

ФОСКОРИТЫ И КАРБОНАТИТЫ: ВЗАИМООТНОШЕНИЯ, ВОЗМОЖНЫЕ ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ИСХОДНАЯ МАГМА (МАССИВ КОВДОР, КОЛЬСКИЙ П-ОВ)

© 2020 г. И. Т. Расс^а, *, Д. Б. Петренко^а, Е. В. Ковальчук^а, А. И. Якушев^а

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

*e-mail: rass@igem.ru

Поступила в редакцию 06.03.2019 г.

После доработки 31.07.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Проведены петрохимические, геохимические и минералогические исследования пород фоскорит-карбонатитового комплекса в составе Ковдорского щелочно-ультраосновного массива. Установлено, что, в отличие от принятой точки зрения, редкие элементы концентрируются не в собственно карбонатитах, а в генетически с ними связанных фоскоритах. Выявлена эволюция составов и зональности минералов последовательных генераций тех и других в результате фракционной кристаллизации исходных для них магм. Исследованы закономерности концентрирования редких элементов. Предполагается отделение железисто-фосфатно-карбонатного расплава от примитивного щелочно-ультраосновного силикатного на продвинутой степени дифференциации последнего. Железисто-фосфатно-карбонатитовая магма является исходной для пород фоскорит-карбонатитового комплекса. Обсуждается возможность ее разделения на несмешиваемые магмы – железисто-фосфатную и собственно карбонатитовую.

Ключевые слова: фоскорит-карбонатитовый комплекс, Ковдор, петрохимия, геохимия, фракционная кристаллизация, жидкостная несмешиваемость, фосфат-карбонатная магма

DOI: 10.31857/S0016752520070092

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что карбонатиты, генетически связанные с комплексами щелочно-ультраосновных пород – производных мантийных магм, содержат высокие концентрации редких элементов. Дифференциация в земной коре первичных магм, выплавленных из мантии при низких степенях плавления, приводит к образованию месторождений, включая гигантские, ниобия, циркония, редких земель, стронция и другие (Mariano, 1989; Kogarko, 1995; 2015; Kravchenko, Pokrovsky, 1995; Zaitsev et al., 2014 и ссылки в этой статье). Поскольку коэффициенты распределения некогерентных элементов между ранними ликвидусными фазами и расплавами крайне малы – $K_{\text{Nb,Zr,La,Ce}}^{O/\text{silicate melt}} < 0.0001$ (Green, 1994), то при фракционной кристаллизации в закрытых системах при более или менее постоянных комбинированных коэффициентах распределения редких элементов в последовательных дифференциатах происходит их накопление (Когарко, 1977; Когарко и др., 1988). До последнего времени считалось, что высокие содержания Nb, Zr и REE приурочены к карбонатитам, которые образуются в результате

несмешиваемости карбонатных и силикатных магм при достаточной степени дифференциации первичных расплавов (Bell et al., 1998; Белов и др., 2008). Эксперименты последних лет по определению коэффициентов распределения редких элементов между несмешиваемыми силикатной магмой и магмами другого состава (Veksler et al., 2012) показали, что коэффициенты распределения Nb, Ta, Zr, Hf между карбонатной и силикатной жидкостями существенно меньше единицы, т.е. они не могут концентрироваться в карбонатной магме по сравнению с силикатной. При несмешиваемости фосфатных и силикатных расплавов эти элементы, наряду с REE, концентрируются именно в фосфатных расплавах по сравнению с силикатными; при несмешиваемости фторидных и силикатных расплавов REE концентрируются во фторидных расплавах, а коэффициенты распределения Nb, Ta, Zr, Hf фторид/силикат близки к единице.

В тесной ассоциации с карбонатитами более чем в 20 щелочно-ультраосновных комплексах мира известны фоскориты. Фоскориты – изверженные породы (Wall, Zaitsev, 2004; Bulakh et al., 2004; Krasnova et al., 2004a), состоящие из апатита,

магнетита, силиката (оливина и/или флогопита) и карбоната, впервые описаны в щелочно-ультраосновном-карбонатитовом комплексе Палабора (Russel et al., 1954). В Ковдорском массиве – типичном и одном из наиболее изученных кольцевых комплексов щелочно-ультраосновных пород с карбонатитами – карбонатиты и фоскориты представляют собой обособленное образование, с приуроченным к последним крупным магнетит-апатит-бадделейтовым месторождением (Римская-Корсакова, Краснова, 2002; Krasnova et al., 2004b). Тесно связанные между собой фоскориты и карбонатиты образованы последовательными генерациями исходной (или исходных?) магмы. Возможные механизмы их совместного образования не вполне ясны, несмотря на многолетние исследования (Кухаренко и др., 1965, Егоров, 1992; Lapin, Vartiainen, 1983; Zaitsev, Bell, 1995; Lee et al., 2004; 2006; Klemm, 2010; Афанасьев, 2011; Mikhailova et al., 2016; 2018).

В самое последнее время исследование фоскоритов и карбонатитов комплекса методом 3D минералогического картирования (Mikhailova et al., 2016, 2018; Ivanyuk et al., 2016, 2018; Иванюк и др., 2018) позволило на формальной основе разделить фоскориты по количественно-минеральному составу, крупности кристаллов породообразующих минералов и пространственному распределению от центра фоскорит-карбонатитового комплекса к краям, и отнести к собственно карбонатитам только жильные поздние породы. Фоскориты разделялись по преобладанию того или иного породообразующего минерала – форстерита, апатита, магнетита, флогопита и кальцита. При этом полностью игнорировалось наличие брекчий между ранними и поздними генерациями фоскоритов и соответствующими им также ранними и поздними генерациями карбонатитов, характерными для Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса (Балаганская, 1994). Взаимоотношения различных генераций тех и других пород, согласно последовательности их кристаллизации, подробно описаны (Krasnova et al., 2004b) в монументальном труде (Wall, Zaitsev, 2004), посвященном исследованию разными авторами фоскоритов и карбонатитов Кольской щелочной провинции. Химический и минеральный состав фоскоритов и карбонатитов различных генераций очевидно меняется во время кристаллизации, что отражает эволюцию исходной для них магмы.

Вопрос об эволюции карбонатитового расплава после его возможного отделения от силикатного при дифференциации в земной коре мантийных щелочно-ультраосновных магм в настоящее время практически не изучался. Задачей предлагаемой статьи является исследование пород фоскорит-карбонатитового комплекса и их минералов, кристаллизовавшихся в процессе эволюции

карбонатитовой или, возможно, не совсем обычной карбонатитовой – существенно обогащенной фосфором – магмы после ее вероятного отделения от щелочно-силикатной.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Ковдорский массив на Кольском п-ве (рис. 1), с возрастом 378.6 ± 0.4 Ма (Amelin, Zaitsev, 2002; Wu et al., 2013) состоит из оливинитового ядра, окруженного щелочно-ультраосновными породами – нефелиновыми пироксенитами, мелилит-содержащими породами, мельтейгитами и ийолитами, и карбонатитов (Кухаренко и др., 1965; Терновой и др., 1969; Римская-Корсакова, Краснова, 2002; Афанасьев, 2011 и многие др.).

Кроме карбонатитов, ассоциированных с большинством кольцевых щелочно-ультраосновных массивов мира (Woolley, Kjarsgaard, 2008), в юго-западной части Ковдорского массива, в зоне меридиональных разломов на контакте пироксенитов и ийолитов представлены и карбонатиты обособленного фоскорит-карбонатитового комплекса в нерасторжимой ассоциации с фоскоритами (Krasnova et al., 2004b). Фоскорит-карбонатитовый комплекс состоит из сопряженных крутопадающих жильных тел, выклинивание которых показано на разрезах на глубине 2.5 км (Краснова, Копылова, 1988; Римская-Корсакова, Краснова, 2002; Krasnova et al., 2004b; Zaitsev et al., 2014).

Фоскоритовый-карбонатитовый комплекс образован несколькими генерациями пород, состоящих из магнетита, апатита, форстерита (и/или флогопита) и кальцита (и/или доломита), относительные количества которых переменны. С ними тесно ассоциированы собственно карбонатиты также нескольких генераций, по определению содержащие более 50% карбоната и, соответственно, в меньших переменных количествах, те же остальные минералы. Расположение жильных тел фоскоритов и карбонатитов относительно друг друга исследовалось при последовательном картировании вскрываемых горизонтов разрабатываемого карьера (Римская-Корсакова, Краснова, 2002; Krasnova et al., 2004b). Последовательность формирования пород фоскорит-карбонатитового комплекса этими авторами установлена следующая:

Фоскориты 1-ой стадии, состоящие из форстерита 30–80%, апатита 10–30%, магнетита до 15%, не более нескольких % флогопита и с незначительной примесью кальцита (до 5%); акцессорные минералы – бадделейт и пирротин.

Фоскориты 2-ой стадии содержат до 30% кальцита и примерно такие же количества апатита, до 50% магнетита, но резко меньшие – оливина (не более 15%). Фоскориты этой стадии разделяются на стадии 2а и 2б, различающиеся по составу слю-

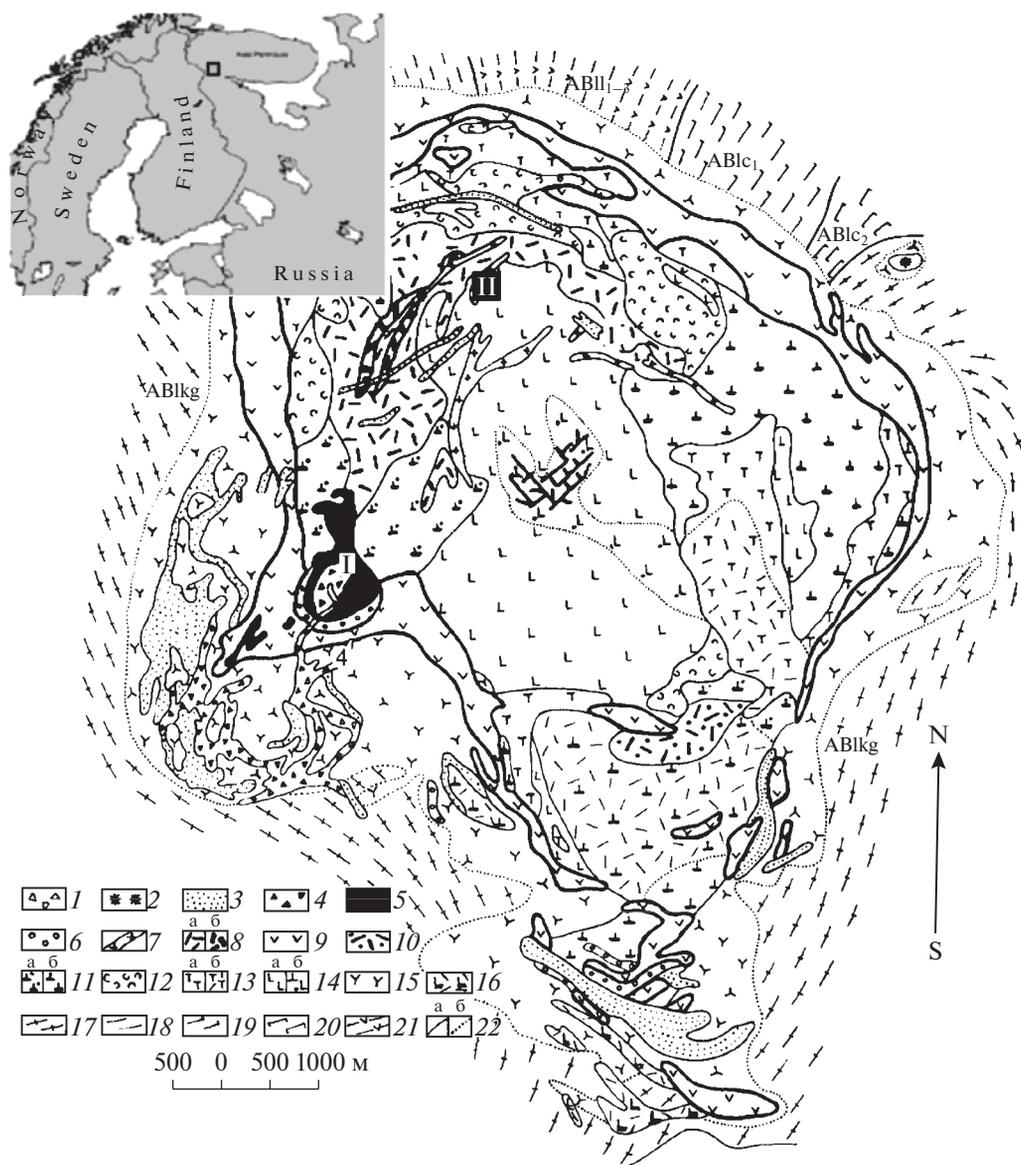


Рис. 1. Схема геологического строения Ковдорского массива, составленная Б.В. Афанасьевым, И.П. Паньшиным и Б.В. Сулимовым (Римская-Корсакова, Краснова, 2002). Условные обозначения: 3 – карбонатиты нерасчлененные, 4–6 – фоскорит-карбонатитовый комплекс, 7 – дайки полевошпатовых ийолитов, 8 – диопсидо-флогопито-форстеритовые породы флогопитового комплекса, 9 – ийолиты, 10 – слюдиты, 11 – пироксениты, якупирангиты, мельтейгиты, 13 – меллитит-содержащие породы, 14 – оливиниты, 15 – фениты, 16–21 – вмещающие породы среднепротерозойские и Беломорской серии архея, 22 – геологические границы. Места взятия образцов: I – магнетит-апатит-редкометалльный карьер, II – СЗ часть оливинитового ядра, вне фоскорит-карбонатитового комплекса. На врезке – Ковдорский массив на карте Кольского п-ва.

ды и количеству и составу аксессуарных минералов. В фоскорите 2а слюда является флогопитом, а в фоскорите 2б слюда представлена тетраферрифлогопитом (Римская-Корсакова, Соколова, 1964), в количестве до 10%. Фоскориты 2б, кроме бадделейта, содержат пиррохлор и цирконолит.

Фоскоритам 2а и 2б соответствуют карбонатиты также двух стадий: ранние кальцитовые карбонатиты стадии 2а и более поздние – стадии 2б, состоящие из тех же минералов, что и фоскориты

соответствующих стадий, также различающиеся по составу слюды и количеству и составу аксессуарных минералов.

Кроме фоскоритов 1, 2а и 2б и соответствующих кальцитовых карбонатитов 2а и 2б, авторы (Римская-Корсакова, Краснова, 2002; Krasnova et al., 2004b) выделяют еще поздние жильные фоскориты и карбонатиты стадии 3, выклинивающиеся на глубине 1.5 км. В них карбонат представлен доломитом, а аксессуарные минералы – ильменитом,

пирохлором и цирконом. Между последовательными стадиями фоскоритов и соответствующих им карбонатитов авторы фиксируют образование брекчий (Балаганская, 1994).

Подобную последовательность магматических образований “карбонатитового этапа” в Ковдорском массиве фиксирует и Б.В. Афанасьев (2011), разделяя их не на карбонатиты и фоскориты (почему-то избегая этого названия), а на карбонатиты и руды:

Наиболее распространенные форстерит-кальцитовые и диопсид-кальцитовые карбонатиты с зеленым флогопитом, слагающие крупные залежи (по нашему мнению, соответствующие карбонатитам стадии 2а (или выделяемым Б.В. Афанасьевым еще карбонатитам стадии 1?), относительный возраст которых четко установлен. Они прорывают все силикатные породы и все апатит-форстерит-магнетитовые и апатит-силикатные руды, по описанию Б.В. Афанасьева соответствующие фоскоритам стадии 1.

Следующими являются кальцит-apatит-форстерит-магнетитовые руды (фоскориты стадии 2а?), по набору минералов полные аналоги форстерит-кальцитовых карбонатитов с бадделейтом.

Далее следуют редкометалльные разновидности апатит-магнетитовых руд с тетраферрифлогопитом, бадделейтом, пирохлором и цирконолитом, очевидно, аналогичные фоскоритам стадии 2б, распространенные на глубину более 1 км и сосредоточенные в центре железорудного м-ния. Они тесно перемежаются с тетраферрифлогопит-кальцитовыми карбонатитами (стадии 2б?), которых 40% объема редкометалльной “Аномальной зоны” (термин Б.В. Афанасьева). Появляются новые генерации форстерита, апатита, магнетита с повышенным содержанием титана (в среднем 3%) Аксессуары представлены гатчеттолитом, цирконолитом и бадделейтом (Афанасьев, 2011). Автор выделяет еще “экзотическую разновидность меланократовых пород карбонатитового этапа” — доломит-форстерит-магнетитовые руды, слагающие тело в виде трубки неправильного сечения с ореолом доломитизации.

Детальная петрографическая и минералогическая характеристика фоскоритов и карбонатитов комплекса приведена в цитируемых статьях (Римская-Корсакова, Краснова, 2002; Krasnova et al., 2004b; Zaitsev et al., 2014; Mikhailova et al., 2016, 2018; Ivanyuk et al., 2016). Систематические исследования аксессуарных минералов — бадделейта, пирохлора, цирконолита, изолуешита, и концентрации в них редких элементов опубликованы в целом ряде статей (Субботин, Субботина, 2000; Chakhmouradian, 2006; Chakhmouradian, Williams, 2004; Ivanyuk et al., 2016; Zaitsev et al., 2014, 2017; Иванюк и др., 2018).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа состава химического состава фоскоритов и карбонатитов, состава и зональности слагающих их минералов мы отобрали 16 представительных образцов несомненно магматических фоскоритов генераций 1, 2а, 2б (рис. 2а, 2б, 2в) и 11 представительных образцов несомненно магматических карбонатитов генераций 2а и 2б (рис. 2г, 2д, 2е) с разных горизонтов и сторон разрабатываемого карьера (точка I на рис. 1, №№ этих и остальных образцов, образовавшихся в ту или другую генерацию фоскоритов и/или карбонатитов указаны далее в таблицах 1–6 результатов их анализа). Отбор образцов разных генераций осуществлялся визуально по минерально-количественному составу (например, количеству кальция), и по видимому составу слюды — флогопиту или тетраферрифлогопиту. При отборе мы избегали образцов, возможно (судя по внешнему виду), подвергшихся метасоматическим изменениям. В результате ограничились исследованием отчетливо магматических пород с пороодообразующим кальцитом, и не исследовали доломитовые фоскориты и карбонатиты, включающие ореол доломитизации (Афанасьев, 2011), пользуясь при отборе образцов специальным ализариново-красным красителем.

Дополнительно исследовали 3 образца в разной степени измененных оливинитов из северной части Ковдорского массива, вне пределов фоскорит-карбонатитового комплекса (точка II на рис. 1, №№ 4, 7, 54).

Все аналитические определения выполнены в ЦКП “ИГЕМ АНАЛИТИКА”.

Определение концентраций пороодообразующих элементов в породах, а также Cr, Ni, Zr, V, выполнялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) по методике 439-РС (НСАМ ВИМС) на вакуумном спектрометре последовательного действия (с дисперсией по длине волны) PW2400 фирмы Philips Analytical производства компании PANalytical (Нидерланды). Из материала проб изготавливались боратные стекла, подробности боратного плавления — в вышеприведенной методике. Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 3 кВт с Rh — анодом. Максимальное напряжение на трубке 60 кВ, максимальный анодный ток 125 мА. Потери при прокаливании определены гравиметрическим методом по методике 118-X (НСАМ ВИМС). Содержание железа вне зависимости от действительного валентного состояния представлено в суммарной форме оксида Fe₂O₃ (общ.), что является особенностью применяемого метода анализа.

Концентрации фтора в породах определены ионометрическим микрометодом (Петренко и др., 2018) после их сплавления со смесью карбоната и тетрабората натрия с последующим растворением

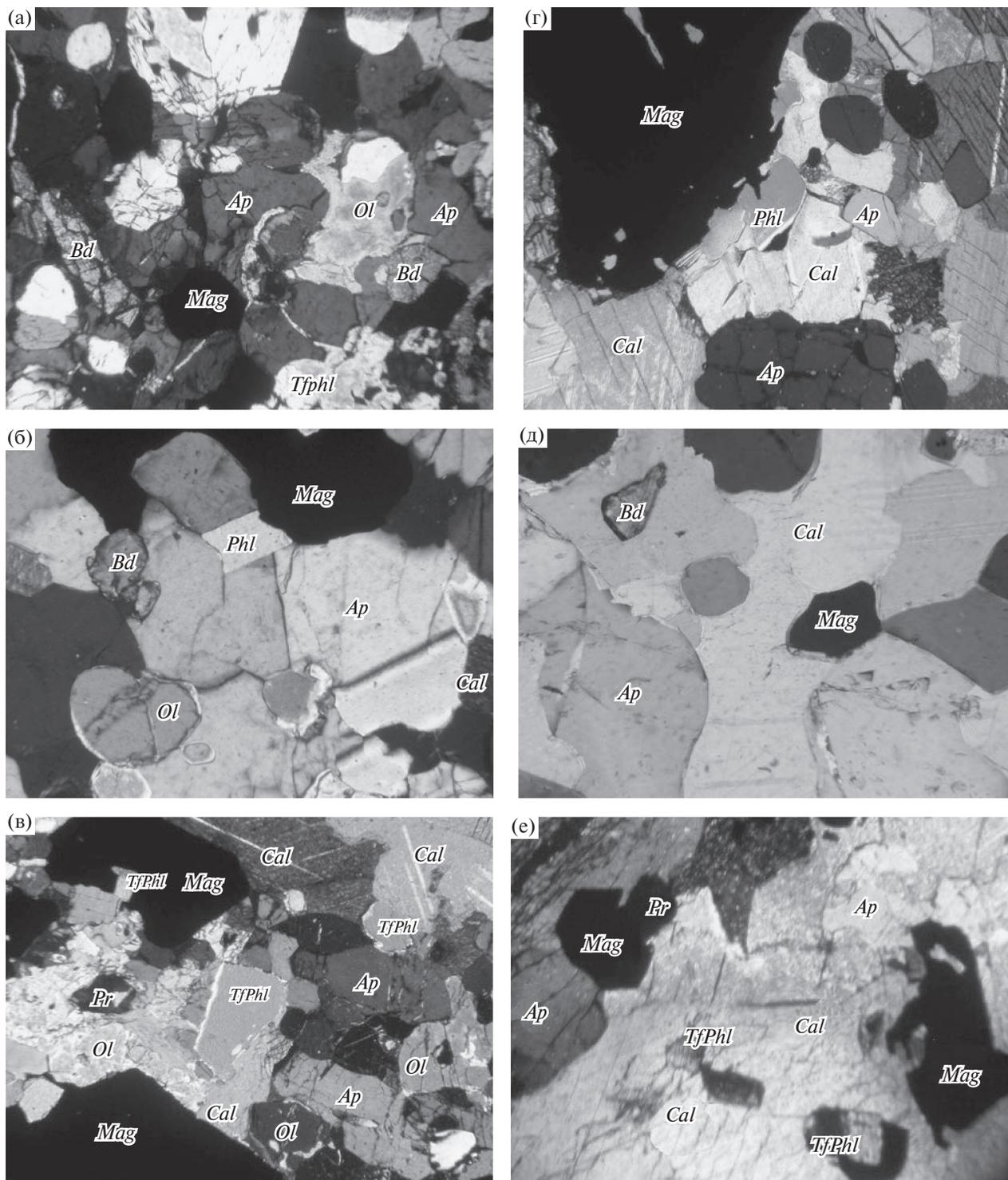


Рис. 2. Фотографии шлифов (длинная сторона – 3.8 мм, николи скрещ.): (а) фоскорита 1 – обр. 137, (б) фоскорита стадии 2а – обр. 142, (в) фоскорита стадии 2б – обр. 126; (г) карбонатаита стадии 2а – обр. 123, (д) карбонатаита стадии 2а – обр. 140. (е) карбонатаита стадии 2б. – обр. 121; *Ol* – оливин, *Mag* – магнетит, *Ap* – апатит, *Cal* – кальцит, *Phl* – флогопит, *TfPhl* – тетраферрифлогопит, *Bd* – бадделеит, *Pr* – пирохлор.

полученного сплава в 3 М хлороводородной кислоте в соответствии с методикой 189-Х (НСАМ ВИМС). Для выполнения ионометрических измерений использовали электродную систему, со-

стоящую из фторид-селективного электрода “ЭЛИТ-221” и вспомогательного и хлорид-серебряного электрода ЭВЛ-1М3. Измерение разности потенциалов между электродами проводили с

точностью ± 0.1 мВ рН-метр/иономером “Эксперт-001”. Корректность выполнения определения фтора контролировали анализом стандартных образцов карбоната ГСО 4390-88 и аттестованного образца “КР” (Киевский государственный Университет).

Малые и редкие элементы в породах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре Thermo X^{II}-Series. Вскрытие образцов осуществляли по методике кислотного разложения, подробно описанной в (Бычкова и др., 2016). Разбавление растворов для измерения производили весовым способом. Для разложения и разбавления проб использовали кислоты, перегнанные из исходных реактивов квалификации о.с.ч. и разбавленные дважды дистиллированной водой. Градуировка осуществлялась с помощью стандартных 68-элементных растворов (ICP-MS- 68A, NPS, растворы А и В), включающих все определяемые в пробах элементы. Для контроля качества измерений и учета дрейфа чувствительности прибора анализы проб чередовались с анализами стандартного образца с периодичностью 1 : 10. Для контроля качества измерений использовались стандартные образцы ВНВО-2 и СОQ-1, разложенные с серией исследуемых проб. Пределы обнаружения элементов составляли от 0.02 мкг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 0.2 мкг/г для легких элементов.

Состав минералов определяли в Лаборатории анализа минерального сырья ИГЕМ РАН на электронно-зондовом микроанализаторе Jeol JXA-8200, оснащенный пятью волновыми и одним энергодисперсионным спектрометрами. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 20 нА и диаметре зонда 3 мкм. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF с использованием программы фирмы JEOL. Погрешности измерения концентраций всех анализируемых элементов не более ± 10 отн. % при концентрациях 1–5 мас. %; до ± 5 отн. % при концентрациях от 5 до 10 мас. %; и до ± 2 отн. % при концентрациях выше 10 мас. %. Порог обнаружения в зависимости от элемента составляет от 0.1 до 0.3 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Петрохимическая и геохимическая характеристика пород фоскорит-карбонатитового комплекса

Результаты анализа химического состава представительных образцов фоскоритов и карбонатитов комплекса, и для сравнения — измененных в разной степени оливинитов (не из

фоскорит-карбонатитового комплекса, рис. 1) представлены в табл. 1.

Потери при прокаливании, соответствующие, по всей вероятности, в основном, содержанию CO_2 ; содержания SiO_2 и Al_2O_3 (менее 1% в карбонатитах и более 4, до 30 мас. % SiO_2 , и до 11 мас. % Al_2O_3 — в фоскоритах); CaO (37–54 мас. % в карбонатитах и 1.5–31 мас. % в фоскоритах) демонстрируют очевидные различия составов тех и других пород (табл. 1). Интересно отметить параллельный заметный рост концентраций TiO_2 и в фоскоритах, и в карбонатитах от ранних генераций к поздним. Концентрации F в карбонатитах несколько возрастают от ранних генераций (2а), с зеленым флогопитом, к более поздним (2б) с тетраферрифлогопитом, тогда как в фоскоритах такая тенденция не столь очевидна. Определенные нами содержания F в фоскоритах несколько выше, а в карбонатитах генерации 2б заметно выше, чем содержания F в агапитовых нефелиновых сиенитах 0.14–0.20 вес. % (Когарко, Кригман, 1981; Янин, 2007).

Концентрации редких элементов также резко различаются в карбонатитах и фоскоритах, и от их концентраций в разной степени измененных оливинитах Ковдорского массива. Так, концентрации V в оливинитах заметно ниже, чем в карбонатитах и в фоскоритах, а концентрации Cr_2O_3 и NiO в оливинитах на порядки превышают такие в фоскоритах, так и в карбонатитах фоскорит-карбонатитового комплекса. Наибольшие концентрации Sr определены в кальцитовых карбонатитах. Концентрации Zr в фоскоритах на порядок и более выше его концентраций в одновременно с ними образованных карбонатитах.

Несмотря на то, что концентрации малых элементов в выборках фоскоритов 1, 2а, 2б и карбонатитах 2а и 2б демонстрируют большой разброс (табл. 1), мы сочли возможным сравнить спайдер-граммы отношений средних концентраций малых элементов к их концентрациям в примитивной мантии. На рис. 3а наглядно показаны небольшие различия между спектрами фоскоритов генераций 1 и 2а, и заметные — между ними и спектром фоскоритов генерации 2б. Также наглядны различия между спектрами карбонатитов 2а и 2б, и отличия их от спектров фоскоритов тех же генераций. В общем, и в фоскоритах, и в карбонатитах от ранних к поздним стадиям возрастают концентрации редких элементов, включая редкоземельные. Поля спектров отношений концентраций малых элементов в фоскоритах и карбонатитах к их концентрациям в примитивной мантии и поля спектров щелочно-ультраосновных пород Ковдорского массива показаны на рис. 3б.

Таблица 1. Химический состав пород (окислы в мас. %, элементы в г/т)

Компонент	Фоскориты I			Фоскориты 2а								Фоскориты 2б			
	119	137	120	69*	142	127	125	20	80(2)	75	128	139	134	126	
SiO ₂	29.84	19.31	7.51	10.48	4.41	13.53	4.25	4.15	14.65	13.98	5.64	8.37	11.01	9.25	
TiO ₂	0.21	0.31	0.45	0.26	0.36	0.54	0.39	0.24	0.34	0.31	1.69	0.31	1.79	1.68	
Al ₂ O ₃	5.15	1.17	1.41	1.29	1.23	3.17	2.08	1.21	3.20	11.22	0.73	1.53	0.43	1.22	
Fe ₂ O ₃	11.68	19.90	49.73	25.56	29.53	59.63	71.74	26.10	44.38	25.40	37.48	30.32	48.23	37.91	
MnO	0.265	0.34	0.36	0.24	0.26	0.46	0.45	0.16	0.41	0.20	0.37	0.26	0.35	0.29	
MgO	34.65	28.66	12.85	15.5	7.81	19.82	8.92	6.03	21.73	15.97	8.95	13.25	16.06	10.74	
CaO	7.92	16.05	17.52	25.1	28.99	1.47	8.95	30.90	7.90	2.55	27.60	26.46	13.02	22.34	
Na ₂ O	0.55	0.15	0.12	0.13	0.14	0.22	0.15	0.20	0.16	0.12	0.16	0.17	0.08	0.09	
K ₂ O	2.32	0.19	0.11	0.09	0.09	0.52	0.15	0.27	0.82	0.90	0.25	0.19	0.23	1.00	
P ₂ O ₅	5.41	12.68	9.55	18.19	26.37	0.02	0.77	19.51	0.17	0.19	3.82	18.10	6.62	5.09	
S	0.13	0.13	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	0.04	2.06	0.00	0.09	0.36	<0.02	<0.02	0.14	
F	0.32	н.о.	0.34	0.39	н.о.	0.13	0.16	н.о.	н.о.	н.о.	0.20	0.39	н.о.	0.24	
ппп	1.26	0.73	<0.10	2.94	0.40	<0.10	1.81	8.66	5.29	28.16	12.50	0.66	1.52	9.22	
Сумма	99.39	99.62	99.61	99.81	99.59	99.36	99.70	99.49	99.05	99.09	99.55	99.62	99.34	98.97	
V	70.24	170	402	166	239	514	494	123	288	268	432	228	675	627	
Cr	21.80	15	0.39	120	<по	20	0.82	0.25	0.64	1.9	<по	<по	<по	<по	
Co	61.52	67	91	71	54	112	132	134	69	36	77	58	106	89	
Ni	25.49	17	4.9	88	7.2	11	8.9	23	3.50	22	10	5.6	18	15	
Rb	71	3.2	1.4	8	1.6	20	3.7	5.7	25	33	6.4	3.5	8.7	44	
Cs	0.977	0.027	<по	н.о.	0.004	0.233	0.025	н.о.	0.300	н.о.	0.075	0.028	0.038	0.330	
Sr	386.1	813	629	985	1497	82	320	1957	969	155	1730	1232	1386	3073	
Ba	2550	165	77	83	91	409	113	536	1280	1790	151	177	85	187	

Таблица 1. Продолжение

Компо- нент	Фоскориты 1				Фоскориты 2а								Фоскориты 2б			
	119	137	120	69*	142	127	125	20	80(2)	75	128	139	134	126		
Zr	425	1681	1804	1823	1077	3989	819	228	4237	4827	150	1296	2557	622		
Hf	8.01	32	35	н.о.	19	72	18	7.3	72	107	4.4	22	54	15		
Nb	61	27	41	<5	30	95	70	36	108	229	43	36	400	775		
Ta	5.00	4.6	10	н.о.	6.0	22	19	13	28	63	5.3	6.3	119	142		
Y	8.24	16	10	н.о.	32	0.64	3.1	16	3.40	2.5	16	26	14	16		
Sc	н.о.	17	52	н.о.	16	68	58	16	59	33	15	23	88	39		
La	29	57	41	н.о.	113	2.9	14	155	22	9.2	83	88	114	141		
Ce	66	128	90	н.о.	256	5.3	28	437	43	20	168	199	264	310		
Pr	8.86	16	11	н.о.	32	0.54	3.3	42	4.5	2.3	19	25	32	35		
Nd	36	69	48	н.о.	138	2.5	14	158	16	7.7	84	107	137	154		
Sm	5.31	9.6	6.5	н.о.	19	0.26	1.9	23	2.2	1.1	9.9	15	16	17		
Eu	2.00	2.6	1.8	н.о.	5.4	0.17	0.53	6.1	0.83	0.59	2.7	4.2	4.2	4.4		
Gd	4.75	8.2	5	н.о.	17	0.20	1.4	22	2.5	1.4	7.7	13	13	12		
Tb	0.52	0.98	0.66	н.о.	2.1	0.028	0.18	2.0	0.22	0.14	0.94	1.6	1.3	1.4		
Dy	2.34	4.8	3.0	н.о.	9.7	0.17	0.89	7.0	0.96	0.72	4.1	7.7	5.3	5.4		
Ho	0.40	0.75	0.45	н.о.	1.6	0.025	0.14	1.0	0.16	0.13	0.66	1.2	0.69	0.75		
Er	0.92	1.9	1.1	н.о.	3.8	0.069	0.33	2.5	0.45	0.33	1.7	2.9	1.5	1.7		
Tm	0.11	0.20	0.11	н.о.	0.40	0.011	0.037	0.19	0.05	0.03	0.19	0.31	0.14	0.16		
Yb	0.51	1.2	0.59	н.о.	2.2	0.053	0.25	1.0	0.34	0.20	1.0	1.7	0.81	0.82		
Lu	0.07	0.14	0.075	н.о.	0.27	0.010	0.025	0.12	0.05	0.03	0.14	0.22	0.10	0.10		
Th	3.63	4.9	2.4	<5	10.0	0.16	0.56	9.0	0.98	26.88	4.3	7.4	38	68		
U	0.20	0.38	0.30	<5	0.76	0.66	0.14	0.36	3.6	16.33	0.22	1.01	159	264		
Pb	1.42	0.86	0.73	<5	1.4	4.6	0.82	2.0	0.45	1.7	1.2	9.6	2.2	2.9		

Таблица 1. Продолжение

Компонент	Оливиниты			Карбонаты 2а							Карбонаты 2б				
	7**	4**	54**	21	123	140	74(2)	78	23	22(2)	148	124	121	117	
SiO ₂	40.65	41.77	5.08	0.88	0.63	<0.10	2.26	0.41	0.17	0.22	2.00	2.58	1.84	5.18	
TiO ₂	0.41	0.10	0.31	0.03	0.33	0.02	0.10	0.04	0.00	0.02	0.34	0.23	0.05	0.75	
Al ₂ O ₃	4.50	1.06	0.17	0.16	0.54	0.37	0.05	0.17	0.10	0.00	0.96	0.50	0.90	0.60	
Fe ₂ O ₃	9.20	12.70	12.11	2.85	7.57	2.37	4.65	3.20	0.22	2.03	9.69	5.05	1.59	13.10	
MnO	0.17	0.38	0.14	0.08	0.12	0.14	0.15	0.14	0.057	0.094	0.12	0.33	0.12	0.17	
MgO	24.43	35.97	7.73	2.66	2.66	3.95	5.82	2.71	1.13	1.70	4.02	3.51	3.38	8.86	
CaO	11.86	6.22	40.28	51.69	47.63	52.05	46.28	52.63	54.32	52.92	44.50	47.84	49.56	36.75	
Na ₂ O	0.26	0.39	0.14	0.08	0.10	0.09	0.08	0.13	0.11	0.14	0.12	0.15	0.12	0.12	
K ₂ O	3.71	0.04	0.07	0.03	0.17	0.09	0.00	0.05	0.03	0.02	0.44	0.22	0.27	0.41	
P ₂ O ₅	1.88	0.02	14.30	4.12	7.45	2.74	7.60	3.68	0.27	2.02	12.49	4.41	3.34	15.06	
S	0.01	<0.02	0.06	0.35	0.03	0.18	0.32	0.17	0.08	0.40	0.37	0.13	0.08	<0.02	
F	н.о.	0.08	н.о.	0.17	0.24	0.16	0.27	0.18	0.15	0.14	0.33	0.55	0.25	0.52	
ппп	2.57	0.94	18.82	36.35	32.06	37.48	32.30	35.72	42.74	40.22	24.26	34.26	37.52	17.99	
Сумма	99.65	99.57	99.21	99.28	99.29	99.48	99.61	99.05	99.23	99.78	99.31	99.21	98.77	98.99	
V	14	8.3	132	20	175	22	39	26	6.46	3.1	161	104	22	274	
Cr	803	288	0.04	н.о.	0.17	<по	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	<по	2.2	<по	<по	
Co	41	67	25	22	18	30	20	13	3.22	18.75	63	6.0	23	47	
Ni	322	840	3.3	6.2	6.2	5.3	3.07	2.7	12	5.03	19	5.2	5.4	15	
Rb	121	0.31	2.0	0.78	9.0	4.0	0.27	0.75	0.89	0.85	23	11	18	22	
Cs	1.48	н.о.	н.о.	н.о.	0.063	0.007	0.015	н.о.	н.о.	0.006	0.171	0.149	0.144	0.123	
Sr	234	455	4275	3926	4655	3860	3584	5650	4389	3189	3929	5061	8501	5702	
Ba	1030	40	231	410	404	234	203	362	522	457	565	323	489	238	
Zr	102	8.5	1322	53	19	61	107	81	4.9	4.4	62	161	146	467	
Hf	3.4	0.40	37	1.6	0.54	1.1	2.2	2.0	0.14	0.11	1.4	1.4	3.6	10	

Таблица 1. Окончание

Компонент	Оливиниты			Карбонаты 2а							Карбонаты 2б					
	7**	4**	54**	21	123	140	74(2)	78	23	22(2)	148	124	121	117		
Nb	11	0.9	102	5.1	23	7.6	5.5	2.8	2.1	3.1	28	1317	671	743		
Ta	1.9	0.10	14	1.6	3.5	4.9	3.9	0.74	0.19	0.66	4.9	92	68	101		
Y	4.0	0.70	22	16	27	13	18	22	18	16	26	66	26	26		
Sc	49	н.о.	17	н.о.	10	6.8	14	3.7	н.о.	6.2	12	0.28	6.8	38		
La	19	7.0	212	151	187	46	68	152	166	83	179	220	179	234		
Ce	48	14	581	373	381	93	161	392	388	169	381	496	368	507		
Pr	6.0	1.6	55	33	43	11	19	35	33	18	44	58	39	57		
Nd	24	5.9	202	116	186	48	74	126	116	63	192	254	170	249		
Sm	3.9	0.79	28	16	21	6.3	12	18	16	9.5	23	34	18	28		
Eu	1.2	0.22	7.6	4.5	5.6	1.9	3.4	5.1	4.6	2.8	6.2	10	5.0	7.3		
Gd	3.7	0.78	27	16	15	5.8	12	18	17	9.8	18	26	12	19		
Tb	0.33	0.06	2.5	1.5	1.8	0.68	1.2	1.8	1.59	0.95	2.0	3.4	1.6	2.2		
Dy	1.5	0.25	9.0	5.9	7.8	3.3	5.9	7.5	6.29	4.5	8.1	17	7.2	8.5		
Ho	0.22	0.04	1.3	0.90	1.2	0.57	0.96	1.2	1.01	0.75	1.2	2.7	1.1	1.2		
Er	0.56	0.12	3.3	2.4	2.7	1.4	2.5	3.3	2.6	1.9	2.8	7.0	2.7	2.7		
Tm	0.051	0.02	0.26	0.22	0.27	0.18	0.28	0.34	0.26	0.21	0.26	0.82	0.28	0.25		
Yb	0.34	0.16	1.5	1.26	1.4	1.0	1.7	2.0	1.51	1.3	1.4	4.8	1.7	1.4		
Lu	0.050	0.028	0.18	0.16	0.19	0.14	0.24	0.28	0.20	0.18	0.18	0.64	0.22	0.15		
Th	7.8	0.13	13.47	2.4	4.4	0.11	0.95	3.0	1.1	0.91	5.4	44	43	88		
U	0.12	0.024	1.2	0.11	0.14	0.071	2.5	0.25	0.07	0.29	0.27	86	90	169		
Pb	0.26	0.65	1.3	1.5	2.1	1.1	1.1	2.9	2.9	3.9	1.2	13	3.9	3.7		

Примечания. Fe₂O₃ – общее содержание Fe, вне зависимости от действительного валентного состояния. н.о. – не определялось. * – Данные РФА, включая пересчитанные для отдельных элементов. ** – данные для образцов, взятых не из фоскорит-карбонатитового комплекса (точка II на рис. 1).

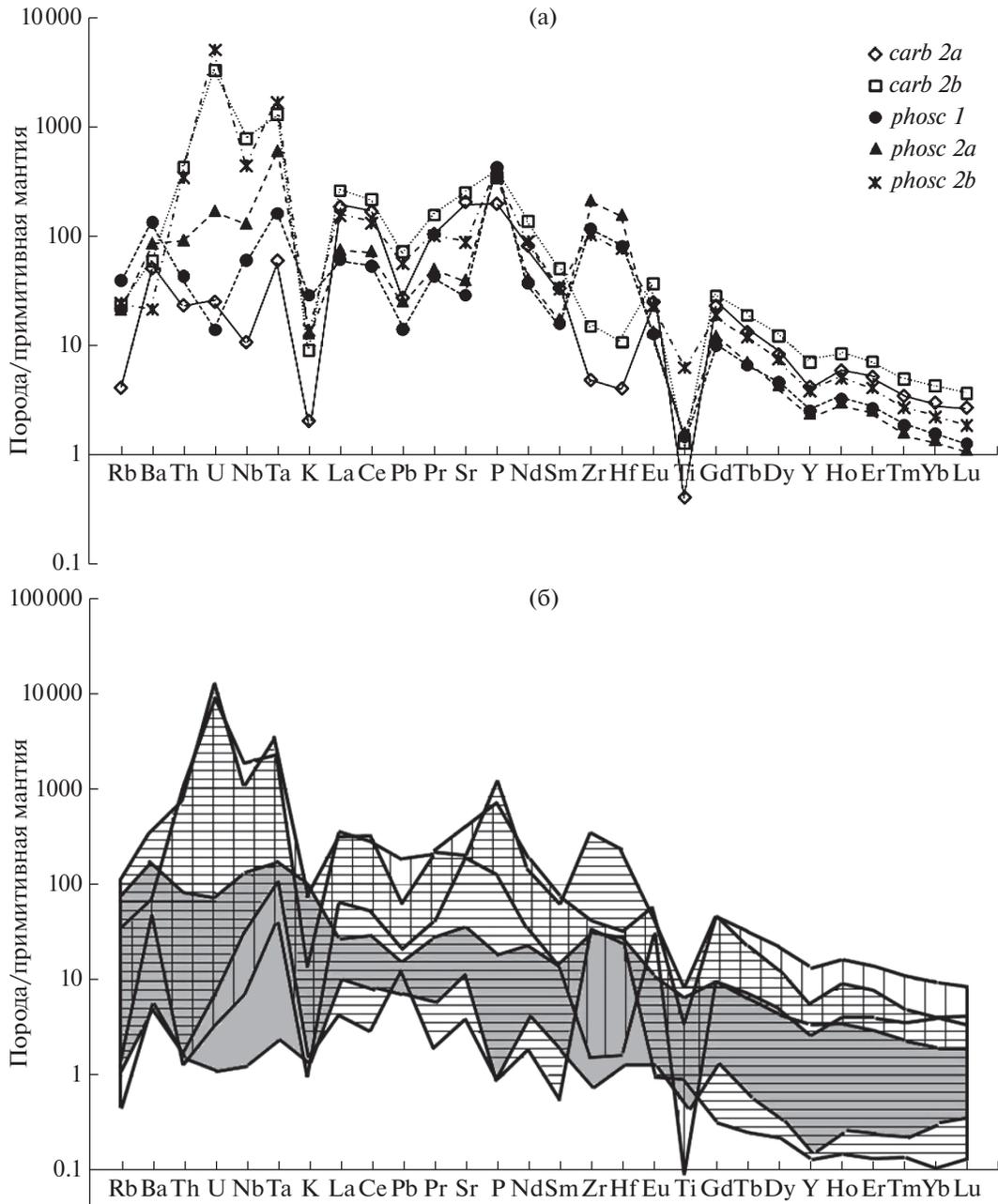


Рис. 3. Концентрации малых элементов, нормированные к примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989): а – спайдер-граммы средних составов: фоскоритов 1 (*phosc 1*) – заливные кружки и соединительные коротко-пунктирные линии; фоскоритов 2а (*phosc 2a*) – заливные треугольники и соединительные средне-пунктирные линии; фоскоритов 2б (*phosc 2b*) – кресты и соединительные штрих-пунктирные линии; карбонатитов 2а (*carb 2a*) – пустые ромбы и соединительные сплошные линии; карбонатитов 2б (*carb 2b*) – пустые квадраты и точечные соединительные линии; б – поля фоскорит-карбонатитового комплекса: спайдерграмм фоскоритов – с горизонтальной штриховкой и спайдерграмм карбонатитов – с вертикальной частой штриховкой; серое поле спайдерграмм – щелочно-ультраосновных пород массива (наши неопубликованные данные).

Составы минералов

Проанализированы составы и зональность существующих породообразующих минералов в фоскоритах и карбонатитах разных генераций (табл. 2–6).

Средние составы *форстеритов* из фоскоритов и карбонатитов оказались практически одинаковыми (табл. 2). Магнезиальность оливинов фоскоритов от ранних к поздним изменяется от 93.4 до 81.05; оливинов карбонатитов – от 90.9 до 87.1.

Таблица 2. Состав форстеритов, мас. %

Компонент	Фоскориты 1		Фоскориты 2а						Фоскориты 2б		
	119(2)*	137(3)*	69(4)*	67(2)*	120	142(2)*	125	80	82	126	128
SiO ₂	41.12	41.22	41.83	41.99	41.00	41.03	41.49	41.69	40.70	41.07	40.57
FeO	6.73	6.32	5.2	3.78	4.81	6.21	4.38	4.72	7.03	7.27	11.12
MnO	0.38	0.36	0.34	0.28	0.26	0.38	0.26	0.37	0.47	н.о.	0.65
MgO	51.57	51.39	52.57	53.65	52.4	51.92	53.27	51.91	52.71	50.99	47.6
CaO	0.04	0.07	0.05	0.05	0.06	0.08	0.05	0.05	0.07	н.о.	0.17
Сумма	100.24	99.36	99.99	99.75	99.69	99.71	99.45	98.74	100.98	99.34	100.11
#Mg	88.46	89.05	91.01	93.41	91.59	89.31	92.41	91.67	88.23	87.52	81.05

Компонент	Оливинит	Флогопитизированный оливинит	Карбонатизированный оливинит	Карбонатиты 2а	Карбонатиты 2б	
	4	7	54	84	124(2)*	117(3)*
SiO ₂	40.78	39.79	40.07	40.42	41.4	41.11
FeO	11.37	11.78	11.95	6.6	5.28	7.54
MnO	0.56	0.53	0.66	0.40	0.33	н.о.
MgO	47.82	48.18	47.51	51.56	52.71	50.98
CaO	0.15	0.24	0.04	0.07	0.09	н.о.
Сумма	100.68	100.52	100.23	99.75	99.81	99.63
#Mg	80.79	80.35	79.90	88.66	90.90	87.12

Примечания. В скобках количество проанализированных зерен. Предел обнаружения D.L. (3σ) (мас. %): SiO₂ – 0.09, FeO – 0.06, MnO – 0.04, MgO – 0.04, CaO – 0.03; анализированные концентрации NiO, TiO₂, Al₂O₃ и Cr₂O₃ оказались на пределе обнаружения или ниже; н.о. – не определялось. В форстерите 4 концентрация NiO в центрах двух измеренных зерен 0.08 мас. %, при пределе обнаружения 0.06 мас. %.

Магнезиальность оливинов оливинитов 80.6, сравнима лишь с оливинами фоскоритов наиболее поздних генераций. Форстериты даже измененных оливинитов характеризуются значимо более высокими концентрациями MnO и CaO – 0.55 и 0.20 мас. %, соответственно, по сравнению с их концентрациями в фоскоритах (предел обнаружения окислов – 0.06 и 0.03 мас. %). Во всех измеренных форстеритах концентрации NiO, TiO₂, Al₂O₃, и Cr₂O₃ оказались на пределе обнаружения или ниже (пределы обнаружения окислов – 0.04, 0.03, 0.03 и 0.06 мас. %, соответственно). Концентрация NiO в форстерите из перидотитов (среднее из 7 образцов), по данным (Mikhailova et al., 2018) равна 0.10 ± 0.5 мас. %.

Апатиты представлены гидроксил-фтор-апатитами, одинаковыми по составу в фоскоритах и карбонатитах (табл. 3). Почти все измеренные кристаллы резко зональны по F: его концентрации возрастают от центров к краям кристаллов (рис. 4), и также в апатитах от ранних к поздним генерациям пород комплекса. Концентрации SrO и Ce₂O₃ в апатитах несколько возрастают от ранних к поздним генерациям фоскоритов и карбонатитов. Концентрации Cl во всех измеренных составах находятся на пределе обнаружения

(0.02 мас. %) или ниже. Анализированные апатиты оливинитов (№№ 4, 7) отличаются от апатитов фоскоритов и карбонатитов существенно большими концентрациями SiO₂ = 0.30 мас. %.

Магнетиты из фоскоритов содержат более высокую долю магнезиоферитового минала (на 2% выше), чем в магнетитах карбонатитов соответствующих генераций. Его содержания заметно уменьшаются и в фоскоритах, и в карбонатитах от стадии 2а к стадии 2б (табл. 4). Для магнетитов ранних фоскоритов (первой стадии) характерно присутствие тонких lamelley шпинели и ильменита (Римская-Корсакова, Краснова, 2002), однако, мы анализировали кристаллы магнетита и их зональность пучком зонда диаметром около 2 микрон, на расстоянии не меньше 15–20 микрон от lamelley в кристаллах магнетита, их содержащих, размером 100–200 микрон. Соотношение этих размеров позволяет быть уверенными в том, что нам удалось анализировать содержания Al₂O₃ и TiO₂ именно в магнетите.

Во всех проанализированных магнетитах тех и других пород, и также в магнетитах наиболее ранних фоскоритов – стадии 1, концентрации MgO уменьшаются от центра к периферии кристаллов (рис. 5). Магнетиты ранних стадий практически

Таблица 3. Химический состав (мас. %) апатитов

Компонент	Фоскорит 1				Фоскорит 2а									
	119(3)*	137		67-1**		67-2**		69		120		142		
		центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	
SiO ₂	0.07	0.00	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09	0.11	0.03	0.03	0.03	0.03
P ₂ O ₅	41.38	43.63	43.37	40.63	40.93	41.32	41.21	39.12	40.76	43.69	43.60	43.43	43.68	
CaO	54.26	54.51	54.51	56.67	56.60	57.45	57.17	56.91	56.37	54.72	54.76	54.88	55.27	
Na ₂ O	0.53	0.22	0.25	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.15	0.14	0.21	0.05	
SrO	0.30	0.29	0.26	0.26	0.23	0.26	0.27	0.17	0.22	0.42	0.40	0.32	0.28	
Ce ₂ O ₃	0.09	0.07	0.05	0.10	0.08	0.08	0.09	0.06	0.09	0.14	0.15	0.08	0.11	
F	1.19	1.29	1.83	1.97	2.12	1.63	1.76	1.16	1.82	2.07	2.22	1.38	2.17	
Сумма	97.34	99.48	99.56	98.84	99.10	100.12	99.81	97.02	98.61	100.37	100.38	99.78	100.67	

Компонент	Фоскорит 2а					Фоскорит 2б							
	127	125		80		20(2)*	139	134		126		128	
		центр	кайма	центр	кайма			центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма
SiO ₂	0.13	0.05	0.01	0.03	0.02	0.05	0.04	0.08	0.17	0.03	0.02	0.06	0.10
P ₂ O ₅	42.10	41.08	40.71	41.80	42.24	42.13	41.79	42.17	41.15	42.14	42.56	43.79	43.72
CaO	54.86	54.26	54.29	54.84	54.70	55.26	54.61	54.32	54.43	54.68	55.29	54.92	55.08
Na ₂ O	0.15	0.48	0.09	н.о.	н.о.	н.о.	0.30	0.22	0.47	0.08	0.11	0.15	0.19
SrO	0.21	0.19	0.2	0.53	0.62	0.26	0.29	0.49	0.55	0.66	0.59	0.27	0.29
Ce ₂ O ₃	0.03	0.07	0.04	0.41	0.36	0.15	0.11	0.20	0.23	0.17	0.27	0.13	0.12
F	1.65	1.39	1.61	1.58	1.73	1.41	1.20	2.12	2.37	2.15	2.55	1.75	2.50
Сумма	98.48	96.98	96.29	99.24	99.76	99.30	97.86	98.71	98.58	99.06	100.40	100.34	100.94

Компонент	Карбонатиты 2а												
	21-1**		21-2**		123		84-1**		84-2**		78(2)*	140-1**	
	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма		центр	кайма
SiO ₂	0.10	0.07	0.11	0.03	0.08	0.05	0.03	0.04	0.08	0.06	0.07	0.00	0.00
P ₂ O ₅	42.31	42.04	41.11	42.42	42.42	42.46	42.89	43.49	42.86	43.21	42.42	41.20	41.58
CaO	55.27	55.05	54.98	55.00	54.93	54.76	54.08	54.41	54.46	54.63	54.65	57.14	57.27
Na ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.17	0.18	0.25	0.14	0.26	0.26	н.о.	н.о.	н.о.
SrO	0.26	0.31	0.37	0.30	0.36	0.30	0.35	0.37	0.36	0.41	0.40	0.25	0.29
Ce ₂ O ₃	0.23	0.23	0.21	0.25	0.16	0.18	0.08	0.15	0.13	0.12	0.32	0.06	0.09
F	1.32	1.42	1.49	1.76	1.67	1.93	1.90	2.15	1.51	1.68	1.43	1.81	2.17
Сумма	98.93	98.82	97.43	97.89	99.17	99.09	98.78	99.86	99.05	99.68	98.53	99.74	100.21

Компонент	Карбонатиты 2а				Карбонатиты 2б								
	74(2)*	74-1**		124-1**		22-2**		148-3**		117		121	
		центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма
SiO ₂	0.02	0.00	0.01	0.11	0.01	0.07	0.07	0.05	0.05	0.06	0.02	0.00	0.00
P ₂ O ₅	42.05	41.36	41.46	41.69	42.80	43.22	43.14	41.85	42.57	41.69	42.81	41.05	40.79
CaO	55.36	55.05	54.85	54.42	54.99	54.75	54.51	54.86	54.23	54.71	54.63	56.78	56.46
Na ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.	0.00	0.11	0.31	0.37	0.24	0.52	0.10	0.10	н.о.	н.о.
SrO	0.27	0.29	0.36	0.22	0.22	0.20	0.22	0.34	0.32	0.61	0.67	0.65	0.62
Ce ₂ O ₃	0.12	0.17	0.17	0.08	0.13	0.07	0.07	0.16	0.14	0.19	0.15	0.25	0.23
F	1.59	2.00	1.78	1.30	1.61	1.76	1.98	1.55	1.76	1.84	2.34	2.36	2.65
Сумма	98.62	97.92	97.84	97.31	99.22	99.63	99.53	98.44	98.89	98.52	99.81	101.12	100.82

Примечания. н.о. – не анализированы. Предел обнаружения D.L. (3σ) (мас. %): SiO₂ – 0.03, P₂O₅ – 0.06, CaO – 0.03, Na₂O – 0.09, SrO – 0.05, Ce₂O₃ – 0.06, F – 0.10; анализированные концентрации Cl и La₂O₃ оказались на пределе обнаружения (0.02 и 0.05 мас. %) или ниже. * – В скобках количество проанализированных зерен; ** – при значимом различии составов анализы разных зерен.

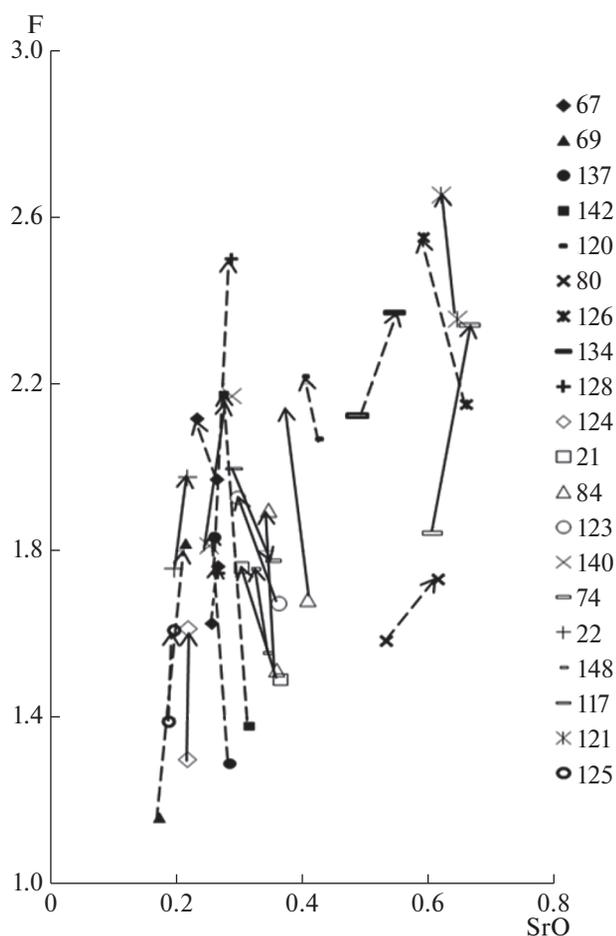


Рис. 4. Состав и зональность апатитов. Стрелки – изменение концентраций F и SrO (мас. %) от центра к периферии кристаллов апатитов в фоскоритах (штриховые) и в карбонатитах (сплошные). Цифры – номера образцов (табл. 3).

незональны относительно TiO_2 , тогда как в магнетитах поздних фоскоритов и карбонатитов – стадии 2б (обр. 126, 128; и 148, 117, 121, соответственно) концентрации TiO_2 значимо выше, и убывают от центров кристаллов к периферии. Относительно Al_2O_3 зональны более глиноземистые магнетиты ранних фоскоритов (стадий 1 и 2а) и карбонатитов (стадии 2а), и концентрации Al_2O_3 в центрах кристаллов заметно выше, чем в каймах (рис. 5).

Магнетиты оливинитов (№№ 4, 7) существенно более титанистые (4.6 и 5.1 мас. % – средние содержания, и содержат высокие концентрации Sr_2O_3 (до 1.4 мас. % и в среднем 3.0 мас. %, соответственно).

Кальцит (табл. 5) по сравнению с сосуществующим апатитом содержит гораздо меньшие концентрации окислов REE – на уровне или менее предела обнаружения, особенно в фоскоритах, что объяснимо наличием акцессорных минера-

лов, концентрирующих REE. Концентрации SrO, наоборот, в кальцитах выше, чем в сосуществующих апатитах, причем, они резко возрастают от ранних стадий к поздним и в фоскоритах и в карбонатитах. Относительно SrO большинство кристаллов кальцитов фоскоритов незональны, а в кальцитах ранних карбонатитов можно заметить некоторое уменьшение его концентраций к краям. В большинстве анализированных кристаллов концентрации MgO увеличиваются от центра к периферии зерен.

По химическому составу слюд – *флогопитов* и *тетраферрифлогопитов* (табл. 6) легко различаются фоскориты и карбонатиты генераций 2а и 2б. Почти все измеренные слюды оказались незональными. Исключением явился образец карбонатита № 22, в котором измерено 3 кристалла, в третьем из которых центральная часть зерна представлена флогопитом, а край – тетраферрифлогопитом. Следует отметить, что концентрации F во флогопитах ранних фоскоритов очень малы – ниже предела обнаружения, и несколько возрастают лишь в тетраферрифлогопитах фоскоритов стадии 2б. В слюдах карбонатитов его концентрации заметно выше. Заметно отчетливое уменьшение концентраций BaO в слюдах от ранних пород к поздним. Следует отметить, что концентрации TiO_2 , BaO, Na_2O во флогопите оливинита № 4 тоже заметно отличаются от концентраций этих элементов в фоскоритах и карбонатитах, будучи равными, соответственно, 0.46, 0.24 и 0.31 мас. %.

Основными концентраторами редких элементов являются комплексные окислы Ti, Nb и Zr – минералы перовскитовой, пирохлоровой и ильменитовой групп (Chakhmouradian, 2006; Chakhmouradian, Williams, 2004), и именно они в большей мере представлены в фоскоритах, чем в карбонатитах.

Из акцессорных минералов наиболее распространенным является *бадделейт*, присутствующий во всех генерациях фоскоритов и карбонатитов. Средний его состав в фоскоритах (всех трех генераций) следующий: ZrO_2 97.83, HfO_2 1.51, FeO 0.16, Y_2O_3 0.04, UO_2 0.01 мас. %, в бадделейтах фоскорита 2б заметные концентрации TiO_2 0.16, Nb_2O_5 0.82 и SiO_2 0.33 мас. %, тогда как в бадделейтах генераций 1 и 2а концентрации TiO_2 , Nb_2O_5 и SiO_2 ниже предела обнаружения; отношение ZrO_2/HfO_2 – 65. В карбонатитах нам удалось определить состав бадделейта только в обр. 140 (ранних карбонатитах – стадии 2а). Концентрации в нем тех же элементов следующие: ZrO_2 от 95.4, HfO_2 0.56, FeO 0.56, TiO_2 0.09, Y_2O_3 0.05, Nb_2O_5 2.50, UO_2 0.05 мас. %, и отношение ZrO_2/HfO_2 – 171. По этим немногочисленным данным можно отметить в бадделейте карбонатита (раннего) меньшие, по сравнению с бадделейтом фоскоритов, концентрации TiO_2 (предел обнаруже-

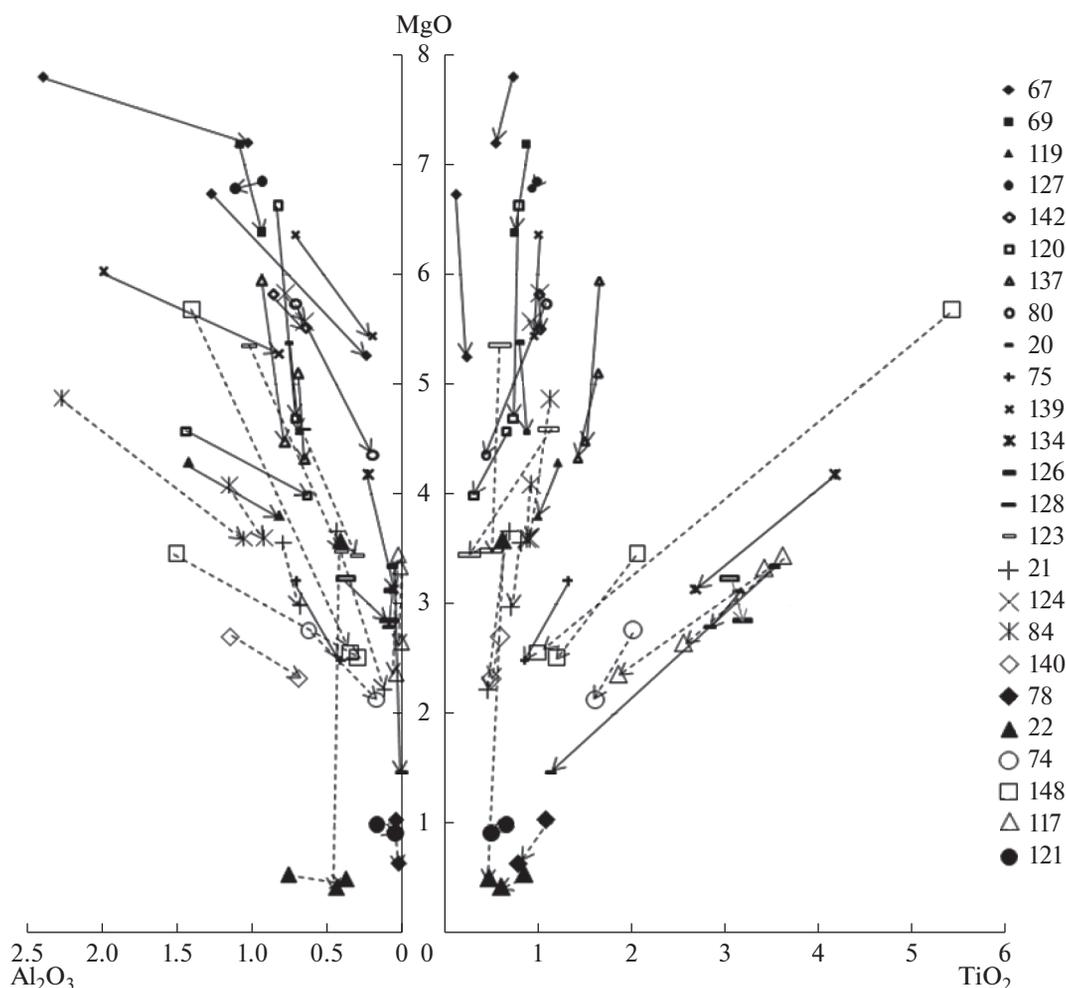


Рис. 5. Состав и зональность магнетитов. Стрелки – изменение концентраций MgO, Al₂O₃, TiO₂ (мас. %) от центра к периферии кристаллов магнетитов в фоскоритах (штриховые) и карбонатитах (сплошные). Цифры – номера образцов (табл. 4).

ния – п.о. 0.06), ZrO₂ (п.о. 0.06), HfO₂ (п.о. 0.008) Y₂O₃ (п.о. 0.007), но заметно большие концентрации FeO (п.о. 0.06) и особенно Nb₂O₅.

Ильмениты в фоскоритах и карбонатитах генераций 2а и 2б встречаются в виде редких мелких включений в магнетитах. Ильменит одного включения в магнетите фоскорита 2а (обр.80) представлен пирофанитом с 30.8 мас. % MnO. Почти все проанализированные ильмениты (в том числе и остальные из этого образца) – всего в 4 образцах фоскорита, и в 3 – карбонатита, оказались гейкелитами с содержаниями MgO от 16.2 до 25.0 мас. %. В единичных зональных кристаллах (также в фоскорите 2а, обр. 75) концентрация MgO изменяется от центра к периферии от 7.23 до 3.27 мас. %, и содержание FeO возрастает от 19 до 33 мас. %. В зональном ильмените из карбонатита 2б (обр.117) и в зональном ильмените фоскорита 2а (обр.80) от центра к периферии увеличиваются концен-

трации Nb₂O₅ от 0.5 до 2.58 и от 1.58 до 1.84 мас. %, соответственно.

Пирохлоры редки в фоскоритах и карбонатитах стадии 2а, но являются характерным главным, наряду с цирконолитом, аксессуаром в породах стадии 2б (рис. 2в, 2е): в фоскоритах количество его зерен ~ до 2%. В двух зональных кристаллах пирохлора карбонатита 121 определены концентрации UO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, CaO, Na₂O, SrO, TiO₂, ZrO₂, F, изменяющиеся от центральных частей к краевым от 14.3 до 6.7, от 42 до 57, от 12 до 4.4, от 8.4 до 9.9, от 0.9 до 1.7, от 1.9 до 3.0, от 2.4 до 2.1, от 0.9 до 1.0, и от 0.95 до 1.47 мас. %, соответственно. В нескольких кристаллах пирохлора фоскорита 126 средние концентрации этих элементов равны 18, 45.9, 5.6, 10.5, 5.3, 0.9, 8.4, 0.59 и 1.76 мас. %, соответственно. Из такого небольшого количества анализов уверенно можно говорить лишь о том, что пирохлор фоскорита содержит больше TiO₂, CaO и Na₂O, чем пирохлор той же стадии в

Таблица 4. Химический состав (мас. %) магнетитов

Компонент	Фоскорит 1										Фоскорит 2а									
	119		137		120-1*		120-2*		67-1*		67-2*		69		142		127		125	
	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма
TiO ₂	1.20	0.99	1.63	1.48	0.64	0.29	0.78	0.71	0.71	0.53	0.22	0.86	0.73	1.00	1.01	0.97	0.91	0.54		
Al ₂ O ₃	1.43	0.82	0.94	0.78	1.45	0.63	0.82	0.71	2.40	1.03	0.24	1.08	0.94	0.86	0.64	0.93	1.11	0.67		
FeO	25.33	25.73	23.51	24.88	24.38	24.62	21.02	23.91	20.13	20.59	22.46	20.65	21.91	22.75	22.80	20.76	21.09	22.33		
Fe ₂ O ₃	67.31	67.86	65.84	67.62	68.31	69.18	69.80	69.08	70.05	71.59	70.83	70.14	70.40	69.01	69.03	68.88	70.79			
MnO	0.64	0.63	0.81	0.91	0.59	0.42	0.56	0.64	0.68	0.66	0.70	0.56	0.57	0.71	0.83	0.59	0.53	0.52		
MgO	4.29	3.81	5.95	4.48	4.57	3.99	6.63	4.69	7.81	7.21	5.26	7.19	6.39	5.82	5.51	6.85	6.79	6.21		
V ₂ O ₃	0.13	0.18	0.07	0.14	0.22	0.06	0.07	0.10	0.18	0.16	0.08	0.12	0.16	0.31	0.12	0.00	0.21	0.14		
Сумма	100.35	100.03	98.77	100.35	100.24	99.24	99.77	99.93	101.96	101.77	99.80	100.60	101.11	100.51	99.99	99.39	99.56	101.21		
	Фоскорит 2б																			
Компонент	80		20		75		139-1*		139-2*		134-3*		126-1*		126-2*		128			
	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма		
TiO ₂	1.07	0.43	0.77	0.83	1.30	0.84	0.99	0.98	0.99	0.94	4.16	2.66	3.12	2.82	3.51	1.12	3.02	3.16		
Al ₂ O ₃	0.71	0.19	0.76	0.69	0.71	0.41	0.99	0.68	2.00	0.82	0.22	0.05	0.07	0.09	0.06	0.00	0.38	0.08		
FeO	22.36	24.18	22.78	23.88	27.11	27.60	22.08	23.22	22.01	23.23	28.01	28.41	28.97	29.23	29.24	30.18	27.87	28.98		
Fe ₂ O ₃	68.35	69.84	68.50	67.98	67.51	67.79	69.12	68.76	68.23	69.36	62.34	65.53	64.90	64.89	64.96	68.13	64.13	64.36		
MnO	0.69	0.54	0.64	0.73	0.58	0.47	0.74	0.72	0.73	0.68	0.61	0.68	0.59	0.51	0.59	0.21	0.88	0.69		
MgO	5.74	4.36	5.38	4.57	3.21	2.49	6.03	5.28	6.36	5.44	4.18	3.14	3.12	2.79	3.35	1.47	3.24	2.85		
V ₂ O ₃	0.06	0.11	0.20	0.08	0.13	0.13	0.00	0.13	0.15	0.11	0.27	0.28	0.19	0.28	0.15	0.24	0.08	0.08		
Сумма	99.01	99.66	99.21	99.04	100.73	99.90	99.96	99.77	100.47	100.59	99.84	100.75	101.00	100.63	101.90	101.36	99.78	100.33		

Таблица 4. Окончание

Компонент		Карбонатит 2а																	
		21-1*		21-2*		123-1*		123-2*		84-1*		84-2*		140		78			
		центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма		
TiO ₂		0.67	0.45	0.80	0.69	0.40	0.23	1.09	0.25	0.90	0.86	1.11	0.90	0.57	0.48	1.06	0.77		
Al ₂ O ₃		0.44	0.11	0.79	0.68	0.66	0.30	1.02	0.40	1.16	0.92	2.28	1.06	1.15	0.69	0.04	0.02		
FeO		25.40	27.50	25.92	26.67	24.01	25.87	23.78	25.52	25.22	25.72	24.54	26.04	27.31	27.50	29.84	30.43		
Fe ₂ O ₃		68.27	68.65	67.66	67.98	69.21	69.45	68.66	69.41	67.91	67.66	67.19	68.20	67.87	68.00	65.92	66.60		
MnO		0.43	0.31	0.43	0.43	0.58	0.42	0.61	0.36	0.64	0.69	0.71	0.64	0.43	0.39	0.23	0.19		
MgO		3.67	2.22	3.56	2.98	4.59	3.45	5.36	3.48	4.09	3.60	4.87	3.60	2.71	2.33	1.04	0.64		
V ₂ O ₃		0.09	0.00	0.16	0.08	0.33	0.40	0.26	0.10	0.13	0.18	0.13	0.10	0.13	0.07	0.22	0.28		
Сумма		98.97	99.25	99.38	99.53	99.78	100.11	100.78	99.54	100.07	99.75	100.91	100.64	100.18	99.47	98.40	98.98		
Компонент		Карбонатит 2б																	
		74-2*		22-1*		22-2*		124		148-3*		148-2*		117-2*		117-3*		121	
		центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма
TiO ₂		2.00	1.59	0.60	0.45	0.83	0.58	1.00	0.91	5.40	0.98	2.04	1.18	3.60	2.54	3.40	1.84	0.65	0.48
Al ₂ O ₃		0.62	0.17	0.41	0.37	0.76	0.43	0.78	0.65	1.40	0.35	1.51	0.29	0.02	0.00	0.01	0.04	0.16	0.04
FeO		27.87	28.74	25.62	30.67	31.25	31.20	23.10	23.28	26.98	27.81	27.37	28.08	28.96	29.29	29.01	29.02	30.10	30.04
Fe ₂ O ₃		65.44	66.63	68.88	67.54	66.57	67.65	70.04	70.13	60.07	67.91	64.74	67.63	64.25	65.75	64.58	66.44	67.43	68.22
MnO		0.73	0.61	0.46	0.10	0.09	0.05	0.50	0.63	0.80	0.40	0.68	0.30	0.62	0.54	0.58	0.37	0.28	0.25
MgO		2.76	2.13	3.58	0.50	0.54	0.42	5.83	5.58	5.69	2.56	3.46	2.52	3.45	2.66	3.34	2.37	1.00	0.92
V ₂ O ₃		0.03	0.13	0.09	0.16	0.26	0.16	0.09	0.16	0.13	0.16	0.26	0.08	0.25	0.30	0.27	0.28	0.39	0.25
Сумма		99.48	100.05	99.68	99.83	100.34	100.52	101.33	101.33	100.50	100.16	100.06	100.07	101.14	101.11	101.19	100.36	100.00	100.20

Примечания. Предел обнаружения D.L. (3σ) (мас. %): TiO₂ – 0.04, Al₂O₃ – 0.04, FeO – 0.10, Fe₂O₃ – 0.10, MnO – 0.07, MgO – 0.03, V₂O₃ – 0.24; анализированные концентрации Sr₂O₃ и Nb₂O₅ оказались на пределе обнаружения (0.07 и 0.06 мас.%) или ниже; * – при значимом различии составов анализы отдельных зерен.

Таблица 5. Химический состав (мас. %) кальцитов

Ком- понент	Фоскорит 1		Фоскорит 2а												
	120		67-2*		67-3*		69		142		127		125		
	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	
FeO	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03	0.01	0.02	0.02	0.08	0.01	
MnO	0.06	0.06	0.06	0.11	0.09	0.11	0.09	0.12	0.07	0.08	0.08	0.04	0.07	0.05	
MgO	0.69	0.58	1.62	1.16	0.94	1.16	1.56	1.90	0.37	0.68	1.50	1.73	1.54	1.07	
CaO	55.43	55.32	51.63	52.22	52.50	52.22	52.41	51.48	55.58	55.21	56.26	57.24	51.96	52.72	
SrO	0.87	0.84	0.37	0.46	0.52	0.46	0.34	0.42	0.46	0.45	0.46	0.46	0.38	0.34	
Ce ₂ O ₃	0.04	0.06	0.06	0.02	0.01	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.02	0.04	
Сумма	57.22	56.97	53.77	54.00	54.07	54.00	54.46	53.97	56.53	56.45	58.35	59.57	54.10	54.27	
Ком- понент	Фоскорит 2а						Фоскорит 2б								
	80	20		75		139	134		126		128				
		центр	кайма	центр	кайма		центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма			
FeO	0.06	0.03	0.02	0.15	0.25	0.02	0.06	0.14	0.09	0.06	0.09	0.08	0.12	0.07	0.12
MnO	0.12	0.09	0.09	0.12	0.09	0.15	0.11	0.06	0.08	0.12	0.07	0.12	0.07	0.12	0.12
MgO	1.26	1.43	1.11	0.35	0.65	1.26	1.39	1.83	2.18	1.57	0.61	1.11	1.57	0.61	1.11
CaO	53.24	52.48	51.71	53.56	52.61	51.90	51.97	51.32	52.49	53.93	53.43	54.15	53.43	54.15	54.15
SrO	0.76	0.50	0.50	0.25	0.17	0.50	0.86	0.83	1.06	1.12	0.54	0.58	1.06	1.12	0.54
Ce ₂ O ₃	0.05	0.00	0.06	0.06	0.02	0.01	0.00	0.08	0.01	0.03	0.06	0.10	0.01	0.03	0.06
Сумма	55.52	54.55	53.51	54.50	53.77	53.84	54.40	54.29	55.98	56.85	54.89	56.21	55.98	56.85	54.89
Ком- понент	Карбонатит 2а														
	21-1*		21-3*		123-1*		123-2*		84		140				
	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма			
FeO	0.05	0.08	0.01	0.04	0.00	0.09	0.03	0.01	0.00	0.01	0.03	0.05			
MnO	0.08	0.11	0.09	0.06	0.04	0.08	0.07	0.06	0.07	0.07	0.13	0.11			
MgO	0.80	0.96	0.87	1.26	0.50	1.41	1.20	0.79	0.91	0.73	0.57	0.92			
CaO	54.26	55.76	53.39	54.71	57.65	57.30	57.07	58.05	53.17	53.42	53.03	52.79			
SrO	0.53	0.45	0.64	0.49	0.70	0.62	0.60	0.60	0.73	0.69	0.37	0.40			
Ce ₂ O ₃	0.10	0.12	0.15	0.11	0.01	0.05	0.13	0.05	0.04	0.06	0.00	0.01			
Сумма	56.22	57.88	55.16	56.72	58.03	59.63	59.1	59.59	54.98	55.07	54.13	54.3			
Ком- понент	Карбонатит 2 а		Карбонатит 2б												
	78	74	22		124		148		117		121				
			центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма	центр	кайма			
FeO	0.09	0.09	0.15	0.13	0.00	0.00	0.07	0.04	0.13	0.07	0.08	0.01			
MnO	0.16	0.13	0.10	0.14	0.05	0.10	0.06	0.08	0.09	0.08	0.11	0.18			
MgO	1.32	1.29	0.73	0.81	1.02	2.44	1.74	0.98	1.29	1.37	1.36	0.92			
CaO	54.26	54.77	53.59	53.53	53.14	51.73	52.11	53.14	54.53	53.97	48.95	51.83			
SrO	н.о.	0.65	0.43	0.47	0.44	0.30	0.69	0.75	1.15	1.03	0.93	0.64			
Ce ₂ O ₃	0.05	0.04	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.09	0.01	0.01			
Сумма	55.89	57.07	55.13	55.23	54.65	54.58	54.7	55.02	57.31	56.63	51.46	53.62			

Примечания. н.о. – не анализированы. Предел обнаружения D.L. (3σ) (мас. %): FeO – 0.05, MnO – 0.05, MgO – 0.05, CaO – 0.02, SrO – 0.06, Ce₂O₃ – 0.09; анализированные концентрации La₂O₃, Na₂O и BaO оказались на пределе обнаружения (0.08, 0.05 и 0.06 мас. %) или ниже; * – при значимом различии составов анализы отдельных зерен.

Таблица 6. Химический состав флогопитов и тетраферрифлогопитов, мас. %

Компонент	Фоскорит 1		Фоскорит 2а					Фоскорит 2б	
	119(3)	137(2)	69(2)	142(4)	125	127(2)	120(3)	126(2)	128
SiO ₂	37.64	37.43	39.46	38.33	37.81	37.26	39.05	41.53	40.86
TiO ₂	0.11	0.13	0.11	0.12	0.12	0.10	0.09	0.14	0.3
Al ₂ O ₃	18.16	18.36	17.02	17.16	17.15	17.77	14.25	9.37	11.5
FeO	2.37	2.53	2.5	2.31	2.55	2.45	1.69	5.36	4.12
MgO	25.25	24.65	25.11	25.39	25.57	24.53	26.26	25.62	25.95
CaO	0.07	0.03	0.01	0.07	0.02	0.04	0.05	0.04	0.08
BaO	0.68	0.76	0.87	0.65	0.75	0.61	1.09	0.05	0.08
K ₂ O	8.11	7.08	7.50	7.90	8.28	7.62	8.41	10.56	8.95
Na ₂ O	2.47	1.8	1.74	1.12	1.82	1.46	0.79	0.22	0.81
F	0.05	0.01	0	0.06	0.01	0.02	0.09	0.14	0.31
Сумма	94.91	92.78	94.32	93.11	94.08	91.86	91.77	93.03	92.96

Компонент	Карбонатит 2а				Карбонатит 2б					7*
	84	140(2)	123(3)	148	22(3)	22.3 ц	22.3 край	117(2)	121(3)	
SiO ₂	36.55	38.1	39.54	39.23	39.41	36.37	41.55	41.5	41.82	41.64
TiO ₂	0.16	0.13	0.26	0.31	0.19	0.20	0.18	0.11	0.08	0.46
Al ₂ O ₃	17.11	16.93	14.53	13.95	13.17	17.67	10.90	8.36	9.66	11.30
FeO	2.96	2.98	2.67	2.63	2.67	2.57	5.20	6.56	5.05	5.53
MgO	25.09	25.71	25.34	26	26.39	25.29	26.72	25.79	27.11	25.33
CaO	0.23	0.18	0.05	0.08	0.04	0.04	0.08	0.02	0.17	0.00
BaO	1.41	1.35	0.89	0.83	2.10	3.13	0.21	0.02	0.02	0.24
K ₂ O	7.79	8.98	9.46	9.9	8.17	6.93	9.71	10.57	9.64	10.35
Na ₂ O	1.15	0.42	0.44	0.71	1.05	1.68	0.33	0.18	0.62	0.31
F	0.09	0	0.13	0.14	0.66	0.52	0.87	0.21	0.43	0.11
Сумма	92.54	94.78	93.31	93.78	93.85	94.44	95.77	93.32	94.6	95.32

Примечания. В скобках количество проанализированных зерен. Предел обнаружения D.L. (3σ): SiO₂ – 0.09, TiO₂ – 0.02; Al₂O₃ – 0.05; FeO – 0.06, MgO – 0.05, CaO – 0.05, BaO – 0.12, K₂O – 0.03, Na₂O – 0.04, F – 0.11; концентрации MnO во всех слюдах ниже предела обнаружения 0.06 мас. %; в скобках – количество зерен, из которых вычислено средние значения; ц – центр кристалла; 7* – флогопит из флогопитизированного оливинита.

карбонатите. Во время кристаллизации пирохлора карбонатита уменьшаются концентрации UO₂, Ta₂O₅, а концентрации SrO и F увеличиваются по мере роста кристалла. Аналогичные изменения составов пирохлора в фоскоритах и карбонатитах от ранних генераций к поздним систематически отмечены в массиве Сокли, Финляндия (Lee et al., 2004; 2006).

ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в породообразующих оливинах, апатитах, кальцитах фоскоритов и карбонатитов Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса включений силикатно-солевых и/или солевых расплавов и определенные температуры их гомогенизации однозначно указывают на магматическое происхождение тех и других пород (Соко-

лов, 1993). После 80-тых годов прошлого века магматическое происхождение фоскоритов в составе щелочно-ультраосновных массивов в мире вообще и в Ковдорском фоскорит-карбонатитовом комплексе, в частности, является общепризнанным (Wall, Zaitsev, 2004).

Фоскоритовая магма может испытывать глубинную дифференциацию, которая приводит к многофазному внедрению закономерно изменяющихся по составу дифференциатов (Егоров, 1992). Этому соответствует образование Ковдорского фоскорит-карбонатитового штокверка в результате многостадийного процесса внедрения дискретных порций силикат-фосфат-карбонат-железосодержащей жидкости (магмы) низкой вязкости. (Римская-Корсакова, 1963; Лапин, 1977; Егоров, 1992; Zaitsev, Bell, 1995).

Альтернативная модель образования фоскоритов и карбонатитов рассматривает их в качестве последовательных дифференциатов единого щелочно-ультраосновного расплава (Mikhailova et al., 2018). При этом, отмечается постепенное изменение химических и минеральных составов между теми и другими породами (Mikhailova et al., 2016). Однако, никакой постепенности изменения химических и минералогических составов между теми и другими породами, отмечаемых при “3D минералогическом картировании” (Mikhailova et al., 2016), мы заметить не сумели (табл. 1). Эта модель не поддерживается имеющимися в литературе (Кухаренко и др., 1965; Кононова, 1976; Римская-Корсакова, Краснова, 2002) и нашими петрохимическими данными (эта статья, и наши неопубликованные отдельные анализы составов ультраосновных и щелочных силикатных пород Ковдорского массива) и противоречит также ранее установленной теоретической модели, согласно которой дифференциация первичной щелочно-ультраосновной магмы при образовании щелочных пород не ведет к образованию ни фоскоритов, ни карбонатитов (Когарко, 1977). Карбонатитовые расплавы могут формироваться в результате разделения несмешиваемых карбонатитовой и щелочно-силикатной магм на определенной степени дифференциации последней (Lee, Wyllie, 1998; Bulakh et al., 2004). Подобный механизм генерации карбонатитовых магм многократно воспроизведен экспериментально (Kjarsgaard, Hamilton, 1988, 1989; Veksler et al., 1998, 2012; Brooker, Kjarsgaard, 2011; и др.), хотя ни одна из обсуждаемых моделей исчерпывающе не решает вопросов образования нещелочных (кальцитовых) карбонатитов (Weidendorfer et al., 2017).

Основываясь на анализе полученных в данной работе результатов по составам пород, а также составу и зональности сосуществующих в них минералов, рассмотрим, как процессы дифференциации и жидкостной несмешиваемости могли влиять на формирование карбонатитовых и фоскоритовых расплавов в Ковдорском фоскорит-карбонатитовом комплексе.

Зональность минералов является отражением смены последовательных локальных равновесий (понятие, введенное Д.С. Коржинским, 1973) между поверхностным слоем твердых фаз и жидкой фазой. Исследование зональности сосуществующих минералов в сочетании с принципом фазового соответствия Л.Л. Перчука (Перчук, Рябчиков, 1976) позволяет выявить связи между зональностью минералов, физико-химическими условиями (P , T , активности компонентов в расплаве и флюиде) и кинетическими характеристиками их генезиса для магматических пород. Зональность минералов фиксирует изменение физико-химических условий во время роста кристалла, и в какой-то мере моделирует процесс.

Температура кристаллизации одного из фоскоритов стадии 2а, определенная по ильменит-магнетитовому термометру (Spencer, Lindsley, 1981) равна 647°C при $\lg f\text{O}_2 = -18$; по ильмениту и магнетиту, очевидно, кристаллизовавшимся позднее – 474°C . Этот результат, определенный по нашим данным, не может быть сопоставлен с температурами образования соответствующих карбонатитов, так как большинство анализируемых нами ильменитов в карбонатитах оказалось непригодными для определения параметров их кристаллизации по этому термометру из-за высоких концентраций в них MgO (до 25%) или MnO (13.6%). Однако, он не противоречит ранее определенным температурам образования Ковдорских фоскоритов и карбонатитов (Соколов, 1993) по данным магматических включений силикатно-солевых или солевых расплавов в оливинах, солевых расплавов в апатитах и кальцитах. В массиве Люлекоп (комплекс Палабора, Ю. Африка) определены подобные температуры – $630\text{--}750^{\circ}\text{C}$ – начала формирования фоскоритов по магнетит-ильменитовому и доломит-кальцитовому термометрам расплавленных включений в магнетите (Sharygin et al., 2011).

ФРАКЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Одинаковые тенденции изменения составов фоскоритов и карбонатитов от ранних к поздним (рис. 3а), и зональности минералов в них от центров к периферии кристаллов (рис. 4, 5) свидетельствует об определяющей роли фракционной кристаллизации при дифференциации тех и других. Накопление фтора в остаточном расплаве приводит к тому, что при понижении температуры и кристаллизации апатита (и пирохлора) из существенно карбонатных магм, также как и из силикатных (Когарко, Кригман, 1981) концентрации фтора в последовательных дифференциатах увеличиваются. В фоскоритах и карбонатитах наблюдается также увеличение концентраций фтора от центров кристаллов апатита к периферии (рис. 4), также как во флогопитах от ранних фоскоритов и карбонатитов к поздним (табл. 6), и также в валовых пробах фоскоритов и карбонатитов от стадии 2а к стадии 2б (табл. 1). Установлено увеличение концентраций стронция в апатитах и кальцитах фоскоритов и карбонатитов от ранних генераций к поздним (рис. 4 и табл. 5), уменьшение концентраций MgO и Al_2O_3 от центров к периферии кристаллов сосуществующего с оливином магнетита (рис. 5). Также установлено увеличение железистости в слюдах карбонатитов и фоскоритов стадии 2б и кристаллизация тетраферрифлогопита вместо флогопита. В фоскоритах и карбонатитах от генерации 2а к генерации 2б можно отметить увеличение концентраций фосфора в породах.

Ведущая роль фракционной кристаллизации при образовании фоскоритов и карбонатитов Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса подтверждается выявленными закономерностями. Однако, тенденции изменения петрохимии и геохимии фоскоритов и карбонатитов от ранних генераций к поздним могут свидетельствовать о принадлежности тех и других разным ветвям или порциям фракционирующей магмы. Так, в фоскоритах корреляция концентраций Р положительная с содержанием СаО и отрицательная – с содержанием Fe₂O₃, тогда как в карбонатитах корреляции концентраций Р с этими элементами противоположны (рис. 6). Подобные зависимости, вероятно, определяются более ранней по сравнению с магнетитом кристаллизацией апатита в фоскоритах (Римская-Корсакова, Краснова, 2002; Mikhailova et al., 2016). По мнению (Mikhailova et al., 2018), это может объясняться возможным наличием в карбонатном расплаве стабильных железо-фосфатных комплексов (Mysen, 1992).

При исследовании подобного Ковдорскому фоскорит-карбонатитового комплекса Сокли, Финляндия (Lee et al., 2004) отмечалась различная последовательность кристаллизации магнетита и апатита в фоскоритах и карбонатитах.

На парных логарифмических графиках концентраций некогерентных элементов (Sr–Ce, Nb–La, Zr–Y) видны различные тенденции изменения их концентраций в фоскоритах и карбонатитах, которые можно аппроксимировать в виде прямых (рис. 7). Ни одна из них не является продолжением тренда эволюции последовательных щелочно-ультраосновных дифференциатов щелочно-ультраосновной магмы, формировавшей силикатные породы массива (йолиты, нефелиновые сиениты). Это может указывать на автономное происхождение карбонатитовой обогащенной фосфором магмы, исходной для фоскоритов и карбонатитов.

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ

Параллельная дифференциация фоскоритовых и карбонатитовых магм, могла включать, помимо фракционной кристаллизации, и процессы жидкостной несмесимости. На возможность подобных процессов указывает наличие в фоскоритах Сокли (Финляндия) и Вуориярви (Кольский п-ов) сферолитовых структур, сложных форстеритом и магнетитом с подчиненным количеством апатита в кальцитовой матрице (Lapin, Vartiainen, 1983), которые также описаны в Ковдорских фоскоритах (Римская-Корсакова, Краснова, 2002).

В пользу предположения о возможной роли жидкостной несмесимости свидетельствует наличие в Ковдорском фоскорит-карбонатитовом комплексе крутопадающей расслоенности, кото-

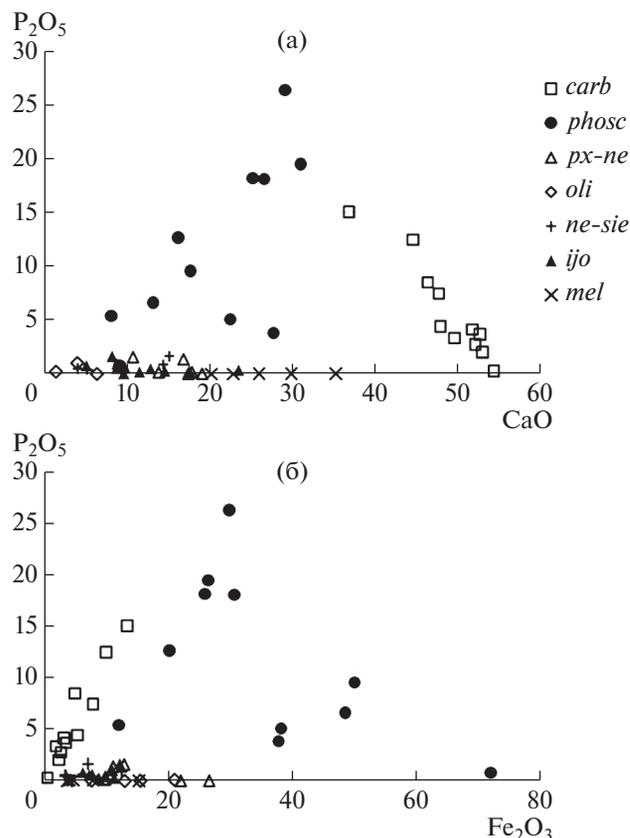


Рис. 6. Концентрации P₂O₅ и СаО (а), P₂O₅ и Fe₂O₃ (б) в породах Ковдорского массива. Условные обозначения: *oli* – оливиниты, *px-ne* – пироксен-нефелиновые породы, *mel* – меллитит-содержащие породы, *ne-sie* – нефелиновые сиениты, *ijo* – йолиты (Римская-Корсакова, Краснова, 2002), *carb* – карбонатиты и *phosc* – фоскориты фоскорит-карбонатитового комплекса.

рую Л.С. Егоров полагал “расслоенностью ликвационного типа” (Егоров, 1992).

Спектры распределения редких и редкоземельных элементов в фоскоритах и карбонатитах (рис. 3) обладают глубокими отрицательными аномалиями калия, свинца, титана и небольшими – иттрия, отсутствием европейских аномалий в спектрах редких земель, сходным фракционированием ниобия и тантала. Эти черты иллюстрируют принадлежность тех и других к дериватам глубинных мантийных выплавов малых степеней плавления. Но резкие различия концентраций стронция, циркония и гафния, титана в спектрах фоскоритов и карбонатитов необъяснимы без привлечения дополнительных к фракционной кристаллизации механизмов эволюции мантийных магм.

Очевидные резкие различия химических составов фоскоритов и карбонатитов соответствующих последовательных генераций и, возможно, различный порядок кристаллизации магнетита и апатита в подобном Ковдорском комплексе

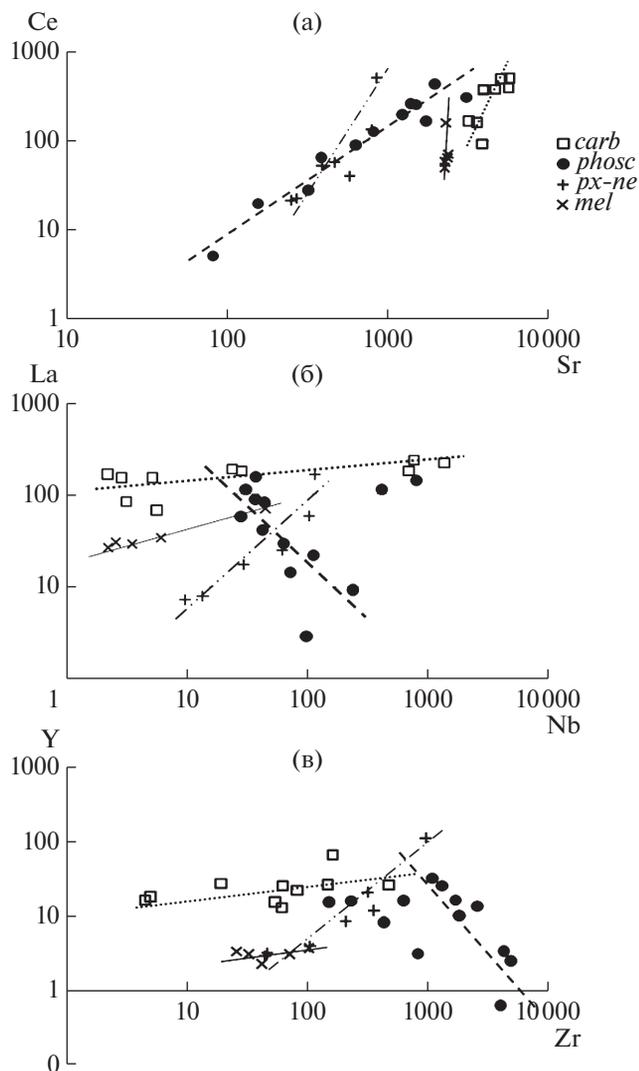


Рис. 7. Аппроксимированные линии соотношений логарифмов концентраций Sr и Ce (а), Nb и La (б), Zr и Y (в) в фоскоритах (залитые кружки), и карбонатитах (пустые квадратики) фоскорит-карбонатитового комплекса в Ковдорском массиве – результаты данного исследования; в породах Ковдорского массива, вне фоскорит-карбонатитового комплекса: пироксен-нефелиновой серии (прямые крестики) и меллитит-содержащих (косые крестики) – наши неопубликованные данные.

Сокли в Финляндии (Lee et al., 2004) позволили авторам доказательно предпочесть гипотезу жидкостной несмесимости между фосфатной (или фосфатно-железистой?) и собственно карбонатной магмами, исходными для пород карбонатитовой и фоскоритовой серий (Lee et al., 2004).

Полученные нами результаты исследования зональности сосуществующих минералов фоскоритов и карбонатитов в составе Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса свидетельствуют о равенстве коэффициентов разделения

малых элементов между одинаковыми сосуществующими фазами в фоскоритах и карбонатитах. Например, коэффициенты распределения SrO между кальцитом и апатитом (и/или центрами их кристаллов) в фоскоритах и карбонатитах ранних генераций (обр. №№ 67, 69, 127 и №№ 123, 84, соответственно) равны 2 (рис. 8а). Коэффициенты распределения MgO между сосуществующими кальцитом и магнетитом также ранних генераций фоскоритов (обр. 67, 69, 127, 80) и карбонатитов (обр. 140, 123, 84, 21) (и/или центрами их кристаллов) равны 4.5 (рис. 8б). Подобные закономерности можно отметить в первом приближении (из-за малого количества результатов), для коэффициентов распределения TiO₂ между центрами магнетита ранних генераций карбонатитов (обр. 140, 123 и 148), равных 5.9, которые совпали с коэффициентом распределения TiO₂ между магнетитом и флогопитом раннего фоскорита (обр. 69). Аналогично, в первом приближении, коэффициенты распределения MgO между ильменитом и центрами кристаллов магнетита, его содержащего в виде включения, в фоскоритах (обр. 80, 134) и в карбонатитах (обр. 148-4, 117), также оказались равными – 4.1.

Полученные равенства коэффициентов распределения между различными сосуществующими минералами, одинаковыми в фоскоритах и карбонатитах, могут свидетельствовать о возможно существовавшем равновесии между существенно обогащенной фосфором и обычной карбонатитовой (содержащей более 32% CO₂) магмами.

Данные о наличии подобного равновесия позволяют предполагать в качестве гипотезы существование жидкостной несмесимости между фоскоритовым (обогащенным фосфором) и карбонатитовым расплавами. Подобные равенства коэффициентов распределения элементов между минералами карбонатитов и силикатных пород рассматриваются в качестве одного из критериев существования несмесимости карбонатного и силикатного расплавов (Bell, Rukhlov, 2004). Экспериментов, подтверждающих это предположение для фосфатных и карбонатных расплавов (в отличие от карбонатных и силикатных) до настоящего времени не существует. Для сосуществующих минералов поздних генераций и/или краевых частей кристаллов указанных минералов подобные закономерности не сохраняются (рис. 8), т.е. изменение концентраций тех или иных элементов и их отношений в паре сосуществующих минералов и/или в растущих кристаллах от центра к периферии после возможного жидкостного разделения магм происходит по-разному.

Согласно экспериментальным данным по наибольшей растворимости ZrO₂ в растворах при высоких температурах в присутствии фтора (Migdisov et al., 2011), весьма вероятном в фосфат-

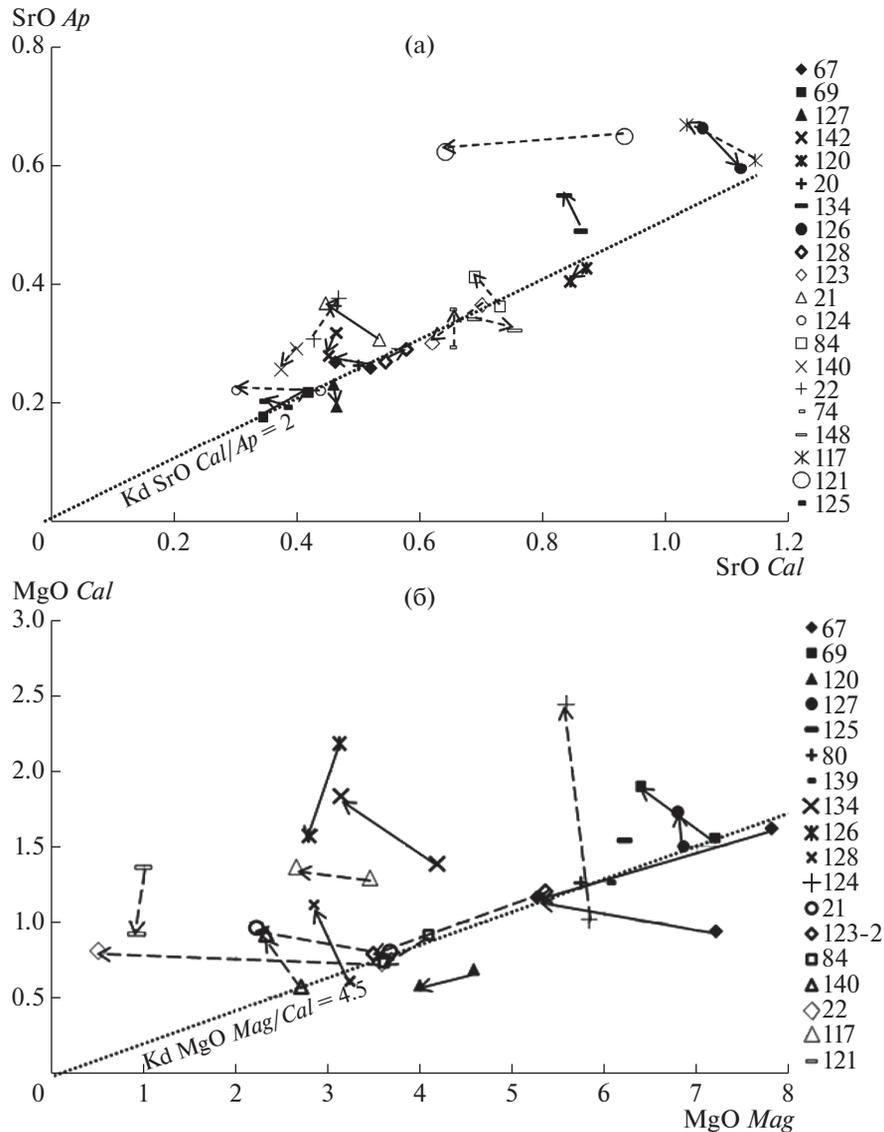


Рис. 8. Концентрации элементов в сосуществующих минералах фоскоритов и карбонатитов: а – концентрации SrO мас. % в зональных апатитах и кальцитах; б – концентрации MgO мас. % в зональных магнетитах и кальцитах; стрелки – центр-периферия кристаллов: сплошные в фоскоритах, пунктирные – в карбонатитах.

ных средах, предполагаемая несмесимость фосфатной и карбонатной магм могла бы объяснить резкую обогащенность цирконием фоскоритов по сравнению с карбонатитами (рис. 3б). Эволюция составов аксессуарных редкометалльных минералов в карбонатитах от ранних генераций к поздним, возможно, объясняется ростом концентраций фтора при дифференциации карбонатитовой магмы (Когарко и др., 2009).

О СОСТАВЕ ИСХОДНОЙ МАГМЫ ФОСКОРИТОВ И КАРБОНАТИТОВ

Необходимым для обсуждения является вопрос, какого состава магма могла отделиться от

щелочно-силикатной в процессе ее дифференциации и в свою очередь разделиться на фосфатно-карбонатную и собственно карбонатитовую, производными которых являются фоскориты и карбонатиты Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса. Известно, что карбонатиты являются производными мантийных щелочно-ультраосновных расплавов. Согласно Sr–Nd изотопным данным для Ковдорских карбонатитов и фоскоритов (Zaitsev, Bell, 1995) однозначно установлено их генетическое родство.

Образование столь экзотических фоскорит-карбонатитовых комплексов – всего 21 в 530 известных в настоящее время карбонатитовых массивах (Wall, Zaitsev, 2004; Woolley, Kjarsgaard,

2008) — может объясняться тем, что в неоднородной мантии локально существуют участки, где фосфор присутствует в количествах 170–210 г/т P_2O_5 , сравнимых с количествами $CO_2 = 100–700$ г/т (Рябчиков и др., 1989; 1991), и начальные расплавы в карбонатизированной мантии могут быть представлены карбонатно-фосфатными жидкостями (Ryabchikov, Hamilton, 1993). Экспериментальные данные по распределению редких земель при частичном плавлении в системе перидотит-карбонат-фосфат фиксировали несмесимость силикатных и фосфатных карбонатитовых расплавов при высоких давлениях (20–30 кбар) и температурах 950–1000°C (Рябчиков и др., 1989; 1991; Ryabchikov et al., 1993), и концентрирование REE и Ti в последних.

Условием образования карбонатно-фосфатной магмы в коре, по-видимому, может быть достаточно редкая обогащенность фосфором, наряду с углекислотой, локальных мантийных выделений, и достаточная степень дифференциации щелочно-ультраосновной магмы.

Из средних составов щелочно-ультраосновных и фонолитовых пород Кольского п-ва были определены составы первичных мантийных выделений, исходных для Кольской щелочной провинции в палеозое (Арзамасцев и др., 2001) и рассчитаны их составы — с высокой концентрацией P_2O_5 (Арзамасцев, Митрофанов, 2009). Согласно этим расчетам, карбонатитовый расплав, образованный в коре, отделившийся от щелочно-силикатного, унаследовавший повышенные концентрации фосфора, также может быть на самом деле фосфатно-карбонатным. Так, в Ковдорском массиве фоскориты и карбонатиты могут являться производными исходной магмы, содержащей кроме карбонатных компонентов значительные количества железа, фосфора и редких элементов (Rass et al., 2017).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами результаты позволяют рассматривать фоскорит-карбонатитовый комплекс в составе Ковдорского щелочно-ультраосновного массива в качестве парагенезиса производных двух дифференцированных магм — порций исходной обогащенной фосфором карбонатитовой магмы. Дифференциацию обоих расплавов определяет, главным образом, фракционная кристаллизация. Параллельная дифференциация этих двух расплавов, по всей вероятности, включала, помимо фракционной кристаллизации, и процессы жидкостной несмесимости. Равенство коэффициентов распределения малых элементов между одинаковыми сосуществующими фазами в ранних фоскоритах и карбонатитах (и/или центрами их кристаллов) является аргументом в

пользу возможно имевшего место разделения на магматическом этапе — жидкостной несмесимости между фосфатно-карбонатной магмой и карбонатитовой. Особенности состава исходной для них, существенно обогащенной фосфором карбонатитовой магмы, вероятно, можно объяснить предположением об образовании такой магмы, отделившейся на продвинутой степени дифференциации щелочно-ультраосновной первичной магмы, происходящей из участков локально обогащенной фосфором мантии. В самое последнее время подобная модель образования фоскоритов и карбонатитов опубликована для комплекса Паллаора (Giebel et al., 2019).

Авторы искренне благодарны за обсуждения результатов и полезные замечания Н.И. Красновой, А.А. Носовой и Е.Б. Курдюкову. Выражаем свою признательность анонимным рецензентам статьи и В.А. Зайцеву за замеченные недостатки.

Работа выполнена при поддержке базового финансирования ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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).
- Арзамасцев А.А., Митрофанов Ф.П. (2009) Палеозойские плюм-литосферные процессы в северо-восточной Фенноскандии: оценка состава первичных мантийных расплавов и условий магмогенерации. *Петрология* (3), 324–336.
- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Изд-во “Роза ветров” 224 с.
- Балаганская Е.Г. (1994) Брекчии Ковдорского фоскорит-карбонатитового месторождения железных руд и их геологическое значение. *Записки Всероссийского Минералогического Общества* (2), 21–36.
- Белов С.В., Лапин А.В., Толстов А.В., Фролов А.А. (2008) Минералогия платформенного магматизма (траппы, карбонатиты, кимберлиты). Новосибирск: изд-во СО РАН 538 с.
- Бычкова Я.В., Сеницын М.Ю., Петренко Д.Б., Николаева И.Ю., Бугаев И.А., Бычков А.Ю. (2016) Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Вестник Московского Университета*, серия 4 (6), 56–63.
- Егоров Л.С. (1992) Фоскориты Маймеча-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса. *Записки Всероссийского Минералогического Общества* 121(3), 13–26.
- Иванюк Г.Ю., Калашников А.О., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А., Паниковский Т.Л., Коноплева Н.Г., Базай А.В., Горяинов П.М., Елизарова И.Р., Сохарев В.А., Яковенчук В.Н. (2018) Зональность и условия образования Ковдорской фоскорит-карбонатитовой трубки. *Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН* 15, 160–163.

- Когарко Л.Н. (1977) *Проблемы генезиса апатитовых магм*. М.: Наука, 294 с.
- Когарко Л.Н. (1995) Геохимические модели супергигантских апатитовых и редкометалльных месторождений, связанных со щелочным магматизмом. В кн. Основные направления геохимии М.: Наука, 111-127.
- Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. (1981) *Фтор в силикатных расплавах и магмах*. М.: Наука, 126 с.
- Когарко Л.Н., Петрова Е.Н., Вентурелли Ж.П. (1981) Фосфатность магматических расплавов. *ДАН СССР* **261**(6), 1430-1432.
- Когарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Г. (1988) *Условия концентрирования циркония в магматических процессах*. М.: Наука, 121 с.
- Когарко Л.Н., Сорохтина Н.В., Зайцев В.А., Сенин В.Г. (2009) Редкометалльная минерализация кальцитовых карбонатитов архипелага Капо Верде. *Геохимия* (6), 569-581.
- Kogarko L.N., Sorokhtina N.V., Zaitsev V.A., Senin V.G. Rare Metal Mineralization of Calcite Carbonatites from the Cape Verde Archipelago. *Geochim. Int.* **47**(6), 531-549.
- Кононова В.А. (1976) *Якупирангит-уртитовая серия щелочных пород*. М.: Наука, 214 с.
- Коржинский Д.С. (1973) *Теоретические основы анализа парагенезисов минералов*. М.: Наука, 288 с.
- Краснова Н.И., Копылова Л.Н. (1988) О качестве геологической основы для проведения минералогического картирования (Ковдорское месторождение). *Известия АН СССР, серия геологическая* (5), 81-92.
- Лапин А.В. (1977) Минеральные парагенезисы апатитовых руд и карбонатитов массива Себль-Явр. *Геология рудных м-ний* (4), 21-33.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. (1976) *Фазовое соответствие в минеральных системах*. М.: Недра, 323 с.
- Петренко Д.Б., Дмитриева В.Ю., Газаров Р.А., Васильев Н.В. (2018) Потенциометрический микрометод определения фторид-иона в природных объектах. *Fluorine notes* (3), 1-6.
- Римская-Корсакова О.М. (1963) К вопросу о генезисе Ковдорского железорудного месторождения. *Вопросы магматизма и метаморфизма*. Л.: Изд-во ЛГУ, **1**, 125-143.
- Римская-Корсакова О.М., Краснова Н.И. (2002) Геология и месторождения Ковдорского массива. СПб: СПб Университет, 145 с.
- Римская-Корсакова О.М., Соколова Е.П. (1964) О железисто-магнезиальных слюдах с обратной схемой абсорбции. *Записки Всесоюзного минералогического общества* **94**(4), 411-423.
- Рябчиков И.Д., Бэйкер М., Уайли П.Дж. (1989) Фосфатносные карбонатитовые расплавы, равновесные с мантийными лерцолитами при 30 кбар. *Геохимия* (5), 725-729.
- Рябчиков И.Д., Эдгар А.Д., Уайли П.Дж. (1991) Частичное плавление в системе карбонат-фосфат-перидотит при 30 кбар. *Геохимия* (2), 163-168.
- Рябчиков И.Д., Гамильтон Д.Л. (1993) Близосолидусные расплавы в карбонатизированных мантийных перидотитах в присутствии апатита и уранинита. *Геохимия* (8), 1151-1160.
- Соколов С.В. (1993) Щелочно-карбонатитовые комплексы и условия образования карбонатитов. *Геохимия* (11), 1569-1578.
- Субботин В.В., Субботина Г.Ф. (2000) Минералы группы пироклора в фоскоритах и карбонатитах Кольского полуострова. *Вестник МГТУЗ*(2), 273-284.
- Терновой В.И., Афанасьев Б.В., Сулимов Б.И. (1969) *Геология и разведка вермикулито-флогопитового месторождения*. Л.: Недра, 288 с.
- Янин Е.П. (2007) Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение). *Экологическая экспертиза* (4), 2-98.
- Amelin Y., Zaitsev A.N. (2002) Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: the critical role of U-series disequilibrium in age interpretations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2399-2419.
- Bell K., Kjarsgaard B.A., Simonetti A. (1998) Carbonatites into the Twenty-First Century. *J. Petrol.* **39**, 1839-1845.
- Bell K., Rukhlov A.S. (2004) Carbonatites from the Kola alkaline province: origin, evolution and source characteristics. In *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province*. (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.) Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London: 434-468.
- Brooker R.A., Kjarsgaard B.A. (2011) Silicate-Carbonate Liquid Immiscibility and Phase Relations in the System $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CO}_2$ at 0.1-2.5 GPa with Applications to Carbonatite Genesis. *J. Petrol.* **52**(7/8), 1281-1305.
- Bulakh A.G., Ivanikov V.V., Orlova M.P. (2004) Overview of carbonatite-phoscorite complexes of the Kola alkaline province in the context of a Scandinavian North Atlantic alkaline province. In *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.) Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London, 1-37.
- Chakhmouradian A.R. (2006) High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chem. Geol.* **235**, 138-160.
- 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. In *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.) Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London, 293-340.
- Giebel R.J., Marks M.A.W., Gauert C.D.K., Markl G. (2019) A model for the formation of carbonatite-phoscorite assemblages based on the compositional variations of mica and apatite from the Palabora Carbonatite Complex, South Africa. *Lithos* **324-325**, 89-104.
- Green T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis - Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1-36.
- Ivanyuk G.Yu., Kalashnikov A.O., Pakhomovsky Yu.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., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Panikorovskii T.L., Kalashnikov A.O., Bucharov V.N., Bazai A.A., Mikhailova Ju.A., Goryainov P.M. (2018) Three-D Mineralogical Mapping of the Kovdor Phoscorite-Carbonatite Complex, NW Russia: III. Pyrochlore Supergroup Minerals. *Minerals* **8** 277.
- Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L. (1988) Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites. *Mineral. Mag.* **52**, 43–55.
- Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L. (1989) The genesis of carbonatites by liquid immiscibility. In *Carbonatites: Genesis and Evolution*. (Ed. Bell K.E.) Unwin Hyman: London, UK, 388–404.
- Klemme S. (2010) Experimental constraints on the evolution of iron and phosphorus-rich melts: experiments in the system CaO–MgO–Fe₂O₃–P₂O₅–SiO₂–H₂O–CO₂. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **105**, 1–8.
- Kogarko L.N. (2015) Geochemical models of superlarge deposits of strategical metals in alkaline rocks Eastern Fennoscandia In: *Alkaline magmatism of the earth and related strategic metal deposits*. GEOKHI RAS, Moscow: 58–60.
- Krasnova N.I., Petrov T.G., Balaganskaya E.G., Garcia D., Moutte J., Zaitsev A.N., Wall F. (2004a) Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province*. (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.) Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London: 45–74.
- Krasnova N.I., Balaganskaya E.G., Garcia D. Kovdor (2004b) – classic phoscorites and carbonatites. In *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province*. (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.) Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London: 99–132.
- Kravchenko S.M., Pokrovsky B.G. The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, Northern Siberia (1995) *Economic Geology* **90**, 676–689.
- Lapin A.V., Vartiainen H. (1983) Orbicular and spherulitic carbonatites from Sokly and Vuoriyarvi. *Lithos* **16**, 53–66.
- Lee W.J., Wyllie P.J. (1998) Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation, elucidated by model system. *J. Petrol.* **39**, 2005–2013.
- Lee M.J., Garcia D., Moutte J., Williams C.T., Wall F. (2004) Carbonatites and phoscorites from the Sokli complex, Finland. In *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.) Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London, 133–162.
- Lee M.J., Lee J.I., Garcia D., Moutte J., Williams C.T., Wall F., Kim Y. (2006) Pyrochlore chemistry from the Sokli phoscorite-carbonatite complex. Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London, Finland: Implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association. *Geoch. J.* **40**, 1–13.
- Mariano A. (1989) Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In: *Carbonatites: genesis and evolution* (Ed. Bell K.) Unwin Himan, London: 149–176.
- MacIntire W.L. (1963) Trace element partition coefficients, a review of theory and application to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27** (12), 1209–1264.
- Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., van Hinsberg V., Salvi S. (2011) An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO₂) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 7426–7434.
- Mikhailova Ju.A., Kalashnikov A.O., Sokharev V.A., Pakhomovsky Ya.A., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Bazai A.V., Goryainov P.M., Ivanyuk G.Yu. (2016) 3D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite–carbonatite complex (Russia). *Miner Deposita* **51**, 131–149.
- Mikhailova Ju.A., Ivanyuk G.Yu., Kalashnikov A.O., Pakhomovsky Ya.A., Bazai A.V., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Goryainov P.M. (2018) 3D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite–carbonatite complex, NW Russia: I. Forsterite. *Minerals* **8**, 260–282.
- Mysen, B.O. (1992) Iron and phosphorus in calcium silicate quenched melts. *Chem. Geol.* **98**, 175–202.
- Rass I.T., Kovalchuk E.V. (2015) Phoscorite-carbonatite relations in the Kovdor complex. In *Alkaline magmatism of the Earth and related strategic metal deposits. Proceedings of XXXII International conference* (Ed. Kogarko L.N.) Apatity, 92–94.
- Rass I.T., Petrenko D.B. (2017) Zirconium and niobium enrichment in the Kovdor carbonatite-phoscorite complex. *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits. Proceedings of XXXIV International conference* (Ed. Kogarko L.N.) Miass, 197–200.
- Rass I.T., Petrenko D.B., Yakushev A.I. (2017) Problem of phoscorite-carbonatite relations in the Kovdor alkaline-ultrabasic complex. *Петрология магматических и метаморфических комплексов*, Томск: ЦНТИ. (9), 367–370.
- Russel H.D., Hiemstra S.A., Groenveld D. (1954) The mineralogy and petrology of the carbonatite at Loolecop, Eastern Transvaal. *Geol. Soc. S. Africa Trans.* **57**, 197–208.
- Ryabchikov I.D., Hamilton D.L. (1993) Interaction of carbonate-phosphate melts with mantle peridotites at 20–35 kbar. *S. Afr. J. Geol.*, **96** (3), 143–148.
- Ryabchikov I.D., Orlova G.P., Senin V.G., Trubkin N.V. (1993) Partitioning of rare earth elements between phosphate-rich carbonatite melts and mantle peridotites. *Mineral. Petrol.* **49**, 1–12.
- Sharygin V.V., Zhitova L.M., Nigmatulina E.N. (2011) Fairchildite K₂Ca(CO₃) in phoscorites from Phalaborwa, south Africa: the first occurrence in alkaline carbonatite complexes. *Geol. Geophys.* **52**, 261–275.
- Spencer K.J., Lindsley D.H. (1981) A solution model for coexisting iron-titanium oxides. *Amer. Mineral.* **66**, 1189–1201.
- Sun S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In *Magmatism in the Ocean Basins* (Eds. Saunders A.D., Norry M.J.). Geol.Soc.Spec.Publication. (42), 313–345.
- Wall F., Zaitsev A.N. Eds. (2004) *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province*. Min. Soc. of Great Britain & Ireland, London, 492 p.
- Veksler I.V., Petibon C., Jenner G.A., Dorfman A.M., Dingwell D.B. (1998) Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate–Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave. *J. Petrol.* **39**(11–12), 2095–2104.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B. (2012) Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts,

- with implications to the origin of natrocarbonatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **79**, 20-40.
- Weidendorfer D., Schmidt M.W., Mattsson H.B. (2017) A common origin of carbonatite magmas. *Geology*, 160-164.
- Woolley A.R., Kjarsgaard B.A. (2008) *Carbonatite occurrences of the world: map and database*, Geological Survey of Canada, *Open File* 5796.
- Wu F-Yu, Arzamastsev A.A., Mitchell R.H., Li Q.-L., Sun J., Yang Yu-H., Wang R-Ch. (2013) Emplacement age and Sr–Nd isotopic compositions of the Afrikanda alkaline ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Chem. Geol.* **353** 210-229.
- 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., TerryWilliams C., Jeffries T.E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O.V., Spratt J., Petrov S.V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A.P. (2014) Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes. *Ore Geology Reviews* **61**, 204-225.
- Zaitsev A.N., Zhitova E.S., Spratt J., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. (2017) Isolueshite, NaNbO_3 , from the Kovdor carbonatite, Kola peninsula, Russia: composition, crystal structure and possible formation scenarios. *N. Jb. Miner. Abh. (J. Min. Geochem.)* **194** (2), 165–173.