

ГЕОХИМИЯ ПОРОД РЕДКОМЕТАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕСКЕВАРА ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО КОМПЛЕКСА ВУОРИЯРВИ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

© 2023 г. Н. В. Сорохтина^{a, *}, Т. А. Липницкий^{a, **}, А. В. Жилкина^{a, ***},
А. И. Якушев^{b, ****}, Н. Н. Кононкова^{a, *****}

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: nsorokhtina@gmail.com

**e-mail: tima199710@gmail.com

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

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

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

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 16.04.2023 г.

Принята к публикации 18.04.2023 г.

Палеозойский щелочно-ультраосновной с карбонатитами комплекс Вуориярви характеризуется большим разнообразием пород с различной рудной минерализацией. Изучена геохимия пироксенитов, фоскоритов и карбонатитов редкометального месторождения Нескевара. Пироксениты редкометального месторождения по отношению к примитивной мантии и первичному щелочно-ультраосновному расплаву, рассчитанному для Кольской щелочной провинции, существенно обогащены Nb, Ta и Th и характеризуются высокими Nb/Ta, Zr/Hf и Th/U отношениями – 29, 35 и 14 соответственно. Обогащение высокозарядными элементами достигает максимума в фоскоритах и карбонатитах II и III стадий, при этом наибольшие содержания Nb – 16000, Th – 2800 и Zr – 4000 мкг/г обнаружены в кальцит-тетраферрифлогопитовых фоскоритах, для которых характерна ликвидусная кристаллизация пирохлора. Породы карбонатитовой серии характеризуются сильным обогащением в отношении *LREE* по сравнению с углистым хондритом. В кальцит-доломитовых карбонатитах поздней магматически-карботермальной стадии происходит накопление *REE* до 25800 мкг/г. Хондрит-нормализованное распределение редкоземельных элементов и $(La/Yb)_N$ отношение показывают, что фракционирование редких земель увеличивается в последовательности пород: пироксениты (70) – фоскориты (90) – кальцитовые (540) и доломитовые карбонатиты (3790). Согласно последовательности кристаллизации минералов редкометальных фоскоритов и карбонатитов средних стадий – магнетит и пирохлор кристаллизуются близко-одновременно. Температура кристаллизации таких ассоциаций, по данным магнетит-ильменитового термометра, была не ниже 500–600°C, при ΔNNO –0.3 и +1.5, и соответствовала температуре образования редкометальных руд основной стадии.

Ключевые слова: фоскориты, карбонатиты, геохимия, редкие и редкоземельные элементы, Нескевара, Вуориярви, Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0016752523110109, **EDN:** GFZBZF

ВВЕДЕНИЕ

С дифференцированными щелочно-ультраосновными карбонатитовыми комплексами связаны месторождения с многокомпонентным составом руд, перспективные на Nb, Ta, *REE*, U, Th, Sc, а также магнетитовое, апатитовое и флогопитовое сырье (Фролов и др., 2003; Афанасьев, 2011; Расс и др., 2020; Zaitsev et al., 2015; Ivanyuk et al., 2016; Simandl, Paradis, 2018; Yaxley et al., 2022). Для ряда щелочно-ультраосновных комплексов с карбона-

татами Кольской щелочной провинции (КШП), например, Ковдора, Вуориярви и Себлявра, оценены запасы ниобиевых руд, которые рассматриваются как комплексные редкометально-редкоземельные месторождения (Афанасьев, 2011). Данный тип комплексов уникален по набору геохимически контрастных пород. Ранние магматические фазы обычно представлены оливинитами, пироксенитами, ийолитами; средние – фоскоритами и сосуществующими с ними кальцитовыми карбонатитами; поздние – карбонатитами долами-

того, анкеритового или сидеритового состава с широко проявленной карботермальной (или гидротермальной) минерализацией (Кухаренко и др., 1965; Капустин, 1971; Krasnova et al., 2004; Mitchell, 2005; Афанасьев, 2011; Mitchell, Gittins, 2022). Породы карбонатитовой серии – фоскориты и карбонатиты являются поздними дифференциатами щелочно-ультраосновных магм и характеризуются уникальной рудной минерализацией (Bell, 1989; Le Maitre et al., 2002; Chakhmouradian, Williams, 2004; Mitchell, 2005; Chakhmouradian, 2006; Simandl, Paradis, 2018).

На Кольском п-ве активность щелочного магматизма максимально проявилась в палеозойское время (Кухаренко и др., 1965; Булах, Иваников, 1984; Bell, Rukhlov, 2004; Арзамасцев, Митрофанов 2009; Арзамасцев, Фу Ян Ву, 2014; Rukhlov et al., 2015), сформировавшего более 20 щелочно-ультраосновных интрузий с карбонатитами, крупнейшие щелочные – Хибинский и Ловозерский комплексы, а также породы дайкового и кимберлитового генезиса (рис. 1а). По расчетам трехмерной плотностной модели суммарный объем щелочных и щелочно-ультраосновных расплавов, сформировавшихся в это время и образовавших на северо-востоке Балтийского щита Кольскую щелочную провинцию (КЩП), составляет – $15000 \pm 2700 \text{ км}^3$ (Арзамасцев, Митрофанов, 2009). Суммарный объем таких расплавов на территории Фенноскандии в это время мог достигать 75000 км^3 (Kogarko et al., 2010). Согласно расчетам (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013), формирование щелочно-ультраосновных интрузий с карбонатитами произошло в ходе фракционирования оливин-меланефелинитового расплава, который в свою очередь, сформировался из обогащенного несовместимыми элементами мантийного субстрата, близкого по составу к флогопит-гранатовому лерцолиту. Это явилось одним из главных факторов формирования крупных редкометальных месторождений в щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексах КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Chakhmouradian, 2006). Согласно современным изотопным данным, источники формирования интрузий КЩП и связанных с ними месторождений характеризуются близкими параметрами и имеют мантийное происхождение, а обогащение их в отношении редких металлов могло происходить непосредственно перед выплавлением (Kramm et al., 1993; Kramm, Kogarko, 1994; Zaitsev, Bell, 1995; Brassinnes et al., 2003; Bell, Rukhlov, 2004; Kogarko et al., 2010; Rukhlov et al., 2015). В настоящее время считается, что наиболее вероятным фактором активизации магматических процессов в палеозойское время на территории Фенноскандии является плюм-литосферное взаимодействие с верхней мантией (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Downes

et al., 2005; Ernst, Bell, 2010; Rukhlov et al., 2015; Kogarko, 2022).

Одной из основных задач настоящего исследования было получение новых геохимических данных для редкометального месторождения Нескевара, расположенного в пределах палеозойского щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви. Современные литературные данные отражают общие геологические, петрологические и минералогические исследования комплекса, а также описание необычных минеральных ассоциаций (Кухаренко и др., 1965; Капустин, 1971; Субботин, 1998; Чуканов и др., 2003; Афанасьев, 2011; Chakhmouradian et al., 2004 и литература в ней; Kozlov et al., 2020). Геохимические исследования состава пород, их изотопии и возраста проводились фрагментарно, и представлялись обычно в сравнении с другими палеозойскими комплексами Кольского полуострова (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Арзамасцев, Фу Ян Ву, 2014; Zaitsev et al., 2002; Brassinnes et al., 2003, 2005; Karchevsky, Moutte, 2004; Downes et al., 2005; Rukhlov et al., 2015; Bayanova et al., 2019). Данные о составе поздних, обогащенных редкими землями карбонатитах и карботермалитах, приведены в нескольких публикациях (Козлов и др., 2018; Zaitsev et al., 2015; Kozlov et al., 2020), при этом детальная геохимия для конкретных рудных проявлений в современной литературе представлена только для редкоземельного месторождения Петяйянваря, расположенного в краевой фенитизированной части комплекса Вуориярви (Козлов и др., 2018; Kozlov et al., 2020; Fomina, Kozlov, 2021). Последние данные по перспективности комплекса Вуориярви на редкометальные руды были получены в 1990-х гг. прошлого века и основаны на открытом опробовании нескольких рудных тел. Проведенная оценка объема извлекаемых руд показала возможность добычи тантала около 110 т, а оксида ниобия около 4570 т с попутным извлечением апатитового и магнетитового концентратов (Афанасьев, 2011).

Целью настоящей работы являлось изучение распределения Nb, Ta, Zr, Hf, U, Th (HFSE) и REE в породах щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви на примере богатой рудной зоны редкометального месторождения Нескевара и характеристика физико-химических условий их накопления. Для этого по разрезу представительной скважины были изучены минеральные ассоциации и геохимия пород. На основе новых и обобщения ранее полученных данных (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brazines et al., 2005; Zaitsev et al., 2015) по распределению петрогенных и несовместимых элементов в породах магматических и постмагматических ассоциаций решались задачи выявления закономерностей концентрирования и рассеяния HFSE и REE в процессе дифференциации карбо-

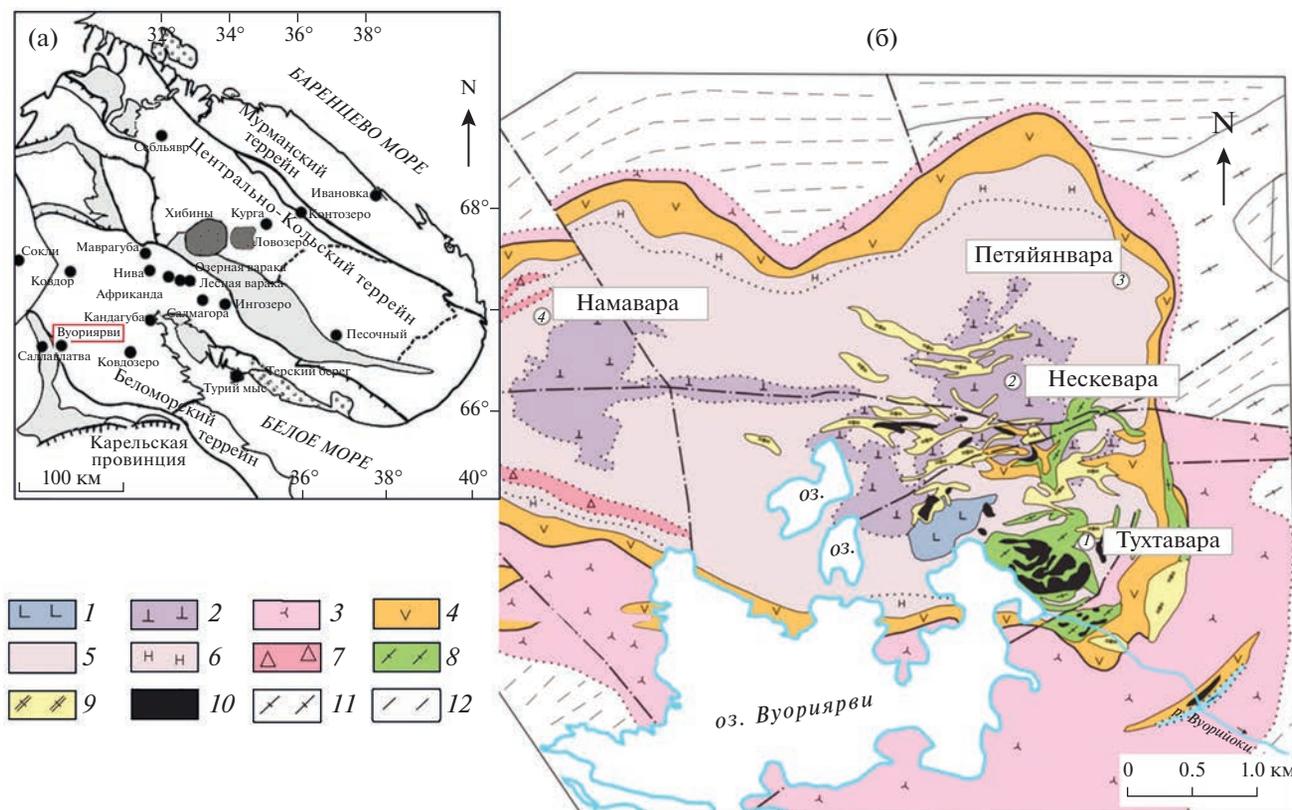


Рис. 1. (а) Расположение палеозойских щелочных и щелочно-ультраосновных комплексов на упрощенной геолого-структурной карте (Арзамасцев и др., 2001; Балаганский и др., 2016). (б) Положение участков с различной рудной специализацией на геологической карте комплекса Вуориярви (Афанасьев, 2011): 1 – оливиниты; 2 – пироксениты; 3 – фениты; 4 – ийолиты; 5 – измененные пироксениты; 6 – нефелинизированные пироксениты; 7 – фоскориты с перовскитом и шорломитом; 8 – флогопит-кальцитовые карбонаты; 9 – тетраферрифлогопит-кальцитовые карбонаты; 10 – фоскориты, обогащенные магнетитом; 11, 12 – гранито-гнейсы.

натитового расплава, оценки температуры и окислительно-восстановительных условий формирования богатых на редкие металлы пород карбонатитовой серии. Полученные с применением современных методов результаты позволяют решить актуальную в научном и практическом плане задачу выявления закономерности локализации критических металлов в карбонатитах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование представительных образцов (более 40) из скважины, пробуренной в зоне развития пирохлорового оруденения редкометального месторождения Нескевара проводилось с применением современных методов. Структура и строение пород изучались под бинокляром, в отраженном и проходящем свете на микроскопе Leica DM 2700 P, состав и внутреннее строение минералов на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA-3 FEG с ЭДС приставкой Oxford (ЦКП ГЕОХИ РАН, Москва). Параметры съемки изображений в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении

элементов, а также уточнения фазового состава проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и диаметре пучка электронов 1 мкм.

Для исследования химического состава пород по разрезу скважины было отобрано 24 представительных образца, измельчавшихся на вибрационном истирателе TS 750 с агатовой гарнитурой до 5–10 микронных частиц. Определение содержания петрогенных и некоторых редких элементов выполнялось в ЦКП ИГЕМ РАН (Москва) методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Axios PANalytical (Нидерланды) с Rh источником возбуждения и рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт. Использовались стандартные образцы химического состава горных пород. Пробоподготовка проводилась методом боратного плавления при T 1150°C. Определение потери массы при прокаливании выполнено из проб, высушенных при T 110°C. Нижние границы определяемых содержаний для петрогенных элементов составляли 0.01 мас. %, редких – 0.02 мас. %, анализ выполнялся по методике HСAM ВИМС 439-РС (Методика..., 2010), обеспечивающей точность количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-04

(Стандарт, 1999). В качестве контрольного образца использован образец сравнения, аттестованного карбонатита CQ-1 (Канада).

Содержание микроэлементов в пробах определялось методом МС-ИСП на квадрупольном масс-спектрометре X-series II (Thermo Scientific, США) в Аналитическом центре ГЕОХИ РАН Москва (<http://www.geokhi.ru/AnalytCenter>). Подготовка проб проводилась по методике, опубликованной в (Колотов и др., 2020). Содержание элементов в пробе определялось при помощи стандартных растворов ICP-MS-68A solution A, разбавленного до концентраций 10, 25 и 50 мкг/л, и ICP-MS-68A solution B, разбавленного до концентраций 5 и 10 мкг/л. В качестве внутреннего стандарта использовался раствор In 10 мкг/л. Обработка данных, получаемых с квадрупольного масс-спектрометра, проводилась с помощью разработанной программы iPlasmaProQuad (Kolotov et al., 2022). Качество химической пробоподготовки и анализа оценивалось с использованием образца сравнения, аттестованного карбонатита CQ-1 (Канада). При описании геохимии пород и построении корреляционных диаграмм (см. гл. Обсуждение результатов) для образцов с высоким содержанием Nb, Ba, Sr, а также РЗЭ (от 0.5 мас. %) использовались данные рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), вследствие чрезмерно высоких содержаний этих элементов в образцах для корректного определения методом МС-ИСП.

Изучение составов магнетита и включений распада твердого раствора в нем проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа (ЦКП ГЕОХИ РАН) на САМЕСА SX-100 с четырьмя волновыми спектрометрами, при ускоряющем напряжении электронов 15 kV, токе зонда 30 nA, диаметре пучка электронов 1.5 мкм, линейный размер поверхности анализируемого материала составлял 3 мкм. В качестве стандартных образцов состава использовались минералы и синтетические соединения: Ca – фторапатит; Si, Al, Mg – пироксен; Ti и Fe – ильменит; V – ванадинит; Zn – ZnS; Mn – родонит; Cr – Cr₂O₃; Ni – NiO; Nb – ниобий металлический. Нижние границы определяемых содержаний Ca, Si, Mg, Mn, Fe, Ti не превышали 0.03 мас. %, для V, Zn, Cr, Ni, Nb – 0.05 мас. %. Для оценки фугитивности кислорода и температуры кристаллизации магнетит-ильменитовых ассоциаций выбирались зерна с включениями ламелей или зерен ильменита размером от 10 мкм и корректными суммами анализа. Расчет физико-химических параметров выполнялся с помощью программы, разработанной под Excel (Lepage, 2003) с учетом данных по исследованию ильменит-магнетитовых геотермометров и геобарометров (Powell, Powell, 1977; Spencer, Lindsley, 1981; Lindsley, Spencer, 1982; Stormer, 1983; Andersen, Lindsley, 1985), дискриминация полученных значений проводилась с

учетом Mn/Mg отношения при равновесной кристаллизации магнетита и ильменита (Wason, Hirschmann, 1988).

ОБЩАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСА

Щелочно-ультраосновной комплекс с карбонатами Вуориярви расположен в пределах северо-восточной части Фенноскандинавского щита – на границе Кольского п-ва с Карелией (рис. 1а). Комплекс представляет собой концентрически-зональное интрузивное тело (рис. 1б), площадью около 20 км², прорывающее архейские гранито-гнейсы в зоне сочленения с протерозойскими вулканогенно-осадочными породами (Кухаренко и др., 1965; Афанасьев, 2011). Согласно литературным данным (Капустин, 1971; Субботин, 1998; Афанасьев, 2011; Karchevsky, Moutte, 2004; Krasnova et al., 2004), обобщенная последовательность формирования пород следующая: оливиниты, клинопироксениты, породы ийолит-мельтейгитовой серии, флогопит-диопсидовые (и/или форстеритовые) фоскориты и сосуществующие с ними кальцитовые карбонатиты, форстерит (или клиногумит) содержащие фоскориты и кальцитовые карбонатиты, тетраферрифлогопит-амфиболовые фоскориты и доломит-кальцитовые карбонатиты, анкерит-доломитовые (или сидеритовые) карбонатиты, гидротермальные карбонатные жилы, фениты (табл. 1).

На территории комплекса Вуориярви наибольшую площадь (около 60%) занимают пироксениты (рис. 1б). Оливиниты присутствуют в пироксенитах в качестве ксенолитов и состоят главным образом из форстерита и магнетита, содержание которого варьирует от 1–5 об. % до мономинеральных шпиров (Афанасьев, 2011). При кристаллизации пироксенитов оливиниты подвергаются брекчированию, серпентинизации и ослюденению. Пироксениты различаются по структурно-текстурным особенностям (от мелко до крупно-гигантозернистых) и составу, который меняется в зависимости от степени воздействия более поздних ийолитов или пород карбонатитовой серии. Главным минералом пироксенитов является клинопироксен диопсид-геденбергитового ряда, в измененных разновидностях он заменяется на эгирин-диопсид, постоянно присутствуют флогопит и апатит. Различают рудные перовскитовые и магнетитовые пироксениты, в которых содержания этих акцессориев могут достигать 40 и 50 об. %, соответственно (Афанасьев, 2011). В контактовых зонах с более поздними породами, наложенные автоматом ослюденению, нефелинизации, канкринитизации и карбонатизации пироксенитов, обогащению их апатитом. Апатит-обогащенные пироксениты вскрыты в западной части комплекса. По перифе-

Таблица 1. Последовательность формирования пород комплекса Вуориярви и соответствующие ей образцы, изученные по скважине 229 месторождения Нескевара

Этап, стадия, порода	Номер образца (глубина, м)
щелочно-ультраосновные породы магматического этапа	
I оливиниты, пироксен-оливиновые породы (OI)	
II пироксениты (Px)	NV-20-27 (157–163); NV-20-28 (200)
IIIa метасоматизированные пироксениты (Px*) породы ийолит-мельтейгитовой серии (Ij)	NV-20-13 (97–103)
породы карбонатитовой серии магматического этапа	
Кальцит-флогопит-форстеритовые (диопсидовые) фоскориты (PI)	
Флогопит-форстерит (диопсид)-кальцитовые карбонатиты (CI)	NV-20-7a, -76 (35–42); NV-20-10 (97–103); NV-20-23 (139–145)
Кальцит-тетраферрифлогопит-клиногумитовые (форстеритовые) фоскориты (PII)	NV-20-22 (139–145)
Тетраферрифлогопит-клиногумит (форстерит)-кальцитовые карбонатиты (CII)	HCK-07-01 (2); NV-20-15, -18, (121–127);
Кальцит-тетраферрифлогопит (амфиболовые) фоскориты (PIII)	NV-20-11 (97–103); NV-20-166 (121–127); NV-20-21, -21a (133–139); NV-20-24 (139–145); NV-20-25 (145–151); NV-20-26 (157–163)
Тетраферрифлогопит (амфибол)-кальцитовые карбонатиты (CIII)	NV-20-08 (80–85); NV-20-14 (103–109); NV-20-16, -17, -19a (121–127); NV-20-20 (127–123)
Породы карбонатитовой серии магматически-карботермального этапа	
Кальцит-доломитовые, доломит-анкеритовые карбонатиты, Sr-Ba-REE карбонатные жилы (CIV)	NV-20-12, -126 (97–103)

рии пироксенитов, на границе с вмещающими гранито-гнейсами, в виде небольших дайковых тел внедрялись породы мельтейгит-ийолит-уртитового ряда, в которых кроме нефелина, минералов гр. пироксена и биотита, установлены – канкринит, апатит, магнетит, перовскит, шорломит, титанит, сульфиды. При внедрении карбонатитов на контакте с ийолитами и пироксенитами, при карбонатизации формировалась цеолитовая минерализация (Кухаренко и др., 1965; Kapustin, 1976; Субботин и др., 1991).

Породы карбонатитовой серии в комплексе Вуориярви представлены фоскоритами и сопряженными с ними карбонатитами, которые внедрялись в форме трубообразных тел, жил и штокверковых образований. Породы различаются по соотношению породообразующих силикатов, минералов гр. апатита, карбонатов Ca и Mg, магнетита, перовскита, аксессуарных оксидов и силикатов Ti, Zr и Nb, карбонатов REE, Sr и Ba (Кухаренко и др., 1965; Капустин, 1971; Субботин, 1998; Афанасьев, 2011; Karchevsky, Moutte, 2004; Zaitsev et al., 2015; Kozlov et al., 2020). Согласно современному представлению о формировании карбонатитовой серии пород магматического генезиса (Mitchell, 2005; Mitchell, Gittins, 2022; Yaxley et al., 2022), в данной работе фоскориты и карбонатиты, рассматриваются как последователь-

ные производные карбонатитового расплава, петрографическое различие между ними проводится по количественному соотношению главных минералов. Карбонатитами принято считать мелкозернистые магматические породы, содержащие более чем 50 об. % карбонатов и около 20 об. % силикатов (Le Maitre, 2002), позже к ним стали относить породы с содержанием более 30 об. % магматического карбоната, вне зависимости от содержания силикатной составляющей, а также магматически-карботермальные (гидротермальные) карбонатные образования – карботермалиты (Mitchell, 2005; Simandl, Paradis, 2018; Mitchell, Gittins, 2022). В данной статье к ним относятся поздние карбонатиты IV магматически-карботермальной стадии (табл. 1). По нашим и литературным данным (Субботин, 1998; Афанасьев, 2011; Karchevsky, Moutte, 2004;), фоскориты и карбонатиты Вуориярви образуются в несколько стадий (табл. 1), каждая из которых начинается с формирования мелано- или мезократовых фоскоритов и заканчивается образованием сопряженных с ними лейкократовых карбонатитов. Разделение стадий проводится согласно последовательности образования главных темноцветных минералов в устойчивой ассоциации – форстерита, диопсида, флогопита, клиногумита, тетраферрифлогопита и амфибола.

На территории комплекса Вуориярви выделяются несколько участков с породами карбонатитовой серии (рис. 1б), различающиеся по петрологии, геохимии и рудной специализации (Афанасьев, 2011; Kapustin, 1976; Karchevsky, Moutte, 2004; Kozlov et al., 2020). Наиболее масштабное внедрение пород карбонатитовой серии произошло в восточной и юго-восточной частях комплекса, в пределах участков Тухтавара и Нескевара, где они сформировали жильные и штокверковые тела на площади около 4 км². Предполагается, что эти месторождения образовались при внедрении единого трубообразного тела, прослеженного до глубины 2 км (Субботин, 1990). На участке Петяйянвара, расположенном в северо-восточной краевой части комплекса породы карбонатитовой серии представлены системой жил поздних карботермальных карбонатитов с барий-стронций-редкоземельной минерализацией, претерпевших автометасоматические преобразования. Жилы, протяженностью 100–300 м и мощностью около 10 м, секут ослюденные пироксениты, ийолиты и фениты. Участок Намавара с линзовидными телами карбонатитов небольших размеров (в среднем 200 × 40 м) расположен на северном контакте комплекса с вмещающими гранито-гнейсами и представлен наиболее поздними карбонатитами IV стадии магматически-карботермального генезиса, в составе которых выявлено существенное развитие кварца.

Полный разрез всех разновидностей пород карбонатитовой серии представлен на участках Тухтавара и Нескевара (Афанасьев, 2011; Karchevsky, Moutte, 2004). На участке Тухтавара встречаются, главным образом, породы карбонатитовой серии I, в меньшей степени II и III стадий. Фоскориты и карбонатиты первой стадии, в виде крупных жил и штокверковых образований, прорывают пироксениты и ийолиты, иногда захватывая их в качестве ксенолитов. Контакты между фоскоритами и карбонатитами не выражены, в образце фоскорита можно найти лейкократовые карбонатитовые участки, а в фоскоритах отмечаются зоны, обогащенные породообразующими карбонатами. Породообразующими минералами являются кальцит, фторапатит, форстерит или диопсид, в рудных разновидностях — магнетит и/или перовскит, акцессорными являются шорломит, кальцитрит, бадделит и U-обогащенный пироксид. Фоскориты и карбонатиты II и III стадий проявлены незначительно в центральной части участка Тухтавара, они развиваются по флогопит-форстеритовым фоскоритам и карбонатитам и метасоматически перерабатывают их. В результате форстерит замещается гумитом или агрегатом тетраферрифлогопита с амфиболом, происходит эволюционная смена акцессорных парагенезисов, вместо титановых минералов — перовскита и шорломита, формируются титан-циркониевые и ниобиевые — цирконолит, минералы гр. пироксидов, унаследован-

ным остается бадделит. Магнетит по-прежнему является широко распространенным минералом, появляется ильменит. Повсеместно проявлены поздняя доломитизация и анкеритизация, формирование наложенной Ba-Sr-REE минерализации. Участок Тухтавара перспективен на апатит-магнетитовые и апатит-магнетит-перовскитовые руды, со слабым развитием редкометальной минерализации (Афанасьев, 2011).

Наибольшее развитие пород карбонатитовой серии проявлено на участке Нескевара (рис. 1, 2). Фоскориты и карбонатиты формируют сеть крупных жил (длиной до 600 м при ширине около 100 м), воронкообразные тела и штокверкоподобные образования, прорывая оливиниты и пироксениты. Наибольшее распространение имеют породы карбонатитовой серии II и III стадий, с которыми связано одноименное редкометальное месторождение, фоскориты и карбонатиты I стадии встречаются локально на границе с участком Тухтавара (Афанасьев, 2011). Редкометальные горизонты прослежены по скважинам до глубины 400 м, значительных вариаций объема оруденения по вертикальным разрезам не установлено (Афанасьев, 2011). Кальцит-доломитовые, доломит-анкеритовые карбонатиты с редкометальной и редкоземельной минерализацией и кальцит-стронцианит-баритовые жилы с редкоземельной минерализацией завершили формирование пород участка Нескевара.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Краткая петрологическая характеристика изученных образцов

В настоящей работе представлено изучение пород участка Нескевара, которое выполнялось по образцам, отобраным по разрезу скважины 229 из рудной редкометальной зоны (рис. 2, табл. 1), в котором представлены практически все типы пород комплекса (табл. 1, рис. 3).

Изученные пироксениты встречаются фрагментарно на глубине от 100 до 200 м и различаются по структуре и степени изменения — ослюденения и карбонатизации (рис. 3а–3в). Главные минералы — клинопироксен диопсид-геденбергитового ряда и флогопит, акцессорные — апатит, пирротин, халькопирит, магнетит. Массивные пироксениты часто рассечены тонкими карбонатными прожилками с поздней карботермальной стронцианит-барит-редкоземельной минерализацией. Максимально развиты в редкометальной зоне породы карбонатитовой серии (рис. 2б), в разрезе по скважине не обнаруживается какой-либо зональности и четких контактов между фоскоритами и карбонатитами разных стадий, переходы между ними постепенные. Структура пород варьирует от крупно- до мелкозернистой, текстура в неизменных участках массивная, в зонах перехода или

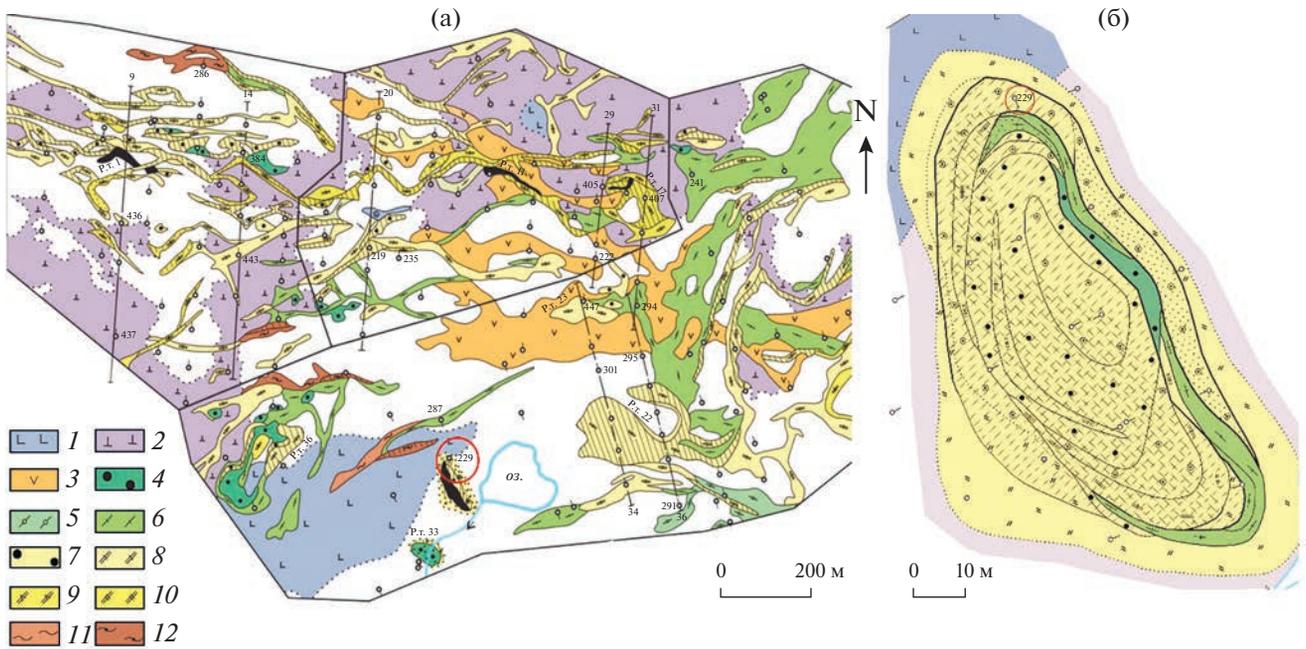


Рис. 2. (а) Геологическая карта участка Нескевара и (б) строение рудной зоны (Афанасьев, 2011). Штриховкой показаны, обогащенные редкими металлами зоны, обведено положение изученной скважины, черным контуром показаны границы рудных зон, линиями – разведочные профили, кружками – расположение скважин. Легенда: 1 – оливиниты; 2 – пироксениты; 3 – ийолит-мельтейгиты; 4 – флогопит-форстеритовые (или диопсидовые) фоскориты; 5, 6 – кальцитовые карбонатиты с диопсидом; 7 – тетраферрифлогопит-клиногумитовые или тетраферрифлогопит-амфиболовые фоскориты и 8–10 – кальцитовые карбонатиты с тетраферрифлогопитом; 11, 12 – кальцит-доломитовые, доломит-анкеритовые карбонатиты.

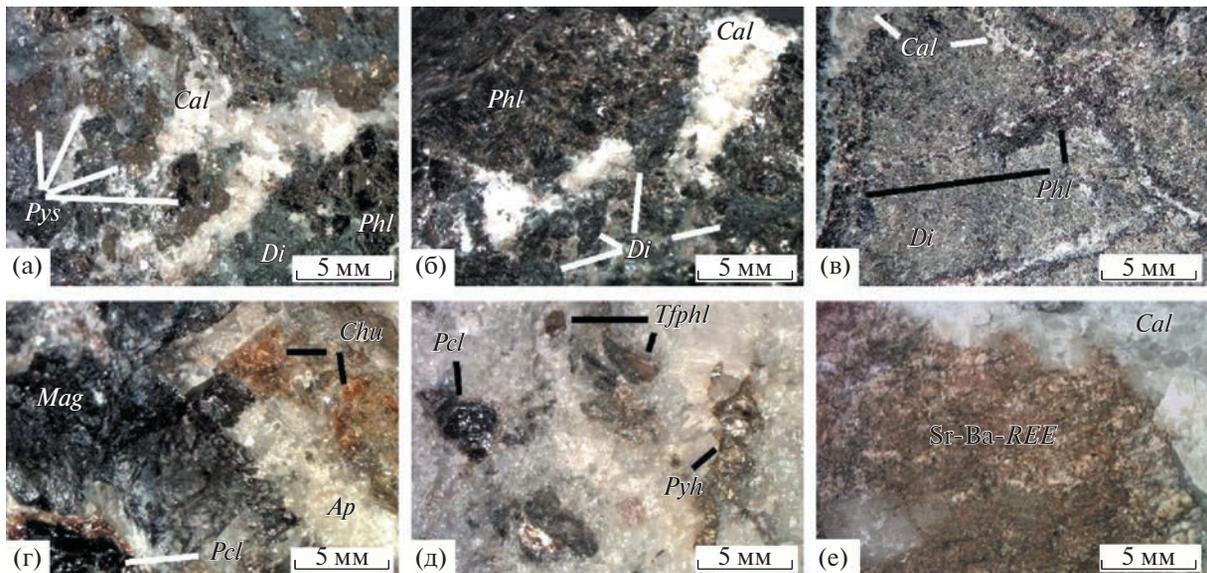


Рис. 3. Строение и состав пород редкометальной зоны участка Нескевара под бинокляром. (а–в) – карбонатизация пироксенита (а, б – обр. NV-20-28, в обр. NV-20-13). (г) – фоскорит II стадии (обр. NV-20-22). (д) – кальцитовый карбонатит II стадии (обр. NV-20-18). (е) – кальцит-доломитовый карбонатит IV стадии (обр. NV-20-126). *Cal* – кальцит, *Pyh* – пирротин, *Di* – диопсид, *Phl* – флогопит, *Mag* – магнетит, *Chu* – клиногумит, *Ap* – фторапатит, *Pcl* – пироклор, *Tfphl* – тетраферрифлогопит, *Sr-Ba-REE* – редкоземельно-стронций-бариевая минерализация.

изменения – флюидальная или полосчатая. Карбонатиты IV стадии формируют обособленные жилы небольшой (первые десятки см) мощности или сеть тонких прожилков, секущие все более ранние типы пород. Они характеризуются массивной или кавернозной текстурами, разномасштабной или кавернозной текстурой, разномасштабной структурой. В фоскоритах и карбонатитах ранних стадий, постоянно присутствующими фазами являются минералы гр. апатита, кальцит (и/или доломит), магнетит и минералы гр. слюд (рис. 3г, 3д), содержание которых сильно варьирует. Во флогопит-кальцитовых карбонатитах I стадии пироксен встречается редко, отдельные участки карбонатита могут содержать до 10 об. % флогопита, апатита и магнетита (рис. 4а, 4б), часто наблюдаются пирротин-пирит-халькопиритовые сростания. Фоскориты и карбонатиты II и III стадий составляют большую часть разреза, породообразующие силикаты в них представлены клиногумитом или минералами гр. амфибола, а также тетраферрифлогопитом (рис. 4в–4з), который может замещать реликтовые кристаллы флогопита. Апатит формируется одним из первых, образует призматические кристаллы или их сростки (рис. 4в–з), следом кристаллизуется магнетит, который часто имеет неоднородное строение. В центральных участках крупных до 0.5 мм кристаллов присутствуют многочисленные включения распада твердого раствора, тонкие ламели ильменита расположены параллельно направлениям (111) и (100), ближе к краям кристаллов магнетита они перекристаллизовываются с формированием достаточно крупных до 30–50 мкм выделений (рис. 5). В магнетите более поздних генераций встречаются включения апатита, карбонатов и пирохлора. В карбонатитах IV стадии магнетит обычно представлен мелкими однородными кристаллами.

Пирохлор – наиболее распространенная акцессорная фаза фоскоритов и карбонатитов средних стадий (рис. 3г, 3д; 4б, 4ж, 4з; 5б; 6), его содержание в тетраферрифлогопитовых фоскоритах достигает 5–10 об. %. Бадделеит, кальцитрит, цирконолит и циркон встречаются редко. В ранних фоскоритах и карбонатите I стадии пирохлор является ликвидусной фазой и образуется близко-одновременно с кальцитом и апатитом, которые может захватывать в качестве крупных (50–300 мкм) включений (рис. 4 б, 4з, 4а–в), в более поздних карбонатитах минерал может формировать реакционные к карбонатной матрице мета-

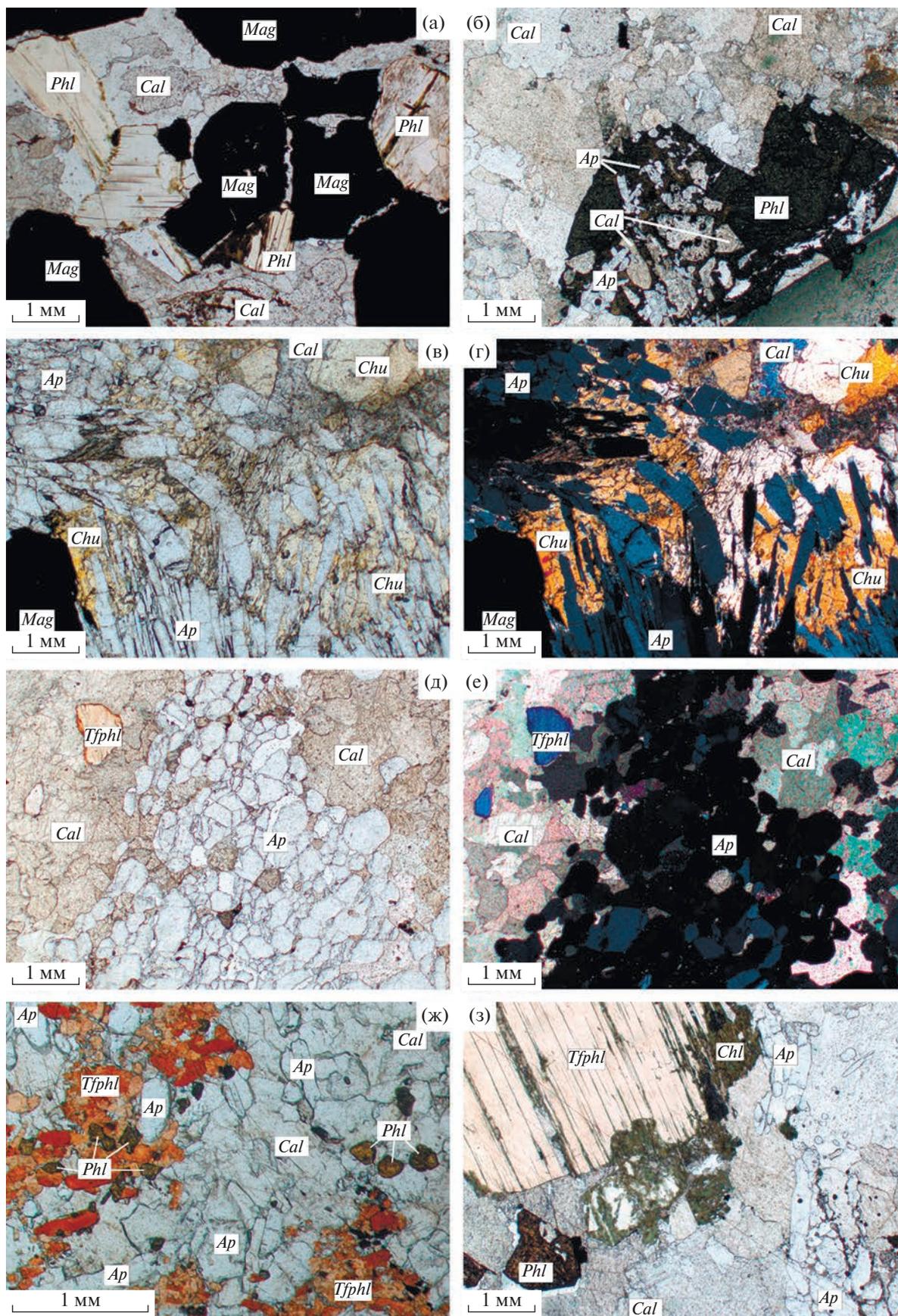
кристаллы. Длительное время кристаллизации пирохлора проявляется в формировании нескольких генераций, сложных взаимоотношениях с ранними фазами. Например, он может находиться во включениях в магнетите, быть в сростаниях с ним и захватывать его в виде включений (рис. 6г).

Пирохлор обычно встречается в виде кристаллов кубического габитуса и их сростков, внутреннее строение индивидов неомогенное, характеризуется концентрической первичной и/или диффузной вторичной зональностью, наличием многочисленных включений, замещением ниобиевыми фазами (Лапин, Куликова, 2000; Субботин, Субботина, 2000; Сорохтина и др., 2019; Chakhmouradian, Williams, 2004). Среди твердофазных включений, размером до 30 мкм установлены бадделеит, цирконолит, фаза близкая по составу к Nb-обогащенному рутилу, ильменит, флюорит, цирконосиликаты и карбонаты Ca, Mg, REE, Sr, Ba, Na (Сорохтина и др., 2019; Сорохтина и др., 2022).

Геохимические особенности пород редкометальной зоны

Химический состав петрогенных и микроэлементов в пироксенитах и породах карбонатитовой серии из разреза по скважине редкометальной зоны представлен в табл. 2 и 3. Пироксениты в целом отвечают составу типичных представителей этих пород из других участков комплекса Вуориярви (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005), содержания Si, Al, Mn и Na варьируют незначительно. Повышенное содержание K, Ba и Mg в пироксените из редкометальной зоны связано с широким развитием флогопита (вплоть до образования слюдитов), в котором Ba может содержаться до 0.6 мас. % (Karchevsky, Moutte, 2004). Более низкие концентрации Fe и Ti в образцах из рудной зоны, объясняются незначительным развитием магнетита и отсутствием перовскита, повышенные содержания Ca и P – кристаллизацией апатита, S и халькофильных элементов – пирротина и халькопирита. Достаточно высокие для пироксенитов содержания Sr – до 3000 мкг/г, вариации редких земель от 480 до 1219 мкг/г напрямую коррелируют с присутствием апатита в породе (табл. 3), что согласуется с литературными данными (Brassinnes et al., 2005). Суммарное содержание REE

Рис. 4. Изображение в проходящем свете в параллельных (а–в, д, ж, з) и скрещенных николях (г, е) структурных особенностей фоскоритов и карбонатитов магматического генезиса редкометальной зоны участка Нескевара. (а, б) – флогопит-кальцитовый карбонатит I стадии (обр. NV-20-7,-10). (в, г) – кальцит-тетраферрифлогопит-клиногумитовый фоскорит II стадии (обр. NV-20-22). (д, е) – тетраферрифлогопит-кальцитовый карбонатит II стадии (обр. NV-20-18). (ж) – кальцит-тетраферрифлогопитовый фоскорит III стадии (обр. NV-20-25). (з) – тетраферрифлогопит-кальцитовый карбонатит II стадии (обр. NV-20-20). *Ap* – фторапатит, *Cal* – кальцит, *Phl* – флогопит, *Tfphl* – тетраферрифлогопит, *Chu* – клиногумит, *Pcl* – пирохлор, *Chl* – хлорит, *Mgt* – магнетит.



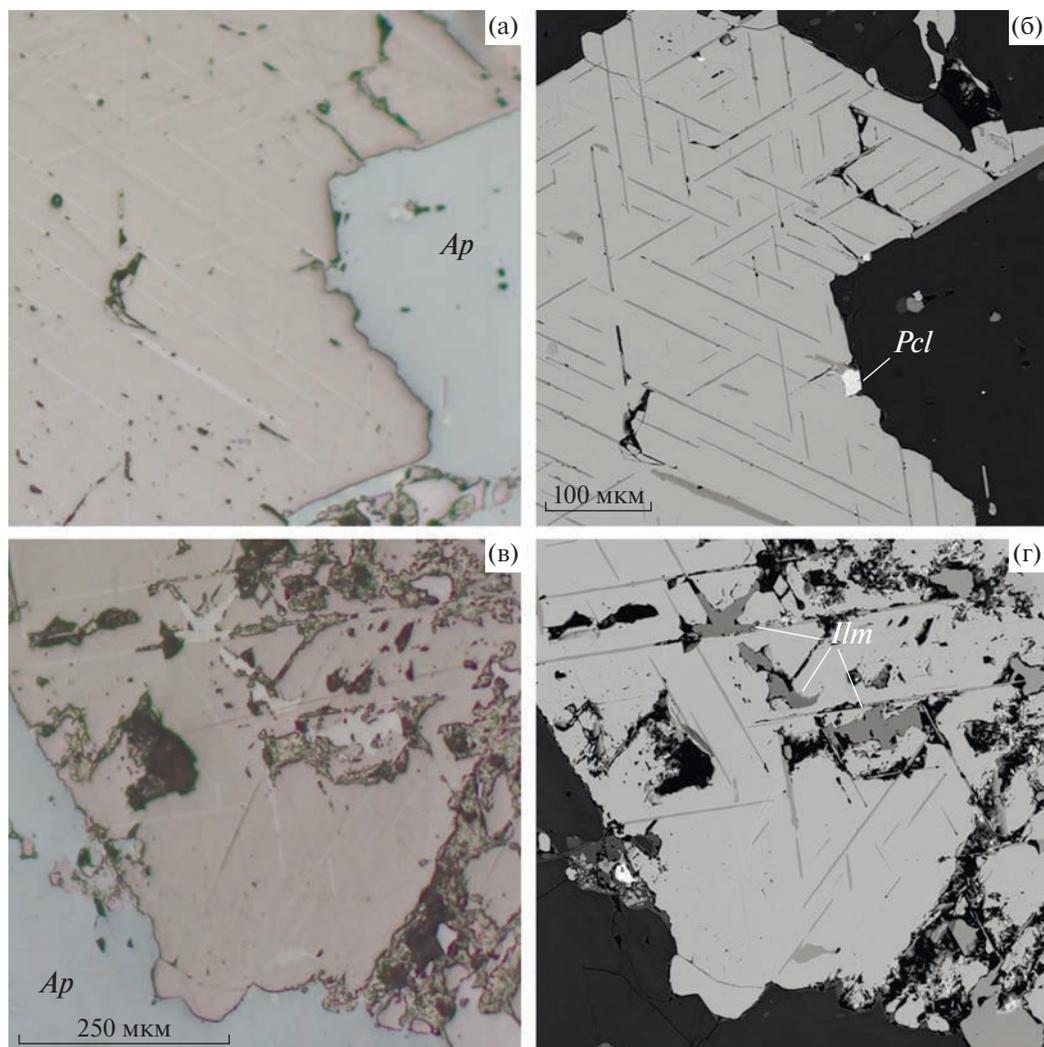


Рис. 5. Магнетит со структурами распада ильменита в тетраферрифлогопит-амфибол-кальцитовом карбонатите III стадии (обр. NV-20-25). (а, в) – изображение в отраженном свете и (б, г) – отраженных электронах. *Ap* – фторапатит, *Pcl* – пироклор, *Ilm* – ильменит.

только в измененном пироксените превышает 1000 мкг/г. В целом для пироксенитов характерна слабая отрицательная европиевая аномалия (табл. 3), Y/No отношение варьирует от 20 до 23 и близко к хондритовому, $(La/Yb)_N$ изменяется от 40 до 110, что соответствует пределам изменения отношений, выявленным для пироксенитов из других участков комплекса Вуориярви (Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005).

Фоскориты редкометального участка представлены породами двух стадий, характеризуются существенными вариациями состава в отношении Si, Fe, Mg, C, P, K, Na и микроэлементов (табл. 2, 3, рис. 7) и соответствуют разнообразию составов, наблюдаемых для фоскоритов из других участков комплекса Вуориярви (Zaitsev et al., 2015). Подобные вариации состава объясняются соотношением главных и акцессорных минера-

лов, в особенности магнетита и апатита. Слабая корреляционная зависимость между Mg и Si связана, по-видимому, со сменой породообразующих силикатов – форстерита в фоскоритах ранней стадии на клиногумит и тетраферрифлогопит в породах средних стадий. Повышение содержания халькофильных элементов коррелирует с серой и подтверждается присутствием сульфидов в породах, преимущественно пирита и халькопирита. Содержание Sr по данным РФА анализа варьирует в пределах 1400–6300 мкг/г, Ba – 1700–3400 мкг/г. Содержание REE достаточно высокое и может достигать 2500 мкг/г, что несколько выше, чем было показано ранее (Zaitsev et al., 2015). Наибольшее содержание Sr и REE характерно для фоскоритов с преобладанием фторапатита среди главных минералов, в котором они являются основными структурными примесями (Brassinnes

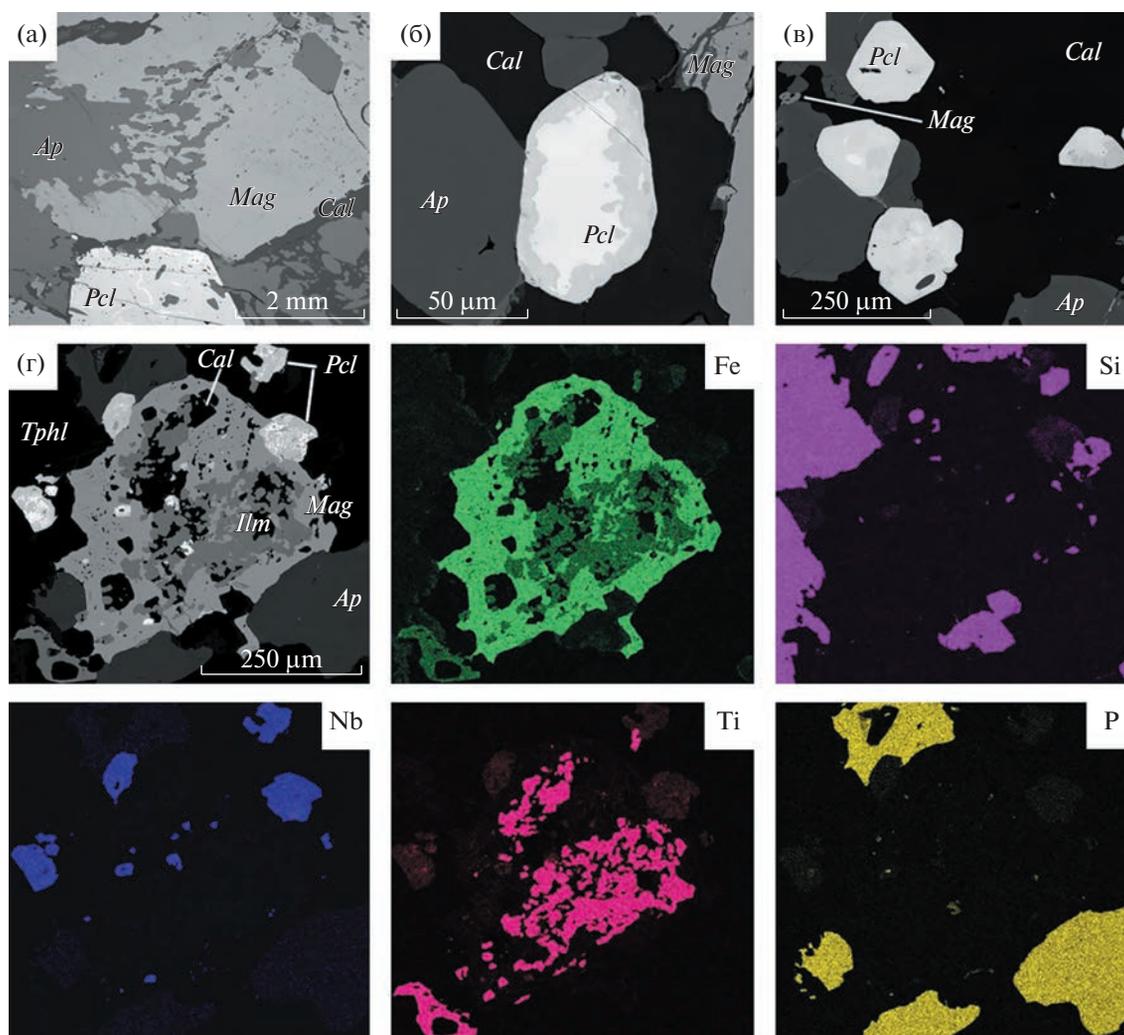


Рис. 6. Взаимоотношение магнетита и пироклора (а, б) – во флогопит-кальцитовом карбонатите I стадии, обр. NV-20-10 и (в, г) – в кальцит-тетраферрифлогопитовом фоскорите III стадии (обр. NV-20-25), (г) – изображение в BSE и характеристическом излучении указанных элементов. *Ap* – фторапатит, *Mag* – магнетит, *Pxl* – пироклор, *Cal* – кальцит, *Tphl* – тетраферрифлогопит, *Ilm* – ильменит.

et al., 2003; Brassinnes et al., 2005; Chakhmouradian et al., 2017). Как и пироксениты, фоскориты имеют слабовыраженную отрицательную европиевую аномалию (Eu/Eu^*)_N отношение варьирует от 0.76 до 0.92, Y/No отношение – от 19 до 20, величина (La/Yb)_N составляет 50 в ранних фоскоритах и достигает 240 в поздних, что в целом выше, чем для щелочно-ультраосновных пород. Высокие концентрации высокочarged элементов в фоскоритах закономерны, так как породы III стадии, обогащенные пироклором, могут содержать до 15 100 мкг/г Nb при достаточно низкой концентрации Ta – до 250 мкг/г, Th до 2800 мкг/г и Zr до 4000 мкг/г. Более высокие концентрации циркония (до 8560 мкг/г) наблюдались в фоскоритах I стадии из других участков комплекса (Zaitsev et al., 2015), что связано с присутствием в ассоциациях циркониевых фаз – бадделеита, кальцир-тита и цирконолита.

Карбонатиты в разрезе по скважине представлены породами магматических и магматически-карботермальной стадиями. Согласно составу петрогенных элементов (табл. 2) и классификации (Woolley, Kempe, 1989; Le Maitre et al., 2002), карбонатиты с редкометальной минерализацией отвечают кальцио-, магнио- и феррокарбонатитам, а по петрологическому составу – кальцитовому, кальцит-доломитовому и доломит-анкеритовому типам. В щелочно-ультраосновных магматических системах эволюция карбонатитового расплава идет в сторону увеличения железистости при снижении температуры кристаллизации (Yaxley et al., 2022), что в нашем случае отражается в смене кальцита на доломит и анкерит, диоксида и форстерита на магниоарфведсонит, флогопита на тетраферрифлогопит от карбонатитов и фоскоритов ранних стадий к карбонатитам поздних стадий. Исходя из оригинальных и литературных

Таблица 2. Состав петрогенных (мас. %) и редких элементов (мкг/г) в породах участка Нескелара комплекса Вуориярви

Компонент	Рх			Сl				Pll	Сll			Plll	
	NV-20-27	NV-20-28	NV-20-13	NV-20-07a	NV-20-07b	NV-20-10	NV-20-23		NV-20-22a	нск-07-01	NV-20-15	NV-20-18	NV-20-11
SiO ₂	28.23	28.84	30.79	0.77	4.98	3.69	1.16	2.35	0.44	0.01	1.06	0.90	2.88
TiO ₂	2.52	4.39	4.62	0.77	2.15	0.49	0.14	0.60	0.03	0.04	0.47	2.33	1.67
Al ₂ O ₃	6.05	11.05	4.76	0.11	0.50	0.59	0.47	0.11	0.07	—	0.22	0.12	0.57
FeO*	6.81	11.38	11.04	19.17	17.76	19.33	5.51	10.46	1.3	1.74	6.67	48.61	19.63
MnO	0.35	0.23	0.24	0.75	0.85	0.59	0.24	0.36	0.22	0.54	0.37	0.68	0.46
MgO	21.04	20.60	11.30	11.52	9.50	12.66	1.98	6.20	1.83	5.22	4.64	4.83	10.15
CaO	9.32	3.32	19.45	24.35	21.79	21.80	50.85	39.94	52.34	47.35	43.57	18.58	25.73
Na ₂ O	1.19	0.49	1.26	0.09	0.17	0.53	0.15	0.47	0.08	0.12	0.16	0.15	0.18
K ₂ O	5.60	8.03	3.39	0.10	0.05	0.50	0.33	0.18	0.07	0.01	0.26	0.15	0.39
BaO	0.19	0.26	0.29	2.27	3.15	2.39	—	0.19	0.09	0.69	0.35	0.22	0.23
SrO	0.21	0.32	0.20	1.69	0.66	2.03	1.18	0.74	0.78	1.43	0.99	0.39	0.53
P ₂ O ₅	1.38	0.15	7.41	0.58	3.55	3.46	2.57	8.62	1.3	0.31	10.98	2.93	10.10
Ce ₂ O ₃	—	—	—	1.15	0.45	1.29	—	—	0.14	—	0.33	—	0.28
La ₂ O ₃	—	—	—	0.77	0.19	1.22	—	—	0.06	0.23	0.12	—	0.16
Nd ₂ O ₃	—	—	—	0.33	0.21	0.40	—	—	0.04	—	0.23	—	0.21
Nb ₂ O ₅	0.15	0.20	0.12	0.06	0.86	0.84	0.32	2.07	0.17	0.03	2.22	0.76	3.02
ZrO ₂	0.01	—	0.09	—	—	0.09	0.06	0.04	—	—	0.04	—	0.03
ThO ₂	—	—	—	—	0.03	0.05	—	0.17	—	—	0.11	0.05	0.12
S*	0.21	2.33	0.13	0.53	2.22	4.61	0.99	0.07	HO	0.27	0.15	0.16	1.09
F	1.57	1.60	0.75	0.10	0.10	0.10	0.30	0.10	HO	0.10	0.10	0.69	1.41
ППП	13.38	3.26	2.27	32.09	27.17	18.73	31.97	26.72	41.16	41.07	27.06	12.60	18.91
сумма	98.21	96.45	98.11	97.19	96.33	95.39	98.22	99.39	100.12	99.17	100.10	94.15	97.77
F, Cl, S = — O	0.77	1.84	0.38	0.31	1.15	2.35	0.63	0.08	HO	0.18	0.12	0.37	1.14
сумма	97.45	94.61	97.73	96.88	95.18	93.04	97.60	99.31	100.12	98.98	99.98	93.78	96.63
Zn	140	160	120	450	630	320	380	180	HO	150	120	540	260
V	66	59	148	190	140	95	17	134	HO	20	52	370	156
Ni	72	223	98	<10	13	14	16	<10	HO	<10	<10	<10	10
Cu	20	934	252	43	90	1444	1669	37	HO	67	55	60	300

Таблица 2. Окончание

Компонент	РШ						СП						СВ
	NV-20-21	NV-20-21a	NV-20-24	NV-20-25	NV-20-26		NV-20-08	NV-20-14	NV-20-16	NV-20-17	NV-20-19a	NV-20-20	
SiO ₂	6.27	8.83	13.94	14.71	9.40		0.60	1.77	0.59	1.49	3.08	2.36	1.17
TiO ₂	1.46	1.91	0.93	0.81	1.70		0.01	0.66	0.01	0.84	1.54	0.91	0.24
Al ₂ O ₃	0.19	1.64	0.81	1.84	0.59		0.14	0.20	0.16	0.28	0.04	0.48	0.11
FeO*	29.86	38.59	11.60	8.23	30.72		8.44	17.54	4.19	10.73	34.36	17.72	8.97
MnO	0.64	0.47	0.30	0.28	0.50		1.10	0.70	0.64	0.65	0.69	0.58	0.61
MgO	11.58	14.42	17.50	18.19	11.97		14.93	10.00	9.29	9.38	9.45	9.98	8.43
CaO	18.07	11.52	18.67	19.22	15.73		25.79	25.93	25.81	32.68	15.71	29.13	15.36
Na ₂ O	0.79	0.63	0.33	0.17	0.42		0.14	0.14	0.13	0.16	0.14	0.13	0.10
K ₂ O	0.48	1.22	2.64	3.60	1.95		0.02	0.04	0.04	0.25	0.12	0.31	0.03
BaO	0.29	0.19	0.31	0.19	0.38		4.15	1.84	11.43	0.48	2.17	0.21	12.21
SrO	0.37	0.17	0.41	0.44	0.35		1.50	1.48	1.37	1.35	0.31	0.73	5.36
P ₂ O ₅	3.49	4.21	4.11	5.22	4.83		0.36	4.43	1.04	7.43	0.44	4.66	0.10
Ce ₂ O ₃	—	—	—	—	—		0.35	1.03	0.45	0.91	0.19	0.63	3.40
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—		—	0.61	0.28	0.52	—	0.16	1.97
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—		0.16	0.23	0.00	0.33	—	0.26	0.68
Nb ₂ O ₅	3.65	1.64	4.31	2.34	0.90		0.06	0.77	0.95	1.38	1.24	1.51	0.15
ZrO ₂	0.08	—	0.55	0.26	0.04		—	0.04	0.10	0.03	0.16	0.03	—
ThO ₂	0.22	0.12	0.30	0.17	0.04		—	0.05	0.01	0.06	0.04	0.07	—
UO ₂	—	—	0.04	—	0.03		—	—	—	—	—	—	—
S*	0.32	1.86	0.07	0.06	0.31		2.19	5.76	2.60	0.26	0.80	0.63	3.35
F	0.72	0.60	1.56	1.54	1.47		0.10	0.10	0.10	0.88	0.10	0.35	0.10
ППП	18.94	6.77	20.87	21.71	14.36		36.28	21.60	35.45	28.81	24.77	27.30	31.47
Сумма	97.42	94.80	99.25	98.99	95.69		96.33	94.92	94.65	98.89	95.34	98.15	93.80
F, Cl, S = —O	0.46	1.18	0.69	0.68	0.77		1.14	2.92	1.34	0.50	0.44	0.46	1.72
Сумма	96.96	93.61	98.56	98.31	94.92		95.19	91.99	93.30	98.39	94.90	97.68	92.08
Zn	310	330	180	160	360		110	380	200	190	600	790	990
V	219	373	97	46	226		54	75	117	121	302	146	161
Ni	12	13	24	24	25		22	33	10	11	20	11	17
Cu	204	671	179	27	60		536	1353	224	131	426	254	298

Примечания. Сокращения названия пород приведено согласно табл. 1. ППП — потери при прокаливании. прочерк — ниже предела обнаружения, но — не определялось, * Общее содержание. В составе образцов обнаружено до 0.02 мас. % Cl.

Таблица 3. Содержание редких элементов (мкг/г) в породах рудной зоны участка Несквара комплекса Вуориярви

Компо- нент	Рх		С1				РП		СП			РПП	
	NV-20-27	NV-20-28	NV-20-13	NV-20-7a	NV-20-76	NV-20-10	NV-20-23	NV-20-22a	нск-07-01	NV-20-15	NV-20-18	NV-20-11	NV-20-166
Li	16.2	8.4	12.2	3.3	2.0	9.4	1.3	8.3	2.9	0.3	1.1	4.0	12.1
Rb	171	232	76.3	4.2	1.6	16	7.4	5.4	4.7	0.2	10.4	5.3	17.5
Cs	2.0	2.3	1.0	0.04	0.01	0.1	0.1	—	0.1	—	0.1	—	0.1
Sr	1453	2383	1608	9416	3839	13054	6726	4646	7006	7265	5632	2620	3858
Ba	2033	2885	1937	15453	13573	14982	906	1595	912	4742	1893	1156	1973
Zr	67	67	710	9.7	24	94	50	70	16	4.4	37	51	63
Hf	2.8	2.6	19	0.68	1.0	3.2	1.6	3.3	0.79	0.2	2.6	3.6	4.1
Nb	324	630	275	88.20	1207	1353	423	2452	360	39.4	1932	1579	5552
Ta	9.4	20.3	11.6	4.5	15	25.8	0.9	114	1.46	—	59	40.1	203
Th	35	40.5	50	14.0	131	327	80	765	87	27	418	313	821
U	2.9	3.68	2.3	1.83	16.0	4.0	1.8	10.5	1.94	0.2	5.2	2.2	13
Y	23	5.7	57	16.4	60	24	48	37	43	36	56	17	37
La	88	104	228	2536	621	4262	256	203	174	367	486	101	493
Ce	215	232	539	3094	1203	5952	583	562	414	740	1132	266	1209
Pr	25	25.5	66	240	141	524	65	65	45.4	79	131	31	137
Nd	102	91	253	640	551	1533	240	252	176	274	489	119	491
Sm	18	10.8	43	45.8	100	121	36	40	28.7	38	70	18	63
Eu	5.0	3.0	12.2	11.7	29.2	25.7	9.6	10.7	8.1	9.9	18.3	5.0	15.5
Gd	14	8.4	40	51.2	86	166	31	32	26.8	35	65	16.7	59
Tb	1.7	0.81	4.4	3.9	8.0	8.6	3.5	3.5	2.9	3.1	6.0	1.6	4.9
Dy	7.0	2.7	19	8.9	26.6	18	14.5	13.3	12.6	11	21	6.1	17
Ho	1.0	0.29	2.7	0.78	2.9	1.3	2.0	1.7	1.80	1.5	2.6	0.8	1.9
Er	2.4	0.77	6.5	3.1	6.1	5.9	5.2	4.2	4.5	4.1	6.4	1.9	4.7
Tm	0.2	0.04	0.6	0.16	0.4	0.2	0.5	0.3	0.45	0.4	0.5	0.2	0.3
Yb	1.5	0.3	3.5	1.2	2.2	1.7	3.0	2.2	2.7	2.6	3.2	1.0	1.9
Lu	0.2	0.03	0.4	0.13	0.2	0.2	0.4	0.3	0.33	0.3	0.4	0.1	0.2
Cu	13	831.97	240	2.74	45.6	1033	1193	4.2	6.42	14.6	25	19	190
Zn	96	147	182	321	404	200	192	121	15.7	16.3	76	548	266
Pb	17	11.7	8.8	12.0	14	77	95	46	9.38	6.3	13.7	7.6	23
Mn	2665	2596	1867	5649	5570	4182	1500	2627	16822	3886	2732	4967	3521
V	73	56.7	209	181	139	101	6.7	130	12.3	5.0	72	660	176
Cr	27.5	28.1	21.3	15.1	16.5	5.8	2.0	5.4	2.47	2.3	12.1	11.9	13.3
Co	17.2	76.1	38	9.2	31.5	114	41.3	5.5	8.2	4.2	5.2	23	29.9
Ni	57	215.6	102	7.2	42	45	6.1	4.4	45.9	80	77	46	44
Ga	76	106	55	449	378	414	25.4	39.2	25.0	96	43	42.3	52
(La/Yb) _N	42.10	49.73	109.4	1218	298	2047	123.1	97.32	83.77	176.5	233.3	48.57	236.6
(Eu/Eu*) _N	0.93	0.92	0.89	0.73	0.93	0.55	0.86	0.88	0.87	0.81	0.81	0.84	0.76
Y/Ho	23	20	21	21.1	20.7	18.5	24	21.8	24	24	21.5	21.35	19.5
Nb/Ta	34.35	31.07	23.63	19.64	83.10	52.37	449.2	21.52	247.3	—	32.76	39.35	27.29
Zr/Hf	24.24	25.66	38.25	14.32	24.89	29.24	31.97	21.10	20.57	23.14	14.35	14.12	15.18
Zr/Nb	0.21	0.11	2.58	0.11	0.02	0.07	0.12	0.03	0.05	0.11	0.02	0.03	0.01
Th/U	12.14	10.99	21.94	7.66	8.22	81.22	45.33	72.86	44.95	130.8	79.91	143.7	64.54

Таблица 3. Окончание

Компонент	РПН					СПН					СIV	
	NV-20-21	NV-20-21a	NV-20-24	NV-20-25	NV-20-26	NV-20-08	NV-20-14	NV-20-16	NV-20-17	NV-20-19a		NV-20-20
Li	29.6	13.3	91.1	85.8	50.3	0.1	0.4	1.7	3.7	8.1	20.9	1.9
Rb	12.6	37	89	139	64	0.1	1.0	0.8	10.0	2.2	14.9	0.3
Cs	0.12	0.30	0.72	1.06	0.49	0.00	0.1	0.014	0.1	<ПО	0.1	<ПО
Sr	2454	1239	2661	2737	2554	6764	8825	6394	8160	1784	4567	29095
Ba	2370	1278	3014	1867	2714	15497	8954	37842	3751	16423	2088	49517
Zr	388	84	1879	680	88	4.9	45	22	23	288	5.9	11
Hf	14.0	5.1	29.9	15.8	3.6	0.2	1.9	0.4	1.3	5.6	0.3	0.4
Nb	2478	3906	3034	2648	1648	52	1138	472.8	994	1811	84.5	182.0
Ta	101.1	155	148	146	247	0.02	27.6	2.0	24	115	1.8	3.2
Th	1528	959	1796	986	367	34	314	50	294	292	343	119
U	18	17	165	45	218	0.8	12.6	1.5	3.4	61	9.5	0.8
Y	18	14	21	28	18	6.4	59	27	55	18	29	19
La	135	102	175	195	136	385	2270	857	1727	269	521	7899
Ce	462	324	579	550	373	775	3263	1391	2950	655	1088	10562
Pr	51	37	64	64	42	88	304	129	290	74	115	888
Nd	194	145	242	248	167	316	969	389	937	259	383	2517
Sm	29	21	36	38	26	41	115	39	98	30	44	174
Eu	7.6	5.6	9.7	10.0	7.2	11.1	29.1	15.3	22.8	9.1	10.6	40.7
Gd	21	16	27	30	21	32	124	47	110	27	45	105
Tb	2.2	1.7	2.8	3.2	2.2	2.1	8.9	3.4	7.8	2.1	3.5	12.6
Dy	7.8	6.0	9.9	11.7	7.8	4.7	27	11	24	7.0	11.6	14
Ho	0.9	0.7	1.1	1.4	0.9	0.3	2.8	1.2	2.6	0.8	1.4	1.3
Er	2.2	1.7	2.8	3.4	2.2	1.4	7.2	3.4	7.2	2.4	3.7	7.0
Tm	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	0.4	0.3	0.5	0.2	0.3	0.1
Yb	1.1	0.8	1.3	1.5	0.9	0.6	2.7	1.7	3.1	1.2	1.7	1.4
Lu	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2
Cu	101	402	104	4.3	21	299	925	100	76	235	145	115
Zn	315	514	155	102	327	41	261	114	143	528	573	634
Pb	47	36	75	28	31	18	73.1	6.1	10.5	88	16.1	52
Mn	4712	4546	2281	2107	3640	6422	4666	4431	4853	4979	4272	5340
V	350	572	110	57	364	11	68	10	129	360	196	44
Cr	7.8	6.9	158.4	20.5	31.6	5.0	11.7	4.7	13.2	27.1	21.5	6.9
Co	21.1	93.7	18.5	8.0	17.1	36.5	98	12.4	7.4	43.6	21.1	16
Ni	4.0	32.7	11.5	12.0	19.1	57	50	53	57	61	55	2
Ga	65	51	76	53	71	434	176	1067	83	446	51	939
(La/Yb) _N	64.76	48.91	83.85	93.76	65.51	184.97	1090.13	411.51	829.61	129.42	250.21	3793.41
(Eu/Eu*) _N	0.89	0.87	0.91	0.88	0.92	0.90	0.73	1.08	0.66	0.94	0.71	0.84
Y/Ho	20	20	19	20	20	21.3	21.1	22.5	21.2	22.5	20.7	14.6
Nb/Ta	24.52	25.17	20.57	18.20	6.68	2690.15	41.18	240.97	41.27	15.75	46.62	56.88
Zr/Hf	27.70	16.41	62.89	43.06	24.42	23.17	23.33	49.70	16.93	51.42	19.86	28.72
Zr/Nb	0.16	0.02	0.62	0.26	0.05	0.09	0.04	0.05	0.02	0.16	0.07	0.06
Th/U	83.04	54.99	10.87	22.16	1.68	43.67	24.97	34.11	86.00	4.80	36.06	148.75

Примечания. Сокращения названия пород приведены согласно таблице 1. Прочерк — ниже предела обнаружения. (La/Yb)_N — отношение нормализованных значений, Eu* = Eu_N/(Sm_N + Gd_N) 0.51.

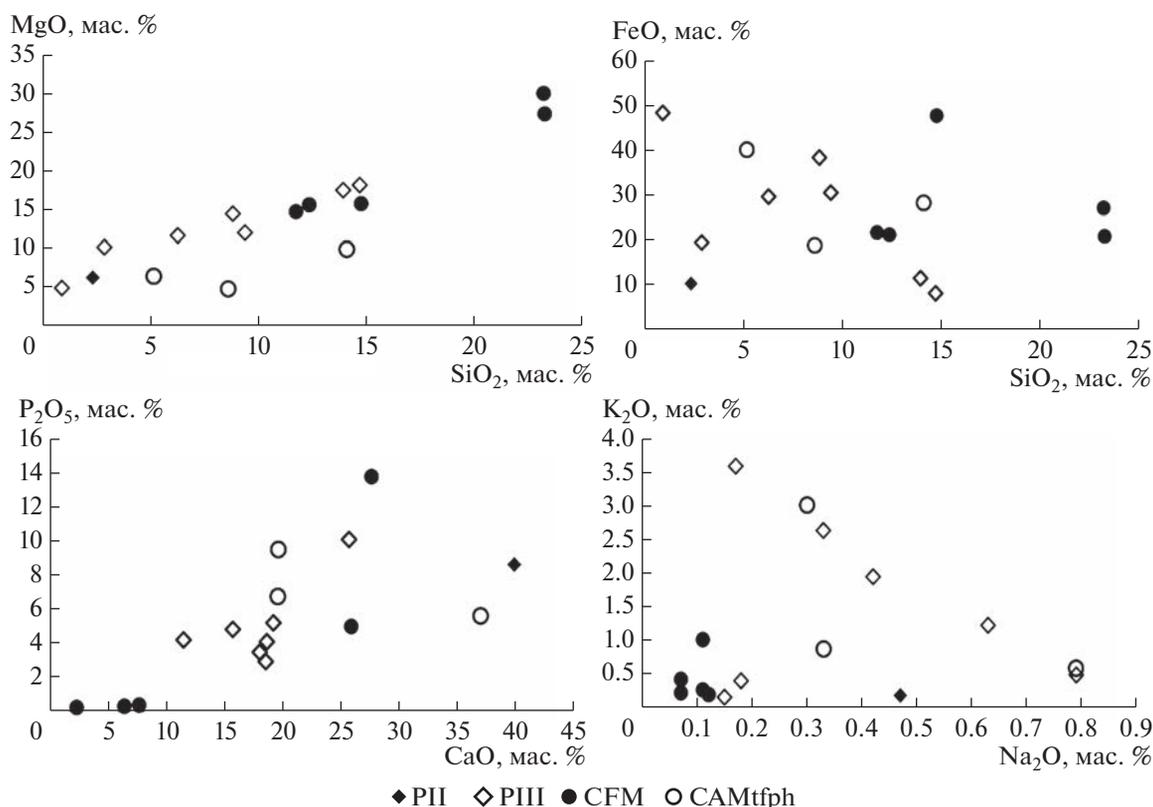


Рис. 7. Вариации состава кальцит-тетраферрифлогопит-клиногумитовые (PII) и кальцит-тетраферрифлогопит-амфиболовых (PIII) фоскоритов по оригинальным данным, в сравнении с составом кальцит-форстерит-магнетитовых (CFM) и кальцит-апатит-магнетит-тетраферрифлогопитовых фоскоритов (CAMtph) по литературным данным (Zaitsev et al., 2015) из комплекса Вуориярви.

данных (рис. 8а), в карбонатитах комплекса Вуориярви прослеживается именно такой эволюционный тренд, за исключением редкоземельных карбонатитов участка Петяйянвара (рис. 8б), где к наиболее ранним относятся доломитовые магматически-карботермальные карбонатиты с бурбанкитом, а остальные, в том числе кальцитовые, сформировались в ходе их переработки поздними растворами различного состава (Kozlov et al., 2018, 2020). Изученные составы ранних карбонатитов варьируют в отношении Mg и Fe в широких пределах (рис. 8а), при практически постоянном содержании Mn, что сдвигает их положение на диаграмме в поле феррокарбонатитов и объясняется вариациями содержания магнетита.

Содержание микроэлементов сильно варьирует в карбонатитах всех стадий и отличается от сосуществующих фоскоритов (табл. 3). Редкометалльные карбонатиты ранних стадий по сравнению с сосуществующими фоскоритами отличаются более низкими концентрациями HFSE и более высокими REE от 900 до 12600, Sr от 2600 до 17200 и Ba 800 до 102400 мкг/г (табл. 2 и 3). Преобладание Ba над Sr связано с уменьшением количества апатита в породе, увеличение редких земель — с

усилением процесса постмагматической переработки пород. Карбонатиты IV стадии являются наиболее обогащенными REE — до 25800 мкг/г, Sr — до 45300 мкг/г и Ba — до 109400 мкг/г, в их ассоциациях широко развиты Sr-Ba-REE фосфаты, карбонаты и сульфаты (Волошин и др., 1990; Субботин, 1998; Субботин и др., 1999; Сорохтина и др., 2001; Беловицкая, Пеков, 2004; Bulakh et al., 2000; Wall, Zaitsev, 2004; Zaitsev et al., 2015). В карбонатитах, как и в предшествующих им породах, сохраняется слабовыраженная отрицательная европиевая аномалия, (Eu/Eu*)_N отношение варьирует от 0.55 до 0.94. Y/No отношение изменяется в более широких пределах, чем в пироксенитах и фоскоритах и карбонатитах магматических стадий от 19 до 24, уменьшаясь до 15 в постмагматических. Отношение (La/Yb)_N растет в ранних карбонатитах от 50 до 2050 и достигает максимума (3800) — в поздних. Высокие значения отношения в ранних карбонатитах можно объяснить присутствием в них участков с наложенными ассоциациями REE минералов, селективных в большей степени к LREE. В ранних карбонатитах содержания Nb — до 7800 мкг/г, Zr — до 1200 мкг/г и Th — до 400 мкг/г хотя и высокие, но существенно ни-

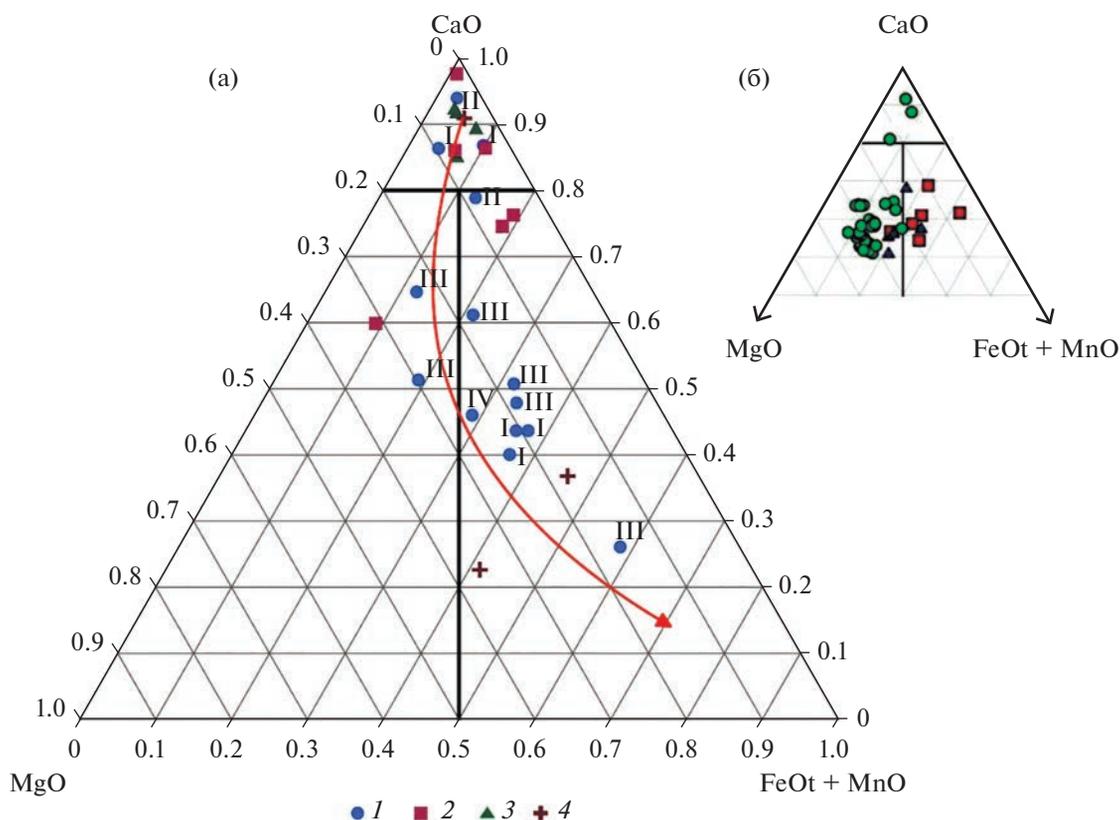


Рис. 8. (а) Эволюция состава (мас. %) карбонатов участков Нескевара и Тухтавара комплекса Вуориярви на классификационной диаграмме (Le Maitre et al., 2002) по 1 – оригинальным данным, римскими цифрами показаны стадии кристаллизации; и литературным данным: 2 – (Zaitsev et al., 2015); 3 – (Brassinnes et al., 2005); 4 – (Кухаренко и др., 1965). (б) Состав магматически-карботермальных карбонатов с REE минерализацией участка Петяйянвара, кругами показаны нерасчленившиеся кальцио- и магниокарбонаты, треугольниками – титанистые и квадратами – силикокарбонаты (Kozlov et al., 2018). FeOt = FeO + Fe₂O₃.

же, чем в сосуществующих с ними фоскоритах, поздние карбонаты обеднены этими компонентами. Высокие концентрации S, Cu и Zn в карбонатах обусловлены широким развитием сульфидной минерализации (Сорохтина, Кононова, 2018).

Оценка условий образования редкометальных карбонатов и фоскоритов

Для характеристики условий формирования, обогащенных редкими металлами кальцит-тетраферрифлогопитовых фоскоритов и сосуществующих с ними карбонатов III стадии, были изучены равновесные ассоциации магнетита и пиррохлора ранних генераций (рис. 5, 6). Ранний пиррохлор формируется близко-одновременно с магнетитом, в котором наблюдаются структуры распада, где встречается в виде включений в краевых зонах минерала (рис. 5б, 6а), обычно в минеральных парагенезисах фоскоритов и карбонатов средних стадий пиррохлор образуется чуть позже магнетита, захватывая его в виде включений. В

магнетите ранних магматических генераций щелочно-ультраосновных комплексов КЩП образование структур распада, представленных включениями минералов гр. ильменита или шпинели встречается постоянно (Chakhmouradian A.R., Williams, 2004; Ivanyuk et al., 2017). Составы магнетита из редкометальных фоскоритов и карбонатов и включений распада твердого раствора в нем приведены табл. 4, по полученным данным рассчитаны температура и фугитивность кислорода, которые позволяют оценить вариации параметров образования редкометальных руд. Изученные нами фазы, слагающие структуры распада в магнетите представлены ильменитом. Они образуют ориентированные вдоль плоскостей (111) и (100) пластинки микронного размера или более крупные зерна (до 100 мкм), расположенные в центральных частях зерен магнетита (рис. 5). Магнетит и включения ильменита обеднены Al, Si, и Cr, концентрации Nb₂O₅ в магнетите не превышает 0.03 мас. %, а MnO – 0.6 мас. %. В ильмените содержание Nb₂O₅ варьирует от 1.27 мас. % в фоскоритах до 0.23 мас. % в карбонатах. От фоско-

Таблица 4. Химический состав (мас. %) магнетита и включений ильменита в нем из пород карбонатитовой серии месторождения Нескевара, температура (°C) и окислительный потенциал

Ком- понент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	NV 20-21 (PIII)				NV-20-20 C(III)				NV 20-17 C(III)							
	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm
MgO	0.40	2.88	0.40	1.81	0.46	11.68	0.15	11.68	0.24	4.52	0.24	3.97	0.27	4.52	0.27	3.97
Al ₂ O ₃	0.07	0.06	0.07	0.04	0.09	0.04	0.04	0.04	0.07	0.05	0.07	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04
SiO ₂	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06	0.02	0.05	—	0.09	0.07	0.09	0.03	0.06	0.07	0.06	0.03
TiO ₂	1.60	48.64	1.60	47.77	1.03	57.53	0.65	57.53	0.72	52.11	0.72	52.78	1.15	52.11	1.15	52.78
V ₂ O ₃	0.32	0.63	0.32	0.69	0.26	0.87	0.23	0.87	0.11	0.72	0.11	0.80	0.21	0.72	0.21	0.80
Cr ₂ O ₃	0.05	—	0.05	0.06	0.03	—	0.08	—	—	0.03	—	—	0.03	0.03	0.03	—
MnO	0.55	5.69	0.55	6.31	0.24	7.58	0.13	7.58	0.30	4.93	0.30	5.30	0.40	4.93	0.40	5.30
FeO	91.32	40.57	91.32	41.31	88.53	23.64	87.95	23.64	90.06	37.53	90.06	37.48	92.37	37.53	92.37	37.48
ZnO	0.03	0.12	0.03	0.09	0.11	0.21	0.08	0.21	0.04	0.25	0.04	0.19	0.02	0.25	0.02	0.19
Nb ₂ O ₅	0.03	1.04	0.03	1.27	—	0.37	—	0.37	0.00	0.23	—	0.23	—	0.23	—	0.23
Сумма	94.44	99.69	94.44	99.46	90.82	101.94	89.37	101.94	91.70	100.46	91.70	100.9	94.56	100.46	94.56	100.9
Формульные коэффициенты																
Mg	0.023	0.106	0.023	0.067	0.027	0.396	0.009	0.396	0.014	0.163	0.014	0.143	0.015	0.163	0.015	0.143
Al	0.003	0.002	0.003	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
Si	0.003	0.001	0.003	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.004	0.002	0.004	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001
Ti	0.046	0.905	0.046	0.898	0.031	0.984	0.020	0.984	0.021	0.950	0.021	0.963	0.033	0.950	0.033	0.963
V	0.010	0.012	0.010	0.014	0.008	0.016	0.007	0.016	0.003	0.014	0.003	0.016	0.006	0.014	0.006	0.016
Cr	0.001	—	0.001	0.001	0.001	—	0.003	—	—	0.001	—	—	0.001	0.001	0.001	—
Mn	0.018	0.119	0.018	0.134	0.008	0.146	0.004	0.146	0.010	0.101	0.010	0.109	0.013	0.101	0.013	0.109
Fe ⁺³	1.889	0.160	1.889	0.168	1.921	0.010	1.945	0.010	1.943	0.078	1.943	0.053	1.920	0.078	1.920	0.053
Fe ⁺²	1.007	0.679	1.007	0.696	0.995	0.439	1.005	0.439	0.998	0.683	0.998	0.707	1.006	0.683	1.006	0.707
Zn	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0.004	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.004	0.001	0.003
Nb	0.001	0.013	0.001	0.016	—	0.004	—	0.004	—	0.003	—	0.003	—	0.003	—	0.003
Температура и фугитивность кислорода																
T*	542	546	546	546	353	337	430	407	461	436						
T**	637	641	641	641	426	418	542	513	561	529						
lgfO ₂	—16	—16	—16	—16	—32	—33	—21	—23	—21	—23						
T***	652	656	656	656	417	408	548	514	569	534						
lgfO ₂	—16	—16	—16	—16	—34	—35	—21	—24	—20	—23						
T****	610	614	614	614	399	388	507	478	530	500						
lgfO ₂	—16	—16	—16	—16	—33	—33	—21	—23	—21	—23						

Примечания. Прочерк — ниже предела обнаружения элемента. Дополнительно определено содержание CaO (мас. %) 0.04 — № 4, 0.03 — № 9, 11; NiO (мас. %) 0.04 — № 9, 11, 0.06 — № 12, 16. Формульные коэффициенты рассчитаны на сумму катионов равную 3 для магнетита и 2 для ильменита. Параметры рассчитаны по * геотермометру (Powell, Powell, 1977); по геотермометрам ** (Spencer, Lindsley, 1981), *** (Andersen, Lindsley, 1985) и **** (Lepage, 2003).

ритов к карбонатитам в магнетите растет содержание Fe³⁺, а в ильменитовых ламелях оно уменьшается, но растет содержание Ti, Mg, V и Zr.

Подобные закономерности состава ильменита из структур распада в магнетите наблюдались в фоскоритах и карбонатитах Ковдорского ком-

плекса (Ivanyuk et al., 2017). Рассчитанная с использованием программы (Lepage, 2003), температура распада магнетита — наиболее раннего минерала ассоциации и достижения магнетит-ильменитового равновесия, позволяет предположить, что кристаллизация основной массы пирокла в редкометалльных фоскоритах проходила

Таблица 5. Средние содержания TiO_2 (мас. %), Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th, REE, Ba и Sr (мкг/г) в породах комплекса Вуориярви

Порода	TiO_2	Nb*	Nb	Ta	Nb/Ta	Zr	Hf	Zr/Hf	Th	U	Th/U	REE	Sr*	Ba*
Px	3.8	547	410	14	29	282	8	35	42	3	14	726	2067	2200
Px**	5.4	—	284	20	14	493	18	27	39	6	7	1542	467	238
ЩУК	2.7	—	96	5.5	17	347	7.7	45	9	2	5	546	2094	1116
PI**	1.5	—	343	43	8	2960	109	27	53	6	9	540	1185	227
CI	0.9	1823	768	12	64	44	2	22	138	6	23	5808	11775	17725
PII	0.6	7250	2452	114	22	70	3	23	765	10	77	1190	6300	1700
PII**	2.5	—	5042	261	19	2721	82	33	255	107	2	1587	2904	731
СП	0.2	2820	777	21	37	19	1	19	177	3	59	1633	9028	3364
СП**	0.04	—	14	3	5	194	6	32	3	—	—	588	4813	225
PIII	1.5	8299	2978	149	20	462	11	42	967	68	14	1105	3214	2329
СПI	0.7	3447	759	28	27	65	2	33	221	15	15	3570	9500	30283
СПI**	0.4	—	316	24	17	331	9	37	51	—	—	1063	5749	188
СIV	0.2	510	182	3	61	12	1	12	119	1	119	22294	45300	109400
D**	0.1	—	924	2	462	156	14	11	35	—	—	2581	10513	556
PW	1.8	—	557	32	17	729	13	56	—	—	—	—	—	—
CW	0.28	—	309	9	34	256	4	64	—	—	—	—	—	—
L	0.2	—	316	9	35	254	6.8	35	—	—	—	—	—	—

Примечания. Оригинальные ICP-MS и РФА (отмеченные звездочкой) данные для пироксенитов (Px), фоскоритов (PII, III) и карбонатитов (CI–IV) из редкометальных ассоциаций месторождения Нескевара. Литературные данные для Px** – пироксенитов (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005), PI**, PII** – фоскоритов и СП**, ПI** – кальцитовых и D** – доломитовых карбонатитов (Zaitsev et al., 2015). ЩУК – средний состав первичного расплава, принятый для щелочно-ультраосновных комплексов КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009); средние составы для магматических фоскоритов и силикокарбонатитов мира – PW, кальцио-, магнизи- и феррокарбонатитов мира – CW; вычисленный состав карбонатитового расплава – L (Chakhmouradian, 2006). – литературные данные отсутствуют.

при температуре выше $610^{\circ}C$, а в сосуществующих с ними карбонатитах третьей стадии при температурах выше $400^{\circ}C$, при этом $lgfO_2$ варьировала от -16 до -33 (ΔNNO от $+1.5$ до -5). Сильные вариации температуры распада магнетита отмечались и в магматических фоскоритах и карбонатитах Ковдорского комплекса – от 400 до $750^{\circ}C$ (Ivanuyk et al., 2017). Такой разброс данных вероятно вызван тем, что большинство геотермометров откалиброваны до температур 600 – $800^{\circ}C$. Карбонатит III стадии в котором температура магнетит-ильменитового равновесия в некоторых зернах магнетита достигается при $530^{\circ}C$ и $lgfO_2$ – -21 ($\Delta NNO + 1.5$), сформировался в результате наложения на более ранний фоскорит, содержит реликтовый флогопит и существенное количество апатита, такой магнетит мог быть также реликтовым. Наиболее вероятными температурами формирования основного объема пирохлора в фоскоритах и сосуществующих карбонатитах средних стадий являются 610 и $500^{\circ}C$ при $\Delta NNO +2$ и -0.3 соответственно, что является близким к буферной системе QFM (Батанова и др., 2000).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление оригинальных данных по геохимии пород редкометальной зоны и литературных данных по геохимии пироксенитов, ийолитов, фоскоритов и карбонатитов центральной части комплекса Вуориярви (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005; Zaitsev et al., 2015) представлено на дискриминационных диаграммах распределения редких элементов в отношении к примитивной мантии и углисту хондриту (рис. 9, 10). При высоких, более 0.5 мас. %, концентрациях в породах Sr, Ba и Nb для построений использовались данные РФА (см. гл. Методы исследования). Для сравнительного анализа на диаграммах показаны составы модельного щелочно-ультраосновного расплава – первичного для формирования палеозойских карбонатитовых интрузий КЩП (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Митрофанов, 2009) и средний состав кальцитовых карбонатитов мира (Woolley, Kempe, 1989). В табл. 5 приведены данные средних содержаний HFSE, REE, Ba и Sr для пород комплекса Вуориярви, модельных щелочно-ультраосновного и карбонатитового расплава, а

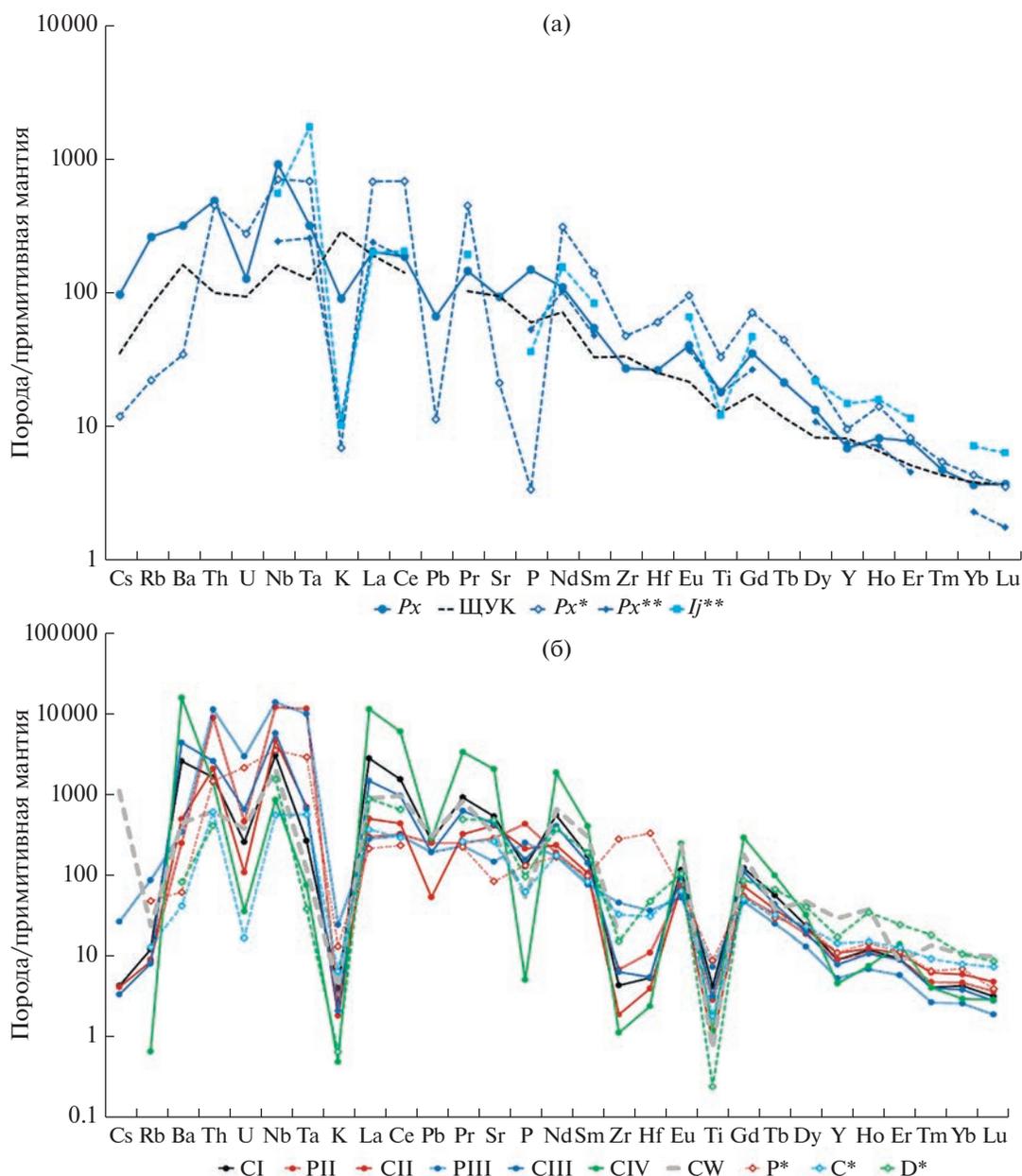


Рис. 9. Распределение редких элементов, нормализованных к примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014): (а) — в пироксенитах (Px) рудной зоны участка Нескевара, пироксенитах и ийолитах (Ij) комплекса Вуориярви по литературным данным — * (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013), ** (Brassinnes et al., 2005), ЩУК — первичный расплав для щелочно-ультраосновных комплексов КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009); (б) — в фоскоритах и карбонатах разных стадий формирования рудной зоны Нескевара и * — других участков комплекса Вуориярви (Zaitsev et al., 2015), CW* — в кальцитовых карбонатах мира (Woolley, Kemppe, 1989).

также фоскоритов и карбонатов мира (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Chakhmouradian, 2006). В таблице обобщены литературные данные для пироксенитов и фоскоритов по 8 анализам, кальцитовых карбонатов — 5 анализам и единичный анализ для доломитового карбоната (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005; Zaitsev et al., 2015), для средних составов фоскоритов и карбонатов

мира число используемых анализов варьирует в зависимости от элемента, максимально использовалось 48 составов фоскоритов и 189 карбонатов (Chakhmouradian, 2006).

Анализ оригинальных данных показал, что пироксениты и ийолиты различных участков комплекса Вуориярви сильно обогащены несовместимыми элементами по отношению к примитивной мантии, а концентрация их на порядок

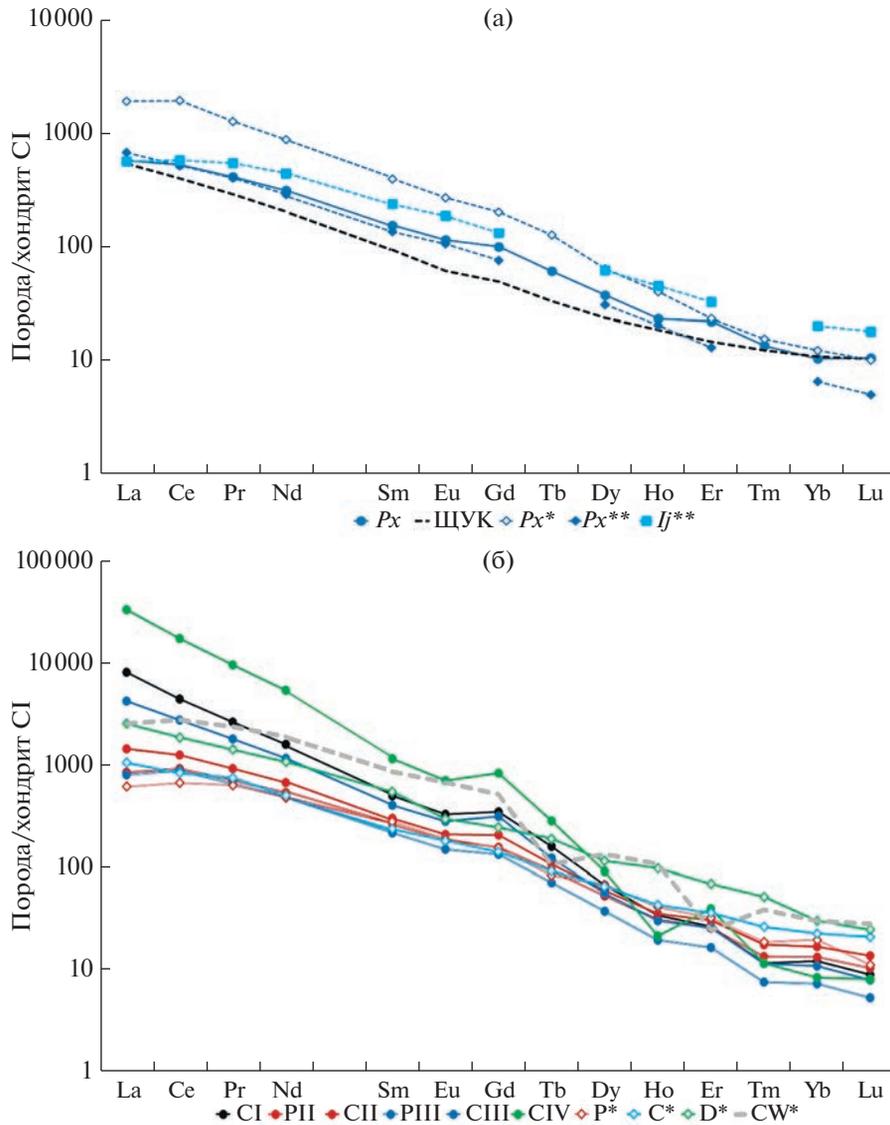


Рис. 10. Распределение редкоземельных элементов, нормализованных к углистому хондриту (Palme, O'Neill, 2014): (а) – в пироксенитах рудной зоны участка Нескевара (*Px*), пироксенитах и ийолитах (*Ij*) комплекса Вуориярви по литературным данным – * (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013), ** (Brassinnes et al., 2005), ЩУК – первичный расплав для щелочно-ультраосновных комплексов КШП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009); (б) – в фоскоритах и карбонатах разных стадий формирования рудной зоны Нескевара и * других участков комплекса Вуориярви (Zaitsev et al., 2015), CW* – в кальцитовых карбонатах мира (Woolley, Kempe, 1989).

выше, чем в исходном щелочно-ультраосновном расплаве (Арзамасцев, Митрофанов, 2009). Конфигурации спектров распределения элементов для этих пород сходны с полученными для первичного щелочно-ультраосновного расплава, но минимумы и максимумы выражены более отчетливо (рис. 9а, 10а), отмечаются положительные Th, Nb, Ta и отрицательные K, U, Ti, Pb, Y аномалии. Средние содержания Ti, Zr, Hf, U, Sr, Ba и REE в пироксенитах из рудной редкометальной зоны сопоставимы с содержаниями в нерудных пироксенитах, но выше по отношению к Nb, Ta и Th. Изученные пироксениты по сравнению с пер-

вичным расплавом имеют более низкое Zr/Hf – 35 и более высокие Nb/Ta – 29 и Th/U – 14 отношения (табл. 5). Пироксениты, как одна из первых фаз, отделившаяся от обогащенного несовместимыми элементами щелочно-ультраосновного расплава, характеризуются повышенными содержаниями REE, пологим спектром их распределения со слабо выраженной отрицательной европиевой аномалией (рис. 10а), что объясняется тем, что состав расплава не отвечает условиям, при которых может кристаллизоваться плагиоклаз. Отмечается увеличение степени фракционирования LREE от безрудных пироксенитов с $(La/Yb)_N$ около

50 (табл. 3), которое соответствует модельному щелочно-ультраосновному расплаву к рудным перовскит-содержащим пироксенитам с $(La/Yb)_N$ около 190 (Арзамасцев, Арзамасцева, 2013). Как показано в предыдущих исследованиях (Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013), высокие содержания HFSE и REE характерны для кумулятивных порообразующих и акцессорных фаз щелочно-ультраосновных систем, содержащих эти элементы в качестве примесей, например, обогащение Zr клинопироксена, Nb, Ta, Th, U и REE перовскита, Nb и Th ильменита, REE фторапатита. Ранняя кристаллизация таких минералов приводит к обеднению остаточного фойдолитового расплава и его производных – мельтейгит-ийолитовых пород редкими и редкоземельными элементами (Арзамасцев, Арзамасцева, 2013). Пироксениты, обогащенные REE, кристаллизуются на ранних стадиях, их рудные перовскит-магнетитовые разновидности выявлены в западной и восточной частях комплекса Вуориярви (Афанасьев, 2011). В центральной части комплекса, в том числе на участке Нескевара, развиты менее обогащенные REE и более обогащенные Nb, Ta и Th пироксениты.

Породы карбонатитовой серии комплекса по сравнению с первичным щелочно-ультраосновным расплавом и его производными, содержат редких металлов и REE на порядок больше, чем пироксениты (табл. 3, 5, рис. 9).

Конфигурации спектров распределения несовместимых элементов для фоскоритов и карбонатитов сходны с кальцитовыми карбонатитами мира (Woolley, Kempe, 1989) и с пироксенитами комплекса. Положение отрицательных Cs, U, K, Pb, Ti и Y и положительных Th, Nb и Ta аномалий в породах карбонатитовой серии совпадает с наблюдаемыми для пироксенитов, но амплитуда аномалий в фоскоритах и карбонатитах редкометальной зоны участка Нескевара гораздо сильнее. Характерны минимумы для Rb, Zr и Hf и максимумы для Ba и Sr (рис. 9б). Наиболее обогащенными высокозарядными элементами являются фоскориты редкометальной зоны средних стадий формирования (табл. 5), сосуществующие с ними карбонатиты имеют содержания Th, Nb и Ta, близкие к средним их содержаниям в фоскоритах других участков комплекса (рис. 9б). Nb/Ta отношение в фоскоритах средних стадий из редкометальной зоны варьирует слабо – от 20 до 22 (табл. 5) и близко к среднему значению отношения в фоскоритах мира (Chakhmouradian, 2006). Для фоскоритов и карбонатитов комплекса Вуориярви, в целом, Nb/Ta отношение не стабильно и варьирует – от 5 в обедненных акцессорными минералами ранних кальцитовых карбонатитах до 460 в поздних доломитовых и кальцит-доломитовых карбонатитах, состав которых сильно различает-

ся в зависимости от воздействия наложенных гидротермальных процессов. Рост Nb/Ta отношения от ранних к поздним дифференциатам карбонатитового расплава соответствует общему тренду, наблюдаемому для процессов эволюции карбонатитовых магм и их флюидных производных в КЩП (Chakhmouradian, 2006; Linnen et al., 2014; Yaxley et al., 2022). Стабильность Nb/Ta отношения в фоскоритах, вероятно, определяется тем, что они являются начальными выплавками карбонатитового расплава, обогащенного несовместимыми элементами, а на ликвидусе в существенных (рудных) количествах кристаллизуются редкометальные фазы (Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006; Когарко и др., 2013; Linnen et al., 2014; Zaitsev et al., 2015), главным образом, минералы гр. пирохлора. Состав пирохлора в породах карбонатитовой серии магматического этапа варьирует в отношении Ti, Nb и Ta, содержание Nb по отношению к Ti и Ta увеличивается в минерале карбонатитов поздних стадий (Субботин, Субботина, 2000; Сорохтина и др., 2019, 2022; Chakhmouradian, Williams, 2004). В то же время, в породах, где пирохлоровая минерализация рассеяна, основными минералами-концентраторами редких металлов могут выступать перовскит, цирконолит, ильменит, и ряд других, Nb/Ta отношение в которых варьирует в очень широких пределах (Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006). В поздних карбонатитах магматически-карботермального генезиса общее содержание HFSE заметно уменьшается, минералами-концентраторами становятся оксиды Nb, Ti-Nb и Zr, а также силикаты с OH^- или H_2O группами, которые формируются за счет изменения первичных Ti-Zr-Nb фаз (Волошин и др., 1989; Субботин, 1998; Сорохтина, 2000; Чуканов и др., 2003; Сорохтина и др., 2019, 2022; Chakhmouradian, Williams, 2004). Обогащение редкими металлами фоскоритов по отношению к сосуществующим карбонатитам отмечается и для Ковдорского щелочно-ультраосновного комплекса КЩП (Расс и др., 2020) и для средних составов фоскоритов мира (Chakhmouradian, 2006). Наиболее вероятным механизмом разделения карбонатной и фосфатно-силикатной составляющих на сегодняшний день считается жидкостная несмешиваемость (Расс и др., 2020; Chakhmouradian, 2006; Zaitsev et al., 2015; Yaxley et al., 2022).

Породы карбонатитовой серии редкометальной зоны обеднены Zr и Hf, по сравнению с первичным расплавом и пироксенитами (табл. 5), при этом Zr/Hf отношение уменьшается от раннемагматических фаз к поздним, минералы циркония распространены в ранних фоскоритах локально. Более низкие концентрации Zr и Hf в породах карбонатитовой серии средних магматических стадий (табл. 5) по сравнению с фоскоритами из других участков комплекса и фоскоритами мира

(Chakmouradian, 2006; Zaitsev et al., 2015), могут объясняться фракционированием высокотемпературных минералов-концентраторов, например, бадделита и цирконолита на ранних магматических стадиях (Субботин, 1998; Сорохтина, 2000; Chakmouradian, Williams, 2004), что приводит к обеднению следующих порций карбонатитового расплава в отношении этих элементов. Циркон в небольших количествах встречается в контактовых зонах карбонатитов с пироксенитами и в карбонатитах поздних стадий. В карбонатитах минерал формируется или локально в поздних карбонатитах из карботермального раствора при повышении активности SiO_2 , или за счет автотасоматической переработки ранних фоскоритов, содержащих титан-циркониевые и циркониевые минералы, в пироксенитах – в результате автотасоматической переработки, обогащенных Zr пироксенов (Волошин и др., 1989; Сорохтина, 2000; Chakmouradian, Williams, 2004), в этом минерале из карбонатитовых комплексов КЩП может концентрироваться 200–1400 ppm Zr (Арзамасцев, Арзамасцева, 2013).

По сравнению с породами карбонатитовой серии и карбонатитами мира (Woolley, Kemp, 1989), фоскориты III стадии обогащены Th, а фоскориты II стадии характеризуются повышенными концентрациями U, при этом в породах карбонатитов серии – $\text{Th} > \text{U}$ (табл. 5). Содержание Th закономерно снижается в карбонатитах поздних магматических стадий. Рост Th/U отношения в процессе магматической дифференциации от пироксенитов к фоскоритам и снижение его в карбонатитах отмечался и для сходного по петрологии щелочно-ультраосновного комплекса Гули, Полярная Сибирь (Когарко и др., 2013). Такое поведение радиоактивных элементов объясняется фракционной кристаллизацией минералов с различной величиной коэффициентов распределения Th и U, таких как минералы гр. апатита, цирконолита, пирохлора, что справедливо и в нашем случае. Высокое Th/U отношение в карбонатитах IV стадии вероятно связано с поздними автотасоматическими и гидротермальными процессами, проходящими на контакте с более ранними породами карбонатитовой серии. При этом Th в ходе катионно-обменных процессов мог извлекаться, например, из пирохлора и накапливаться в гидротермальном растворе, а затем в виде примеси входить в структуру поздних редкоземельных фосфатов и карбонатов, таких как монацит-(Ce) – до 6, гидроксилбастнезит – до 0.5 и анкилит-(Ce) – до 0.4 мас. % ThO_2 (Кириллов, 1964; Wall, Zaitsev, 2004).

Содержание REE совместно с Ba и Sr последовательно растет от пироксенитов к фоскоритам и карбонатитам, максимально обогащая карбонатиты IV стадии и гидротермальные Sr-Ba-REE

карбонатные жилы (табл. 3, 5). Обогащение поздних карбонатитов REE вероятно связано с тем, что первичный щелочно-ультраосновной расплав, рассчитанный для КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009), содержал достаточно высокие их концентрации, а ранняя кристаллизация перовскита не привела к обеднению отделенного карбонатитового расплава в отношении этих элементов. Концентрированию этих элементов способствует и то, что в объемном отношении карбонатитовый расплав уступает щелочно-ультраосновному. Спектры распределения REE элементов (рис. 10) для пироксенитов, ийолитов и пород карбонатитовой серии подобно первичному расплаву, имеют близкую конфигурацию с преобладанием LREE над HREE, Eu аномалия не выражена, но тетрадный эффект фракционирования REE заметен, особенно в поздних карбонатитах (рис. 10). Породы карбонатитовой серии магматической стадии отличаются от средних кальцитовых карбонатитов мира более сглаженной конфигурацией спектра распределения и слабой отрицательной аномалией по Ho, которая в поздних карбонатитах становится наиболее заметной. S. Brassinnes и др. (2005) для пород комплекса Вуориярви было показано, что Y/No отношение является устойчивым индикатором, показывающим когенетичность всех дифференциатов щелочно-ультраосновного расплава, для которых этот показатель выдерживается в пределах 22.7. В породах редкометальной зоны этот показатель варьирует от 21 до 24, уменьшаясь до 15 в поздних карбонатитах. Показано, что Y/No отношение в магматических карбонатитах близко к хондритовому и к установленным в основных силикатных расплавах, обогащенных H_2O , P и летучими компонентами – F, Cl, CO_2 , поведение REE нарушается и степень фракционирования усиливается в гидротермальных системах – Y/No уменьшается до 15 (Bau, 1996). Поведение Y по отношению к лантаноидам и нарушение отношений, помимо заряда и радиуса, контролируются формированием стабильных комплексов с различными компонентами – щелочные элементы, P, F, Cl, CO_2 . В следствии этого, фракционирование REE, а также высокозарядных элементов, их аномальное распределение в минералах-носителях проявляется только в дифференцированных расплавах, обогащенных этими компонентами и является характеристическим. Оно показывает момент перехода магматического процесса в магматически-гидротермальный и гидротермальный. Расплавы, обогащенные H_2O , P, щелочами и летучими компонентами являются промежуточными между первичными ультраосновными расплавами и гидротермальными расплав-растворами, нехарактерное поведение HFSE обуславливается химическими реакциями с F, Cl, P и щелочами, что приводит к их выносу из распла-

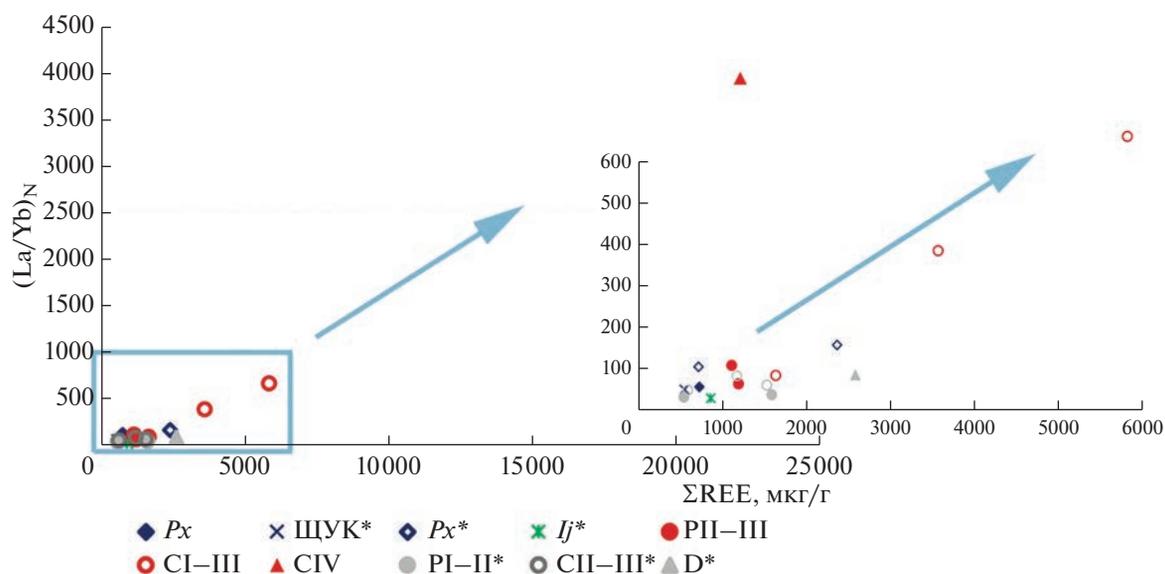


Рис. 11. Фракционирование редких земель в породах щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви: *Px* – пироксениты, *PI-III* – фоскориты и *CI-IV* – карбонатиты разных стадий из рудной зоны участка Нескевара; *Px** – пироксениты и *Ij** – ийолиты, *PI-II**, *CII-III** и *D** – породы карбонатитовой серии из различных участков комплекса (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005; Zaitsev et al., 2015), ЩУК – модельный щелочно-ультраосновной расплав для КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009). На врезке показана область построения, выделенная прямоугольным контуром.

ва в раствор (флюид) и нарушению Y/No отношения (Вау, 1996). Для палеозойской КЩП показано, что степень фракционирования REE и $(La/Yb)_N$ отношение увеличиваются от щелочно-ультраосновных пород к наиболее поздним дайковым щелочным сериям (Арзамасцев, Митрофанов, 2009), подобное наблюдается и для последовательно формирующихся пород редкометальной зоны. Среднее $(La/Yb)_N$ отношение в пироксенитах составляет 67, в фоскоритах всех стадий – 92, в средних кальцитовых карбонатитах магматических стадий – 544, а в доломитовых – 3790 (табл. 3, рис. 11). Все это доказывает, что щелочно-ультраосновной расплав сильно фракционирует на стадии отделения от него карбонатитовой, а в дальнейшем карботермальной составляющих. Кроме этого нарушение распределения редких земель может происходить и в результате воздействия на породы поздних гидротермальных растворов. Высокая щелочность и насыщенность летучими компонентами карбонатитовых систем повышает его способность к растворению редких земель. В поздних производных карбонатитового расплава роль флюида в концентрировании и переносе REE , Ba и Sr усиливается, а при автотерматическом воздействии таких расплав-растворов на вмещающие пироксениты или ийолиты появляется возможность дополнительной экстракции редких земель (Zaitsev et al., 1998; Zaitsev, Wall, 2004; Chakhmouradian, Zaitsev, 2012; Giebel et al., 2017; Kozlov et al., 2020; Nabyal et al., 2020).

Все эти процессы объясняют формирование редкоземельных, бариевых и стронциевых рудных горизонтов в карбонатитовых комплексах. На высокотемпературных стадиях REE и Sr входят в качестве примесных элементов в перовскит, пироклор и фторapatит, а Ba – в минералы группы слюд и редкометальные оксиды, в более низкотемпературных условиях с повышением активности карбонат-ионов, H_2O , F , Cl , S и увеличении степени окисления, эти элементы образуют собственные карбонатные, фосфатные и сульфатные $Ba-Sr-REE$ минералы, а акцессорные оксиды и силикаты редких металлов замещаются обогащенными Ba и Sr гидроксид или водосодержащими фазами (Субботин, 1998; Субботин и др., 1999; Субботин, Субботина, 2000; Сорохтина и др., 2019, 2022; Bulakh et al., 2000; Wall, Zaitsev, 2004; Chakhmouradian, Zaitsev, 2012; Zaitsev et al., 2015). Наблюдаемая нами закономерная смена состава породообразующих и акцессорных фаз для разных стадий, подтверждает описанные закономерности распределения несовместимых элементов в дифференциатах модельного карбонатитового расплава (Chakhmouradian, 2006).

Остаточная магматическая природа карбонатитовых расплавов подтверждается экспериментами в смешанных $Ca-Ba-Sr-REE$ карбонатных системах, которые показывают устойчивость расплавов при низких 0.2–1.5 ГПа давлениях и температурах 725–975°C (Wyllie et al., 1996; Nabyal et al., 2020). С ростом окислительно-восстановитель-

ного потенциала и уменьшением температуры создаются условия для концентрирования высокозарядных элементов в собственных минеральных фазах. Расчет температуры распада твердого раствора в магнетите из редкометальных пород карбонатитовой серии показал, что наибольший объем пироклора мог формироваться при температурах выше 600°C в фоскоритах и 500°C в карбонатитах, \lg/O_2 от -16 до -23 (ΔNNO от $+1.5$ до -0.3), соответственно. Это согласуется со значениями температуры, полученными по ильменит-магнетитовому термометру для фоскоритов второй стадии формирования Ковдорского комплекса – 647°C при $\lg/O_2 = -18$ (Расс и др., 2020). Полученные оценки температур сопоставимы с данными по температурам гомогенизации расплавных включений для пород карбонатитовой серии ранних магматических стадий комплекса Вуориярви, которые в оливине, клиногумите и апатите варьируют от 760 до 915°C, по данным гомогенизации флюидных включений в апатите могут достигать 440°C (Соколов, 2005), а в лабунцовите из поздних карбонатитов Ковдора 200°C (Sokolov, 2014).

ВЫВОДЫ

В ходе исследования пород участка Нескевара выявлено дифференцированное обогащение несовместимыми элементами пироксенитов, фоскоритов и карбонатитов. Фоскориты сильнее обогащались Ti, Nb, Ta, Zr, Hf и Th, а карбонатиты, в особенности их поздние дифференциаты – REE, Sr и Ba.

Рудные концентрации редких металлов обнаруживаются в фоскоритах и сосуществующих с ними карбонатитах средних стадий формирования. Максимальное содержание Nb – 16000, Th – 2800 и Zr – 4000 мкг/г установлено в кальцит-тетраферрифлогопитовых фоскоритах, REE – 25800 мкг/г – в поздних кальцит-доломитовых карбонатитах. На магматическом этапе в ходе кристаллизации обогащенного редкими металлами карбонатитового расплава, фосфато-силикатная часть расплава аккумулировала Nb, Ta, Zr, Th и U, а карбонатная – REE, в ходе постмагматических процессов происходило дополнительное обогащение REE совместно с Ba и Sr.

Изучение последовательности кристаллизации минералов в редкометальных фоскоритах и карбонатитах средних стадий показало, что магнетит и пироклор кристаллизуются близко-одновременно. По данным магнетит-ильменитового геотермометра, температура кристаллизации минералов гр. пироклора на основной стадии образования редкометальных руд была не ниже 500–600°C при ΔNNO от -0.3 и $+1.5$ соответственно.

Геохимические данные для пироксенитов и пород карбонатитовой серии, в том числе рудной редкометальной зоны участка Нескевара, показывают сходное поведение несовместимых элементов, что может указывать на общий источник их формирования, которым как было рассчитано для щелочно-ультраосновных комплексов КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009) мог быть обогащенный меланефелиновый расплав. Карбонатитовые и щелочно-ультраосновные расплавы могли сформироваться близко-одновременно и являться дифференциатами такого расплава.

Карбонатитовый расплав, отделяясь на ранних этапах формирования щелочно-ультраосновных комплексов, характеризовался высокой щелочностью и насыщенностью летучими компонентами, в процессе кристаллизационной дифференциации его способность к растворению HFSE и REE повышалась. Эволюция расплава в сторону обогащения редкими металлами контролировалась петрологическими и кристаллохимическими факторами: общим трендом последовательного образования ликвидусных фаз с варьирующим содержанием парных высокозарядных элементов в качестве примесей в главных минералах (перовскит, титановые гранаты, ильменит) и в качестве главных компонентов в аксессуарных фазах (кальцитрит, бадделеит, минералы гр. цирконолита и пироклора). Фракционирование ликвидусных фаз-носителей HFSE в первичном расплаве изменяет Nb/Ta, Zr/Hf и Th/U отношения от ранних к поздним его дифференциатам. Уменьшение концентрации редких металлов и увеличение REE, Sr и Ba сопровождается уменьшением Y/No и ростом $(La/Yb)_N$ отношений, что является характеристическим для процессов эволюции щелочно-ультраосновных, карбонатитовых расплавов и их карбо-термальных производных.

Авторы выражают искреннюю благодарность научному редактору д.г.-м.н. А.В. Гирнису и рецензентам статьи д.г.-м.н. А.А. Арзамасцеву и д.г.-м.н. И.Т. Расс за внимательное прочтение рукописи и сделанные замечания, а также к.г.-м.н. В.А. Зайцеву за обсуждение результатов расчета физико-химических параметров.

Работа выполнена при поддержке госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В. (2013) Геохимические индикаторы эволюции щелочно-ультраосновных серий палеозойских массивов Фенноскандинавского щита. *Петрология*. **21**(3), 277–308.
- Арзамасцев А.А., Беа Ф., Глазнев В.Н., Арзамасцева Л.В., Монтеро П. (2001) Кольская щелочная провинция в палеозое: оценка состава первичных мантийных расплавов и условий магмогенерации. *Российский журнал наук о Земле*. **3**(1), 1–35.

- Арзамасцев А.А., Митрофанов Ф.П. (2009) Палеозойские плюм-литосферные процессы в Северо-Восточной Фенноскандии: оценка состава первичных мантйных расплавов и условий магмогенерации. *Петрология*. 17(3), 324-336.
- Арзамасцев А.А., Фу Ян Ву (2014) U-Pb Геохронология и изотопная (Sr, Nd) систематика минералов щелочно-ультраосновных массивов Кольской провинции. *Петрология*. 22(5), 496-515.
- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Роза ветров, 152.
- Балаганский В.В., Горбунов И.А., Мудрук С.В. (2016) Палеопротерозойские Лапландско-Кольский и Свекофеннский орогены (Балтийский щит). *Вестник Кольского научного центра РАН*. 3(26), 5-11.
- Батанова А.М., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Плечов П.Ю., Шекина Т.И. (2000) Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 416.
- Беловицкая Ю.В., Пеков И.В. (2004) Генетическая минералогия группы бербанкита. *Новые данные о минералах*. 39, 51-65.
- Булах А.Г., Иванников В.В. (1984) *Проблемы минералогии и петрологии карбонатитов*. Л.: ЛГУ, 240 с.
- Волошин А.В., Субботин В.В., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. (1989) Натриевые цирконосиликаты из карбонатитов Вуориярви (Кольский полуостров). *Новые данные о минералах*. 36, 3-12.
- Волошин А.В., Субботин В.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П., Зайцев А.Н. (1990) Маккельвиит из карбонатитов и гидротермалитов щелочных пород Кольского полуострова (первые находки в СССР). *ЗВМО*. 119(6), 76-86.
- Капустин Ю.Л. (1971) Минералогия карбонатитов. М.: Наука, 288.
- Кириллов А.С. (1964) Гидроксилбастнезит — новая разновидность бастнезита. *ДАН СССР*. 159(5), 1048-1050.
- Когарко Л.Н., Сорохтина Н.В., Кононкова Н.Н., Климович И.В. (2013) Уран и торий в минералах карбонатитов Гулинского массива, Полярная Сибирь. *Геохимия*. (10), 855-865.
- Kogarko L.N., Sorokhtina N.V., Kononkova N.N., Klimovich I.V. (2013) Uranium and Thorium in Carbonatitic Minerals from the Guli Massif, Polar Siberia *Geochem. Int.* 51(10), 767-776.
- Козлов Е.Н., Фомина Е.Н., Сидоров М.Ю., Киркин В.В. (2018) Генезис апокарбонатитовых титанистых метасоматитов редкоземельного рудопроявления Петяйян-вара (Вуориярви, Кольский регион). *Вестник МГТУ*. 21(1), 37-50.
- Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкина Н.Н., Громьяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журн. аналитической химии*. 75(5), 394-407.
- Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Е.А., Римская-Корсакова О.М., Нефедов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. (1965) *Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии: (Геология, петрология, минералогия и геохимия)*. Л.: Недра, 776.
- Лапин А.В., Куликова И.М. (2000) Онтогенетические типы зональности кристаллов пирохлора в карбонатитах и их диагностика *ЗВМО*. 1, 75-82.
- Методика количественного химического анализа. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение фтора, натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, скандия, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, стронция, циркония, ниобия в горных породах, рудах и продуктах их переработки. Методика № 439-РС. (2010) М.: Изд-во ВИМС, 94.
- Расс И.Т., Петренко Д.Б., Ковальчук Е.В., Якушев А.И. (2020) Фоскориты и карбонатиты: взаимоотношения, возможные петрогенетические процессы и исходная магма (массив Ковдор, Кольский п-ов). *Геохимия*. 65(7), 627-653.
- Rass I.T., Petrenko D.B., Koval'chuk E.V., Yakushev A.I. (2020) Phoscorites and Carbonatites: Relations, Possible Petrogenetic Processes, and Parental Magma, with Reference to the Kovdor Massif, Kola Peninsula *Geochem. Int.* 58(7), 753-778.
- Соколов С.В. (2005) Физико-химические условия формирования оруденения в породах карбонатитовой серии. *Разведка и охрана недр*. 4, 29-32.
- Сорохтина Н.В. (2000) Минералогия карбонатитов в зонах контакта с ультраосновными, щелочными породами и фенитами Себляврского массива. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 25 с.
- Сорохтина Н.В., Беляцкий Б.В., Антонов А.В., Лепехина Е.В., Кононкова Н.Н. (2019) Фазовая и внутрифазовая неоднородность минералов группы пирохлора и вариации возраста формирования редкометальной минерализации массива Вуориярви, Кольский п-ов. *Труды Ферсмановской научной сессии*. 16, 559-564.
- Сорохтина Н.В., Беляцкий Б.В., Кононкова Н.Н. (2022) Неоднородность состава минералов группы пирохлора и возраст редкометальных руд щелочно-ультраосновного с карбонатитами комплекса Вуориярви, Кольский п-ов. *Уральская минералогическая школа*. Екатеринбург: ООО Универсальная Типография "Альфа Принт", 143-145.
- Сорохтина Н.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (2001) Ca-Sr-Ba карбонаты из карбонатитов Кольского полуострова. *ЗВМО*. 5, 91-98.
- Сорохтина Н.В., Кононкова Н.Н. (2018) Сульфидные ассоциации пород карбонатитовой серии массивов Себлявр и Вуориярви, Кольский п-ов. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 15, 348-352.
- Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. (1999) М.: Изд-во ВИМС. 96.
- Субботин В.В. (1990) Структурный контроль и минералогическая зональность редкометального оруденения в массиве Вуориярви. *Щелочной магматизм северо-восточной части Балтийского щита*. Апатиты: КНЦ АН СССР, 76-79.
- Субботин В.В. (1998) Минералогия циркония и ниобия в породах карбонатитовой серии щелочно-ультра-

- основных массивов Кольского полуострова. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: СПбГУ, 20.
- Субботин В.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (1991) Бариевые цеолиты из карбонатитов Кольского полуострова. *Новые данные по минералогии редких элементов Кольского полуострова*. Апатиты: КНЦ АН СССР, 49-52.
- Субботин В.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю. (1999) Кальциобурбанкит и бурбанкит из карбонатитового массива Вуориярви (новые данные). *ЗВМО*. **1**, 78-87.
- Субботин В.В., Субботина Г.Ф. (2000) Минералы группы пироклора в фоскоритах и карбонатитах Кольского полуострова. *Вестник МГТУ*. **3(2)**, 273-284.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Волошин А.В., Субботин В.В., Сорохтина Н.В., Расцветаева Р.К., Кривовичев С.В. (2003) Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 323.
- Фролов А.А., Толстов А.В., Белов С.В. (2003) Карбонатитовые месторождения России. М.: НИА Природа, 494.
- Andersen D.J., Lindsley D.H. (1985) New (and final!) models for the Ti-magnetite/ilmenite geothermometer and oxygen barometer. *Spring Meeting Eos Transactions. American Geophysical Union*. **66(18)**, 416.
- Bacon C.R., Hirschmann M.M. (1988) Mg/Mn partitioning as a test for equilibrium between coexisting Fe-Ti oxides. *Am. Mineral*. **73**, 57-61.
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 323-333.
- Bayanova T., Subbotin V., Drogobuzhskaya S., Nikolaev A., Steshenko E. (2019) Baddeleyite from large complex deposits: significance for Archean-Paleozoic plume processes in the Arctic region (NE Fennoscandian Shield) based on U-Pb (ID-TIMS) and LA-ICP-MS data. *Open Journal of Geol.* **9**, 474-496.
- Bell K. (1989) *Carbonatites: genesis and evolution*. London: Unwin Hyman. 618.
- Bell K., Rukhlov A.S. (2004) Carbonatites from the Kola Alkaline Province: origin, evolution and source characteristics. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). **10**. The Mineralogical Society, London, United Kingdom, 421-455.
- Brassinnes S., Demaiffe D., Balaganskaya E., Downes H. (2003) New mineralogical and geochemical data on the Vuorijarvi ultramafic, alkaline and carbonatitic complex (Kola Region, NW Russia) *Per. Mineral.* **72**. Special issue: Eurocarb, 79-86.
- Brassinnes S., Balaganskaya E., Demaiffe D. (2005) Magmatic evolution of the differentiated ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion of Vuorijarvi (Kola Peninsula, Russia). A LA-ICP-MS study of apatite. *Lithos*. **85(1-4)**, 76-92.
- Bulakh A.G., Nesterov A.R., Zaitsev A.N., Pilipuk A.N., Wall F., Kirillov A.S. (2000) Sulfurcontaining monazite-(Ce) from late-stagemineral assemblages at the Kandaguba and Vuorijarvi carbonatite complexes, Kola Peninsula, Russia. *Neues Jb. Mineral. Monat.* **5**, 217-233.
- Chakhmouradian A.R. (2006) High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chemical Geology*. **235**, 138-160.
- Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Zaitsev A.N., Couëslan C., Xue C., Kynický J., Mumin A.H., Yang P. (2017) Apatite in carbonatitic rocks: compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. *Lithos*. **274-275**, 188-213.
- Chakhmouradian A.R., Williams C.T. (2004) Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula, Russia. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. **10**, 293-340.
- Chakhmouradian A., Zaitsev N. (2012) Rare earth mineralization in igneous rocks: sources and processes. *Elements*. **8(5)**, 347-353.
- Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaiffe D. (2005) Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review. *Lithos*. **85**, 48-75.
- Ernst R.E., Bell K. (2010) Large igneous provinces (LIPs) and carbonatites. *Mineral. and Petrol.* **98**, 55-76.
- Fomina E.N., Kozlov E.N. (2021) Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopic evidence for REE carbonatite formation processes in Petyayan-Vara (Vuorijarvi massif, NW Russia). *Lithos*. **398-399**, 106282. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106282>
- Ivanyuk G.Yu., Kalashnikov A.O., Pakhomovsky Ya.A., Mikhailova J.A., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Sokharev V.A., Bazai A.V., Goryainov P.M. (2016) Economic minerals of the Kovdor baddeleyite-apatite-magnetite deposit, Russia: mineralogy, spatial distribution and ore processing optimization. *Ore Geology Reviews*. **77**, 279-311.
- Ivanyuk G.Yu., Kalashnikov A.O., Pakhomovsky Y.A., Bazai A.V., Goryainov P.M., Mikhailova J.A., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G. (2017) Subsolidus evolution of the magnetite-spinel-ulvöspinel solid solutions in the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia. *Minerals*. **7(215)**, 1-28.
- Giebel R.J., Gauert C.D.K., Marks M.A.W., Costin G., Markl G. (2017) Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora carbonatite complex, South Africa. *Am. Mineral.* **102(6)**, 1218-1233.
- Kapustin Y.L. (1976) Structure of the Vuorijarvi carbonatite complex. *International Geology Review*. **18(11)**, 1296-1304.
- Karchevsky P.I., Moutte J. (2004) The phoscorite-carbonatite complex of Vuorijarvi, northern Karelia. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. **10**, 163-199.
- Kramm U., Kogarko L.N., Kononova V.A., Vartiainen H. (1993) The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland: precise Rb-Sr ages define 380-360 Ma age range for all magmatism. *Lithos*. **30**, 33-44.
- Kramm U., Kogarko L.N. (1994) Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero apatitic centers, Kola Alkaline Province, Russia. *Lithos*. **32(3-4)**, 225-242.
- Kogarko L.N., Lahaye Y., Brey G.P. (2010) Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula. East-

- ern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics. *Miner. Petrol.* **98**, 197-208.
- Kogarko L.N. (2022) Plume related kimberlites and carbonatites. *Miner. Petrol.*
<https://doi.org/10.1007/s00710-022-00789-9>
- Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Khludneva A.O. (2022) iPlasmaProQuad: a computer system based on a relational DBMS for processing and monitoring the results of routine analysis by the ICP-MS Method. *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: Special Publication commemorating the 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS* (Eds. Kolotov V.P., Bezaeva N.S.) Springer, 350.
- 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**(281), 1-19.
- Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V., Bucharov V., Chernyavsky A., Huber M. (2020) The Petyayan-Vara carbonatite-hosted rare earth deposit (Vuoriyarvi, NW Russia): mineralogy and geochemistry. *Minerals*. **10**(1), 73.
<https://doi.org/10.3390/min10010073>
- Krasnova N.I., Balaganskaya E.G., Garcia B. (2004) Kovdor – classic phoscorites and carbonatites. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. 10, 99-132.
- Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M.J., Bonin B., Bateman P., Bellieni G., Dudek A., Efremova S., Keller J., Lameyre J., Sabine P.A. (2002) *Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences. Subcommission on the systematics of igneous rocks*. Cambridge: Cambridge University Press, 236.
- Lepage L.D. (2003) ILMAT: an Excel worksheet for ilmenite–magnetite geothermometry and geobarometry *Computers & Geosciences*. **29**(5), 673-678.
- Lindsley D.H., Spencer K.J. (1982) Fe-Ti oxide geothermometry: Reducing analyses of coexisting Ti-magnetite (Mt) and ilmenite (Ilm). *Spring Meeting Eos Transactions. American Geophysical Union*. **63**(18), 471.
- Linnen R.L., Samson I.M., Williams-Jones A.E., Chakhmouradian A.R. (2014) Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. *Treatise on Geochemistry* (Second Edition) (Eds. Holland H.D., Turekian K.K., Scott S.D.). Elsevier, 543-568.
- Mitchell R.H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist*. **43**, 2049-2068.
- Mitchell R.H., Gittins J. (2022) Carbonatites and carbothermalites: A revised classification. *Lithos*. **430-431**.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106861>
- Nabyl Z., Massuyeau M., Gaillard F., Tuduri J., Iacono-Marziano G., Rogerie G., Le Trong E., Di Carlo I., Melleton J., Bailly L. (2020) A window in the course of alkaline magma differentiation conducive to immiscible REE-rich carbonatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **282**(1), 297-323.
- Palme H., O'Neill H.S.C. (2014) 3.1 – Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry* (Eds. Holland H.D., Turekian K.K.). Oxford: Elsevier, 1-39.
- Powell R., Powell M. (1977) Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides: a reappraisal. *Mineralogical Magazine*. **41**(318), 257-263.
- Rukhlov A.S., Bell K., Amelin Y. (2015) Carbonatites, isotopes and evolution of the subcontinental mantle: an overview. *Symposium on strategic and critical materials proceedings*. (Eds. Simand G.J., Neetz M.). British Columbia Geological Survey. **3**, 39-64.
- Simandl G.J., Paradis S. (2018) Carbonatites: related ore deposits. Resources, footprint, and exploration methods. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)*. **127**(4), 123-152.
- Sokolov S.V. (2014) The formation conditions of labuntsovite group minerals in the Kovdor massif, Kola Peninsula. *Geology of Ore Deposits*. **56**(8), 671-674.
- Spencer K.J., Lindsley D.H. (1981) A solution model for coexisting iron-titanium oxides. *Am. Mineral.* **66**(11-12), 1189-1201.
- Stormer J.C. (1983) The effects of recalculation on estimates of temperature and oxygen fugacity from analyses of multi-component iron-titanium oxides. *Am. Mineral.* **68**(5-6), 586-594.
- Wall F., Zaitsev A.N. (2004) Rare earth minerals in Kola carbonatites. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. **10**, 341-373.
- Woolley A.R., Kempe D.R.C. (1989) Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions and element distribution. *Carbonatites: Genesis and Evolution* (Ed. Bell K.). London: Unwin Hyman, 1-14.
- Wyllie P.J., Jones A.P., Deng J. (1996) Rare earth elements in carbonate-rich melts from mantle to crust. *Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits*. (Eds. Jones A.P., Wall F., Williams C.T.). London: Chapman and Hall. Mineralogical society series, 77-103.
- Zaitsev A., Bell K. (1995) Sr and Nd isotope data of apatite. Calcite and dolomite as indicators of the source and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **121**, 324-335.
- Zaitsev A.N., Deme'ny A., Sindern S., Wall F. (2002) 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*. **62**, 15-33.
- Zaitsev A.N., 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.
- Zaitsev A.N., Williams T.C., Jeffries T.E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O.V., Spratt J., Petrov S.V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A.P. (2015) Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes. *Ore Geol. Rev.* **64**, 477-498.
- Yaxley G.M., Anenburg M., Tappe S., Decree S., Guzmics T. (2022) Carbonatites: classification, sources, evolution and emplacement. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **50**, 261-293.