Jones, Artas, 2014]. Кроме того, в результате экспериментов, проведенных китайскими исследователями, определенно установлено, что отложение РЗЭ контролируется охлаждением карбонатных рассолов [Yuan et al., 2024]. Об этом свидетельствует быстрое увеличение растворимости РЗЭ выше 500 °C в рассолах при нагревании и кристаллизация минералов РЗЭ (бастнезит, карбоцернаит или кальциобурбанкит) из карбонатных рассолов при охлаждении либо посредством непрерывного перехода расплав – флюид.

Г.Р. Колониным и Г.П. Широносовой [Kolonin, Shironosova, 2012] проведено показательное термодинамическое моделирование устойчивости РЗЭ в растворе и условий формирования минеральных фаз для щелочного (pH 8.0 ± 0.2) флюида при различных температурах и давлениях: 0.01 г-моль $\text{CaCO}_3 + 0.0005$ г-моль $\text{LnPO}_4 + (4-0.5i)$ м $\text{NaCl} + (1.5-0.25i)$ м $\text{H}_2\text{CO}_3 + (1+0.01i)$ м $\text{KOH} + 0.1$ м HF . Основой для термодинамического исследования была свободная энергия Гиббса «чистых» крайних членов твердых растворов: флюорита – РЗЭ-флюорита ($\text{CaF}_2 - (\text{Ln.Y})\text{F}_3$), монацита (LnPO_4), фторапатита – РЗЭ-фторапатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} - \text{Ln.Y}_3(\text{PO}_4)_3$, где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd). Результаты исследований показаны на рис. 5, б. До температуры 400 °C РЗЭ устойчивы в растворе, а формируется небольшое количество фторапатита при температуре 500 °C и давлении 2000 бар

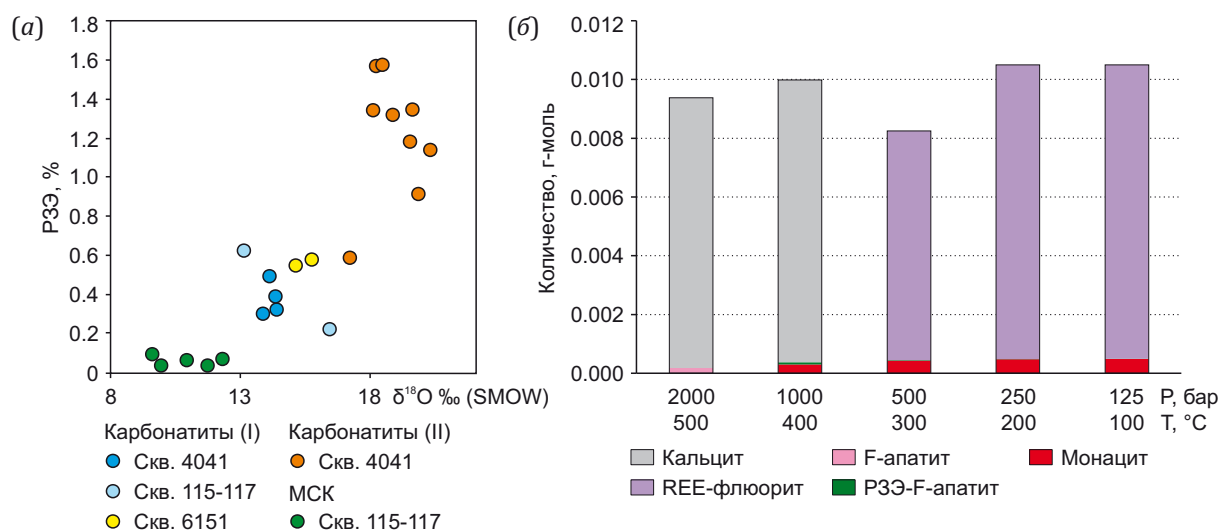


Рис. 5. Закономерности изменения содержания РЗЭ и $\delta^{18}\text{O}$ в исследованных породах (а) и изменение количеств (г-моль) монацита, РЗЭ-фторапатита, фторапатита, РЗЭ-флюорита и кальцита (б) в зависимости от параметров охлаждающегося щелочного флюида (pH 8.0 ± 0.2) с исходной концентрацией HF 0.1 м [Kolonin, Shironosova, 2012]. РТ-условия расчетов и исходный состав флюида отражены в подписях к оси абсцисс.

Fig. 5. Patterns of changes in REE and $\delta^{18}\text{O}$ content in the studied rocks (a) and changes in the quantities (g-mol) of monazite, REE-fluorapatite, fluorapatite, REE-fluorite and calcite (b) depending on the parameters of the cooling alkaline fluid (pH 8.0 ± 0.2) from the initial HF concentration 0.1 m [Kolonin, Shironosova, 2012]. PT-calculation conditions and initial fluid composition are reflected in the captions to the x-axis.

и монацита при 400 °C и давлении 1000 бар. Основным минералом системы является кальцит. Но начиная с температуры 300 °C и ниже и давлении 500 бар основной твердой фазой системы становится РЗЭ-флюорит. С понижением температуры и давления количество флюорита растет, а содержание РЗЭ в растворе снижается (рис. 5, 6) [Kolonin, Shironosova, 2012].

Приведенная иллюстрация не в полной мере отражает наблюдаемую минеральную ассоциацию, поскольку ограничена набором моделируемых соединений и комплексов. Вероятнее всего, в реальной системе формируются флюорит и фтор-карбонаты РЗЭ, но основная закономерность увеличения РЗЭ при снижении температуры флюида описана моделью наглядно. Данная работа, по существу, является первой публикацией, в которой рассматривается связь между $\delta^{18}\text{O}$ и изменением содержаний РЗЭ в карбонатах. При наборе достаточного количества данных есть вероятность использования в некоторых случаях изотопных характеристик в качестве признака для выявления рудных концентраций РЗЭ в карбонатах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований и сопоставления полученных данных с литературными источниками можно сделать следующие выводы:

1. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ исследованных рудных карбонатов, как фосфорно-редкометалльных (полиминеральных) (I), так и редкометалльных (анкеритовых) (II), демонстрируют существенное отклонение от области значений первичных (мантийных) карбонатов. Значения первичного ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₄₀₀ млн лет соответствуют мантийным отношениям. На диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$ наблюдается два тренда. Первый тренд (карбонаты из скв. 4041, 6151, 115-117) отражает вторичную генерацию карбонатов, образовавшуюся с участием дейтерического флюида. На основе данных изотопного моделирования при соотношении флюид/порода = 0.1 определен температурный диапазон изменения карбонатов – 500–180 °C (со значениями $\delta^{18}\text{O}$ от 10 до 18 ‰) карбонатов (II). Второй тренд отражает преобразование карбоната низкотемпературным флюидом при соотношении флюид/порода = 5.

2. Карбонаты I и II типа имеют близкий минеральный состав, представленный минералами группы кальцита и доломита, РЗЭ-Ф-карбонатами, фосфатами кальция и РЗЭ, сульфидами, кварцем, баритом. В то же время карбонаты (I) содержат больше фосфатов, а карбонаты (II) – РЗЭ-Ф-карбонатов. Содержание РЗЭ+Y в карбонатах (I) составляет в среднем 0.38 мас. %, а в карбонатах (II) – 1.3 мас. %.

3. Содержание РЗЭ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах возрастает по мере снижения температуры их образования. Рассматривая повышение $\delta^{18}\text{O}$ как отражение снижения температуры образования карбонатов, можно предположить, что обогащение пород минералами редких земель связано со снижением мобильности РЗЭ во флюиде по мере снижения температуры.

5. БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность аналитикам, принимавшим участие в данной работе. Особую признательность авторы выражают Е.Н. Козлову, детально рассмотревшему рукопись и внесшему ряд важных замечаний, существенно улучшивших статью.

6. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку рукописи, прочли и одобрили финальную версию перед публикацией.

All authors made an equivalent contribution to this article, read and approved the final manuscript.

7. РАСКРЫТИЕ ИНФОРМАЦИИ / DISCLOSURE

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанного с этой рукописью.

The authors declare that they have no conflicts of interest relevant to this manuscript.

8. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Al-Nafai I., 2015. Application of Pourbaix Diagrams in the Hydrometallurgical Processing of Bastnasite. Master Thesis (Degree of Master of Science). 148 p.

Andersen A.K., Clark J.G., Larson P.B., Donovan J.J., 2017. REE Fractionation. Mineral Speciation, and Supergene Enrichment of the Bear Lodge Carbonatites, Wyoming, USA. *Ore Geology Reviews* 89, 780–807. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.025>.

Andrade F.R.D., Moeller P., Lüders V., Dulski P., Gilg H.A., 1999. Hydrothermal REE Mineralization in the Barra Do Itapirapuã Carbonatite, Southern Brazil: Behaviour of Selected Trace Elements and Stable Isotopes (C, O). *Chemical Geology* 155 (1–2), 91–113. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00143-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00143-0).

Anenburg M., Broom-Fendley S., Chen W., 2021. Formation of Rare Earth Deposits in Carbonatites. *Elements* 17 (5), 327–332. <https://doi.org/10.2138/gselements.17.5.327>.

Anenburg M., Mavrogenes J.M., Frigo F., Wall F., 2020. Rare Earth Element Mobility in and around Carbonatites Controlled by Sodium, Potassium, and Silica. *Science Advances* 6 (41). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb6570>.

Bagdasarov Yu.A., 1997. Geochemical Properties of Carbonatites and Accompanying Silicate Rocks of the Tomtor Alkali-Carbonatite Massif (Eastern Yakutia). *Geochemistry* 9, 62–68 (in Russian) [Багдасаров Ю.А. Геохимические особенности карбонатитов и сопровождающих их силикатных пород щелочно-карбонатитового массива Томтор (Восточная Якутия) // Геохимия. 1997. № 9. С. 62–68].

Broom-Fendley S., Heaton T., Wall F., Gunn G., 2016. Tracing the Fluid Source of Heavy REE Mineralisation in Carbonatites Using a Novel Method of Oxygen-Isotope Analysis in Apatite: The Example of Songwe Hill, Malawi. *Chemical Geology* 440, 275–287. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.07.023>.

- Broom-Fendley S., Wall F., Spiro B., Ullmann C.V., 2017. Deducing the Source and Composition of Rare Earth Mineralising Fluids in Carbonatites: Insights from Isotopic (C, O, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) Data from Kangankunde, Malawi. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 172, 96. <https://doi.org/10.1007/s00410-017-1412-7>.
- Carmody L., 2012. Geochemical Characteristics of Carbonatite-Related Volcanism and Sub-Volcanic Metasomatism at Oldoinyo Lengai, Tanzania. PhD Thesis (Doctor of Philosophy). London, 338 p.
- Chakhmouradian A.R., Zaitsev A.N., 2012. Rare Earth Mineralization in Igneous Rocks: Sources and Processes. *Elements* 8 (5), 347–353. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.347>.
- Chang L.L.Y., Howie R.A., Zussman J., 1996. Rock-Forming Minerals. Vol. 5B: Non-Silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides. Geological Society, London, 383 p.
- Chikanda F., Otake T., Ohtomo Y., Ito A., Yokoyama T.D., Sato T., 2019. Magmatic-Hydrothermal Processes Associated with Rare Earth Element Enrichment in the Kangankunde Carbonatite Complex, Malawi. *Minerals* 9 (7), 442. <https://doi.org/10.3390/min9070442>.
- Deines P., 1989. Stable Isotope Variations in Carbonatites. In: K. Bell (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, p. 301–359.
- Demény A., Vennemann T.W., Hegner E., Nagy G., Milton J.A., Embey-Isztin A., Homonnay Z., Dobosi G., 2004. Trace Element and C-O-Sr-Nd Isotope Evidence for Subduction-Related Carbonate-Silicate Melts in Mantle Xenoliths (Pannonian Basin, Hungary). *Lithos* 75 (1–2), 89–113. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2003.12.016>.
- Dobretsov N.L., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Ponomarchuk V.A., Travin A.V., Myagkaya I.N., Tolstov A.V., Karmanov N.S., 2020. Ultrapotassic Rock from the Tomtor Complex of Ultrabasic Alkaline Rocks and Carbonatites (Arctic Siberia). *Doklady Earth Sciences* 495, 884–887. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20120053>.
- Dobretsov N.L., Zhmodik S.M., Lazareva E.V., Tolstov A.V., Belyanin D.K., Surkov O.N., Dobretsov N.N., Rodionov N.V., Sergeev S.A., 2019. U-Pb Age of Sphene and the Petrochemical, Mineralogical, and Geochemical Features of Alkaline Rocks of the Bogdo Complex (Arctic Siberia). *Doklady Earth Sciences* 489, 1352–1357. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19110205>.
- Doroshkevich A.G., Viladkar S.G., Ripp G.S., Burtseva M.V., 2009. Hydrothermal REE Mineralization in the Amba Dongar Carbonatite Complex, Gujarat, India. *The Canadian Mineralogist* 47 (5), 1105–1116. <https://doi.org/10.3749/canmin.47.5.1105>.
- Entin A.R., Zaitsev A.I., Nenashev N.I., Vasilenko V.B., Orlov A.N., Tyan O.A., Ol'khovik Yu.A., Ol'shtynskii S.P., Tolstov A.V., 1990. Sequence of Geological Events Related to the Intrusion of the Tomtor Massif of Ultrabasic Alkaline Rocks and Carbonatites (Northwestern Yakutia). *Russian Geology and Geophysics* 31 (12), 42–50 (in Russian) [Энтин А.Р., Зайцев А.И., Ненасhev Н.И., Василенко В.Б., Орлов А.Н., Тянь О.А., Ольховик Ю.А., Ольштинский С.П., Толстов А.В. О последовательности геологических событий, связанных с внедрением Томторского массива ультраосновных щелочных пород и карбонатитов (Северо-Западная Якутия) // Геология и геофизика. 1990. Т. 31. № 12. С. 42–50].
- Erlikh E.N., 1964. New Province of Alkaline Rocks in the North of the Siberian Platform. *Notes of the All-Union Mineralogical Society* XCIII (6), 682–693 (in Russian) [Эрлих Э.Н. Новая провинция щелочных пород на севере Сибирской платформы // Записки ВМО. 1964. Ч. XCIII. Вып. 6. С. 682–693].
- Essene E.J., 1983. Solid Solutions and Solvi among Metamorphic Carbonates with Applications to Geologic Thermobarometry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 11 (1), 77–96.
- Giuliani A., Phillips D., Kamenetsky V.S., Fiorentini M.L., Farquhar J., Kendrick M.A., 2014. Stable Isotope (C, O, S) Compositions of Volatile-Rich Minerals in Kimberlites: A Review. *Chemical Geology* 374–375, 61–83. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.003>.
- Humphreys-Williams E.R., Zahirovic S., 2021. Carbonatites and Global Tectonics. *Elements* 17 (5), 339–344. <https://doi.org/10.2138/gselements.17.5.339>.
- Jones A.P., Genge M., Carmody L., 2013. Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75 (1), 289–322. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.10>.
- Kolonin G., Shironosova G., 2012. Influence of Acidity-Alkalinity of Solutions on REE Distribution During Ore Formation: Thermodynamic Modeling. *Doklady Earth Sciences* 443 (2), 502–505.
- Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V., 2018. Ti-Nb Mineralization of Late Carbonatites and Role of Fluids in Its Formation: Petyayan-Vara Rare-Earth Carbonatites (Vuoriyarvi Massif, Russia). *Geosciences* 8 (8), 281. <https://doi.org/10.3390/geosciences8080281>.
- Kravchenko S.M., Pokrovsky B.G., 1995. The Tomtor Alkaline Ultrabasic Massif and Related REE-Nb Deposits, Northern Siberia. *Economic Geology* 90 (3), 676–689. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.90.3.676>.
- Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Dobretsov N.L., Tolstov A.V., Shcherbov B.L., Karmanov N.S., Gerasimov E.Yu., Bryanskaya A.V., 2015. Main Minerals of Abnormally High-Grade Ores of the Tomtor Deposit (Arctic Siberia). *Russian Geology and Geophysics* 56 (6), 844–873. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.05.003>.
- Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Travin A.V., Karmanov N.S., Dobretsov N.N., Tolstov A.V., 2023. Possibility of Using Micas from the Tomtor Massif to Determine Age. In: *Alkaline and Kimberlite Magmatism of the Earth and Associated Deposits of Strategic Metals and Diamonds. Collection of Articles from the International Scientific Conference (September 11–15, 2023)*. Publishing House of KSC RAS, Apatity, p. 237–242 (in Russian) [Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Травин А.В., Карманов Н.С., Добрецов Н.Н., Толстов А.В. Возможность использования слюд массива Томтор для определения возраста // Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов: Сборник статей международной

научной конференции (11–15 сентября 2023 г.). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2023. С. 237–242]. <https://doi.org/10.37614/978-5-91137-500-3.047>.

Le Maitre R.W. (Ed.), 2002. Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press, 236 p.

Liu X., Wang Q., Zhang Q., Zhang Y., Li Y., 2016. Genesis of REE Minerals in the Karstic Bauxite in Western Guangxi, China, and Its Constraints on the Deposit Formation Conditions. *Ore Geology Reviews* 75, 100–115. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.12.015>.

Mezhelovsky N.V. (Ed.), 2011. Minerageny of the Weathering Crust of Carbonatites. Methodical Manual. GEOKART-GEOS, Moscow, 308 p. (in Russian) [Минерогения кор выветривания карбонатитов: Методическое руководство / Ред. Н.В. Межеловский. М.: ГЕОКАРТ-ГЕОС, 2011. 308 с.].

Mitchell R.H., Gittins J., 2022. Carbonatites and Carbothermalites: A Revised Classification. *Lithos* 430, 106861. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106861>.

Morikyo M., Hirano H., Matsuhisa Y., 1990. Carbon and Oxygen Isotopic Composition of the Carbonates from the Jacupiranga and Catalao I Carbonatites Complexes, Brazil. *Bulletin Geological Survey of Japan* 41 (11), 619–626.

Nikiforov A.V., 2023. Late Mesozoic Carbonatite of Central Asia. *Petrology* 31, 1–141. <https://doi.org/10.1134/S0869591123010137>.

Nikolaeva I.V., Palesskii S.V., Koz'menko O.A., Anoshin G.N., 2008. Analysis of Geologic Reference Materials for REE and HFSE by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). *Geochemistry International* 46, 1016–1022. <https://doi.org/10.1134/S0016702908100066>.

Pineau F., Javoy M., Allegre C.J., 1973. Etude Systématique Des Isotopes de L'Oxygène, du Carbone ET du Strontium Dans Les Carbonatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37 (11), 2363–2377. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90285-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90285-8).

Pokhilenko N.P., Afanasiev V.P., Tolstov A.V., Kruk N.N., Pokhilenko L.N., Ivanova O.A., 2023. Perspectives of the Development and Problems of Exploration of a Resource Base of Deficient Strategic Mineral Deposits of Siberia. *Geology of Ore Deposits* 65, 494–509. <https://doi.org/10.1134/S1075701523050082>.

Pokrovsky B.G., Belyakov A.Y., Kravchenko S.M., Gryaznova Yu.A., 1990. Isotope Data on the Origin of Carbonatites and Mineralized Strata in the Tomtor Intrusion, NW Yakutia. *Geochemistry* 9, 1320–1329 (in Russian) [Покровский Б.Г., Беляков А.Ю., Кравченко С.М., Грязнова Ю.А. Происхождение карбонатитов и рудной толщи массива Томтор (Северо-Западная Якутия) по изотопным данным // Геохимия. 1990. № 9. С. 1320–1329].

Ponomarchuk V.A., Dobretsov N.L., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Karmanov N.S., Tolstov A.V., Pyryaev A.N., 2020. Evidence of Microbial-Induced Mineralization in Rocks of the Tomtor Carbonatite Complex (Arctic Siberia). *Doklady Earth Sciences* 490, 76–80. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20020117>.

Ray J., Ramesh R., 1999. A Fluid-Rock Interaction Model for Carbon and Oxygen Isotope Variations in Altered Carbonatites. *Journal of Geological Society of India* 54 (2), 179–186.

Ray J.S., Ramesh R., 2006. Stable Carbon and Oxygen Isotopic Compositions of Indian Carbonatites. *International Geology Review* 48 (1), 17–45. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.48.1.17>.

Ruberti E., Enrich G.E.R., Gomes C.B., Comin-Chiaramonti P., 2008. Hydrothermal REE Fluorocarbonate Mineralization at Barra Do Itapirapua, a Multiple Stockwork Carbonatite, Southern Brazil. *The Canadian Mineralogist* 46 (4), 901–914. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.901>.

Santos R.V., Clayton R.N., 1995. Variations of Oxygen and Carbon Isotopes in Carbonatites: A Study of Brazilian Alkaline Complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7), 1339–1352. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00048-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00048-5).

Saryg-ool B.Yu., Bukreeva L.N., Myagkaya I.N., Tolstov A.V., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., 2020. Influence of Sample Digestion on the Determination of High Contents of Rare-Earth and High Field Strength Elements in Geological Samples by ICP-AES and ICP-MS (Case Study of the Tomtor Deposit). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 13 (4), 593–605 (in Russian) [Сарыг-оол Б.Ю., Букреева Л.Н., Мягкая И.Н., Толстов А.В., Лазарева Е.В., Жмодик С.М. Влияние химической пробоподготовки на определение высоких содержаний редкоземельных и высокозарядных элементов в геологических образцах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС (на примере пород и руд месторождения Томтор) // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. Т. 13. № 4. С. 593–605]. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0208>.

Speziale S., Castorina F., Censi P., Gomes C.B., Marques L.S., Comin-Chiaramonti P., 2020. Carbonatites from the Southern Brazilian Platform: A Review. II: Isotopic Evidence. *Open Geosciences* 12 (1), 678–702. <https://doi.org/10.1515/geo-2020-0032>.

Tolstov A.V., Tsybul'skaya T.E., 1998. Geological Map of Pre-Jurassic Formations of the Central Part of the Tomtor Massif. Scale of 1:25000. To the Report on the Results of Preliminary Exploration of Rich Ores of the Buranny Area of the Tomtor Rare Metal Deposit for 1990–97. State Committee for Geology of the Russian Federation, Yakutia (in Russian) [Толстов А.В., Цыбульская Т.Е. Геологическая карта доюрских образований центральной части массива Томтор. Масштаб 1:25000. К отчету о результатах предварительной разведки богатых руд участка Буранный редкометалльного месторождения Томтор за 1990–97 гг. Якутия: Госкомгеология РФ, 1998.].

Tolstov A.V., Tyun O.A., 1999. Geology and Ore Content of the Tomtor Massif. Yakutian Scientific Center SB RAS, Yakutsk, 164 p. (in Russian) [Толстов А.В., Тян О.А. Геология и рудоносность массива Томтор. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1999. 164 с.].

Vladykin N.V., Kotov A.B., Borisenko A.S., Yarmolyuk V.V., Pokhilenko N.P., Sal'nikova E.B., Travin A.V., Yakovleva S.Z., 2014. Age Boundaries of Formation of the Tomtor Alkaline-

Ultramafic Pluton: U-Pb and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronological Studies. *Doklady Earth Sciences* 454, 7–11. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14010140>.

Wall F., Barreiro B.A., Spire B., 1994. Isotopic Evidence for Late-Stage Processes in Carbonatites: Rare Earth Mineralization in Carbonatites and Quartz Rocks at Kangankunde, Malawi. In: *Extended Abstracts of the Fourth Goldschmidt Conference* (August 28 – September 2, 1994, Edinburgh). Vol. 2. Mineralogical Society of London, p. 951–952.

Williams-Jones E.A., Artas M.A., 2014. Rare Earth Element Transport and Deposition by Hydrothermal Fluids. *Acta Geologica Sinica* 88 (s2), 472–474. https://doi.org/10.1111/1755-6724.12373_28.

Wilson M.R., Kjarsgaard B.A., Taylor B., 2007. Stable Isotope Composition of Magmatic and Deuteric Carbonate Phases in Hypabyssal Kimberlite, Lac de Gras Field, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology* 242 (3–4), 435–454. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.05.002>.

Yuan X., Yang Z., Mayanovic R.A., Hou Z., 2024. Experimental Evidence Reveals the Mobilization and Mineraliza-

tion Processes of Rare Earth Elements in Carbonatites. *Science Advances* 10, 27. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adm9118>.

Zaitsev A., Wall F., Le Bas M.J., 1998. REE-Sr-Ba Minerals from the Khibina Carbonatites, Kola Peninsula, Russia: Their Mineralogy, Paragenesis and Evolution. *Mineralogical Magazine* 62 (2), 225–250. <https://doi.org/10.1180/002646198547594>.

Zhmodik S., Lazareva E., Dobretsov N., Ponomarchuk V., Tolstov A., 2019. Mineralogical, Geochemical and Isotopic (C, O, Sr) Features of the Unique High-Grade REE-Nb Ores from the Tomtor Deposit (Arctic Siberia, Russia). *E3S Web of Conferences* 98, 12027. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199812027>.

Zhmodik S.M., Travin A.V., Lazareva E.V., Yudin D.S., Belyanin D.K., Tolstov A.V., Dobretsov N.N., 2024. The Paleozoic Stage of the Bogdo Massif Alkaline Rocks Formation, Arctic Siberia: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating Results. *Doklady Earth Sciences* 514, 234–243. <https://doi.org/10.1134/S1028334X23602705>.