

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ – ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
"КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК"

на правах рукописи



Фомина Екатерина Николаевна

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КАРБОНАТИТЫ МАССИВА ВУОРИЯРВИ
(КОЛЬСКАЯ ЩЕЛОЧНАЯ ПРОВИНЦИЯ):
ПЕТРОЛОГИЯ И РУДОГЕНЕЗ**

Специальности: 1.6.3 – Петрология, вулканология
1.6.10 – Геология, поиски и разведка твердых полезных
ископаемых, минерагения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
Арзамасцев Андрей Александрович

Апатиты

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КАРБОНАТИТЫ.....	11
1.1. Карбонатиты <i>sensu lato</i> и редкоземельные карбонатиты <i>sensu stricto</i> : исследования в мире.....	11
1.1.1. Номенклатура карбонатитов.....	11
1.1.2. Геологическая позиция карбонатитов.....	13
1.1.3. Механизм формирования карбонатитов.....	15
1.1.4. Полезные ископаемые, связанные с карбонатитами.....	16
1.1.5. Редкоземельные карбонатиты <i>sensu stricto</i>	17
1.2. Карбонатиты в щелочных комплексах девонской Кольской щелочной провинции.....	20
1.2.1. Девонская Кольская щелочная провинция.....	20
1.2.2. Карбонатиты Кольской щелочной провинции.....	22
1.2.3. Редкоземельная минерализация в карбонатитах Кольской щелочной провинции и редкоземельные карбонатиты <i>sensu stricto</i>	24
1.3. Редкоземельные карбонатиты участка Петяйян-Вара щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви.....	27
1.3.1. История изучения массива Вуориярви.....	27
1.3.2. Геологическое строение массива Вуориярви.....	28
1.3.3. Карбонатиты массива Вуориярви.....	30
1.3.4. Редкоземельные карбонатиты участка Петяйян-Вара.....	32
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	34
2.1. Характеристика исследованных образцов.....	34
2.2. Аналитические методы.....	35
2.2.1. Петрографическое исследование.....	35
2.2.2. Рамановское исследование.....	35
2.2.3. Сканирующая микроскопия и рентгеноспектральный анализ.....	35
2.2.4. Дифракция отражённых электронов (<i>electron backscatter diffraction, EBSD</i>).....	36
2.2.5. Порошковая рентгеновская дифракция (<i>X-ray powder diffraction, XRPD</i>).....	37
2.2.6. Анализ петрогенных компонентов.....	37
2.2.7. Анализ редких элементов.....	38
2.2.8. Изучение изотопного состава легких стабильных элементов (<i>C, O</i>).....	39
2.2.9. Изучение <i>Sm-Nd</i> и <i>Rb-Sr</i> изотопных систем.....	39
2.2.10. Исследование флюидных включений.....	40
2.3. Статистическое сопоставление результатов рентгенодифракционного и геохимического исследований с помощью факторного анализа (авторская методика).....	40
2.4. Масс-балансовое исследование (изоконный анализ).....	45

Глава 3. ПЕТРОГРАФИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ).....	47
3.1. Наименее изменённые первично-магматические (бурбанкитсодержащие) магнезиокарбонаты.....	49
3.2. Карбонаты, обогащенные оксидами титана, с апатитизированными участками.....	50
3.3. Барий-стронций-редкоземельные карбонаты.....	67
3.4. Поздние кальциокарбонаты.....	71
3.5. Брекчии магнезиокарбонатов с редкоземельно-силикатным минеральным цементом..	72
3.6. Гибридные породы и последовательность смены минеральных парагенезисов в карбонатах участка Петяйян-Вара.....	74
3.7. Эволюция редкоземельной минерализации в выявленных разновидностях карбонатов участка Петяйян-Вара.....	77
Глава 4. ГЕОХИМИЯ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ).....	81
4.1. Петрохимическая характеристика карбонатов участка Петяйян-Вара.....	81
4.2. Статистическое сопоставление минералогических и геохимических данных.....	86
4.3. Масс-баланс комплементарных метасоматических процессов с помощью изоконного анализа.....	95
4.4. Обсуждение результатов минералого-геохимического исследования карбонатов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви).....	103
4.4.1. Протолит карбонатов участка Петяйян-Вара.....	103
4.4.2. Генезис титанистых карбонатов участка Петяйян-Вара.....	104
4.4.3. Минералогия и геохимия титана и ниобия в карбонатах участка Петяйян-Вара.....	107
4.4.4. Связь между обогащённостью титанистых карбонатов тяжёлыми редкими землями и процессом апатитизации.....	111
4.4.5. Главная стадия накопления РЗЭ в карбонатах участка Петяйян-Вара (формирование анкилитовых руд).....	114
4.4.6. Поздние процессы (формирование бастнезитовых руд).....	117
Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ).....	121
5.1. Результаты исследования флюидных включений в минералах анкилитовых и бастнезитовых карбонатов и гибридных пород участка Петяйян-Вара.....	121
5.2. Обсуждение результатов исследования флюидных включений из минералов карбонатов участка Петяйян-Вара.....	125
Глава 6. ИЗОТОПНЫЕ СИСТЕМЫ (Sm–Nd, Rb–Sr, C, O) В КАРБОНАТИТАХ УЧАСТКОВ ПЕТЯЙЯН-ВАРА И НЕСКЕ-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ).....	129
6.1. Rb–Sr и Sm–Nd изотопные характеристики карбонатов участка Петяйян-Вара и кальциокарбонатов участка Неске-Вара.....	129
6.2. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов участка Петяйян-Вара и кальциокарбонатов участка Неске-Вара.....	135

6.3. Обсуждение результатов изотопного исследования карбонатитов участка Петяйян-Вара и кальциокарбонатитов участка Неске-Вара	138
6.3.1. Первичный изотопный состав расплавов, родоначальных для карбонатитов участка Петяйян-Вара.....	138
6.3.2. Главная стадия накопления редкоземельных элементов.....	140
6.3.3. Стадия позднего перераспределения редкоземельных элементов	144
6.3.4. Специфика изотопных характеристик титанистых карбонатитов	147
Глава 7. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ) И МОДЕЛЬ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ.....	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ	191
Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара	191
Таблица ST2. Содержания петрогенных компонентов (масс.%) и редких элементов (ppm) в карбонатитах участка Петяйян-Вара	217
Таблица ST3. Sm–Nd и Rb–Sr концентрации и изотопные отношения для карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви)	222

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Редкоземельные элементы (РЗЭ), в число которых входят иттрий, лантан и все лантаноиды (также иногда к ним причисляют скандий), являются основным стратегическим сырьем, имеющим критическое значение для многих отраслей промышленности. Они требуются для создания современных высокотехнологичных устройств, необходимы для "зеленой" регенеративной энергетики и широко используются в гражданской и военной промышленности, в производстве магнитов, катализаторов, керамики, стекла, электроники и многого другого. Ввиду высокой востребованности РЗЭ в современной жизни спрос на них в последние десятилетия резко возрос, что привело к усилению внимания мирового научного сообщества к исследованию источников и условий образования месторождений этих элементов.

Несмотря на название, содержания РЗЭ в земной коре, за исключением прометия, довольно существенны [от 130–240 ppm ([Balaram, 2019](#))]. Однако месторождения с концентрациями, достаточно высокими для рентабельной добычи, весьма немногочисленны. В настоящее время основные мировые запасы РЗЭ сосредоточены в Китае, Вьетнаме, Бразилии, России, Индии, Австралии, Гренландии и США, причем Китай, обладающий одной третью мировых запасов РЗЭ, является мировым лидером по разведке и добыче (около 95% от общемировой добычи) этих полезных ископаемых и практически полностью контролирует глобальный рынок редкоземельного сырья. В России балансовые запасы РЗЭ, посчитанные для 16 месторождений различного типа, составляют около 18% от общемировых ([U.S. Geological Survey, 2021](#)), однако добыча сейчас ведётся лишь на Ловозерском месторождении лопаритовых руд. В настоящее время в «Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года» РЗЭ рассматриваются в качестве «...дефицитных полезных ископаемых, внутреннее потребление которых в значительной степени обеспечивается вынужденным импортом и(или) складированными запасами», что создает угрозу экономической безопасности РФ и затрудняет переход к новому технологическому циклу.

Большинство крупнейших в мире месторождений РЗЭ локализовано в щелочно-карбонатитовых комплексах, которые не имеют весомых конкурентов среди геологических объектов других типов. Для карбонатитов характерны высокие концентрации РЗЭ, ниобия и ряда других редких металлов, относимых в геохимической классификации к несовместимым литофильным элементам, неспособным входить в структуры наиболее распространённых магматических минералов. Благодаря этому именно карбонатиты и продукты их гипергенного выветривания являются главными источниками редких земель и ниобия для мировой

промышленности. Основной объём РЗЭ сосредоточен в собственно редкоземельных карбонатитах, являющихся весьма редкими породами, образованными на поздних стадиях карбонатитогенеза и обычно занимающими резко подчиненное положение относительно других пород комплексов (Goodenough *et al.*, 2018; Wall, 2013). Малая распространённость данных пород и многостадийность их формирования препятствуют построению для них единой петрогенетической модели и выявлению факторов, способствовавших рудоконцентрированию. Помимо того, ввиду своеобразной петрохимической специфики и сложной эволюции, редкоземельные карбонатиты характеризуются широким, нередко уникальным, разнообразием слагающих их минеральных фаз. В связи с этим проведение комплексного геологического изучения редкоземельных карбонатитов каждого нового проявления с применением современных методик исследования является весьма актуальной научной задачей, представляющей чрезвычайно важное значение как для фундаментальной, так и для прикладной сферы геологии.

В состав Кольской щелочной провинции входит множество щелочно-ультраосновных комплексов с карбонатитами, и в некоторых из них зафиксирована редкоземельная минерализация. Однако степень изученности в них карбонатитовых образований, в особенности редкоземельных, довольно низка, в связи с чем в Кольском регионе не производилось и экономической оценки связанного с карбонатитами редкоземельного оруденения. В настоящей диссертационной работе рассмотрен один из наиболее перспективных [согласно Б.В. Афанасьеву (2011)] на РЗЭ карбонатитовых объектов.

Объект исследований: карбонатиты участка Петяйян-Вара щелочно-ультраосновного карбонатитового массива Вуориярви.

Цель и задачи исследования.

Цель работы состояла в определении источников вещества и реконструкции стадий образования редкоземельных карбонатитов массива Вуориярви, оценке характера флюидной переработки этих пород и выявлении главных факторов накопления и перераспределения в них редкоземельных элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Изучение геологического строения карбонатитовых тел массива Вуориярви;
- 2) Петрографо-минералогическая и геохимическая характеристика редкоземельных карбонатитов и комплементарных им пород массива для установления основных разновидностей карбонатитов и стадийности их становления;

- 3) Выявление минералогических, геохимических и изотопно-геохимических индикаторов хода эволюции карбонатитов путём сопоставления результатов комплекса современных методов исследования;
- 4) Определение химических и температурных параметров флюидного режима на различных стадиях формирования пород путём рамановского и термометрического изучения флюидных включений;
- 5) Оценка привноса-выноса компонентов в ходе метасоматических преобразований для определения их масштаба и направленности процессов;
- 6) Создание генетической модели формирования редкоземельных карбонатитов массива.

Научная новизна.

Получены принципиально новые сведения о минералогии и геохимии уникальной ассоциации практически значимых редкоземельных карбонатитов, выявлены петрологические и минералогические индикаторы их образования и эволюции, определено место редкоземельного оруденения в общей истории становления карбонатитов массива Вуориярви, установлены механизмы концентрирования редкоземельных элементов в ходе магматического процесса и на позднемагматических стадиях преобразования пород.

Теоретическая и практическая значимость.

Разработана петрогенетическая модель для редкоземельных карбонатитов массива Вуориярви и определены условия рудогенеза на разных этапах эволюции магматической системы и последующих постмагматических преобразований пород. Установлен механизм формирования таких руд, определяющий структурный контроль разных типов минерализации РЗЭ, что поспособствует подбору эффективных поисковых инструментов как при разведке в пределах массива Вуориярви, так и при поиске схожих объектов в мире. Разработаны и апробированы оригинальные авторские методики статистического сопоставления рентгеновских и геохимических данных и масс-баланса комплементарных метасоматических процессов, которые могут быть применены на широком спектре геологических объектов.

Фактический материал и методы исследования.

В работе использована коллекция образцов карбонатитов, отобранных методом бороздового опробования в ходе полевых работ 2015–2020 гг. Коллекция включает более 100 образцов карбонатитов и вмещающих их силикатных пород участка Петяйян-Вара и 8 образцов карбонатитов участка Неске-Вара, отобранных вблизи Петяйян-Вара. При решении поставленных задач использован комплекс методов, включающий оптические исследования

пород и минералов под микроскопом, рамановскую спектроскопию, сканирующую микроскопию, рентгеноспектральный анализ, дифракцию отражённых электронов (EBSD), порошковую рентгеновскую дифракцию, методы мокрой химии и эмиссионной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), изотопные анализы C, O, Rb, Sr, Sm и Nd, термометрические эксперименты (для изучения состава флюидных включений), а также факторный и изоконный анализы. Технические детали каждого метода приведены в главе 2 «Материалы и методы».

Личный вклад.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в экспедиционных работах в 2015–2020 гг. на территории массива Вуориярви; первичной подготовке каменного материала (изготовлении петрографических шлифов, аншлифов и навесок для геохимических и изотопных исследований); петрографическом описании образцов; проведении рамановских, EBSD и микронзондовых исследований; выполнении статистического и масс-балансового (изоконного) анализа с разработкой оригинальных методик; обработке полученных минералогических, геохимических и изотопных данных; анализе, интерпретации и опубликовании всех полученных результатов.

Структура и объём диссертации.

Диссертация общим объёмом 190 страниц (без учёта приложения) состоит из титульного листа, оглавления, введения, 7 глав, заключения и списка литературных источников из 413 наименований. В работе содержится 43 рисунка, 11 таблиц и одно приложение (3 таблицы).

Апробация и публикации по теме исследования.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях из списка ВАК, а также в материалах и трудах (в том числе рецензируемых) международных и российских конференций.

Промежуточные результаты по материалам исследования представлялись автором в виде устных докладов на 6 международных конференциях:

- «Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов» (Миасс, 2017 г., Москва, 2018 г. и Санкт-Петербург, 2019 г.);
- «16-я европейская конференция по порошковой дифракции – EPD16-16» (Эдинбург, Великобритания, 2018 г.);

- «Генеральная ассамблея Европейского союза геонаук – EGU-2020» (Вена, Австрия, 2021);
- «Goldschmidt-2021» (Лион, Франция, 2021).

Защищаемые положения.

1. *Бурбанкитсодержащие карбонатиты участка Петяйян-Вара образовались в результате внедрения карбонатитового расплава с высокими концентрациями редкоземельных элементов, бария и стронция. Данные породы претерпели две стадии метасоматических преобразований: главную стадию концентрирования и рудоотложения РЗЭ, в течение которой сформировались карбонатиты, богатые баритом и анкилитом, и стадию разубоживания редкоземельных руд, в ходе которой возникли карбонатиты с бастнезитом и стронцианитом;*
2. *Формирование анкилитовых руд Вуориярви протекало под влиянием высококонцентрированного флюида, состав которого эволюционировал от сульфатного до карбонатного на фоне снижения температуры от 350 °С до 250 °С. Образование бастнезитовых руд происходило при температуре 100 °С – 250 °С при участии низкоконцентрированного флюида, состав которого эволюционировал от хлорид-гидрокарбонатного до хлоридного;*
3. *Карбонатитовый расплав был продуктом изотопно деплетированного мантийного источника и не был контаминирован коровым веществом. Анкилитовые карбонатиты образовались непосредственно после карбонатитового магматизма под воздействием смеси корового и ортомагматического флюидов. Формирование бастнезитовых руд стало следствием поздней переработки анкилитовых карбонатитов флюидом корового происхождения.*

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю А.А. Арзамасцеву за направление на увлекательный путь исследования щелочного магматизма, а также многочисленные мудрые рекомендации и научное руководство. Все этапы исследования в рамках диссертации, от полевых работ и пробоподготовки до дискуссии и совместных публикаций, проводились в тесном сотрудничестве с Е.Н. Козловым и М.Ю. Сидоровым, которым автор выражает свою сердечную благодарность. Низкий поклон за неугасающий

интерес к исследованиям автора, бесчисленные ценные советы, идеи и наставления Н.В. Владыкину и К.И. Лохову.

При проведении полевых работ неоценимое содействие оказали М.Г. Дёмкин, О.В. Казанов, В.В. Киркин, И.А. Коваль, А.А. Компанченко, П.А. Маурчев, А.А. Пестриков, С.В. Петров, В.В. Пуха, А.А. Стафоркин, Д.А. Чеботарёв и А.В. Чернявский.

Автор премного благодарна сотрудникам лаборатории № 48 и отдела «Шлифовальная мастерская» ГИ КНЦ РАН за первичную подготовку материала для изучения; коллективу лаборатории № 33 ГИ КНЦ РАН за химические анализы пород; И.Р. Елизаровой (ИППЭС КНЦ РАН) за определения редких элементов методом ICP-MS; аналитикам В.В. Бочарову, Н.В. Власенко и В.В. Шиловских (РЦ «Геомодель»), А.В. Базай (ГИ КНЦ РАН) и Е.А. Селивановой (ГИ КНЦ РАН) за помощь в минералогических исследованиях; Б.Г. Покровскому (ГИН РАН) за определения изотопного состава С и О; Е.С. Богомолу (ИГГД РАН) за Sm–Nd и Rb–Sr изотопный анализ; А.Г. Дорошкевич, И.Р. Прокофьеву (ИГМ СО РАН) и М.Г. Дёмкину (МГУ) за исследования флюидных включений; и Д.Д. Мыце (СПбГУ) за рентгеноструктурный анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-77-10039П «Механизм образования поздних редкометалльных (РЗЭ, Nb) карбонатитов: от магмогенерации до гипергенеза»).

Глава 1. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КАРБОНАТИТЫ

1.1. Карбонатиты *sensu lato* и редкоземельные карбонатиты *sensu stricto*: исследования в мире

Карбонатиты являются уникальной группой магматических пород плутонического или вулканического происхождения. Критерием отнесения к этой группе на настоящий момент, согласно рекомендации Международного союза геологических наук (IUGS), считается модалное содержание в горных породах более 50% первичных (магматогенных) карбонатных минералов и концентрация SiO₂ в пределах 0–20 масс.% (Le Maitre *et al.*, 2002). При этом, если карбонатиты содержат более 20 масс.% SiO₂, их выделяют в отдельную группу силикокарбонатитов (Le Maitre *et al.*, 2002; Woolley and Kempe, 1989). Однако некоторые исследователи причисляют к карбонатитам все породы, содержащие более 30% первичных карбонатов [(Giebel *et al.*, 2019; Mitchell, 2005; Woolley and Kjarsgaard, 2008) и другие].

Впервые карбонатиты как продукты магматического генезиса были описаны А.Г. Хёгбомом (Högbom, 1895), а затем В.К. Брёггером (Brögger, 1921) и Г. фон Экерманном (von Eckermann, 1948) в комплексах Альнё (*Alnö*) в Норвегии и Фен (*Fen*) в Швеции. Вместе с тем гипотеза магматического происхождения этих пород долгое время не поддерживалась, уступая гипотезе синтексиса известняков (Shand, 1943), и была реабилитирована лишь после экспериментальных доказательств (Wyllie and Tuttle, 1960) способности карбонатов в определённых условиях кристаллизоваться при сравнительно невысокой температуре (650 °C против ранее установленной 1300 °C), а также открытия карбонатитовых лав в действующем вулкане Ол-Доиньо-Ленгаи (*Ol Doinyo Lengai*) в Танзании [(Dawson *et al.*, 1968) и ссылки там]. Впоследствии проявления карбонатитов обнаруживались с нарастающими темпами в разных уголках земного шара, и, по последним подсчётам, на данный момент их количество превышает 500 (Woolley and Kjarsgaard, 2008).

1.1.1. Номенклатура карбонатитов

К единообразию номенклатуры типов карбонатитов научное сообщество до сих пор не пришло: даже в одобренном IUGS глоссарии (Le Maitre *et al.*, 2002) предлагается два варианта классификаций – минералогическая и геохимическая. Данная минералогическая классификация основывается на различении пород по преобладающим минералам и не содержит строгих предписаний в отношении их содержания. Согласно ей, карбонатиты подразделяются на

кальцитовые (доминирующая фаза – кальцит), *доломитовые* (доминирующая фаза – доломит), *феррокарбонаты* (доминирующие фазы – железосодержащие карбонаты) и *натрокарбонаты* (доминирующие фазы – карбонаты Na, K и Ca). В некоторых литературных источниках кальцитовые карбонаты дополнительно разделяют на *сёвиты* [sövites, крупнозернистые разновидности (Brøgger, 1921)] и *альвикиты* [alvikites, средне- и мелкозернистые разновидности (von Eckermann, 1948)]. Также встречаются такие специфические (иногда местные) термины, как *бефорсит* [beforsite, средне- мелкозернистые дайковые доломитовые карбонаты (von Eckermann, 1928)], иногда этот термин применяется для апатит-доломитовых карбонатов (Broom-Fendley *et al.*, 2017b); *рёдбергит* [rødberg/rödbergite, кальцитовый или доломито-кальцитовый карбонатит, иногда с анкеритом, окрашенный в красный или рыжий цвет за счёт примеси «гематитовой пыли» (Andersen, 1984; Vogt, 1918)]; *рингит* [ringite, крупнозернистый карбонатит, содержащий эгирин и щелочной полевой шпат (Brøgger, 1921)] и другие. На геохимическом уровне по (Le Maitre *et al.*, 2002), вслед за (Le Bas, 1977; Woolley, 1982; Woolley and Kempe, 1989), выделяют:

- *Кальциокарбонаты*: $\text{CaO} / (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}) > 0.8$ [масс.%];
- *Магнезиокарбонаты*: $\text{CaO} / (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}) < 0.8$ и $\text{MgO} > (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$ [масс.%];
- *Феррокарбонаты*: $\text{CaO} / (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}) < 0.8$ и $\text{MgO} < (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$ [масс.%].

Также исследователями карбонатитов весьма широко используется пересмотренная геохимическая классификация Дж. Гиттинса и Р.Е. Хармера (Gittins and Harmer, 1997), основанная на молярных пропорциях оксидов компонентов в породе. В соответствии с этой классификацией, к *кальциокарбонатитам* следует относить породы, в которых $\text{CCMF} > 0.75$, к *магнезиокарбонатитам* – породы с $\text{CCMF} < 0.75$ и $\text{MgO} / (\text{FeO}_T + \text{MnO}) > 1.0$, к *железистым кальциокарбонатитам* – породы с $0.5 < \text{CCMF} < 0.75$ и $\text{MgO} / (\text{FeO}_T + \text{MnO}) < 1.0$, а к *феррокарбонатитам* – породы с $\text{CCMF} < 0.5$ и $\text{MgO} / (\text{FeO}_T + \text{MnO}) < 1.0$, где значение CCMF представляет собой молярное отношение $\text{CaO} / (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}_T + \text{MnO})$, а FeO_T – сумму оксидов Fe, пересчитанную на FeO (мол.%).

Однако различные по составу, но генетически связанные породы могут быть получены из одного типа магмы, что не учтено в классификации IUGS, поэтому были разработаны различные минералого-генетические систематики [например, (Mitchell, 1995; Woolley, 1982)], а затем – обобщенная генетическая классификация (Mitchell, 2005), разделяющая карбонатиты на две основные группы: *первичные карбонатиты* и *остаточные карбоотермальные продукты*.

Первичные карбонатиты Р.Г. Митчеллом (Mitchell, 2005) разделяются на группы магматических карбонатитов, связанных с нефелинитами, мелилититами, кимберлитами и другими специфическими силикатными магмами мантийного происхождения. Предполагаются различные возможные механизмы формирования собственно карбонатитового расплава, которые будут детально рассмотрены ниже.

Карботермальные остаточные карбонатиты, согласно Р.Г. Митчеллу (Mitchell, 2005), связаны с калиевыми и натриевыми щелочными магмами, происходящими из метасоматизированной литосферной мантии, и образованы при посредстве низкотемпературных флюидов с высоким содержанием CO₂, H₂O и F. При этом, согласно рассматриваемой классификации, карбонатные породы, образованные пневматолитовым плавлением коровых пород, вовсе не относятся к карбонатитам. В наиболее широко признанном обобщении А.Р. Вулли и Б.А. Кьярсаарда (Woolley and Kjarsgaard, 2008) предложенное Р.Г. Митчеллом разделение учтено, но термины «первичный» и «карботермальный» заменены соответственно терминами «магматический» и «карбогидротермальный», последний из которых подразумевает карбонатиты, образованные при субсолидусных температурах из водно-углекислотного флюида с высокими концентрациями CO₂ (карботермальный) или H₂O (гидротермальный).

Помимо перечисленных выше классических систематик опубликовано множество других работ с рекомендациями по номенклатуре карбонатитов, которые кроме минералогических и геохимических характеристик учитывают морфологию карбонатитовых тел, их пространственно-генетическую взаимосвязь с другими магматическими образованиями комплексов и со вмещающими породами, а также связь с магматическими источниками, гидротермально-метасоматическими или гипергенными процессами [(Капустин, 1971; Самойлов, 1984; Фролов и др., 2003; Jones *et al.*, 2013; Kogarko *et al.*, 1995; Lottermoser, 1990; Trofanenko *et al.*, 2016; Tuttle and Gittins, 1966; Vladykin and Pirajno, 2021; Woolley, 1982; Woolley and Kempe, 1989) и многие другие]. Такое многообразие систематик и подходов к изучению карбонатитов связано с полигенностью этих пород, то есть множественностью факторов их образования и эволюции.

1.1.2. Геологическая позиция карбонатитов

Как правило, карбонатиты находятся в составе кольцевых плутонических комплексов, чаще всего в ассоциации с разнообразными щелочными силикатными породами, такими как нефелиниты, фонолиты, нефелитовые сиениты, ийолиты, уртиты, мелилитолиты, пироксениты, перидотиты, кимберлиты и лампрофиры, или реже образуют отдельные интрузивные тела, дайки,

силлы или жилы (Cerva-Alves *et al.*, 2017; Linnen *et al.*, 2014). При том, что большинство карбонатитовых комплексов локализовано в стабильных континентальных обстановках, зачастую они все же расположены по периферии внутриплитных орогенных поясов, что указывает на связь их образования с крупными тектоническими событиями (Garson *et al.*, 1984; Le Bas, 1987; Veizer *et al.*, 1992). Накопленные за последние десятилетия данные по изотопному датированию показали, что возраста карбонатитов охватывают диапазон от архея до настоящего времени, образуя при этом временные кластеры, указывающие на существование крупных эпизодов щелочно-карбонатитового магматизма. Сопоставление геотектонической, геохронологической, геофизической и геологической информации показало, что многие карбонатиты во времени и пространстве связаны с «крупными магматическими провинциями» [*Large Igneous Provinces* – LIP (Ernst and Bell, 2010)]. Многие исследователи обнаружили четкие связи карбонатитогенеза с континентальной фрагментацией, зонами орогенеза и активностью плюмов [(Arzamastsev *et al.*, 2001; Bell, 2001; Kogarko and Veselovsky, 2019; Nelson *et al.*, 1988; Pirajno, 2015, 2000; Rukhlov and Bell, 2010) и многие другие]. Начиная с архея отмечается тенденция к росту числа карбонатитовых проявлений во времени, в результате которой молодые карбонатиты значительно более многочисленны, чем древние, что объясняют изменениями тектонической активности и увеличением частоты комбинации условий, необходимых для образования карбонатитов (Woolley and Kjarsgaard, 2008). Кроме того, активное карбонатитообразование особенно широко проявлено в позднеархейских кратонах и происходило эпизодически, причем в некоторых областях насчитывается до пяти событий с промежутками в несколько миллионов лет. Наиболее тщательно изученными крупными карбонатитовыми провинциями считаются Восточная Африка (Кения, Уганда, Танзания и Замбия), Намибия и Ангола, Восточная часть России (Восточная Тува, Красноярский край, Восточный Саян, Забайкалье и Алдан), Гренландия, Канада (Онтарио и Квебек) и Северная Европа (Карело-Кольский регион России, северная Норвегия, Швеция и Финляндия). В последние годы резко возросло количество публикаций по карбонатитам Китая, Индии, Бразилии, Австралии. Согласно (Woolley and Bailey, 2012), такая концентрация карбонатитового материала в древних кратонах является результатом реактивации ослабленных зон в результате тектонических подвижек. Несмотря на обширный багаж геологических наблюдений, накопленный при изучении множества карбонатитовых комплексов мира, геодинамический режим и механизм образования карбонатитов до сих пор являются предметами горячих дискуссий.

1.1.3. Механизм формирования карбонатитов

Все современные общепризнанные гипотезы происхождения карбонатитовых магм основаны на следующих основополагающих механизмах:

- (1) генерация первичного расплава путём частичного плавления карбонизированного перидотита или эклогита в верхней мантии [(Dalton and Presnall, 1998; Dalton and Wood, 1993; Dasgupta *et al.*, 2009; Dasgupta and Hirschmann, 2007; Eggler, 1978; Ghosh *et al.*, 2009; Gudfinnsson and Presnall, 2005; Harmer and Gittins, 1998; Litasov and Ohtani, 2009; Mitchell, 2005; Shatskiy *et al.*, 2021; Sweeney, 1994; Thibault *et al.*, 1992; Wallace and Green, 1988; Wyllie and Huang, 1976, 1975; Wyllie and Tuttle, 1960) и др.];
- (2) отделение карбонатитового расплава от карбонизированного силикатного расплава путём жидкостной несмесимости [(Bodeving *et al.*, 2017; Brooker and Hamilton, 1990; Freestone and Hamilton, 1980; Gittins, 1989; Guzmics *et al.*, 2012; Kjarsgaard and Hamilton, 1988; Koster van Groos and Wyllie, 1973; Le Bas, 1977; Martin *et al.*, 2013; Novella *et al.*, 2014; Peterson, 1990; Veksler *et al.*, 2012) и др.];
- (3) образование остаточного карбонатитового расплава путём длительной фракционной кристаллизации карбонизированных родительских силикатных магм в условиях низких давлений [(Lee and Wyllie, 1998, 1994; Twyman and Gittins, 1987; Watkinson and Wyllie, 1971; Wyllie and Lee, 1998) и др.].

Во многих приведённых работах рассматривается возможность формирования карбонатитовых расплавов за счёт нескольких из указанных выше механизмов, реализованных в разных сочетаниях. Примером такого сочетания служит экстремальное фракционирование силикатной магмы, ведущее состав расплава в область карбонатно-силикатной несмесимости (Weidendorfer *et al.*, 2016). Выдвигались также предположения о вовлечении в процесс карбонатитогенеза части корового вещества (Cheng *et al.*, 2017; Song *et al.*, 2017) и о возможном коровом (Ferrero *et al.*, 2016) источнике карбонатитов. В то же время многочисленные изотопные исследования выявили в карбонатитах присутствие компонентов FOZO («фокальная зона», нижняя мантия), EM1 (обогащённая несовместимыми элементами мантия первого типа, отличающаяся от обогащённой мантии второго типа EM2 более низкими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{143}$), и HIMU (“high mu”, т.е. резервуар с высоким $\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) и DMM (деплементированная мантия), которые характерны для мантийных источников базальтов океанических островов (OIB) [(Kogarko and Veselovsky, 2019) и ссылки там]. Возможность происхождения карбонатитового расплава из мантии также засвидетельствована, например,

наличием включений карбонатов в мантийных алмазах (Ernst and Bell, 2010) и оливине из кимберлитов (Golovin *et al.*, 2018; Kamenetsky *et al.*, 2004; Sharygin *et al.*, 2021). Отсутствие консенсуса в выборе модели карбонатитообразования, по всей видимости, является результатом невозможности объяснить весь широкий диапазон составов и ассоциаций карбонатитов одной типовой универсальной моделью.

Карбонатитовые расплавы обладают уникальными физическими свойствами, разительно отличающими их от силикатных расплавов, в числе которых высокая способность к растворению редких элементов, воды и других летучих компонентов, эффективность транспортировки мантийного углерода, а также исключительная мобильность в широком температурном диапазоне. Благодаря таким характеристикам эти расплавы способны активно реагировать со вмещающими породами, в результате чего состав и тех и других может существенно изменяться в ходе внедрения. Исключительно важную роль в формировании карбонатитов играют также постмагматическая флюидная переработка и процессы выветривания, зачастую ответственные за значительный привнос, вынос и перераспределение компонентов в карбонатитах (Chakhmouradian and Wall, 2012). Вследствие такой сложной эволюции образования и сочетания указанных физико-химических особенностей большинство карбонатитовых проявлений представляют собой целый комплекс различных по составу и структуре пород с собственным набором минеральных ассоциаций.

1.1.4. Полезные ископаемые, связанные с карбонатитами

Для многих карбонатитов характерны резко повышенные относительно других магматических пород концентрации широкого спектра промышленно значимых элементов, таких как редкоземельные элементы ($PЗЭ = Y +$ лантаноиды от La до Lu), Nb, Zr, U, Ba, Fe, P (Jones *et al.*, 2013) и, в ряде случаев, Cu, Mo, Ag, Au, Ta и платиноиды, а также феноменальное разнообразие редких и экзотических минералов. Согласно (Woolley and Kjarsgaard, 2008), 9% карбонатитовых и щелочно-карбонатитовых комплексов содержат месторождения каких-либо полезных ископаемых, включая разрабатываемые и выработанные, и еще 11% заключают в себе балансовые руды. В первую очередь стоит упомянуть, что на сегодняшний день карбонатитовые и связанные с карбонатитами месторождения являются главными источниками РЗЭ; в них содержится 50% разведанных мировых запасов этих критически важных металлов и на настоящий момент добывается их основной объём (Weng *et al.*, 2015). В связи с экономической значимостью карбонатитов стоит отметить столь широко известные уникальные месторождения-гиганты, как Баян-Обо (*Bayan Obo*) и Маниупинг (*Maoniuping*) в Китае, Маунтин-Пасс (*Mountain Pass*) в США и Маунт-Велд (*Mount Weld*) в Австралии (Verplanck and Hitzman, 2016; Zhukova *et*

al., 2021). Не меньший интерес карбонатиты представляют как источник ниобия. Месторождения этого металла присутствуют, например, в комплексах Каталан (*Catalão*) в Бразилии, Луеш (*Lueshe*) в Конго и Сент-Оноре (*Saint-Honoré*) и Алей (*Aley*) в Канаде, а также во многих других комплексах мира (*Berger et al.*, 2009; *Chakhmouradian et al.*, 2015; *Mitchell*, 2015; *Wall et al.*, 1997). Отдельного внимания заслуживает не имеющее аналогов по своим запасам и ресурсам Ti-Nb-РЗЭ месторождение Морро-дос-Сейс-Лагос (*Morro dos Seis Lagos*) в Бразилии, в котором основными концентраторами Nb являются не пироклор (как это характерно для карбонатитовых месторождений), а оксиды титана (*Giovannini et al.*, 2017). Говоря о роли карбонатитов в качестве источника ниобия достаточно упомянуть, что именно с карбонатитовыми комплексами связано более 99% мирового ниобия (*Mitchell*, 2015). В африканском комплексе Палабора (*Phalaborwa*), ЮАР, с карбонатитами связано одно из крупнейших в мире месторождений Cu и ассоциирующие с ним месторождения Au, Fe, U, Th, Zr и вермикулита (*Southwood and Cairncross*, 2017). Помимо Палаборы крупные вермикулитовые и флогопитовые залежи образованы на контакте основных/ультраосновных пород с карбонатитами и в некоторых других комплексах. Такое месторождение выявлено, например, в комплексе Аппер-Фёр (*Upper Fir*) в Канаде (*Simandl and Paradis*, 2018). Также с карбонатитами или продуктами их выветривания бывают связаны крупные месторождения апатита [тот же комплекс Палабора в Африке, а также Сийлинярви (*Siilinjärvi*) в Финляндии, Тапира (*Tapira*) и Каталан в Бразилии и многие другие (*Pufahl and Groat*, 2017)], флюорита [например, Окорусу (*Okorusu*) в Намибии, Мату-Прету (*Mato Preto*) в Бразилии и Амба-Донгар (*Amba Dongar*) в Индии (*Hagni*, 1999)], магнетита [например, Баян-Обо в Китае (*Smith et al.*, 2015)] и содалита [например, Свартбойсдриф (*Swartbooisdrif*) в Намибии (*von Seckendorff et al.*, 2000)]. Известны также крупные карбонатитовые рудопроявления и месторождения Та [например, Кревье (*Crevier*) и уже упоминавшийся Аппер Фёр в Канаде (*Simandl and Paradis*, 2018)], Ti и V [например, Магнет-Коув (*Magnet Cove*) в США (*Flohr*, 1994)], добыча на которых, однако, в настоящее время не ведётся.

1.1.5. Редкоземельные карбонатиты *sensu stricto*

Среди перечисленных видов полезных ископаемых важнейшую роль играют РЗЭ. Стремительное развитие в современном мире высокотехнологических производств привело к резкому увеличению спроса на редкоземельные металлы. Поскольку карбонатиты являются главным источником данного сырья, они приобрели критическую значимость для экономического сектора. Строгих рекомендаций по номенклатуре редкоземельных карбонатитов не существует, поэтому к данной категории относят содержащие обильную редкоземельную минерализацию карбонатиты с различным соотношением Ca, Mg и Fe и разными структурно-

текстурными характеристиками. Вслед за (Jones *et al.*, 2013) основным критерием для причисления карбонатитов к редкоземельным считают значение $P3Э_2O_3 > 1$ масс.%, поскольку именно такие концентрации являются необходимым критерием для обретения месторождением экономической значимости. Чаще всего содержание $P3Э > 1$ масс.% бывает достигнуто в дайковых и жильных карбонатитах, богатых Mg и Fe (т.е. в самых последних и наиболее глубоко проэволюционировавших частях интрузии карбонатитов) (Goodenough *et al.*, 2018; Wall, 2013). Именно такие карбонатиты попали в фокус множества современных исследований. Только за последние годы в ведущих геологических журналах мира было опубликовано великое множество статей, посвященных разнообразным аспектам геологии редкоземельных карбонатитов Анголы (Amores-Casals *et al.*, 2019), Австралии (Anenburg *et al.*, 2018; Anenburg and Mavrogenes, 2018; Downes *et al.*, 2014), Бразилии (Giovannini *et al.*, 2017; Guarino *et al.*, 2017), Канады (Dalsin *et al.*, 2015; Mitchell and Smith, 2017; Nadeau *et al.*, 2015; Néron *et al.*, 2018; Pandur *et al.*, 2015; Trofanenko *et al.*, 2016), Китая (Bai *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2018; Cheng *et al.*, 2018; Deng *et al.*, 2017; Fan *et al.*, 2016; Feng *et al.*, 2016; Guo and Liu, 2019; Jia and Liu, 2019; Liu *et al.*, 2019; Shu and Liu, 2019; Smith *et al.*, 2018, 2015; Song *et al.*, 2018, 2016; Su *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2019; Xie *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019; Zheng and Liu, 2019), Финляндии (Al-Ani *et al.*, 2018), Индии (Bhushan, 2015; Krishnamurthy, 2019; Nagabhushanam *et al.*, 2018; Viladkar, 2018), Италии (Stoppa *et al.*, 2019, 2016), Малави (Broom-Fendley *et al.*, 2017a, 2017b, 2017c, 2016a; Chikanda *et al.*, 2019; Dowman *et al.*, 2017; Duraiswami and Shaikh, 2014), Монголии (Feng *et al.*, 2020; Kynicky *et al.*, 2019), Намибии (Bodeving *et al.*, 2017; Broom-Fendley *et al.*, 2020; Cangelosi *et al.*, 2020a), Новой Зеландии (Cooper *et al.*, 2015), Норвегии (Marien *et al.*, 2018), России (Doroshkevich *et al.*, 2019, 2016; Lazareva *et al.*, 2015; Prokopyev *et al.*, 2018, 2016; Zaitsev *et al.*, 2015), Южной Африки (Giebel *et al.*, 2017; Milani *et al.*, 2017), Танзании (Witt *et al.*, 2019), США (Andersen *et al.*, 2019, 2017, 2016; Chakhmouradian *et al.*, 2017a; Moore *et al.*, 2015) и Вьетнама (Nguyen Thi *et al.*, 2014), а также несколько крупных обзорных работ [например, (Goodenough *et al.*, 2016; Harmer and Nex, 2016; Simandl and Paradis, 2018)]. Столь высокий интерес позволил накопить огромный объём информации о геологии, геохимии, петрографии и минералогии редкоземельных руд и вмещающих их карбонатитовых интрузивных комплексов, а также сформулировать множество гипотез об их происхождении. Анализ этих и других публикаций показывает, что зачастую карбонатиты являются продуктами многоступенчатого внедрения химически эволюционирующих карбонатных расплавов и воздействия отделяющихся от них агрессивных флюидов [(Dowman *et al.*, 2017; Giebel *et al.*, 2017; Ruberti *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2015) и многие другие]. Предполагается, что в большинстве случаев накопление P3Э контролируется в первую очередь флюидной активностью (Broom-Fendley *et al.*, 2016b; Cooper *et al.*, 2015; Doroshkevich *et al.*, 2010; Duraiswami and Shaikh, 2014; Goodenough *et al.*, 2018; Moore *et al.*, 2015; Nadeau *et al.*,

2016; Ngwenya, 1994; Prokopyev *et al.*, 2016; Wall, 2013; Zaitsev *et al.*, 1998), и именно флюидная активность часто является определяющим фактором формирования промышленных концентраций РЗЭ (Goodenough *et al.*, 2018; Wall, 2013). Полученный опыт изучения природных объектов позволил достигнуть успехов в экспериментальных исследованиях (Anenburg *et al.*, 2020). Показано, что ведущую роль в концентрировании и дифференциации РЗЭ могут играть щелочи в расплаве и химические характеристики субстрата, на который оказывается воздействие.

1.2. Карбонатиты в щелочных комплексах девонской Кольской щелочной провинции

1.2.1. Девонская Кольская щелочная провинция

Девонская Кольская щелочно-карбонатитовая провинция (КЩП) расположена в северо-восточном сегменте Балтийского щита (Рисунок 1). В её состав входит более 20 щелочно-ультраосновных комплексов, а также множество даек ультраосновных пород и карбонатитов (Кухаренко и др., 1965; Bulakh *et al.*, 2004; Downes *et al.*, 2005; Zaitsev *et al.*, 2015). Проявления щелочного магматизма КЩП распространены в пределах площади, составляющей более 100 тыс. км² (Kramm *et al.*, 1993) на территории Мурманской области и северо-восточной Финляндии. Распределены интрузии неравномерно, и большинство из них трассирует Кольско-Беломорско-Лапландскую коллизионно-рифтогенную зону, заложенную в архее-раннем протерозое между Мурманским и Фенно-Карельским кратонами (Митрофанов, 2009).

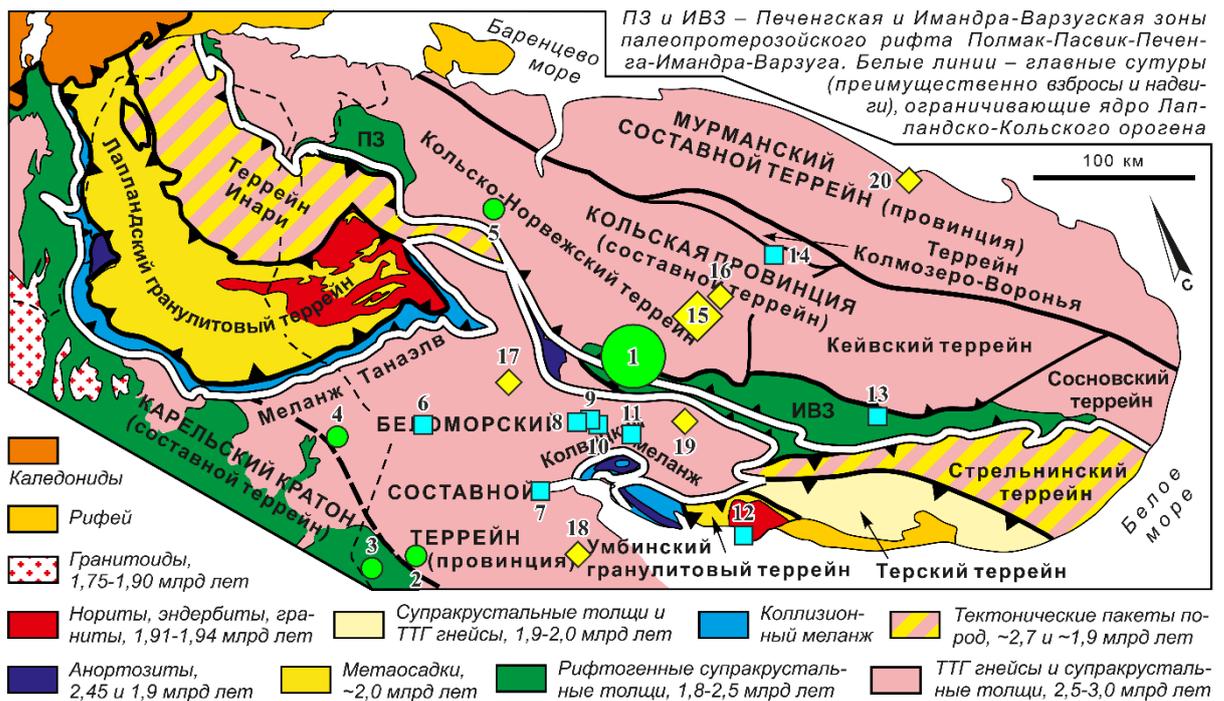


Рисунок 1. Расположение массивов Кольской щелочной провинции на схеме тектонического районирования северо-восточной части Балтийского щита [по (Балаганский и др., 2016; Daly *et al.*, 2006)]. Интрузии с редкоземельными карбонатитами (зеленые круги): 1 – Хибины, 2 – Вуориярви, 3 – Салланлатва, 4 – Сокли, 5 – Себляярв; Интрузии с карбонатитами, бедными РЗЭ (голубые квадраты): 6 – Ковдор, 7 – Кандагуба, 8 – Африканда, 9 – Озёрная Варака, 10 – Лесная Варака, 11 – Салмагора, 12 – Турий мыс, 13 – Песочный, 14 – Контозеро; Интрузии без карбонатитов (жёлтые ромбы): 15 – Ловозеро, 16 – Курга, 17 – Маврагуба, 18 – Ковдозерский, 19 – Ингозеро, 20 – Ивановский. Некоторые малые интрузии без карбонатитов (Нивская, Мохнатые Рога и др.) для упрощения не отмечены.

Девонскую активизацию магматизма в пределах рассматриваемого региона объясняют бурным развитием процессов плюм-литосферного взаимодействия, подразделяемых на три стадии: инициальную (заложение кальдер Хибин, Ловозера и Контозера, вулканизм, 410–390 млн лет назад), главную (образование многофазных комплексов и щелочных интрузий, 380–360 млн лет назад) и заключительную (формирование даек и трубок взрыва, 370–360 млн лет назад) (Арзамасцев и Ву, 2014). Многочисленные оценки возраста всех агпаитовых и щелочно-ультраосновных образований данной провинции укладываются в интервал 385–360 млн лет (Арзамасцев и Ву, 2014; Баянова, 2004; Гоголь и Деленицин, 1999; Kramm *et al.*, 1993; Kramm and Kogarko, 1994; Rukhlov and Bell, 2010), что соответствует главной стадии палеозойской магматической активности и совпадает во времени с прочими проявлениями щелочного магматизма Северо-Атлантической щелочной провинции (Bulakh *et al.*, 2004). На основании геологических и экспериментальных данных формирование щелочно-ультраосновных пород в КЩП описывают как результат фракционной кристаллизации нефелинитовых расплавов с образованием оливиновых и клинопироксеновых кумулатов, а также мелилититов, фойдолитов и нефелиновых сиенитов (Кухаренко и др., 1965; Arzamastsev *et al.*, 2001; Dawson *et al.*, 1968; Ivanikov *et al.*, 1998; Verhulst *et al.*, 2000). По результатам изотопных исследований благородных газов И.Н. Толстихин с соавторами (Tolstikhin *et al.*, 2002) выдвинули предположение, что поднятие глубинного мантийного плюма началось ~700 млн лет назад и происходило на протяжении ~300 млн лет. Оно инициировало метасоматические процессы в верхней мантии с последующей генерацией и восхождением магмы, метасоматоз литосферы с сопутствующим обогащением летучими и некогерентными элементами, многоэтапными интрузиями, фракционированием и дегазацией расплавов, фракционной кристаллизацией и, на завершающей стадии, посткристаллизационной миграцией флюидов. При этом основным резервуаром авторы признают верхнюю мантию, а вклад плюмового и корового вещества, согласно их вычислениям, составил не более 2 %. По расчётам А.А. Арзамасцева и соавторов, в девонских эндогенных процессах был задействован значительный участок литосферы на глубине от 400 до 120 км, а объём сгенерированной магмы составил 15 ± 2.7 тыс. км³ (Arzamastsev *et al.*, 2001).

Последовательность формирования пород в щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексах КЩП соответствует общей схеме образования таких комплексов по всему миру: оливиниты – пироксениты – мелилититовые породы – мельтейгиты – ийолиты – нефелиновые сиениты – фоскориты и карбонатиты (Кухаренко и др., 1965; Kogarko *et al.*, 1995). При этом концентрация редкоземельных и высокозарядных элементов [*high field strength elements* (HFSE) = Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U] постепенно снижается от ранних дериватов к поздним вплоть до нефелиновых сиенитов, что характерно для многих (за некоторыми исключениями, например,

Хибины) комплексов данного типа ([Arzamastsev and Arzamastseva, 2013](#); [Dawson et al., 1994](#)). Редкоземельный же потенциал Кольского региона в основном связывают с силикатными породами агпайтовых комплексов Хибины (апатит-нефелиновые породы) и Ловозеро (нефелиновые сиениты и фойдолиты), поскольку по последним данным [см. ([Kalashnikov et al., 2016](#)) и ссылки в ней] их P_2O_5 ресурсы составляют 11.5 млн тонн (при среднем содержании в руде 0.36 масс.%) и 7.3 млн тонн (при среднем содержании в руде 0.78 масс.%) соответственно. В некоторых комплексах именно самые поздние дериваты (карбонатиты) характеризуются значительно более высокими концентрациями РЗЭ (а также Nb, Ta, Zr, Ba и Sr) вплоть до образования крупных рудопроявлений и месторождений ([Афанасьев, 2011](#)). Этот феномен объясняется либо несмесимым разделением первичного гибридного карбонатно-силикатного расплава с преимущественным накоплением указанных компонентов в карбонатитовом расплаве, либо химической эволюцией расплава в результате фракционной кристаллизации, в ходе которой первыми кристаллизуются бедные этими элементами оксиды и силикаты ([Arzamastsev and Arzamastseva, 2013](#); [Chakhmouradian and Zaitsev, 2012](#); [Zaitsev et al., 2015](#)).

1.2.2. Карбонатиты Кольской щелочной провинции

Помимо множества автономных роёв дайковых тел, локализованных преимущественно на побережье и островах Кандалакшского залива Белого моря ([Арзамасцев и др., 2009](#)), девонские карбонатиты были обнаружены в составе 14 комплексов КЩП (Песочный, Хибины, Ковдор, Vuoriaarvi, Салланлатва, Себлявр, Контозеро, Турьемысский, Кандагубский, Африканда, Озёрная Варака, Лесная Варака, Салмагорский и Сокли, см. [Рисунок 1](#)) ([Кухаренко и др., 1965](#); [Bell and Rukhlov, 2004](#)). Почти во всех этих комплексах карбонатиты составляют не более 10% от общего объёма плутонических образований. Исключение составляют Кандагубский массив, около трети которого слагают карбонатиты и карбонатизированные породы ([Pilipiuk et al., 2001](#)), и массив Сокли, сложенный преимущественно карбонатитами ([Lee et al., 2004](#)). При этом в массивах Хибины, Vuoriaarvi, Ковдор, Себлявр, Турий Мыс и Салланлатва карбонатиты слагают как мелкие, так и крупные тела, а в остальных массивах – лишь маломощные жилы ([Афанасьев, 2011](#); [Кухаренко и др., 1965](#)).

Объяснению генезиса карбонатитов КЩП не удовлетворяет ни одна универсальная модель, и их образование считается полигенетичным. Согласно ([Bell and Rukhlov, 2004](#)), характеристики некоторых карбонатитов Кандагубы и даек Турьего мыса удовлетворяют модели жидкостной несмесимости, часть карбонатитов Кандагубы и карбонатиты Салланлатвы и Ковдора содержат свидетельства образования за счёт фракционной кристаллизации, а в дайках

Кандалакшского залива и карбонатитах Турьемысского массива сохранились признаки первичных мантийных расплавов.

Формирование карбонатитов КЩП происходило в несколько стадий. Первоначально Ю.Л. Капустин и А.С. Кириллов (Капустин, 1971; Кириллов, 1968) подразделили все карбонатиты на ранние и поздние, однако дальнейшее исследование позволило произвести существенно более детальную систематизацию (Афанасьев, 2011). Наиболее распространёнными в КЩП являются кальциокарбонатиты; за редким исключением (например, Лесная Варака) они присутствуют во всех карбонатитосодержащих объектах и в большинстве случаев доминируют в объёме. Эти породы, наряду с фоскоритами, считаются самыми ранними производными карбонатитогенеза, хотя иногда кальциокарбонатиты встречаются и в виде поздних продуктов флюидной переработки (Капустин, 1971; Кухаренко и др., 1965; Wall and Zaitsev, 2004). При этом часто сосуществует несколько разновидностей данных пород, обычно представленных (в типовой для КЩП возрастной последовательности) эгирин-биотит-кальцитовыми, форстерит (и/или диопсид)-флогопит-кальцитовыми и амфибол-кальцитовыми (с тетраферрифлогопитом) кальциокарбонатитами. Магнезио- и феррокарбонатиты (доломитовые, кальцит-доломитовые, анкеритовые, сидеритовые и магнезитовые) являются более поздними образованиями и гораздо менее распространены среди комплексов КЩП, доминируя лишь в комплексах Салланлатва (Bulakh *et al.*, 2004) и Лесная Варака [(Кухаренко и др., 1965; Chakhmouradian and Mitchell, 1998) и личные наблюдения]. Силикокарбонатиты, генетически связанные с поздними метасоматическими процессами, широко распространены только в жилах Турьего мыса, Кандалакшского залива, Кандагубы и участка Нама-Вара массива Вуориярви. Конечная стадия карбонатитовой эволюции представлена карбонатно-цеолитовыми жилами, встречающимися в Хибинах, Салланлатве и Вуориярви (Волошин и др., 1992, 1990b; Zaitsev *et al.*, 1998). Некоторые исследователи в дополнение к вещественной классификации производят деление карбонатитов КЩП по генетическим признакам, выделяя плутонические магматические, магмато-карбогидротермальные и магмато-карбогидротермально-метасоматические карбонатиты (Bulakh *et al.*, 2004; Zaitsev *et al.*, 1998).

Карбонатиты и фоскориты некоторых массивов провинции содержат крупные месторождения бадделеит-апатит-магнетитовых (Ковдор, Вуориярви), комплексных апатитовых (Ковдор, Вуориярви, Себлявр), редкометалльных (пирохлоровых/луешитовых, Ковдор, Салланлатва, Вуориярви) и баритовых руд (Салланлатва), а также кварца (Афанасьев, 2011; Petrov, 2004). Также с карбонатитами связаны метасоматические (в зонах контактов с карбонатитами) и гипергенные (в корах выветривания по карбонатитам) месторождения флогопита (Ковдор, Вуориярви), вермикулита (Ковдор, Вуориярви, Себлявр, Салланлатва),

луешита (Салланлатва), апатит-франколитовых (Ковдор) и барит-лимонитовых руд (Салланлатва) (Афанасьев, 2011). Редкоземельная минерализация была обнаружена в карбонатитах КЩП еще в 1950-х годах (Кривцов и др., 1953), а на сегодняшний день установлена в девяти комплексах (см. Рисунок 1).

1.2.3. Редкоземельная минерализация в карбонатитах Кольской щелочной провинции и редкоземельные карбонатиты sensu stricto

За последние 60 лет исследованию минералов-концентраторов редких земель в карбонатитах КЩП было посвящено множество публикаций отечественных и зарубежных авторов [например, (Булах и др., 1961; Волошин и др., 1992, 1990b; Кириллов, 1964; Орлова и др., 1963; Chakhmouradian and Mitchell, 1998; Chakhmouradian and Williams, 2004; Subbotin *et al.*, 1997; Wall and Zaitsev, 2004; Zaitsev *et al.*, 2015, 1998, 1997) и многие другие]. Благодаря этим скрупулезным минералогическим работам в карбонатитах нескольких комплексов была дана подробная характеристика породообразующих минералов, накапливающих в себе РЗЭ, а также выявлено более 25 собственно редкоземельных минеральных фаз, часть из которых обнаружена и описана впервые. Было установлено, что в ранних кальцитовых и доломитовых карбонатитах содержание редких земель в среднем весьма невелико (до 1500–2200 ppm), и распределены они преимущественно в породообразующих минералах (кальцит, доломит, апатит), реже – в аксессуарных (перовскит, пирохлор, цирконолит) (Zaitsev *et al.*, 2015). За исключением бурбанкита, кальциобурбанкита и карбоцернаита все собственно редкоземельные фазы встречаются лишь в поздних карбонатитах (Zaitsev *et al.*, 2015).

Приведённые в работах (Бородин и Капустин, 1962; Субботин и др., 1999; Belovitskaya *et al.*, 2001; Chakhmouradian *et al.*, 2017a; Chakhmouradian and Dahlgren, 2021; Wall and Zaitsev, 2004; Zaitsev *et al.*, 2002) минералогические и изотопные сведения свидетельствуют о том, что бурбанкит, кальциобурбанкит и карбоцернаит кристаллизуются в карбонатитах на поздней магматической стадии. Данные минеральные фазы встречаются в доломитовых и кальцитовых карбонатитах в виде мелких зёрен, ламелл и включений в кальците и доломите. Зачастую они псевдоморфно замещены вторичными минералами или минеральными агрегатами, состоящими из анкилита, синхизита, стронцианита, барита и др. (Zaitsev *et al.*, 2002). В работе (Беловицкая и Пеков, 2004) проведено сравнение бурбанкита из различных пород КЩП (как силикатных, так и карбонатитов), показавшее, что наибольшие содержания этого минерала достигаются именно в карбонатитах. При этом Ф. Уолл и А.Н. Зайцев отметили (Wall and Zaitsev, 2004), что бурбанкит и карбоцернаит в значительной степени более распространены в карбонатитах КЩП, нежели в любом другом карбонатитовом комплексе мира. Этот факт указывает на некоторую

эксклюзивность раннего периода развития карбонатитов девонской Кольской щелочной провинции.

Из более поздних редкоземельных минералов самые распространённые – анкилит, бастнезит, гидроксилбастнезит, синхизит и паризит. Они встречаются в различных кальцио-, магнио- и феррокарбонатитах (кальцитовых, доломитовых, анкеритовых, кутнагоритовых, магнезитовых, сидеритовых и родохрозитовых). Как отмечалось у (Zaitsev *et al.*, 1998), фторкарбонаты [бастнезит-(Ce), гидроксилбастнезит-(Ce), синхизит-(Ce) и паризит-(Ce)], являющиеся наиболее типичными компонентами редкоземельных руд, в карбонатитах КЩП существенно менее распространены, чем во многих других комплексах. В большом количестве они были зафиксированы лишь в некоторых образцах карбонатитов Хибин (Дудкин и др., 1984; Zaitsev *et al.*, 1998). Наиболее же распространённым является анкилит (Капустин, 1971; Кухаренко и др., 1965; Орлова и др., 1963). Этот минерал был обнаружен в карбонатитах Вуориярви, Хибин, Себлявра, Салланлатвы, Ковдора, Сокли, Лесной Вараки (Булах и др., 1961; Капустин, 1971; Козырева и Ильинский, 1959; Орлова и др., 1963; Bulakh *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 2004; Zaitsev *et al.*, 2004). В большинстве случаев он присутствует как акцессорная фаза (менее 1 об.%) в самых поздних по времени формирования разновидностях карбонатитов, хотя в Салланлатве отмечалось наличие анкилита во всей последовательности карбонатитов (Wall and Zaitsev, 2004; Zaitsev *et al.*, 2004). Согласно представлениям А.Г. Булаха и соавторов (Bulakh *et al.*, 1998), содержащие анкилит карбонатиты могли быть образованы в результате низкотемпературных карбогидротермальных процессов. В работах (Chakhmouradian and Zaitsev, 2012; Wall and Zaitsev, 2004) анкилит и Са-Ва фторкарбонаты рассматриваются как субсолидусные гидротермально–метасоматические образования. Именно такие поздние карбонатиты представляются исследователям наиболее продуктивными на редкоземельное сырьё. Однако среди массивов КЩП редкоземельные карбонатиты *sensu stricto* (с содержанием $P_2O_5 > 1$ масс.%) были обнаружены лишь в пяти массивах: Хибин, Салланлатва, Себлявр, Сокли и Вуориярви (Афанасьев, 2011; Zaitsev *et al.*, 2015, 2004, 1998). Концентрация оксидов РЗЭ в них достигает максимума в Хибинах [до 5.2 масс.% (Zaitsev *et al.*, 2015)] и Вуориярви [до 10 масс.% (Афанасьев, 2011; Плиев и Сараханов, 1965)]. Собственно редкоземельные карбонатиты КЩП изучены слабо: краткие сведения о них отражены в нескольких обзорных работах (Афанасьев, 2011; Wall and Zaitsev, 2004; Zaitsev *et al.*, 2015), а результаты более детального петрологического исследования приведены лишь в единичных публикациях, посвященных хибинским, себляврским и салланлатвинским карбонатитам (Bulakh *et al.*, 1998; Zaitsev *et al.*, 2004, 1998).

Как для редкоземельных разновидностей, так и для остальных карбонатитов КЩП в целом регистрируется существенная обогащённость лёгкими РЗЭ относительно тяжёлых (Кухаренко и др., 1965; Zaitsev *et al.*, 2015). При этом в карбонатитах Хибин и Салланлатвы была установлена тенденция к слабому уменьшению La/Nd отношения от ранних пород и минералов к поздним (Zaitsev *et al.*, 2004, 1998). Аналогичный тренд утяжеления в спектре РЗЭ отмечался также для анкилита в массиве Салланлатва (преобладание анкилита-(La) в более ранних дериватах против анкилита-(Ce) в более поздних). Кроме того, в самых поздних карбонатитовых и карбонатно-цеолитовых жилах Хибин, Салланлатвы, Себлявра и Vuoriaarvi были найдены акцессорные минералы, богатые иттрием и другими тяжёлыми РЗЭ – маккелвиит, доннаит и эвальдит (Волошин и др., 1992, 1990b; Sorokhtina *et al.*, 2008; Zaitsev *et al.*, 1998). А.Н. Зайцев и соавторы (Zaitsev *et al.*, 1998) предположили, что к уменьшению отношения лёгких РЗЭ к тяжёлым в поздних продуктах могло привести снижение температуры и возрастание роли карбогидротермальных флюидов.

Редкоземельные карбонатиты комплекса Vuoriaarvi, находящиеся в фокусе настоящей работы, лишь коротко описаны в отчёте В.Н. Плиева и М.К. Сараханова (Плиев и Сараханов, 1965) и в монографии Б.В. Афанасьева (Афанасьев, 2011). Более детального геологического исследования этих пород ранее не проводилось; однако они заслуживают особого внимания, поскольку характеризуются наиболее высокими содержаниями редких земель среди всех объектов КЩП (Афанасьев, 2011).

1.3. Редкоземельные карбонатиты участка Петяйян-Вара щелочно-ультраосновного комплекса Vuoriaarvi

1.3.1. История изучения массива Vuoriaarvi

Массив Vuoriaarvi расположен в юго-западной части Мурманской области вблизи границы с Финляндией, на северном побережье одноимённого озера (в переводе с финского языка *Vuori(sto)järvi* – «горное озеро»). Первые свидетельства наличия щелочного комплекса появились в публикации финского геолога Г. Штернвалла ([Stjernvall, 1892](#)). В данной работе описаны фениты и щелочные дайки ущелья Пюхякуру, расположенного на юго-западе от массива, и выдвинуто предположение о возможности нахождения поблизости щелочной интрузии. Характеристики щелочных пород собственно массива Vuoriaarvi приведены в более поздней публикации ([Ramsay and Nyholm, 1895](#)). Карбонатные породы массива впервые упоминаются в работе В. Гакмана ([Hackman, 1925](#)), но там они рассматриваются как ассимилированные известняки. Первая геологическая карта массива была составлена в 1926 году ([Hackman and Wilkman, 1926](#)). Однако геологическое изучение Vuoriaarvi было существенно осложнено одним важным фактором. Почти весь массив Vuoriaarvi перекрыт четвертичными (ледниковыми и озёрно-болотными) отложениями. На возвышенностях их мощность составляет от 0.5 до 2 м, а в понижениях локально возрастает до 35 м. В связи с этим обнажения (в т. ч. карбонатитов) на дневной поверхности крайне немногочисленны, и основная информация о породах была получена значительно позднее по результатам геофизической съёмки и из материала, вскрытого буровыми скважинами и глубокими канавами в ходе поисково-разведочных работ, которые были проведены уже в послевоенное время (в 1951–1979 гг.). Бурением карбонатиты были прослежены до глубины более 900 м (предельной глубины заложения скважин на участке) ([Афанасьев, 2011](#)). Интенсивные поисковые и разведочные работы выявили в пределах массива Vuoriaarvi месторождения и проявления магнетитовых, перовскит-титаномагнетитовых, редкометалльных и редкоземельных руд, апатита, кварца, флогопита и вермикулита ([Афанасьев, 2011](#)), а также позволили выполнить масштабные геологические исследования этого комплекса, первые сводки по которым появились уже в конце 1950-х – начале 1960-х гг. ([Бородин, 1962, 1957](#); [Волотовская, 1958](#)). В 1965 году А.А. Кухаренко и соавторы опубликовали результаты детальных минералого-геохимических и петрологических исследований щелочных комплексов Карелии и Кольского полуострова, где привели подробную характеристику массива Vuoriaarvi ([Кухаренко и др., 1965](#)). Описания строения массива Vuoriaarvi и его карбонатитов были выполнены Ю.Л. Капустиным ([Капустин, 1975, 1971](#)) и А.В. Лапиным ([Lapin and Vartiainen, 1983](#)). Полученный при поисковых и разведочных работах

каменный материал лёг в основу многочисленных скрупулёзных исследований минералогии карбонатитов Вуориярви, выполненных А.В. Волошиным, В.В. Субботиным, Ю.Л. Капустиным, В.Г. Булахом, А.Н. Зайцевым, А.С. Кирилловым, Н.В. Чукановым, Н.В. Сорохтиной и их коллегами [например, (Булах и др., 1961; Волошин и др., 1990а, 1990б; Капустин, 1971, 1965; Кириллов, 1964; Сорохтина и др., 2000; Субботин и др., 1998; Чуканов и др., 2003; Voloshin *et al.*, 1991; Subbotin *et al.*, 2000, 1997; Zaitsev *et al.*, 1997)], которые выявили в этих породах множество редких, в том числе новых [нескеларит-(Fe), терновит, бельковит, вуориярвит-(K), карбоцернаит, гидроксилбастнезит-(Ce), комковит, кухаренкоит-(Ce), тумчаит] минералов. Кроме того, было опубликовано несколько работ, затрагивающих частные вопросы петрологии, геохимии и генезиса карбонатитов Вуориярви [в т.ч., (Balaganskaya *et al.*, 2001; Brassinnes *et al.*, 2005, 2003; Karchevsky and Moutte, 2004; Zaitsev *et al.*, 2002)].

1.3.2. Геологическое строение массива Вуориярви

Щелочно-ультраосновной карбонатитовый комплекс Вуориярви представляет собой сложную многофазную интрузию с формой вытянутого в широтном направлении эллипсоида размером $\sim 3.5 \times 5$ км и площадью ~ 20 км² (Рисунок 2а). Массив залегает в архейских беломорских гранито-гнейсах, биотитовых гнейсах и амфиболитах возрастом 2.9 млрд лет (Timmerman and Daly, 1995). Формирование массива происходило в несколько этапов, связанных с многократными магматическими импульсами, что обусловило его концентрически-зональное строение (Волотовская, 1958; Brassinnes *et al.*, 2005). Большая часть массива (~ 12 км²) сложена породами первых магматических фаз – пироксенитами с подчиненным количеством более ранних оливинитов и перидотитов. Краевая часть состоит из щелочных пород ийолит-мельтейгитового ряда, а на юго-западе, в пределах Колвикского массива-сателлита, с полевошпатовыми разновидностями этих пород ассоциируют нефелиновые сиениты. Самые молодые образования магматической стадии, фоскориты и карбонатиты, занимают текущее положение по отношению ко всем остальным породам и распространены преимущественно в юго-восточной части массива в виде штокверков, жил и линз. В 1999 году О.В. Гоголь и А.А. Деленицын получили первую Rb-Sr изохрону для карбонатитов массива, давшую возраст 375 ± 7 млн лет, в то время как возраст пироксенитов был оценен ими в 383 ± 7 млн лет (Гоголь и Деленицын, 1999). U-Pb датирование перовскита из ийолитов и нефелиновых пироксенитов дало оценки возраста данных пород в 361 ± 3 млн лет и 368 ± 3 млн лет соответственно (Арзамасцев и Бу, 2014). Таким образом, формирование большинства пород массива Вуориярви произошло в интервале 385–360 млн лет, отвечающем главной стадии палеозойской тектоно-магматической активизации в пределах Кольского региона.

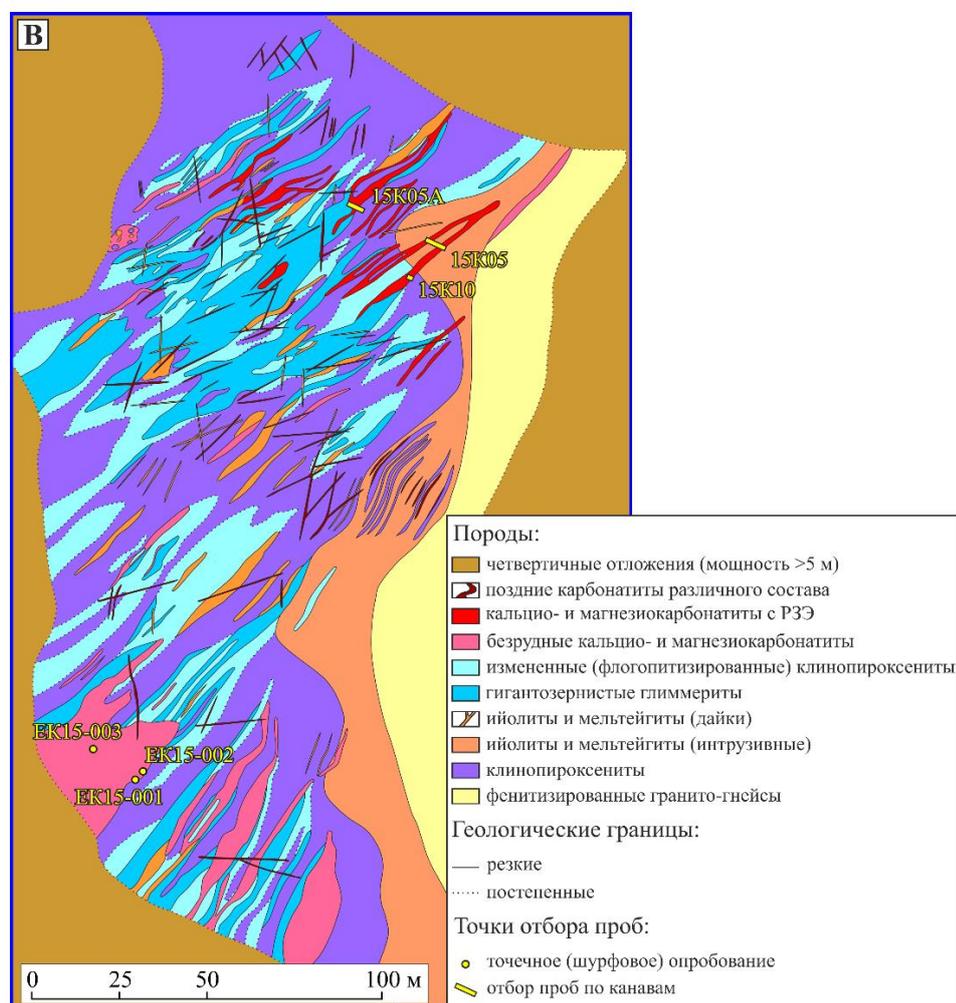
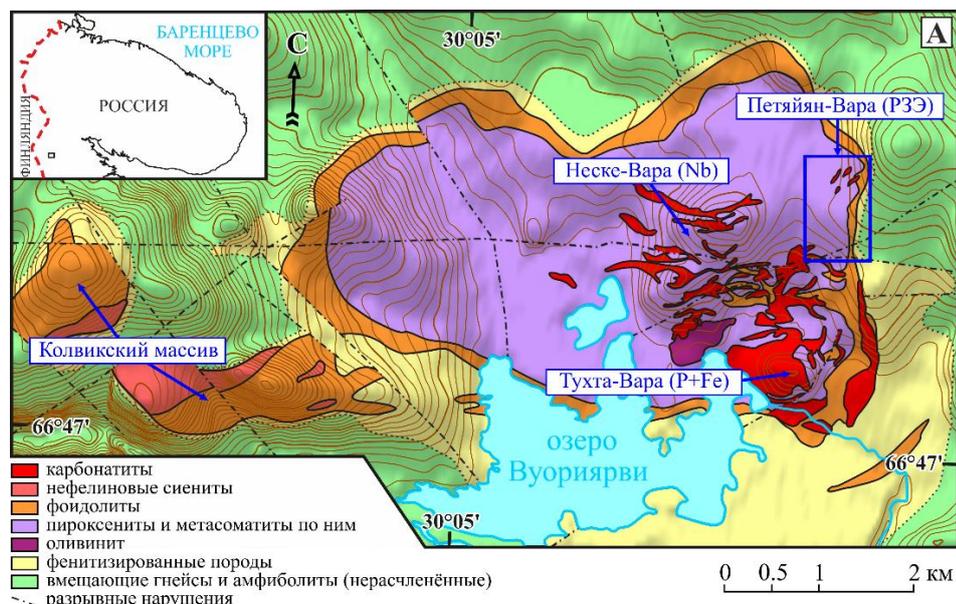


Рисунок 2. (А) Геологическая карта щелочно-ультраосновного карбонатитового комплекса Вуориярви [по (Афанасьев, 2011) с упрощениями]. Стрелками указаны участки карбонатитов Тухта-Вара, Неске-Вара, Петяйян-Вара, а также Колвикский апгаитовый нефелин-сиенитовый массив-сателлит. На врезке показано положение комплекса Вуориярви в Кольском регионе (северо-запад России). (В) Геологическая схема участка Петяйян-Вара (Плиев и Сараханов, 1965). Контур схемы (В) соответствует прямоугольнику на карте (А). Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

1.3.3. Карбонатиты массива Вуориярви

Карбонатиты составляют около 8 % площади массива и сосредоточены преимущественно в его восточной части. Выделяют четыре участка (в фондовых материалах называемых полями) карбонатитов с различной рудной специализацией – Тухта-Вара, Неске-Вара, Петяйян-Вара и Нама-Вара (см. [Рисунок 2а](#)). Названия участкам были даны в соответствии с исходными финскими названиями соответствующих возвышенностей, в пределах которых они распространены. Вследствие многократной перепечатки этих названий в публикациях на разных языках появилось изобилие вариантов их написания. В диссертации используется вариант, принятый в монографии Б.В. Афанасьева ([Афанасьев, 2011](#)) и в большинстве производственных отчётов [например, ([Афанасьев и Михаэлис, 1984](#); [Плиев и Сараханов, 1965](#); [Попова и Нефёдов, 1960](#))]. В пределах участков Тухта-Вара и Неске-Вара карбонатитовые тела имеют форму штокверков, жил и линз мощностью до 50 м и протяженностью до 350 м, в то время как в Петяйян-Варе и Нама-Варе обнаружены преимущественно жилы и линзы, а также сети тонких прожилков по трещинам во вмещающих породах ([Афанасьев, 2011](#); [Капустин, 1971](#); [Кухаренко и др., 1965](#); [Плиев и Сараханов, 1965](#)).

Среди карбонатитов Вуориярви в целом преобладают ранние кальциокарбонатиты, сложенные преимущественно кальцитом и наиболее распространённые на участках Неске-Вара и Тухта-Вара ([Капустин, 1975, 1971](#); [Кухаренко и др., 1965](#)). Эти образования традиционно подразделяются на две стадии ([Капустин, 1971](#)). К первой стадии относят линейные и штокообразные тела с такситовой структурой и выраженной зональностью, локализованные в крупных зонах дробления и сложенные кальцитом (60–80 %), апатитом (5–10 %), флогопитом (5–15 %), пироксеном (до 10 %) и магнетитом (до 15 %). Ко второй стадии причисляют более распространённые конически-кольцевые жилы крупнозернистых пород, на 60–90 % состоящих из кальцита и непременно содержащих 10–30 % апатита и акцессорные магнетит, пирохлор и бадделеит/циркон. Поздние же карбонатиты являются значительно менее распространёнными в Вуориярви породами ([Капустин, 1971](#); [Кухаренко и др., 1965](#)), представленными жилами магнезио- (доломитовых), ферро- (сидеритовых и анкеритовых), силикокарбонатитов (с кварцем или полевыми шпатами) и поздних кальциокарбонатитов, иногда с высоким содержанием бария, стронция, редких земель, титана и ниобия. Наличие поздних карбонатитов отмечалось во всех карбонатитовых участках ([Афанасьев и др., 1977](#); [Бородин, 1962](#); [Капустин, 1971](#); [Кухаренко и др., 1965](#); [Плиев и Сараханов, 1965](#)), однако их масштабные проявления обнаружены лишь на участках Петяйян-Вара ([Плиев и Сараханов, 1965](#)) и Неске-Вара ([Афанасьев, 2011](#); [Попова и Нефёдов, 1960](#); [Bulakh et al., 2000](#); [Karchevsky and Moutte, 2004](#)). Среди силикатных пород они

образуют жилы, но контуры их тел становятся нечёткими при расположении среди ранних карбонатитов и, согласно (Капустин, 1971), поздние карбонатиты часто замещают ранние, повторяя их форму. Как отмечается в работах (Капустин, 1971; Кухаренко и др., 1965), на контакте ранних кальцитовых карбонатитов со вмещающими породами, в особенности с пироксенитами и фойдолитами, зачастую наблюдается мощный ореол метасоматической переработки (до 10 м и более). Во вмещающих силикатных породах она проявлена в карбонатизации, связанной с привнесом кальция и CO₂, формировании пироксен-полевошпатовых пород, глиммеритов (гигантозернистых флогопитовых метасоматитов), интенсивной апатитизации, брекчировании пород и развитии сети мелких карбонатитовых прожилков. Автометасоматические изменения в телах ранних карбонатитов выражены в образовании наложенной ассоциации минералов (доломита, рихтерита, тетраферрифлогопита, пирротина, апатита, актинолита и др.), привнесе щелочей, воды и серы, а также катаклазе, рассланцевании и уменьшении зернистости пород (Капустин, 1971). Наблюдения Ю.Л. Капустина показали, что большая часть поздних карбонатитов претерпела интенсивную метасоматическую переработку, в ходе которой из вмещающих пород активно заимствовались кремнезём, железо и многие другие компоненты. Для поздних карбонатитов характерна брекчиевидная, кавернозная и/или друзовая текстура. На участках Неске- и Тухта-Вара поздние карбонатиты встречаются преимущественно в виде доломитовых и доломито-кальцитовых жил, секущих ранние кальциокарбонатиты и фоскориты или «сливающихся» с ними (Кухаренко и др., 1965; Karchevsky and Moutte, 2004). На участке Нама-Вара, расположенном в 8 км к востоку от границы массива, были описаны тела поздних анкерито-кальцитовых, сидерито-доломитовых и кварц-карбонатных карбонатитов, секущие вмещающие архейские супракрустальные образования (Капустин, 1971; Попова и Нефёдов, 1960; Bulakh *et al.*, 2000; Karchevsky and Moutte, 2004). На данном участке не обнаружено никаких проявлений ранних карбонатитов или других ранних палеозойских магматических образований. На участке Петяйян-Вара также отмечались лишь поздние карбонатиты, описание которых дано ниже.

Масштабные поисково-разведочные работы, проводившиеся на территории Вуориярви в послевоенные советские годы, выявили несколько типов связанного с карбонатитами оруденения. Так, на участках Тухта-Вара и Неске-Вара были обнаружены месторождения апатит-магнетитовых и редкометалльных (пироксеновых) руд. Согласно экономической оценке (Афанасьев, 2011; Башмакова, 1984), эксплуатационные запасы апатит-магнетитовых руд Тухта-Вара составляют 31.8 млн тонн, а редкометалльных – 78.6 млн тонн. В месторождении Неске-Вара было насчитано 208 млн тонн суммарных запасов редкометалльных руд и 29 млн тонн редкометалльно-apatит-магнетитовых. Несмотря на перспективность участка Неске-Вара в

плане добычи Nb, а Тухта-Вара – для добычи апатит-магнетитовых руд и Ta, по экономическим и экологическим соображениям разработка этих месторождений на сегодняшний день представляется нецелесообразной, однако в случае их доразведки ситуация может измениться (Афанасьев, 2011). В пределах Нама-Вара находится небольшое месторождение кварца: в призальбандовых частях карбонатитовых тел были найдены крупные скопления горного хрусталя, мориона, аметиста и дымчатого кварца (Попова и Нефёдов, 1960). В 1980-х гг. НПО «Северкварцсамоцветы» велась добыча этого кварца для плавки, однако его запасы быстро иссякли, поэтому работы были остановлены. Редкоземельная минерализация была в том или ином объёме зафиксирована во всех карбонатитовых участках Вуориярви: на участках Нама- и Тухта-Вара минералы РЗЭ присутствуют в акцессорных количествах, а на участках Неске- и Петяйян-Вара они распространены гораздо больше, вплоть до образования собственно редкоземельных карбонатитов. Однако объёмы последних среди карбонатитов Неске-Вара в целом весьма невелики (Афанасьев и Михаэлис, 1984). Кроме того, с учётом сложного генезиса карбонатитов Вуориярви (и многих других комплексов КЩП и мира в целом), включающего многоэтапную магматическую эволюцию и неоднократную метасоматическую переработку, проследить формирование поздних карбонатитов и связанной с ними редкоземельной минерализации на участках, где преобладают ранние карбонатиты, весьма затруднительно. В связи с этим участок Петяйян-Вара, где редкоземельные карбонатиты развиты наиболее широко, представляется наиболее подходящим объектом для изучения редкоземельных карбонатитов.

1.3.4. Редкоземельные карбонатиты участка Петяйян-Вара

Участок Петяйян-Вара находится в северо-восточной части массива в пределах одноимённой возвышенности. Его площадь составляет около 0.75 км² (Плиев и Сараханов, 1965). В пределах участка присутствуют пироксениты, ийолиты, глиммериты, карбонатиты и небольшой объём фенитов из зоны контакта со вмещающими архейскими гнейсами (см. Рисунок 2b).

Впервые проявления редкоземельной минерализации на участке Петяйян-Вара были установлены при полевых исследованиях урановых экспедиций в 1952 году (Кривцов и др., 1953), но подробных описаний этих проявлений в отчёте не приводилось. В 1960-х гг. здесь было обнаружено и разведано промышленное флогопит-вермикулитовое месторождение, связанное с зонами катаклаза и дробления пород в области контакта пироксенитов с карбонатитами. В период проведения поисковых работ на слюду участок Петяйян-вара был пересечён множеством магистральных канав, а в зонах ослюденения было пробурено несколько скважин глубиной 100–200 м. В ходе этих работ была выявлена серия жильных и линзовидных тел

магнезиокарбонатитов господствующего северо-восточного направления длиной от нескольких десятков до 320 метров и мощностью от нескольких сантиметров до 5–6 (реже 20) метров. В пределах участка эти тела рассекают вмещающие пироксениты, а также (реже) ийолиты и фениты, падая под углом 30–75° преимущественно на запад. По результатам опробования выяснилось, что во всех карбонатитах Петяйян-Вары содержание редких земель довольно высокое (от 0.2 масс.%), и в большинстве проб оно составляет более 1 масс.% (до 10 масс.% и даже более), с преобладанием лёгких РЗЭ. Также обнаружилось, что вмещающие пироксениты и глиммериты нередко пронизаны сетью мелких прожилков редкоземельных карбонатитов. В отчёте В.Н. Плиева и М.К. Сараханова ([Плиев и Сараханов, 1965](#)) подчёркивается, что в отличие от остальных карбонатитовых участков Вуориярви, где повышенные концентрации РЗЭ тяготеют к зонам редкометалльного оруденения, в Петяйян-Варе редкоземельная минерализация пространственно и генетически связана только с магнезиокарбонатитами и железистыми магнезиокарбонатитами, ассоциирующими с зонами ослюденения. Однако, поскольку все проводившиеся на участке горные работы были нацелены на определение перспектив редкометалльного (Nb-Ta) оруденения и/или глиммеритов, редкие земли анализировались лишь попутно, а специального опробования не осуществлялось. А.С. Кирилловым было проведено первичное изучение основных минералов-носителей редких земель (бурбанкита, анкилита, бастнезита, паризита) и ассоциирующих с ними минеральных фаз и выдвинуто предположение, что зона редкоземельного оруденения карбонатитов трассирует систему трещин, сопровождающих разлом северо-восточного направления между возвышенностями Неске- и Петяйян-Вара ([Кириллов, 1968](#)). Кроме того, в карбонатитах Петяйян-Вары А.С. Кирилловым был открыт новый минерал – гидроксилбастнезит-(Ce) ([Кириллов, 1964](#)). В дальнейшем карбонатиты участка Петяйян-Вара лишь бегло упоминались в обобщающих монографиях ([Афанасьев, 2011](#); [Капустин, 1971](#)), а детальных исследований геологии более не публиковалось и, по всей видимости, не проводилось.

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Характеристика исследованных образцов

Коллекция для исследования, состоящая из более 100 образцов карбонатитов участка Петяйян-Вара и вмещающих их пород, была собрана во время полевых работ 2015 и 2017–2020 гг., проведённых при участии диссертанта. В ходе полевых работ в нескольких местах участка Петяйян-Вара перпендикулярно простиранию тел карбонатитов было выполнено масштабное подновление старых разведочных канав (Рисунок 3). Данными канавами было вскрыто более десятка крупных жил и линз карбонатитов горизонтальной мощностью до 13 метров, из коренных выходов которых и были отобраны изученные образцы пород.



Рисунок 3. Внешний облик разведочных канав, из которых отбирались образцы карбонатитов (на примере канавы 15K05а). (а) Процесс подновления канав и (б) полученный результат. (с) Фотодокументация пробоотбора. (d) Отбор полутехнологической пробы анкилитовых карбонатитов (красные породы на переднем плане) и (е) подготовленная проба.

2.2. Аналитические методы

2.2.1. Петрографическое исследование

Оптическое изучение пород и минералов проводилось в петрографических шлифах, аншлифах, полированных пластинках, отдельных зёрнах и искусственных шайбах. Для петрографических и минералогических описаний использовались микроскоп AxioPlan 2 Imaging (Carl Zeiss) (Carl Zeiss, Оберкохен, Германия) и бинокюляры ZEISS Stemi 2000 (Carl Zeiss, Оберкохен, Германия) и Альтами СМ0870-Т (Альтами, СПб, Россия) в ГИ КНЦ РАН.

2.2.2. Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света или КР) применялась в настоящей работе для заверки диагностики всех минеральных видов, а также для определения наличия/отсутствия специфических анионных групп в решётке минералов ($[\text{OH}]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ и др.). Съёмка спектров была выполнена в РЦ «Геомодель» научного парка СПбГУ (г. Санкт-Петербург) с использованием спектрометра Jobin-Yvon LabRam HR800 (Horiba, Ltd., Киото, Япония), оснащённого конфокальным микроскопом Olympus (объектив 50×, Olympus Corporation, Токио, Япония). В качестве препаратов для исследования служили прозрачно-полированные пластинки, аншлифы и искусственные шайбы. Сигнал комбинационного рассеяния света возбуждался твердотельным лазером (532 нм) со временем сбора 4–10 с при 10–15 повторениях. Калибровка прибора проводилась по рамановской линии кремния при 520.7 см^{-1} . Предел спектрального разрешения составлял 2 см^{-1} . Мощность лазера на образце ограничивалась 3 мВт. Необходимые спектральные манипуляции, включая коррекцию базовой линии и подгонку пиков, были выполнены с помощью программного обеспечения PeakFit v. 4.12 (Systat Software Inc., Сан-Хосе, Калифорния, США).

2.2.3. Сканирующая микроскопия и рентгеноспектральный анализ

Оценка распределения химических элементов в минералах была проведена путём анализа изображений в отражённых электронах (backscattered electron, BSE) и карт распределения элементов, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (scanning electron microscope, SEM).

Состав минералов изучался в лаборатории физических методов исследования пород, руд и минералов ГИ КНЦ РАН (г. Апатиты) и в РЦ «Геомодель» СПбГУ (г. Санкт-Петербург).

Данному типу анализов подверглись прозрачно-полированные пластинки и искусственные шайбы. Локальный анализ химического состава минералов производился с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) Oxford X-Max 20 (20 кВ, 1 нА, 30 с на спектр) в РЦ «Геомодель», а также с помощью волнодисперсионного спектрометра (wavelength-dispersive X-ray spectroscopy, WDS) на электронном микрозонде Cameca MS-46 (22 кВ, 30 нА, 50 с на спектр) в ГИ КНЦ РАН. Оба спектрометра были откалиброваны с использованием природных и синтетических соединений в качестве стандартов. Большинство анализов было получено с использованием EDS. Все спектры, полученные с помощью EDS, обрабатывались автоматически с использованием процедуры True-Q программного обеспечения Oxford AzTec EDX. В качестве стандартов использовались кварц (Si), пирит (S), апатит (Ca, P), родохрозит (Mn), альбит (Na), сильвин (Cl), монацит (Ce) и целестин (Sr). Составы каждого минерала были заверены с помощью отдельных WDS-анализов. Для калибровки данных WDS были выбраны следующие фазы и линии: волластонит (SiK α , CaK α), пироп (AlK α , MgK α), анатаз (TiK α), гематит (FeK α), MnCO₃ (MnK α), апатит (PK α), лоренценит (NaK α), вадеит (KK α), атакамит (ClK α), циркон (ZrL α), торит (ThM α), металлический Nb (NbL α), металлический Ta (TaL α), металлический U (UM α), SrSO₄ (SrL α), BaSO₄ (BaL α , SK α), PbMoO₄ (PbL α), Y₃Al₅O₁₂ (YL α), (La,Ce)S (LaL α), CeS (CeL α), LiNd(MoO₄)₂ (NdL α) и SmFeO₃ (SmL α). Предел обнаружения Si, Ti, Ca, Fe, K и Mn составил 0.02%; 0.05% для Al, S, P, Cl, Na, Sr, Ba, Ta, Y, La, Ce, Nd, Pr и Sm; и 0.1% для Mg, Zr, Nb, U, Th и Pb. В точках, исследованных с использованием WDS, содержание фтора было измерено с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1450, оснащённого EDS XFlash-5010 Bruker Nano GmbH (20 кВ, 0,5 нА, 200 с на экспозицию), в ГИ КНЦ РАН. Редукция данных была выполнена с использованием нестандартного анализа на основе метода P/B-ZAF системы QUANTAX. Апатит во избежание миграции фтора анализировался при низкой силе тока (0.5–1.0 нА). По возможности спектры, полученные в точечном режиме, проверялись площадным анализом, при котором удельная доза излучения на единицу поверхности существенно более низкая. В сумме было выполнено 240 локальных определений состава минералов (Таблица ST1 в Приложении).

2.2.4. Дифракция отражённых электронов (*electron backscatter diffraction, EBSD*)

Некоторые минералы, например оксиды титана (анатаз, брукит и рутил), слабо различимы как оптически, так и по химическому составу. Результаты рамановской спектроскопии показали неоднородность их структуры, однако их оказалось недостаточно для получения полной картины строения и закономерностей распределения этих минералов. Поэтому дополнительно был

использован метод дифракции отражённых электронов (EBSD). Использование EBSD позволило визуализировать соотношения полиморфов TiO_2 и определить границы отдельных зёрен в сростках, где зёрна ограничены сечениями минералов с единой кристаллографической ориентацией в пространстве. Данный анализ проводился в РЦ «Геомодель» научного парка СПбГУ в г. Санкт-Петербург. Для измерений EBSD использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N, оборудованный детектором Oxford HKLNordlys EBSD. Работа производилась в условиях ускоряющего напряжения в 20 кВ, токе пучка в 1 нА, времени сбора данных 16 с, шаге 2 мкм для одного EBSD во время картирования. Для определения ориентации кристаллов по линиям Кикучи с использованием кристаллических структур рутила, анатаза и брукита из базы данных неорганических кристаллов было задействовано программное обеспечение Oxford Instruments AZtecHKL. Чтобы получить максимально плоскую поверхность для анализа EBSD, образец предварительно полировался с завершающей стадией травления ионами Ar в течение 10 минут (Oxford IonFab 300).

2.2.5. Порошковая рентгеновская дифракция (X-ray powder diffraction, XRPD)

Данные порошковой рентгеновской дифракции для валовых образцов карбонатитов были получены в РЦ "Рентгенодифракционные методы исследования" научного парка СПбГУ (г. Санкт-Петербург). Дифрактограммы были сняты с помощью дифрактометра RigakuMiniFlex II. Диапазон сканирования угла Брэгга (2θ) составлял от 3.00° до 70.00° с шагом 0.02° и временем счёта 2 с на шаг. Измерения проводились по порошкам валовых проб пород при комнатной температуре с помощью рентгеновского генератора с медным анодом и графитовым монохроматором. Рабочие условия: напряжение 30 кВ и ток 15 мА. Пробоподготовка осуществлялась путём неплотного заполнения держателей образцов мелко измельчённым порошком (<7.4 мкм) с последующим прессованием матовым стеклом без горизонтальных перемещений. С помощью порошковой рентгеновской дифракции было исследовано 43 пробы карбонатитов участка Петяйян-Вара.

2.2.6. Анализ петрогенных компонентов

Содержание петрогенных и летучих компонентов изучалось классическими методами мокрой химии в химико-аналитической лаборатории ГИ КНЦ РАН. При анализе концентраций SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 и SrO средние порции вещества были разложены путём плавления с бурой и содой и последующего перевода в раствор. Каждый образец, также сплавленный с бурой и содой, использовался для определения содержания F, в то время как Cl анализировался

после спекания с KNaCO_3 . Кроме того, некоторые образцы были разложены в кислотах: в смеси ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3+\text{HF}$) для анализа концентраций K_2O , Na_2O и MnO ; в смеси (HNO_3+HF) для анализа P_2O_5 и РЗЭ; в смеси ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$) для анализа FeO ; в азотной кислоте для расчёта содержания S. Для анализа концентрации CO_2 тестируемый порошок был предварительно подвергнут воздействию NaOH . Анализы на SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO и SrO проводились методом атомной абсорбции; анализы на K_2O , Na_2O и MnO – эмиссионным методом; на TiO_2 , P_2O_5 – колориметрическим методом; на сумму РЗЭ – фотометрическим методом; на F, Cl – методом прямого потенциометрического определения; на CO_2 , FeO – титрованием; и на S_{tot} , H_2O^+ и H_2O^- – при помощи гравиметрии. Пределы погрешности измерения составляли 1.5% для концентраций >10 масс.% и 3.5% для концентраций >1 масс.%. Методами мокрой химии был проанализирован химический состав 46 порошковых проб карбонатитов и 5 проб вмещающих их силикатных пород (фоидолитов, глиммеритов, клинопироксенитов) (Таблица ST2 в Приложении).

2.2.7. Анализ редких элементов

Концентрации микроэлементов были определены методом эмиссионной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Для этой процедуры после кислотного разложения в стеклоуглеродных тиглях каждый образец был полностью переведён в раствор путём постепенного добавления дистиллированной HF (тройное добавление и выпаривание до влажных солей) и HNO_3 . Полученные растворы образцов разбавлялись таким образом, чтобы интенсивности аналитических сигналов соответствовали выбранным диапазонам калибровки. Ошибка измерений методом ICP-MS для большинства элементов была $\ll 5\%$. Анализ редких элементов был выполнен для тех же 46 порошковых проб карбонатитов, для которых выполнялся анализ петрогенных компонентов (Таблица ST2 в Приложении). Содержания редких элементов было выполнено с применением специализированных стандартных образцов VIMS095RzO, VIMS048RzO и OREAS 465, богатых РЗЭ, по методикам ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98, ФР. 1.31.2016.25424 и ФР. 1.31.2015.20850. Последние две из перечисленных методик являются оригинальными аттестованными разработками ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющими исследовать вещество с ураганскими содержаниями РЗЭ.

2.2.8. Изучение изотопного состава легких стабильных элементов (C, O)

Для 46 образцов карбонатитов в Геологическом институте (ГИН РАН, г. Москва) были получены данные по изотопному составу углерода и кислорода. Извлечение CO₂ осуществлялось в автосамплере Finnigan MAT GasBench II путём реакции порошков образцов (около 200 мкг) и стандартов (KH-2 и NBS-19) с концентрированной H₃PO₄ при 50 °С. Измерения изотопного отношения проводили с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermoelectron Corporation). Изотопные характеристики были оценены в промилле (‰) относительно стандартов V-PDB для углерода и V-SMOW для кислорода в виде δ-величин, рассчитанных как $\delta = (R_1/R_2 - 1) \times 1000$, где R₁ и R₂ отвечают значениям ¹³C/¹²C или ¹⁸O/¹⁶O в образцах и стандартах соответственно. Погрешность как для данных по δ¹⁸O, так и по δ¹³C не превышала ± 0.2 ‰.

2.2.9. Изучение Sm-Nd и Rb-Sr изотопных систем

Изотопные анализы Rb, Sr, Sm и Nd в валовых пробах 46 образцов карбонатитов были выполнены в Институте геологии и геохронологии докембрия (ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург). Результаты анализа приведены в [Таблице ST3](#) в Приложении. Измерения проводились на многоколлекторном масс-спектрометре Triton (ThermoFisher), работающем в режиме статического счётчика ионов. Изотопный состав анализировался методом изотопного разбавления с использованием растворов смешанных трассеров ⁸⁷Rb–⁸⁴Sr и ¹⁴⁹Sm–¹⁵⁰Nd, добавленных к порошкообразным образцам. Образцы полностью растворяли в смеси азотной и плавиковой кислот, подвергнутых двойной перегонке. Выделение стронция для изотопного анализа производится путём катионообменной хроматографии на смоле марки AG50W-X8. Выделение самария и неодима для изотопного анализа производилось в две ступени. Первая – катионообменная хроматография на смоле AG50W-X8 для отделения редкоземельных элементов от общей массы вещества пород и минералов. Вторая – экстракционная хроматография с использованием жидкого катионообменного экстрагента ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты (HDEHP) на тефлоновом носителе. Инструментальное смещение изотопов Nd и Sr было скорректировано путём нормировки измеренных значений на ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219 и ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194 по экспоненциальному закону. Погрешность определения содержаний Rb, Sr, Sm и Nd составляла 0.5%, а уровень холостых опытов не превышал 30, 30, 10 и 20 pg соответственно. Анализы стандарта BCR-1 дали следующие значения для десяти измерений: 6.45 ppm Sm, 28.4 ppm Nd, ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd = 0.1382±3 и ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512656±8; 45.9 ppm Rb, 329 ppm Sr, ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr = 0.4023±9 и ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.705013±16.

2.2.10. Исследование флюидных включений

Для исследования включений были отобраны представительные образцы карбонатитов с поздней минерализацией, из которых были приготовлены тонкие пластинки с двойной полировкой. Исследования флюидных включений выполнялись в Центре коллективного пользования научным оборудованием многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (ЦКП МИИ СО РАН) в г. Новосибирск. Оптическое изучение проводилось на поляризационном микроскопе Olympus BX51 с цифровой фотокамерой ColorView III. Определение состава газовой и кристаллических твердых фаз в вакуолях флюидных включений производилось при помощи Рамановской спектроскопии с использованием спектрометра LabRam HR800 Horiba Jobin Yvon, оборудованного оптическим микроскопом Olympus BX41. Для возбуждения спектров использовалась линия лазера Ar^+ с длиной волны 514.5 нм. Твердые фазы идентифицировались путём сопоставления полученных рамановских спектров со спектрами из международной базы данных RRUFF [<http://rruff.info>, (Lafuente *et al.*, 2015)]. Температуры гомогенизации флюидных включений определялись по результатам экспериментов по нагреву и замораживанию с применением столика Linkam THMSG-600. Диапазон измерения составлял от -196 до +600°C. Погрешность измерений составляла ± 0.1 °C в интервале температур от -20 до +80 °C и ± 1 °C за пределами этого интервала.

2.3. Статистическое сопоставление результатов рентгенодифракционного и геохимического исследований с помощью факторного анализа (авторская методика)

Факторному анализу были подвергнуты данные по 43 образцам карбонатитов Петяйян-Вары. Анализу последовательно подверглись два набора данных: (1) комбинированный массив данных, включающий как химические составы пород (содержания и петрогенных, и редких элементов), так и их рентгеновские дифрактограммы и (2) массив данных, состоящий исключительно из химических составов образцов. Второй этап анализа является рутинным, в то время как первый представляет собой оригинальную авторскую разработку, позволяющую с помощью факторного анализа выявить взаимосвязи между концентрациями химических элементов в породах с минералогией этих пород. Причина, побудившая к её созданию, состоит в том, что бóльшая часть карбонатитов Петяйян-Вары весьма неоднородна как по минеральному, так и по химическому составу, в силу чего прямое сопоставление результатов химического анализа валовых проб пород с минералогическими данными оказалось весьма затруднительно. Детальное описание методики дано в работах (Fomina *et al.*, 2020, 2019; Kozlov *et al.*, 2020a).

Ниже изложена лишь теоретическая база и методические тонкости разработанного статистического подхода.

Для изучения минерального состава пород по дифрактограммам порошков валовых проб (для дифрактограмм были взяты те же навески, которые использовались для химического анализа) факторный анализ был задействован по следующим причинам. В основе классических методов определения качественного/количественного минерального состава лежит весьма трудоёмкий анализ индивидуальных спектров либо сложные процедуры уточнения структуры [например, метод Ритвелда (Rietveld, 1969)]. Методы, включающие внутренний стандарт, не оптимальны для компактного анализа и часто подвержены ошибкам прогноза, вызванным ослаблением интенсивности сигналов (Moore *et al.*, 2009). Кроме того, для них требуется априорная информация о наборе компонентов. Эффективным решением этой проблемы является применение статистических методов слепого отделения исходных сигналов от набора смешанных сигналов. Такой подход широко используется в работах со спектральными данными порошковых дифрактограмм, рамановской спектроскопии, а также рентгеновской абсорбционной и флуоресцентной спектрометрии. Для слепого разделения сигналов в спектральных данных наиболее часто используются факторный анализ (ФА) [в т.ч. в модификации метода главных компонент (МГК)], сингулярное разложение (*singular value decomposition*, SVD), методы разрешения многомерных кривых (*multivariate curve resolution*, MCR) и другие родственные подходы. Эти методы служат для решения широкого круга задач, например: (1) анализа больших (тысячи спектров) наборов данных и повышения эффективности сбора данных (Angeyo *et al.*, 2012; Guccione *et al.*, 2018; Kirian *et al.*, 2011; Palin *et al.*, 2015; Voronov *et al.*, 2014); (2) определения взаимосвязи между вариациями данных XRPD и других систематически меняющихся свойств (прочности, вязкости, объёма и др.) (Westphal *et al.*, 2015); (3) оценки количества фаз в системе и идентификации каждой фазы (Artyushkova and Fulghum, 2001; Caliandro *et al.*, 2013; Manceau *et al.*, 2014); (4) уменьшения влияния отношения сигнал / шум (Chen *et al.*, 2005; Sastry, 1997; Schmidt *et al.*, 2003; Walton and Fairley, 2005); (5) исследования ориентации и морфологии кристаллических фаз (Matos *et al.*, 2007); (6) отслеживания развития сложных процессов композиционных и структурных изменений в многокомпонентной системе (Westphal *et al.*, 2015); (7) выполнения анализа экспериментальных данных с временным разрешением (Mabied *et al.*, 2014; Schmidt *et al.*, 2003); (8) извлечения кинетической информации (энергии активации, частотного фактора, порядка реакций и т.д.) (Guccione *et al.*, 2018; Palin *et al.*, 2016). Задачи, решавшиеся при изучении карбонатитов участка Петяйян-Вара, отвечают задачам (1)–(3) из приведённого выше списка, а химический состав горных пород рассматривался как систематически изменяющиеся свойства.

Как отмечалось выше, в предлагаемом методе источником минералогической информации о породах служили рентгеновские дифрактограммы. Это основано на следующем наборе свойств дифрактограмм:

- Порошковая дифрактограмма – индивидуальная характеристика кристаллического вещества;
- Каждая кристаллическая фаза всегда имеет один и тот же дифракционный спектр, характеризующийся определённым набором межплоскостных расстояний $d(hkl)$, которые также могут быть представлены в значениях угла 2θ , и соответствующих интенсивностей линий $I(hkl)$, уникальных для данной кристаллической фазы;
- Спектр дифракции рентгеновских лучей смеси отдельных фаз представляет собой суперпозицию их дифракционных спектров;
- Отношение интенсивностей кристаллических фаз, присутствующих в образце, пропорционально содержанию фаз в нём.

Эти свойства лежат в основе качественных и количественных методов рентгенофазового анализа (Jenkins and Snyder, 1996; Klug and Alexander, 1974). В нашем случае важно, что интенсивности отдельных пиков каждого минерала пропорциональны друг другу и, таким образом, скоррелированы. Это позволило использовать факторный анализ (ФА) в качестве сита для сортировки данных о различных минеральных фазах, «скрытых» в дифрактограммах, поскольку факторный анализ ориентирован именно на выделении скоррелированных компонентов данных. В настоящем исследовании ФА применялся для минимизации количества переменных (факторов), необходимых для представления всех неслучайных различий в едином массиве данных дифрактограмм и химических анализов образцов карбонатитов без потери значительной информации.

Математически процедура извлечения факторов описывается следующим образом. Предположим, есть матрица из \mathbf{X} переменных размером $(N \times M)$, где N — количество образцов (строк), а M — количество независимых переменных (столбцов, в данном случае значения 2θ для XRPD + содержание элементов), которых обычно много ($M \gg 1$). Анализируется либо корреляционная матрица, либо ковариационная матрица для переменных (R-метод), либо наблюдения (Q-метод) \mathbf{X} -матрицы. Чаще всего рассматривают корреляционную матрицу переменных, что требует дополнительной обработки данных (Jolliffe, 2002). Матрица \mathbf{X} должна быть преобразована в стандартизированную матрицу \mathbf{X}^S . Для этого каждое значение x_{ij} заменяется стандартизированным значением, рассчитываемым по формуле

$$x_{ij}^S = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j},$$

где \bar{x}_j - среднее значение, а σ_j - стандартное отклонение.

Стандартизированная матрица данных раскладывается на ряд скрытых переменных (факторов), которые объясняют максимальную дисперсию данных по каждому последующему фактору при условии ортогональности предыдущему фактору. Они вычисляются как собственные векторы корреляционной матрицы стандартизованных данных, а величина соответствующих собственных значений представляет собой дисперсию данных по направлениям собственных векторов (Wold *et al.*, 1987). Первоначальная размерность набора данных, равная количеству столбцов, уменьшается на n , представляющее количество используемых факторов. Оптимальное значение n можно определить, рассматривая сумму собственных значений используемых факторов, которая представляет изменчивость данных, объясняемую выбранными факторами.

Декомпозиция матрицы данных \mathbf{X}^S – это операция разделения данных на часть структуры и часть шума:

$$\mathbf{X}^S = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E} = \text{Структура} + \text{Шум},$$

где \mathbf{T} – матрица факторных значений размером $N \times n$, \mathbf{P} – матрица факторных нагрузок размером $M \times n$, надстрочная T обозначает транспонирование, а $n \leq \min(N, M)$ (N – количество образцов, M – количество независимых переменных, n – количество факторов). Остатки (шумы) собираются в матрице \mathbf{E} таким образом, что \mathbf{T} описывает положение выборок в новой системе координат, а \mathbf{P} описывает новую ось, построенную на исходной оси. Статистическая значимость факторных нагрузок оценивается с помощью стандартных тестов. Для тестируемой выборки карбонатитов Петяйян-Вары (43 пробы) модуль критического значения факторной нагрузки (далее r^{FA}) составляет 0.30 при уровне значимости $p = 0.05$ и 0.48 при уровне значимости $p = 0.001$ (при $r^{\text{FA}} < |r^{\text{FA}}_{\text{crit.}}|$ корреляция не значима).

На этапе декомпозиции факторные значения и нагрузки сортируются в соответствии с долей общей дисперсии данных, которую они могут объяснить. Интерпретация результатов подразумевает расшифровку информации, скрытой в этих параметрах. Для упрощения интерпретации результатов на заключительном этапе обычно используется ортогональное или косое вращение факторов, конечной целью которого является так называемая простая структура. Было применено вращение VARIMAX (Kaiser, 1958), которое является наиболее часто используемым ортогональным вращением в факторном анализе (Izenman, 2008).

Наглядным примером интерпретации результатов ФА (МГК) является решение общей минералогической проблемы определения механизмов изоморфизма [например, (Selivanova *et al.*, 2018)]. Вариации химического состава минералов обусловлены нахождением различных элементов в одних и тех же структурных положениях. Один элемент может одновременно участвовать в нескольких изоморфных замещениях. Для минералов сложного состава (с

несколькими структурными позициями) обсуждаемая проблема усложнена. Эффективность использования ФА определяется наличием комбинаций «или-или» (связанных с конкуренцией элементов за структурную ячейку) и комбинаций «и-и» (связанных с занятостью позиции одной группы элементов другой группой либо одним элементом с образованием вакансии для сохранения полного заряда). Информация о характере изоморфных замещений может быть раскрыта при применении ФА к выборке по химическому составу минералов. Значения факторных нагрузок показывают, в какой реакции/реакциях участвует определённый элемент. Элементы, соединенные типом «и-и», группируются из-за высоких нагрузок одного знака (отрицательных или положительных). Связь «или-или» осуществляется путём выделения элементов-конкурентов с факторными нагрузками с разным знаком. Значения факторов указывают на значимость каждого идентифицированного типа изоморфизма в данном анализе.

При выполнении ФА для образцов Петяйян-Вары изучались интенсивности рентгеновских порошковых дифрактограмм и элементный состав образцов пород. Вариации всех переменных, описывающих эти свойства, определяются вариациями содержания минералов в исследуемых породах. Коэффициенты соответствуют тем частям общего набора данных, которые относятся к определённым минералам, если изменения их содержания в породах скоррелированы. Таким образом, факторные нагрузки показывают, какие части спектра содержат линии того или иного минерала и какие элементы сконцентрированы в этом минерале, а также какова доля данного минерала в общем распределении интересующих элементов в породах. Факторные значения представляют собой числовые выражения содержания минерала(ов) в каждом анализе.

До проведения ФА была осуществлена предварительная обработка «сырых» рентгеновских данных, заключающаяся в коррекции графиков на базовую линию в программе CSM-3 v.3.1.0.2 (Oxford Cryosystems). По итогам этой процедуры дифрактограммы преобразовались в наборы чисел, в которых каждая переменная (значение угла 2θ) соответствует определённому значению интенсивности. Поскольку спектры были сняты в диапазоне 2θ от 3° до 70° с интервалами 0.02° , каждая дифрактограмма описывалась 3351 переменной (в дальнейшем – XRD-переменной). Во избежание проблемы анализа данных с равными и/или нулевыми дисперсиями (Jolliffe, 2002) из выборки были удалены обнулившиеся после коррекции на базовую линию переменные, а также добавлена константа (единица) к каждому значению интенсивности.

Помимо 3351 переменной рентгеновских данных каждая проба характеризовалась содержанием основных и редких элементов (еще 47 переменных; далее геохимических переменных). Поскольку геохимические переменные составили лишь около 1% от общих

первичных данных, они не оказали заметного влияния на структуру извлекаемых факторов. Так, графики факторных нагрузок для выборки исключительно по дифрактограммам аналогичны факторным нагрузкам, полученным для объединённой выборки дифракционных и геохимических данных. Однако добавление геохимических переменных позволяет связать изначально минералогические факторы с геохимией пород.

Факторы рассчитывались с использованием обобщенных данных в программном пакете IBM SPSS Statistics v.23. В соответствии с поставленными задачами применялась *R*-техника ФА («по переменным»). За основу была взята матрица коэффициентов *r* между всеми парами предварительно обработанных по вышеизложенной схеме переменных. Для выделения факторов был использован метод главных компонент. Выделялись факторы с собственными значениями, превышающими единицу. Как уже было отмечено, все выделенные факторы подверглись вращению по методу VARIMAX. Значения факторов были определены с помощью анализа регрессии. Перечисленные действия входят в стандартные настройки программы. В случае отсутствия сходимости вращения увеличивалось количество итераций. Результаты ФА представлены в табличной форме в дополнительном файле (S0885715619000435sup001.xlsx), приложенном к он-лайн версии статьи (Fomina *et al.*, 2019).

2.4. Масс-балансовое исследование (изоконный анализ)

Одним из практических инструментов изучения метасоматических процессов является метод масс-баланса, предложенный Р.Л. Грезенсом (Gresens, 1967). Впоследствии в целях упрощения данный метод был модифицирован Дж. Грантом (Grant, 1986) и стал широко известен, как изоконный анализ (isocoon analysis). Базовая теория данного метода заключается в следующем. Для породы-протолита, подвергшейся метасоматическому воздействию, изменение массы компонента *i* (ΔM_i) описывается как (Grant, 1986):

$$\Delta M_i = \left(\frac{M^A}{M^O} \times C_i^A - C_i^O \right) \times M^O,$$

где *M* - масса, *C_i* - концентрация компонентов в протолите (O) и изменённой породе (A). Формула для расчёта концентрации *i*-го компонента в изменённой породе, имеет вид (Grant, 2005):

$$C_i^A = \frac{M^O}{M^A} \times (C_i^O + \Delta C_i),$$

для инертных компонентов трансформируясь в уравнение:

$$C_i^A = \frac{M^O}{M^A} \times C_i^O.$$

На графике $C_i^O - C_i^A$ точки инертных компонентов расположены на линии «нулевой подвижности», которая имеет наклон M^O/M^A и пересекает оси в начале координат ($C_i^O = 0, C_i^A = 0$). Эта линия называется изоконной (Gary *et al.*, 1972). Ее наклон указывает на полное изменение массы относительно M^O . Для определения наклона изоконны применяют кластеризацию данных C_i^A/C_i^O или поиск наилучшего соответствия данных, формирующих линейную последовательность, проходящую через начало координат диаграммы (Grant, 2005). Альтернативой является введение одного из априорных предположений о (1) неподвижности определённых компонентов, (2) постоянстве массы или (3) объёма в процессе изменений (Grant, 2005). В данной работе масс-балансовые расчёты проводились с использованием программного пакета GeoIso (Coelho, 2006) по оригинальной математической методике, разработанной для геологических объектов, в ходе формирования которых происходит перераспределение элементов между породами в ходе нескольких сопряжённых метасоматических процессов [подробности см. в работе (Kozlov and Fomina, 2022)].

Глава 3. ПЕТРОГРАФИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ)

Большая часть карбонатитов Петяйян-Вары по геохимическим характеристикам соответствует магниокарбонатитам (Рисунок 4). Кроме того, широко распространены интенсивно ожелезнённые разновидности (редбергиты) и силикокарбонатиты. Петрографическое изучение показало, что карбонатиты этого участка имеют весьма сложный и разнообразный минеральный состав, а также множество вариантов микроструктурных взаимоотношений. Почти все исследованные образцы содержат редкоземельные минералы, наиболее распространённым из которых является анкилит. При этом как на геохимическом, так и на петрографическом уровне, прослеживаются черты сходства карбонатитов Петяйян-Вары со многими редкоземельными карбонатитами мира, и более всего – комплекса Бир-Лодж (*Bear Lodge*), Вайоминг, США (*Andersen et al., 2017, 2016; Chakhmouradian et al., 2017a*). Исходя из результатов первичных геологических наблюдений было выделено шесть групп карбонатитов, различающихся как геохимически (см. Рисунок 4), так по минеральному составу (Таблица 1): (1) наименее изменённые магниокарбонатиты; (2) титанистые карбонатиты с апатитизированными участками; (3) барий-стронций-редкоземельные карбонатиты; (4) поздние кальциокарбонатиты; (5) магниокарбонатитовые брекчии с редкоземельно-силикатным цементом; (6) гибридные породы. Более глубокое минералогическое изучение показало, что разновидностей карбонатитов не шесть, а девять (см. раздел 3.7), так как апатитизированные титанистые карбонатиты являются отдельным типом пород, а барий-стронций-редкоземельные карбонатиты представлены сразу тремя разновидностями, сформировавшимися в разное время.

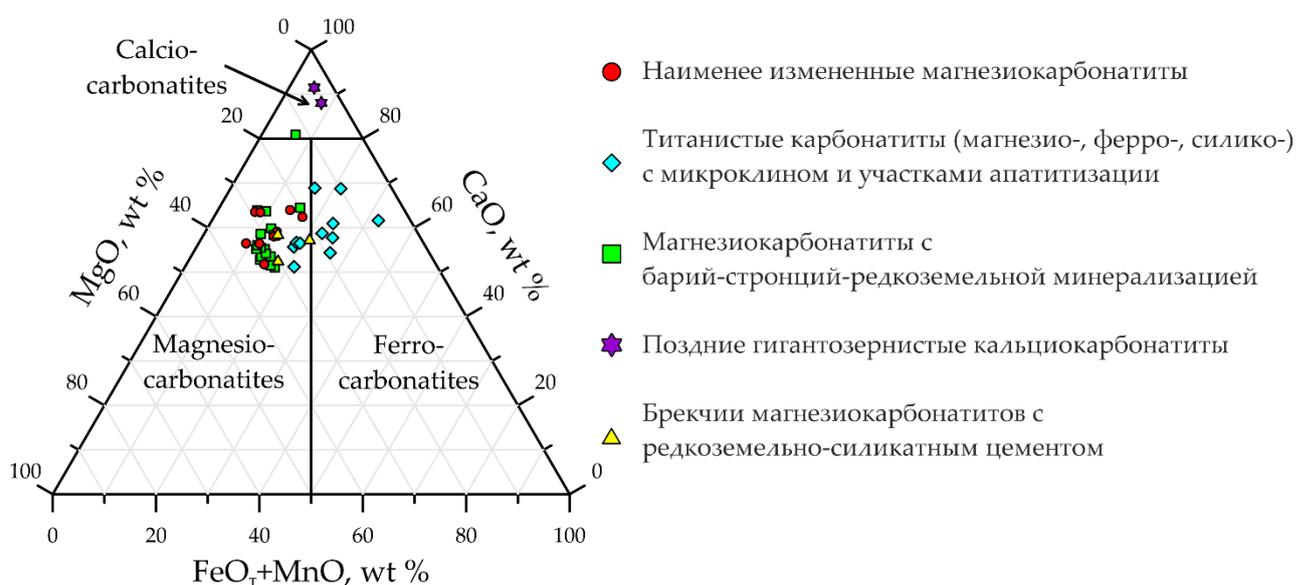


Рисунок 4. Точки составов карбонатитов Петяйян-Вары на классификационной диаграмме CMF (*Le Maitre et al., 2002; Woolley and Kempe, 1989*).

Таблица 1. Минералы карбонатитов участка Петяйян-Вара

Минерал, формула минерала	Аббр.	(1)*	(2)	(3)	(4)	(5)
Кальцит, $CaCO_3$	Cal	+	++	+++	+++	+
Доломит, $CaMg(CO_3)_2$	Dol	+++	+++	+++	+	+++
Анкерит, $Fe^{2+}Mg(CO_3)_2$	Ank			+		
Кутногорит, $Mn^{2+}Mg(CO_3)_2$	Kut			+		
Норсетит, $BaMg(CO_3)_2$	Nor			+		
Стронцианит, $Sr(CO_3)$	Str		+	+++		+
Анкилит-(Ce), $Sr(Ce,La)(CO_3)_2(OH) \times H_2O$	Anc		+	+++		
Бурбанкит**, $(Na,Ca)_3(Sr,Ba,Ce)_3(CO_3)_5$	Bbn	(++)				
Карбоцернаит, $(Sr,Ce,La)(Ca,Na)(CO_3)_2$	Cbc	+				
Бастнезит-(Ce), $(Ce,La)CO_3F$	Bsn		+	+		+
Гидроксилбастнезит-(Ce), $(Ce,La)CO_3(OH)$	Bsn		+	+		++
Синхизит-(Ce), $CaCe(CO_3)_2F$	Syn			+		
Барит, $BaSO_4$	Brt	++	+	+++		+
Фторapatит, $Ca_5(PO_4)_3F$	Ap	+	++			
Монацит-(Ce), $CePO_4$	Mnz		+	+		+
Микроклин, $KAlSi_3O_8$	Mcc		+++			
Флогопит, $KMg_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Phl	+	++			
Эгирин, $NaFe^{3+}Si_2O_6$	Aeg		++			
Альбит, $NaAlSi_3O_8$	Ab		+			
Циркон, $ZrSiO_4$	Zrn		+			
Торит, $ThSiO_4$	Thr			+		
Кварц, SiO_2	Qz		++	++		+++
Фторкальциопирохлор, $(Ca,Na)Nb_2O_6F$	Pcl	+	+			
Гидроксикальциопирохлор, $(Ca,\square)_2Nb_2(O,OH)_6(OH)$	Pcl	+	+			
Кенопльомбопирохлор, $(Pb,\square)_2Nb_2O_6(\square,OH)$	Pcl	+	+			
Анараз, брукит, рутил***, TiO_2	Ti ox.	+	++	+		
Голландит, $Ba(Mn^{4+}_6Mn^{3+}_2)O_{16}$	Hol		+	+		
Оксиды/гидроксиды Fe	Fe ox.	+	++	++	+	++
Пирит****, FeS_2	Pu		+			

Аббр. – аббревиатуры минералов [с учётом рекомендаций (Warr, 2021)], использованные в тексте и на Рисунках 5-24; * Цифры в скобках соответствуют следующим типам карбонатитов: (1) первичные магнезиокарбонатиты; (2) титанистые магнезиокарбонатиты и силикокарбонатиты; (3) магнезиокарбонатиты с барий-стронций-редкоземельной минерализацией; (4) поздние кальциокарбонатиты; (5) брекчии магнезиокарбонатитов с редкоземельно-силикатной основной массой. Максимальное содержание минерала в типах карбонатитов: “+++” – более 10 об.%, “++” – от 1 до 10 об.%, “+” – аксессуарная фаза (< 1 об.%); ** Бурбанкит псевдоморфно замещён, см. раздел 3.1; *** Преимущественно брукит; **** Из сульфидов помимо пирита спорадически встречаются единичные зёрна PbS (галенита) и CdS (гринокита или хоулиита); □ – вакансия. Химические анализы минералов приведены в Приложении в Таблице ST1.

3.1. Наименее изменённые первично-магматические (бурбанкитсодержащие) магнезиокарбонаты

Магнезиокарбонаты являются протолитом для большинства других карбонатов участка Петяйян-Вара, однако неизменённые первично-магматические магнезиокарбонаты редки. Для них характерна среднезернистая структура и массивная текстура (Рисунок 5а). Магнезиокарбонаты состоят из гипидиоморфных кристаллов доломита и крупных (до нескольких сантиметров в диаметре) красных полиминеральных агрегатов, сложенных кальцитом, стронцианитом, анкилитом-(Се) $CeSr(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O$ и баритом \pm кварц (Рисунок 5а-с).

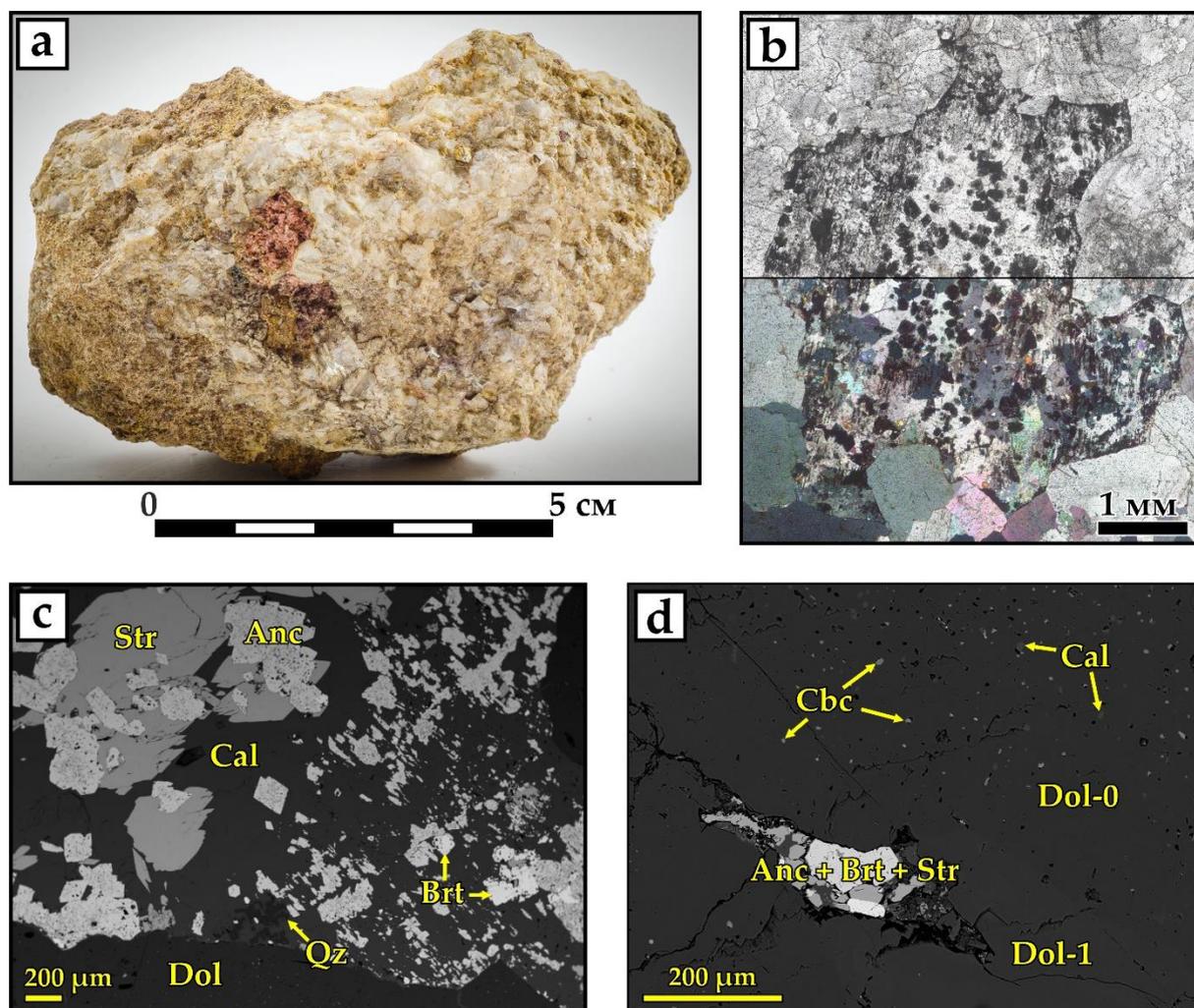


Рисунок 5. Бурбанкитсодержащий магнезиокарбонатит. (а) Образец с красными полиминеральными псевдоморфозами в доломитовом матриксе. (б) Общий вид и (с) фрагмент полиминерального псевдоморфного агрегата; (д) Доломит с низким содержанием Fe и Mn (Dol-0) с твердофазными включениями (темно-серые включения – кальцит, светлые – карбоцернаит и бурбанкит). Вдоль трещин Dol-0 замещён Dol-1, обогащённым Fe и Mn и без включений. Микрофотография (б) выполнена в проходящем свете (верх – с одним николем, низ – николи скрещены); (с) и (д) – в обратно-рассеянных электронах (BSE). Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b).

Судя по морфологии этих агрегатов ([Рисунок 5a,b](#)), слагающие их минералы, вероятно, были образованы путём псевдоморфного замещения другого минерала, реликтов которого не сохранилось. В акцессорных количествах в псевдоморфозах присутствуют кварц и минерал, по составу и стехиометрии близкий к карбоцернаиту $(Ca,Na)(Sr,Ce,Ba)(CO_3)_2$. Подобные псевдоморфозы известны во многих комплексах мира, и обычно трактуются как апобурбанкитовые ([Andersen et al., 2017](#); [Broom-Fendley et al., 2017](#); [Moore et al., 2015](#); [Sitnikova et al., 2021](#); [Wall et al., 1997](#); [Zaitsev et al., 2002](#)).

В матрице магнезиокарбонатитов, сложенной в основном доломитом первой генерации (Dol-0), содержатся субмикронные изометричные зёрна кальцита, карбоцернаита и бурбанкита $(Na,Ca)_3(Sr,Ba,Ce)_3(CO_3)_5$, а также единичные идиоморфные кристаллы магнетита ([Рисунок 5d](#)). В первичном доломите содержание анкеритового и кутногоритового минерала довольно низкое (соответственно, $Ank - 6 \pm 2$ мол.%, а $Kut - 3 \pm 1$ мол.%), а содержание SrO достигает 1.0 масс.%.

Довольно распространённым явлением в рассматриваемой разновидности магнезиокарбонатитов Петяйян-Вары является наличие трещин, залеченных минералами более поздних ассоциаций: оксидами титана, апатитом, анкилитом, баритом, стронцианитом, кальцитом и некоторыми другими в различных сочетаниях ([Рисунок 5d](#)). Вокруг таких трещин состав доломита существенно отличается от вышерассмотренного Dol-0, поскольку содержание как анкеритового, так и кутногоритового минерала заметно повышено ($Ank - 17 \pm 6$ мол.% и $Kut - 7 \pm 4$ мол.%), а Sr отсутствует. Ввиду указанных различий такой доломит был отнесён к более поздней генерации (Dol-1). В связи с присутствием апобурбанкитовых псевдоморфоз и мелких включений бурбанкита в доломитовой матрице, для упрощения повествования данный тип карбонатитов далее именуется как «*бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты*».

3.2. Карбонатиты, обогащенные оксидами титана, с апатитизированными участками

Карбонатиты участка Петяйян-Вара, обогащенные оксидами титана, (далее – «*титанистые карбонатиты*») располагаются в краевых частях карбонатитовых жил на контакте со щелочными алюмосиликатными породами тел и слагают отдельные небольшие жилы мощностью до первых метров. Они представляют собой плотную красно-коричневую породу с мелкозернистым карбонатным цементом и крайне неоднородным минеральным составом ([Рисунок 6a](#)). Макроскопически эти породы схожи с классическими рёдбергитами, описанными в массиве Фен, Норвегия ([Andersen, 1984](#)). Однако, в отличие от рёдбергитов, в них мало распространён барит, а полевые шпаты и слюда не содержат бария. Более того, для «классических» рёдбергитов не характерны оксиды титана.

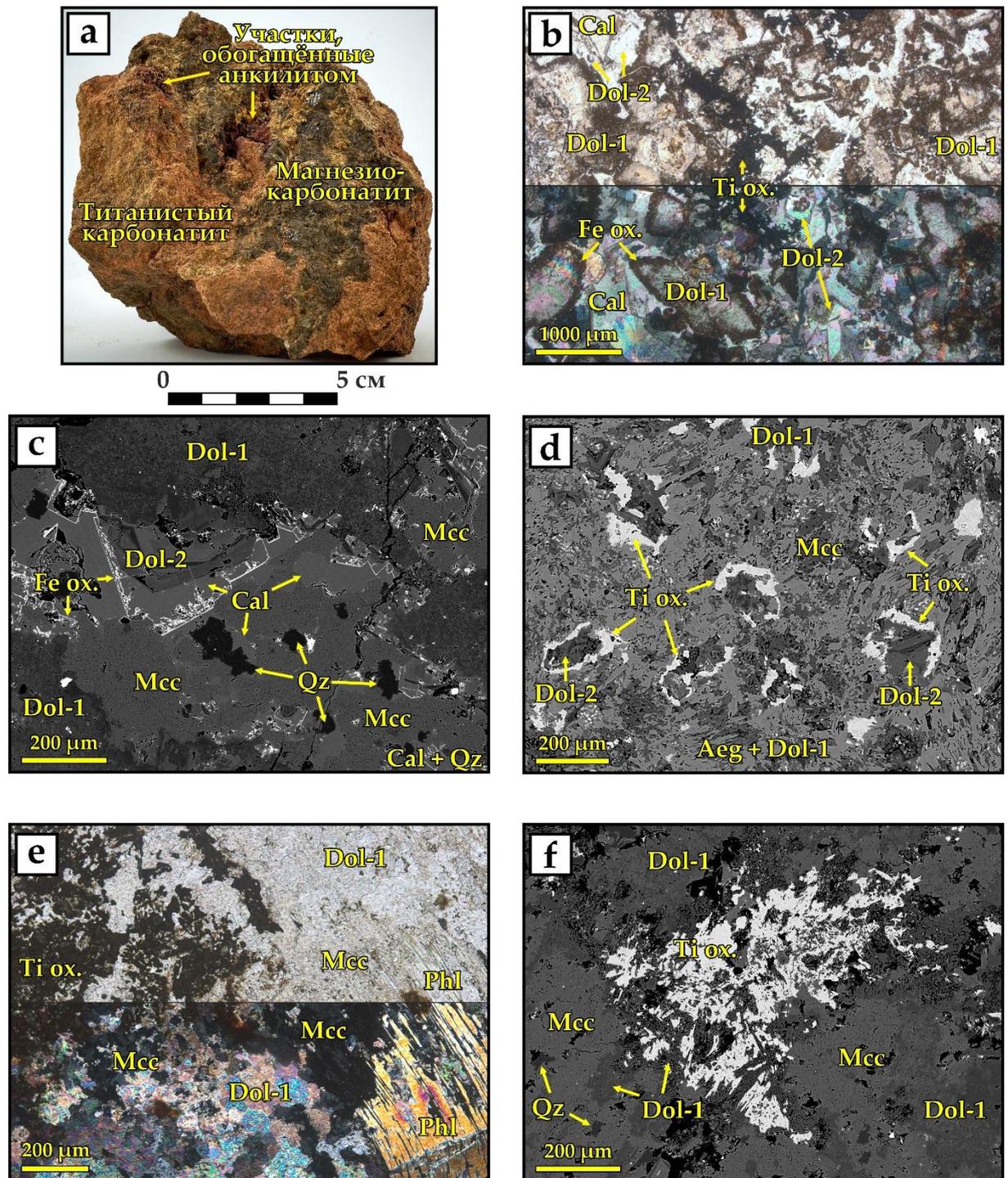


Рисунок 6. Титанистый карбонатит. (а) Образец из контакта титанистого карбонатита с окружающим его магнезиокарбонатитом. Тёмно-красная область – анкилитизированный участок. (б) Пржилки с оксидами титана (анатаза) в магнезиокарбонатите, окружающем титанистый карбонатит (с) Минерализованная трещина с микроклином, поздним кальцитом, кварцем и зональным Dol-2 в основной массе, состоящей из микроклина и пористого Dol-1. (д) Фрагменты зонального Dol-2, отделённого от пористого Dol-1, а также эгирина и микроклина каймами, состоящими из оксидов титана. (е) Замещение микроклином флогопита. (ф) Сrostки оксидов титана с доломитом и микроклином. Микрофотографии (b) и (e) выполнены в проходящем свете (верх – с одним никодем, низ – николи скрещены); (c), (d) и (f) – в обратно-рассеянных электронах (BSE). Иллюстрации из работ (Kozlov *et al.*, 2018, 2020b).

В карбонатитовых телах Петяйян-Вары титанистые карбонатиты распространены довольно широко. Контакты этих пород с окружающими магнезиокарбонатитами неровные, но довольно резкие, отчётливые (Рисунок 6а). Бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты также иногда рассечены тонкими (мощностью до первых сантиметров) прожилками титанистых карбонатитов.

Породообразующими минералами титанистых карбонатитов Петяйян-Вары являются доломит и микроклин, а также оксиды железа и титана. Содержание указанных минералов в породе варьирует в широких пределах, но в большинстве случаев все они являются породообразующими. В относительно меньших количествах присутствуют кварц, кальцит, обогащённый титаном флогопит, апатит, эгирин с высоким содержанием титана, а также альбит, которые обычно являются второстепенными фазами, хотя локально наблюдаются как участки, полностью лишённые данных минералов, так и участки с их обильным присутствием. В качестве аксессуарных фаз были обнаружены пирит, магнетит, циркон, пирохлор, стронцианит, барит, анкилит-(Ce) (далее для упрощения – анкилит) и монацит-(Ce) (далее просто монацит). Полевые шпаты и сульфиды в сколь-либо значимом количестве присутствуют только в титанистых карбонатитах. В более поздних образованиях сера содержится почти исключительно в барите. Флогопит, апатит, циркон и пирохлор помимо титанистых карбонатитов также встречаются в минерализованных прожилках в магнезиокарбонатитах, окружающих титанистые карбонатиты (Рисунок 6б).

Доломит представлен двумя генерациями. Большую часть титанистых карбонатитов составляет его ранняя генерация (Dol-1), образующая мутные губчатые (пористые) и ксеноморфные зёрна (Рисунок 6с). По химическому составу Dol-1 очень неоднороден в связи с высокой вариабельностью соотношения Mg/Fe (19 ± 8 мол.% *Ank*). Концентрация марганца в нем довольно низка (3–4 мол.% *Kut*). По химическому составу губчатый доломит из титанистого карбонатита подобен фазе Dol-1 из бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов: в нём столь же высокое содержание Fe и отсутствует Sr. Однако в зёрнах Dol-1 из титанистых карбонатитов присутствует множество включений оксидов и гидроксидов Fe (в основном, гётита и гематита). Скопления доломита более поздней генерации (Dol-2) находятся вблизи контакта с минерализованными трещинами. В отличие от Dol-1, генерация Dol-2 образует оптически прозрачные идиоморфные кристаллы с ровными гранями и тонкой осцилляторной зональностью (Рисунок 6с). К тому же в последнем сконцентрировано значительно меньшее количество Mg и Mn, и в целом его состав гораздо менее изменчив (1–6 мол.% *Ank* и 1–4 мол.% *Kut*, без Sr). Иногда Dol-2 встречается и в основной массе, сложенной губчатым доломитом, в виде фрагментов кристаллов, изолированных от вмещающего Dol-1 каймами оксидов титана (Рисунок 6д).

Калиевый полевой шпат представлен микроклином, выделяющимся при оптическом изучении необычным золотисто-жёлтым цветом и отсутствием характерного для микроклина полисинтетического двойникования. Необходимо отметить, что во многих исследованных образцах титанистых карбонатитов содержание SiO_2 превышает 20 масс.%, что дает основание относить эти породы к силикокарбонатитам. При этом, исходя из результатов оптической и сканирующей микроскопии, основная доля кремнезёма сосредоточена именно в микроклине. Микроклин формирует ксеноморфные губчатые зёрна на манер Dol-1 (см. [Рисунок 6с](#)). Данный минерал не содержит Na, Ba, Sr или каких-либо других примесных компонентов, однако в нём присутствует множество жидких и твёрдофазных микровключений, придающих ему мутный облик. Микроклин одинаково распространён как в основной массе породы, так и в прожилках с поздней минерализацией. При наличии в породе слюды практически всегда наблюдаются псевдоморфозы микроклина по слюде ([Рисунок 6е](#)).

Оксиды титана в виде скоплений зёрен различной морфологии или обособленных единичных зёрен образуют срастания с Dol-1, микроклином и (при наличии оногo) флогопитом ([Рисунок 6f](#)). С помощью оптических наблюдений и рамановской спектроскопии было обнаружено, что оксиды титана представлены тремя полиморфными разновидностями: анатазом, рутилом и брукитом. В целом минералы оксидов титана занимают в титанистых карбонатитах не менее 5% объёма, а содержание TiO_2 в породе колеблется в пределах от 0.9 до 4.4 масс.% при среднем значении 2.3 масс.%. Среди всех перечисленных полиморфов наиболее широко распространён брукит: на его долю приходится 80–90% от их общего объёма. Анатаз встречается значительно реже (до 15%); рутил также мало распространён. Точки локализации у этих фаз, как правило, общие, то есть пространственно они не разобщены. Более того, рутил повсеместно образует параморфозы по двум остальным фазам. В проходящем свете отдельные зёрна оксидов титана легко распознаются по цвету: у брукита он от тёмно-коричневого до жёлтовато-коричневого, у анатаза – индигово-синий, а у рутила – от коричневого до кроваво-красного. Однако чаще они все сгруппированы в неоднородные, разные по форме, мутновато-коричневые агрегаты, вследствие чего оптическая диагностика была затруднена и требовалось привлечение рамановской спектроскопии.

При более детальном исследовании титанистых карбонатитов было выделено пять типов обособлений оксидов титана, различающихся по морфологии ([Рисунок 7а–е](#)): I тип – обособления удлинённых гипидиоморфных и идиоморфных кристаллов (в основном, брукита, [Рисунок 7f](#)), II тип – неровные каймы обрастания вокруг зёрен карбонатов, III тип – амёбopодобные ксеноморфные образования, IV тип – «цементирующие» срастания с сульфидами, и V тип – мелкие идиоморфные кристаллы брукита.

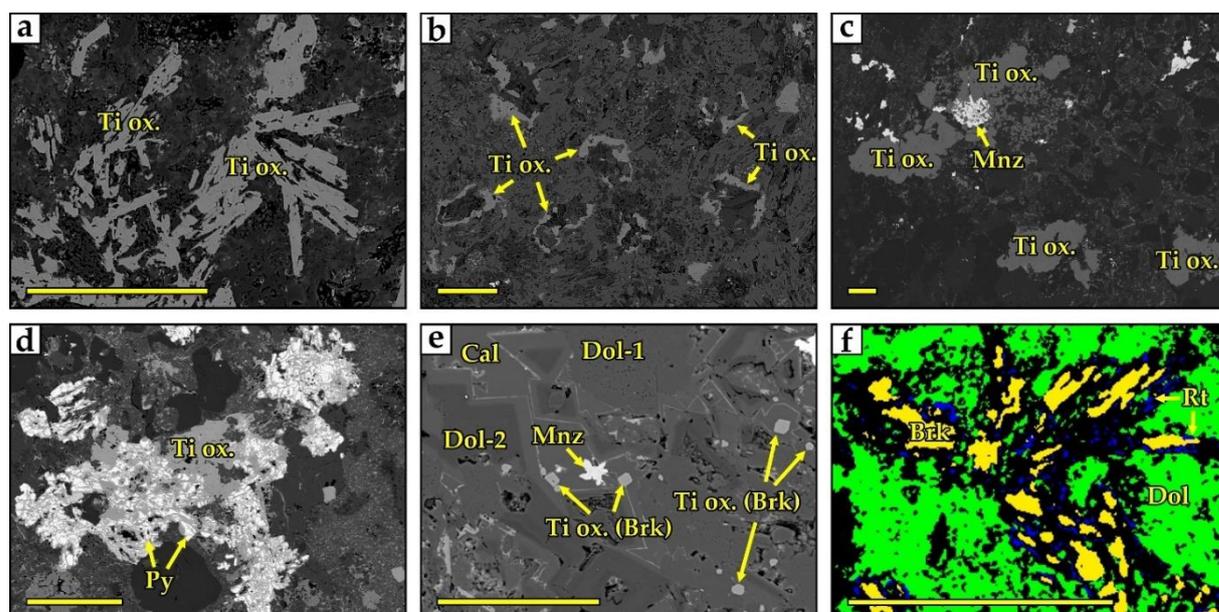


Рисунок 7. Морфотипы оксидов титана: (а) I тип – удлинённые кристаллы и их срастания, (b) II тип – ксеноморфные каймы обрастания вокруг зёрен карбоната, (c) III тип – амёбовидные агрегаты зёрен, «яркий» минерал – монацит (Mnz), (d) IV тип – специфические «цементирующие» срастания с пиритом (Py) и (e) V тип – мелкие идиоморфные кристаллы брукита. (f) Карта фаз, полученная с помощью дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), для I морфотипа оксидов титана: зелёный цвет – доломит (Dol), жёлтый – брукит (Brk), синий - рутил (Rt). Изображения (a)-(e) – в обратно-рассеянных электронах (BSE). Масштабные линейки имеют длину 200 мкм. Иллюстрации из работы (Kozlov *et al.*, 2018).

Обособления I–IV типов типичны для основной массы титанистых карбонатитов и реже встречаются в более поздних калишпатизированных карбонатных прожилках. Идиоморфные кристаллы брукита V типа содержатся исключительно в призальбандовых областях кальцитовых (\pm микроклин и кварц) прожилков, секущих титанистые карбонатиты, где они ассоциируют с пироксеном.

В изученных образцах преимущественное распространение имеют амёбоподобные образования III типа, в строении которых участвуют все три полиморфа TiO_2 (Рисунок 8a). В составе данных образований относительно крупные зёрна анатаза присутствуют в виде включений в бруките, а мелкие зёрна анатаза образуют вокруг агрегатов оксидов титана скопления в виде созвездий (Рисунок 8a, вставка). Брукит занимает в амёбоподобных обособлениях господствующее положение, слагая до 80% их объёма, и представлен двумя генерациями. Брукит ранней генерации Brk-1 химически однороден и не столь богат Nb, как брукит более поздних генераций, что хорошо иллюстрируется BSE-изображениями, на которых Brk-1 имеет равномерный тёмно-серый цвет (Рисунок 8b). Именно по этой фазе были сформированы радиальные параморфозы рутила, для которого характерна ячеистая структура (Рисунок 8b,c). Наиболее вероятным объяснением появления такой структуры является

изменение объёма, занимаемого TiO_2 , в ходе параморфного замещения из-за разности плотностей первичного брукита ($4.08\text{--}4.18\text{ г/см}^{-3}$) и замещающего его рутила ($4.23\text{--}5.50\text{ г/см}^{-3}$) (Meinhold, 2010). В связи с этим при формировании рассматриваемых параморфоз может возникнуть до 25% избыточного объёма, компенсация которого происходит путём появления полостей. Анализы рутила из титанистых карбонатитов отличаются от анализов других титанистых фаз повышенным содержанием примесных компонентов, в целом не характерных для оксидов титана (Ca, Si, P и Na). Эту особенность можно объяснить заполнением дополнительного объёма, возникшего при замещении, кальцитом, эгирином и апатитом. Более поздняя генерация брукита (Brk-2) обрастает как Brk-1, так и рутил. Ниобий в Brk-2 распределён неравномерно, что придаёт минералу мозаичный вид на BSE-изображениях (см. Рисунок 8b). Как показали результаты EBSD исследования (Рисунок 8d), несмотря на свою блочную структуру, амёбоподобные образования состоят из монокристаллов, в которых срослись брукиты обеих генераций.

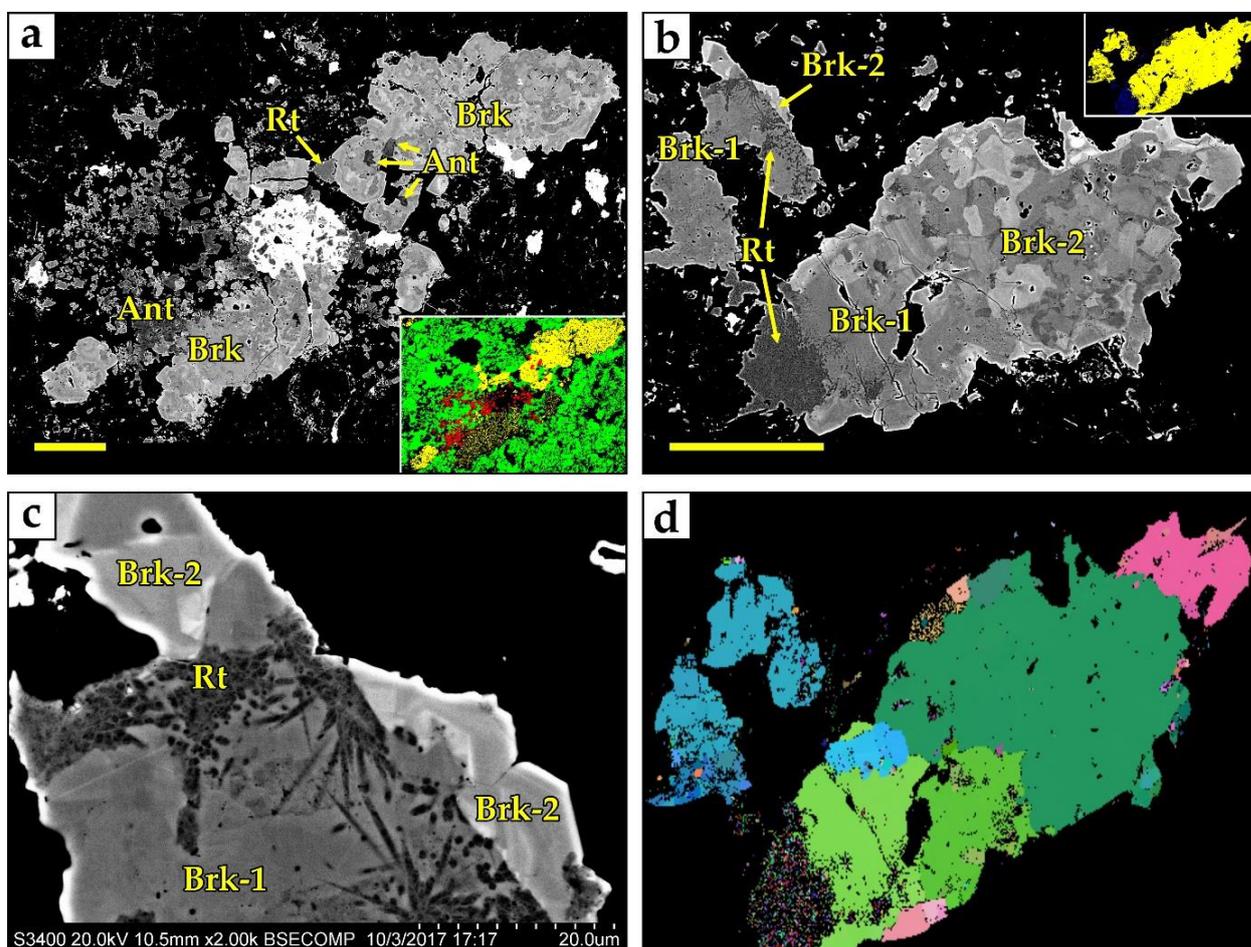


Рисунок 8. (a, b) Анатомия амёбовидных скоплений кристаллов оксидов титана (III тип), контрастные BSE изображения. На вставках карты фаз (EBSD) в пределах приведённых участков: зелёный цвет – доломит (Dol), жёлтый – брукит (Brk), красный – анатаз (Ant), синий - рутил (Rt); (c) замещение брукита рутилом, BSE изображение; (d) отображение ориентации кристаллов оксидов титана в углах Эйлера для участка (b), цвета отражают близость кристаллографической ориентировки кристаллов. Масштабные линейки имеют длину 200 мкм. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2018).

В исследованных зёрнах оксидов титана содержание Nb_2O_5 попало в диапазон от 0.7 до 5.2 масс.%. Ввиду максимальной распространённости именно брукит является основным концентратором ниобия в карбонатитах Петяйян-Вары. При этом распределение оксида ниобия в исследованной выборке анализов оксидов титана оказалось бимодальным с выраженными максимумами в 2.2 и 4.3 масс.% (Рисунок 9а).

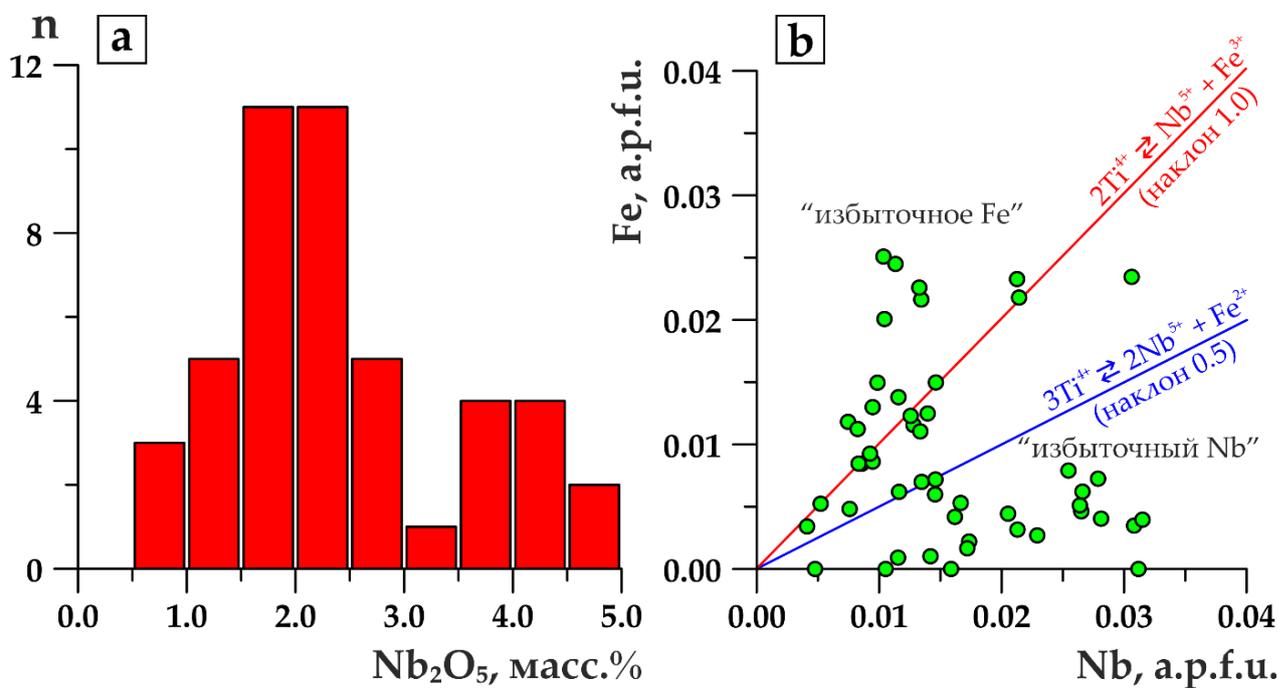


Рисунок 9. (а) Гистограмма распределения Nb_2O_5 и (б) бинарная диаграмма, показывающая связь содержаний Nb и Fe (в атомах на формульную единицу, *atom per formula unit*, здесь и далее – a.p.f.u.) для оксидов титана из карбонатитов участка Петяйян-Вара. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2018).

Как показано в работе (Werner and Cook, 2001), в породах, сходных с титанистыми карбонатитами участка Петяйян-Вара, Nb и Fe входят в структуру оксидов титана по двум сопряжённым схемам изоморфизма: $2\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ и $3\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{2+}$. На диаграмме в координатах Nb (a.p.f.u.) – Fe (a.p.f.u.) (Рисунок 9б) поле, отвечающее совместному влиянию указанных схем, ограничено линиями с наклонами 0.5 и 1.0. В это поле попало менее трети фигуративных точек, а оставшиеся разделились на равные группы – с «избыточным Fe» (выше линии с наклоном 1) и с «избыточным Nb» (ниже линии с наклоном 0.5). Появление избыточного железа, которое можно объяснить механическим включением оксидов-гидроксидов Fe, – явление рядовое. Примером служат брукит и рутил из Nb (Ti, РЗЭ)-месторождения Морро-дос-Сейс-Лагос [(Giovannini *et al.*, 2017); см. в данной работе Fig. 12]. В то же время механизм вхождения избыточного Nb, некомпенсированного железом, требует дополнительного изучения из-за своей необычности [(Meinhold, 2010) и ссылки в данной работе].

В титанистых карбонатах установлена устойчивая тенденция к обогащению ниобием поздней генерации брукита. В окружающих их доломитовых карбонатах TiO_2 -доломит-кальцитовые прожилки содержат оксиды титана с ещё более контрастным распределением Nb. Как уже отмечалось в разделе 3.1, ранние магнезиокарбонаты нередко рассечены прожилками и трещинами, заполненными более поздними минералами. Вблизи титанистых карбонатов в них, помимо доломита и кальцита, содержатся оптически ясно различимые оксиды титана (Рисунок 10а).

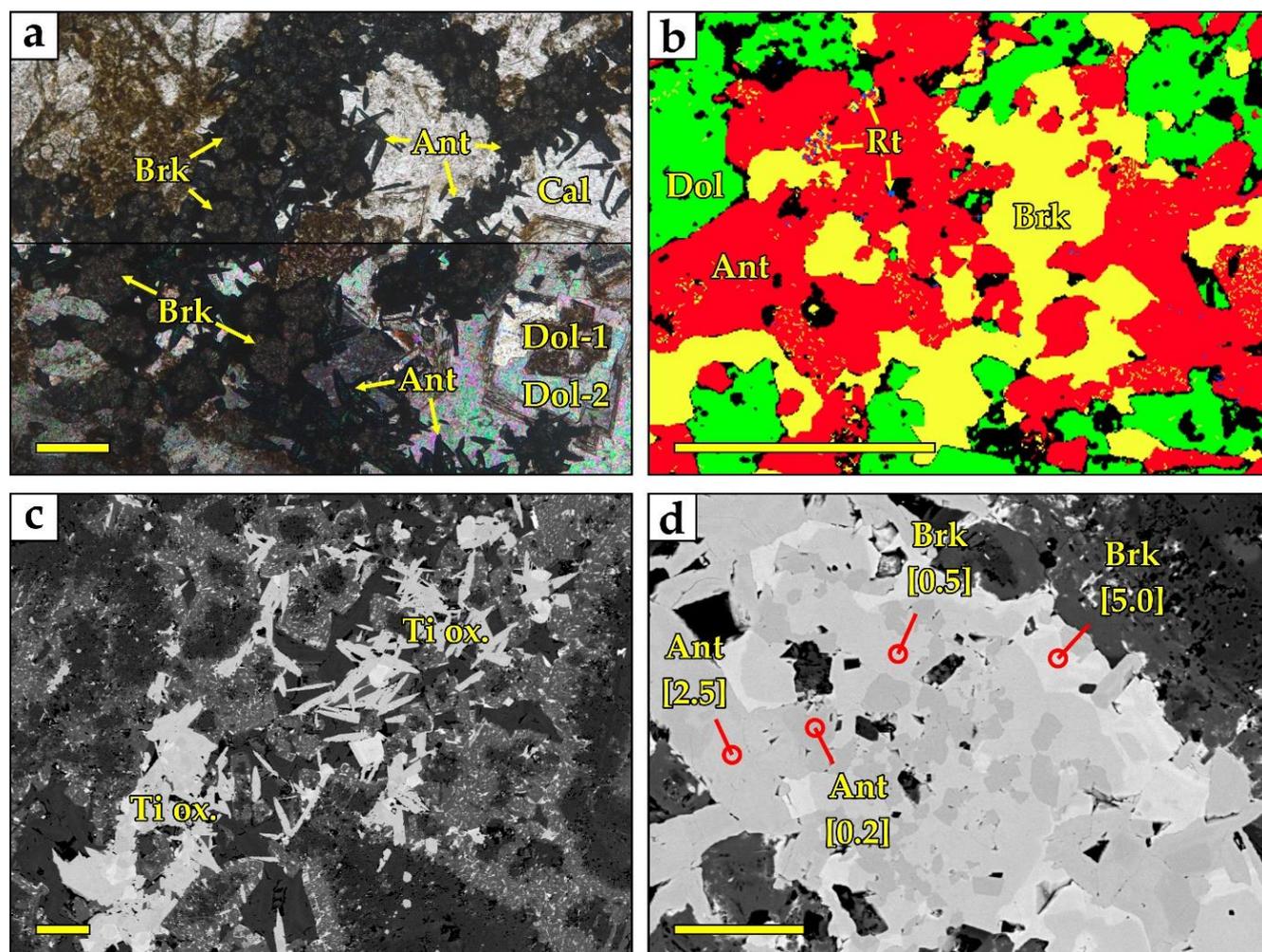


Рисунок 10. TiO_2 -карбонатные прожилки в бурбанкитсодержащем магнезиокарбонате из окружения титанистых карбонатов: (а) оксиды титана в проходящем свете (верх – с одним никодем, низ – николи скрещены), (b) карта фаз, полученная методом EBSD [зелёный цвет – доломит (Dol), жёлтый – брукит (Brk), красный – анатаз (Ant), синий – рутил (Rt)], (c) морфология обособлений оксидов титана на BSE изображении и (d) пример распределения Nb_2O_5 в каймах скоплений зёрен анатаза и брукита [в квадратных скобках: содержание Nb_2O_5 (масс.%)]. Масштабные линейки имеют длину 100 мкм. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2018).

Анатаз и брукит там же находятся в равных долях и сгруппированы в крупные гломеробласты, похожие на образования I типа в титанистых карбонатах, тогда как рутил весьма редок (Рисунок 10b). Анатаз представлен хорошо огранёнными веретеновидными

кристаллами, которые либо соседствуют с идиоморфными изометричными зёрнами брукита, либо пойкилитово включены в более крупные зёрна брукита и их сегрегации, сходные с амёбовидными образованиями III типа из титанистых карбонатитов (Рисунок 10b,c). На изображениях этих гломеробласт в обратно-рассеянных электронах (BSE) отчётливо видны каймы, оконтуривающие зёрна брукита и анатаза (Рисунок 10d). Как показал электронно-зондовый анализ, такие каймы резко обогащены Nb у обоих минералов. В ядрах и зёрнах без кайм содержание Nb₂O₅ достигает лишь 0.2 масс.% у анатаза и 0.5 масс.% у брукита, в то время как в каймах оно увеличено до 2.5 масс.% и 5.0 масс.% соответственно.

Пирохлор в титанистых карбонатитах обнаружен в виде превосходно сохранившихся идиоморфных кристаллов медово-жёлтого цвета. Большинство таких кристаллов пирохлора зональные: (а) субмикронные зародыши в ядре кристаллов слагает U-Th-разновидность с избыточным кремнезёмом и без фтора, (б) основной объём занимает Ca-F-пирохлор, замещённый по краям и трещинам (с) Pb-пирохлором без фтора (Рисунок 11a,b). Зародыши, как и каймы, установлены далеко не в каждом кристалле. Последние демонстрируют чёткую связь с наиболее поздними минералами, например монацитом. По номенклатуре IMA, ядра, промежуточные зоны и каймы пирохлора, представительные составы которых приведены в Таблице 2, отвечают соответственно гидроксикальциопирохлору (обогащённому U и Th), фторкальциопирохлору и кеноплюмбопирохлору (Atencio *et al.*, 2010).

Из-за малых размеров исследовать U-Th- и Pb-разновидности (в ядрах и каймах соответственно) методом WDS не удалось. Для них получены лишь оценки состава с помощью EDS, все же вполне достоверные. Во-первых, при измерениях не был захвачен соседствующий Ca-F-пирохлор, о чем свидетельствует отсутствие в анализах в обоих случаях F, а для Pb-пирохлора – ещё и кальция. Во-вторых, измеренные составы близки к пирохлорам из других сходных комплексов, что будет рассмотрено в разделе 3.8. Избыток кремнезёма в составе U-Th-разновидности имеет простое объяснение. Как показало исследование “силифицированного” пирохлора комплекса Нарсарсук (*Narssârssuk*), Гренландия, проведенное П. Бонацци с соавторами (Bonazzi *et al.*, 2006), «... 50–70% от общего обнаруженного кремния включается в радиационно-повреждённые части пирохлора», каковых должно быть много в силу обсуждаемой U-Th специфики состава.

Относительно крупные (до первых сотен мкм) идиоморфные кристаллы пирохлора локализованы в зальбандах поздних карбонатитовых прожилок, где они ассоциируют с Dol-2 и обогащённым Nb идиоморфным брукитом V типа, с которым пирохлор имеет одинаковое структурное положение (см. Рисунок 11b). Кроме того, все указанные разновидности пирохлора присутствуют также и в основной ткани титанистых карбонатитов в виде редких исчезающе малых ксеноморфных зёрен внутри обособлений оксидов титана I–III типов.

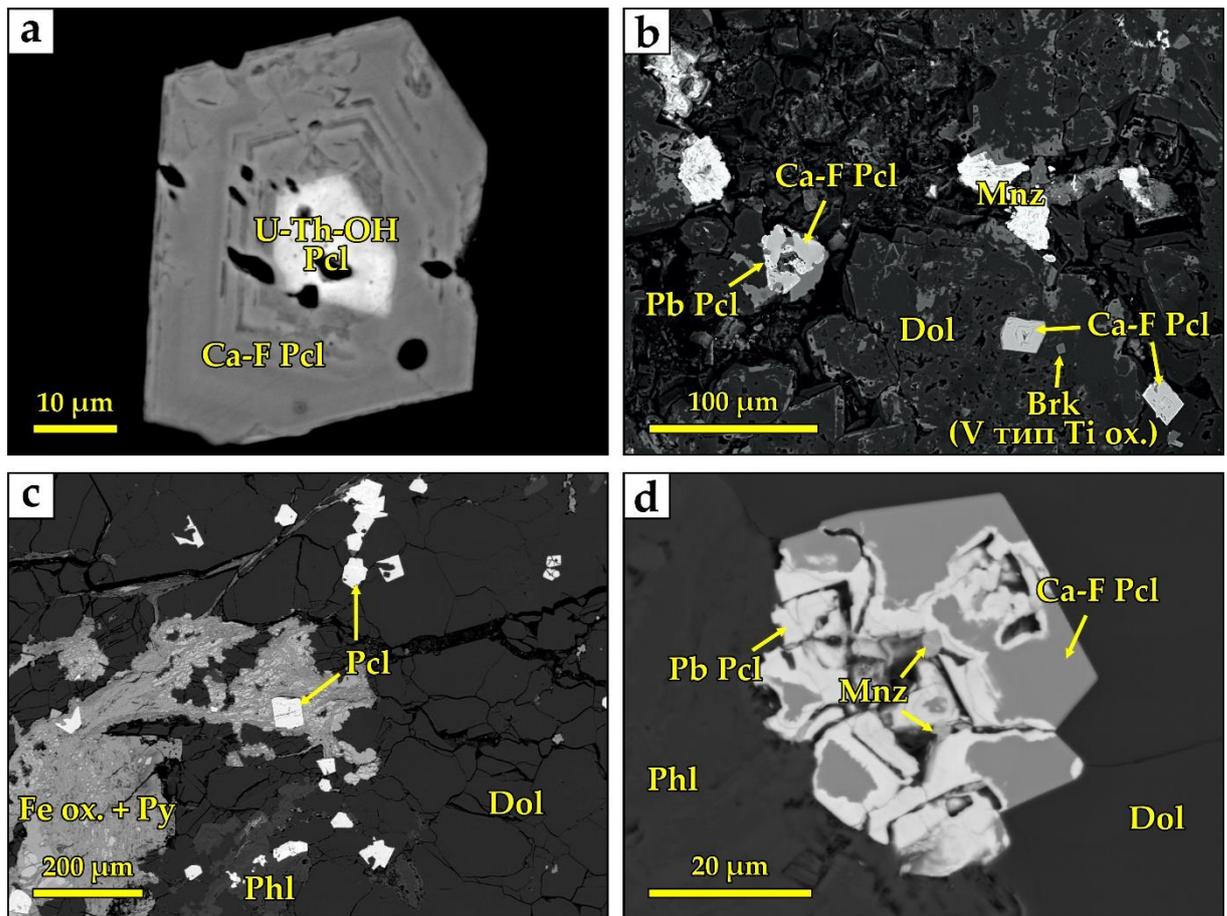


Рисунок 11. (a) Субмикронный зародыш кристалла, сложенный богатым U и Th гидроксикальциопирохлором (U-Th-OH Pcl) и окружённый фторкальциопирохлором (Ca-F Pcl); (b) каймы кеноплюмбопирохлора (Pb Pcl) вокруг идиоморфных кристаллов фторкальциопирохлора, ассоциирующего с небольшими идиоморфными кристаллами брукита (V морфотип TiO_2); (c) цепочечная минерализация пирохлора, связанная с сульфидами, оксидами железа и флогопитом в богатых пирохлором карбонатитах из окружения титанистых карбонатитов; (d) резорбция идиоморфного пирохлора на контакте с флогопитом и замещение вдоль трещин фторкальциопирохлора кеноплюмбопирохлором, ассоциирующим с монацитом. BSE изображения. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2018)

Таблица 2. Представительные анализы пирохлора из титанистых и прилегающих к ним богатых пирохлором бурбанкитсодержащих карбонатитов Петяйян-Вары.

Компонент	U-Th (1) ¹	Ca-F (1)	Ca-F (2)	Ca-F (2)	Pb (1)	Pb (1)	Pb (2)	Pb (2)
BaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
K ₂ O	b.d.l.	b.d.l.	0.06	0.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Na ₂ O	b.d.l.	4.66	6.84	6.73	0.36	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SrO	4.09	1.41	1.19	1.25	1.42	1.80	2.00	3.13
CaO	5.88	15.48	16.49	16.25	4.02	1.05	1.17	1.51
PbO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	32.14	31.10	26.81	25.41
UO ₂	3.18	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
ThO	9.71	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Y ₂ O ₃	b.d.l.	0.72	0.43	0.42	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

Компонент	U-Th (1) ¹	Ca-F (1)	Ca-F (2)	Ca-F (2)	Pb (1)	Pb (1)	Pb (2)	Pb (2)
La ₂ O ₃	0.42	b.d.l.	0.40	0.51	b.d.l.	2.20	2.92	2.55
Ce ₂ O ₃	2.47	0.66	0.74	0.93	0.54	4.21	5.75	5.29
Nd ₂ O ₃	0.44	b.d.l.	0.19	0.20	b.d.l.	0.33	0.51	0.21
Sm ₂ O ₃	b.d.l.	b.d.l.	0.20	0.22	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SiO ₂	3.42	b.d.l.	0.12	0.26	0.47	0.16	0.26	0.60
TiO ₂	8.94	4.95	4.74	5.12	2.72	3.33	3.21	2.22
Fe ₂ O ₃	3.24	0.39	0.11	0.17	0.71	0.57	0.73	0.61
ZrO ₂	b.d.l.	b.d.l.	0.30	0.48	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Nb ₂ O ₅	41.74	57.49	64.39	64.60	42.00	44.09	46.11	48.73
Ta ₂ O ₅	b.d.l.	b.d.l.	0.17	0.10	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
F	b.d.l.	3.80	2.84	2.85	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Сумма	83.53	89.56	99.21	100.13	84.38	88.84	89.47	90.26
-O=F ₂	0.00	-1.60	-1.20	-1.20	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	83.53	87.96	98.01	98.93	84.38	88.84	89.47	90.26

Формула, рассчитанная на 2 катиона в В-позиции

Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.60	0.80	0.77	0.06	0.00	0.00	0.00
Sr	0.15	0.05	0.04	0.04	0.07	0.09	0.10	0.15
Ca	0.40	1.10	1.07	1.03	0.39	0.10	0.10	0.13
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78	0.73	0.60	0.55
U	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Th	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
La	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.07	0.09	0.08
Ce	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02	0.13	0.17	0.16
Nd	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01
Sm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ cat (A)	0.81	1.80	1.96	1.90	1.33	1.13	1.08	1.07
Vac (A)	1.19	0.20	0.04	0.10	0.67	0.87	0.92	0.93
Si	0.22	0.00	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.05
Ti	0.42	0.25	0.22	0.23	0.19	0.22	0.20	0.13
Fe	0.17	0.02	0.01	0.01	0.05	0.04	0.05	0.04
Zr	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb	1.19	1.73	1.76	1.73	1.72	1.73	1.73	1.78
Ta	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ cat (B)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
F	0.00	0.80	0.54	0.53	0.00	0.00	0.00	0.00

¹ U-Th – обогащённый U и Th гидроксикальциопирохлор, Ca-F – фторкальциопирохлор, Pb – кенопльомбипирохлор; (1) – кристаллы из титанистых карбонатитов, (2) – кристаллы из богатых пирохлором участков бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов из окружения титанистых карбонатитов. b.d.l.: “below detection limit” – ниже предела обнаружения.

Вблизи титанистых пород в бурбанкитсодержащих магниокарбонатитах присутствуют участки, обогащённые пирохлором, аналогичным по составу фторкальциопирохлору из титанистых пород. Судя по структурным признакам, эти участки претерпели предваряющий пирохлоровую минерализацию локальный динамометаморфизм, в результате чего данные породы приобрели рассланцованную мелкозернистую катакластическую структуру и были обогащены магнетитом. Пирохлоровая минерализация распределена цепочечно и контролируется трещинами, секущими сланцеватость. По этим трещинам также развиваются сульфиды (пирит) и оксиды-гидроксиды железа (Рисунок 11с). Пространственно к зонкам пирохлоровой минерализации тяготеют ксеноморфные лейсты флогопита, по всей видимости, более позднего, чем пирохлор. На контакте со слюдой пирохлор отчётливо резорбирован и всегда замещён с краёв Рb-пирохлором (Рисунок 11d). Последний распространился внутрь по трещинам и (в сегрегациях пирохлоровых зёрен) границам кристаллов. Эта слюда близка по составу флогопиту из титанистых пород, отличаясь лишь практически полным отсутствием титана. В доломитовых карбонатитах с цепочечной пирохлоровой минерализацией нет анатаза, брукита или рутила, однако наблюдаются единичные каверны, выполненные неструктурированным веществом, по составу отвечающим псевдорутилу. В этих породах присутствует и Sr-Ba-PЗЭ минерализация, представленная анкилитом, баритом, бастнезитом-(Се) (далее – бастнезит). По отношению к пирохлору, флогопиту и псевдорутилу все эти минералы являются более поздними. Отмечу, что в рассматриваемых доломитовых карбонатитах с цепочечной пирохлоровой минерализацией, так же, как и в титанистых разновидностях, в ассоциации с Рb-пирохлоровыми каймами часто присутствует монацит.

Апатит также является типоморфным минералом титанистых и окружающих их бурбанкитсодержащих карбонатитов. Локально титанистые карбонатиты резко обогащены апатитом, в результате чего концентрация P_2O_5 в таких участках возрастает до 7.5 масс.% против 0.2–0.5 масс.% в прочих титанистых карбонатитах (в остальных породах участка Петяйян-Вара концентрация фосфора ещё ниже). Далее будет показано (см. главы 4 и 6), что по геохимическим характеристикам породы, обогащенные апатитом, существенно отличаются от прочих титанистых карбонатитов, поэтому они были выделены в отдельную разновидность – «*апатитизированные карбонатиты*». В апатитизированных карбонатитах с апатитом ассоциирует титанистый эгирин и альбит, отсутствующие в прочих карбонатитах Петяйян-Вары. Сам апатит слагает сеть прожилков, секущих основную ткань породы. Апатитовые прожилки также обнаружены и в бурбанкитсодержащих магниокарбонатитах вблизи контакта с титанистыми карбонатитами, в которых они занимают ту же позицию, что и ранее описанные прожилки с оксидами титана. Апатит представлен двумя генерациями. Первая генерация (Ар-1) составляет агрегаты ксеноморфных зёрен (Рисунок 12а), распределённые пятнами в основной

карбонатной массе. Эта фаза химически довольно чиста и содержит не более 0.5 масс.% Na_2O , до 0.8 масс.% SiO_2 и до 0.9 масс.% SrO . Вторая, более поздняя генерация апатита (Ap-2), образует каймы на различных минералах (например, сульфидах, [Рисунок 12b](#)) и радиальные агрегаты небольших идиоморфных вытянутых кристаллов ([Рисунок 12c](#)). Химический состав этой фазы чрезвычайно неоднороден даже в пределах одного зёрна. На BSE-изображениях изменчивость состава проявлена в виде тонкой осцилляторной зональности ([Рисунок 12d](#)).

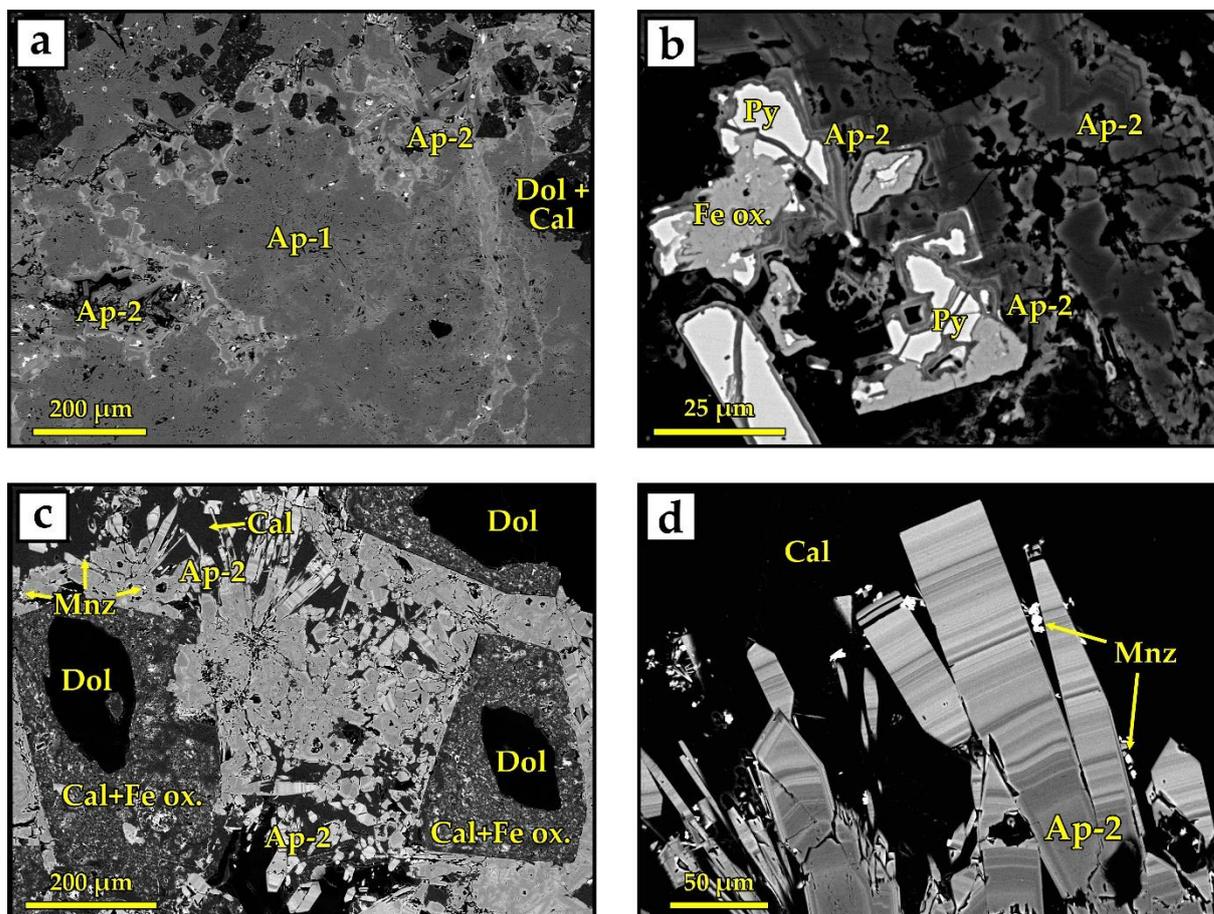


Рисунок 12. Апатит в титанистом карбонатите. (а) Скопление пористых ксеноморфных зёрен апатита ранней генерации (Ap-1) и зональный апатит второй генерации (Ap-2), окаймляющий Ap-1 в виде прожилков и заполняющий каверны. (b) Каймы полосчатого Ap-2 вокруг зёрен пирита. (c) Радиальные агрегаты мелких идиоморфных кристаллов Ap-2. Замещение доломита на контакте с Ap-2 псевдоморфозой из кальцита и гидроокислов Fe. (d) Ap-2 с тонкой горизонтальной осцилляторной зональностью (светло-серые полосы обогащены Na и PЗЭ, тёмно-серые – Sr и S) и монацит (мелкие белые кристаллы). BSE изображения. Иллюстрация из работы ([Kozlov et al., 2020b](#))

Концентрация SrO в Ap-2 достигает 3.0 масс.%, Na_2O – 3.0 масс.%, ThO – 0.9 масс.%, а SO_3 – варьирует в пределах от 0.4 до 1.3 масс.%. Суммарное содержание $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3$ составляет до 8.8 масс.%. Исследование показало, что существует положительная корреляция между количествами Sr и S ([Рисунок 13a](#)), а также между количествами Na и PЗЭ ([Рисунок 13b](#)). Однако между параметрами (Sr+S) и (Na+PЗЭ) обнаруживается отрицательная зависимость

(Рисунок 13с). Таким образом, зональность Ар-2 связана с ритмичным накоплением разных групп компонентов. Тёмные на BSE-фотографиях зоны апатита богаты Sr и S, а светлые – Na и PЗЭ (см. Рисунок 12d). В целом в Ар-2 прослеживается тенденция к накоплению Sr и S преимущественно на начальной стадии роста зёрен, а Na и PЗЭ – на поздней стадии (см. Рисунок 12d).

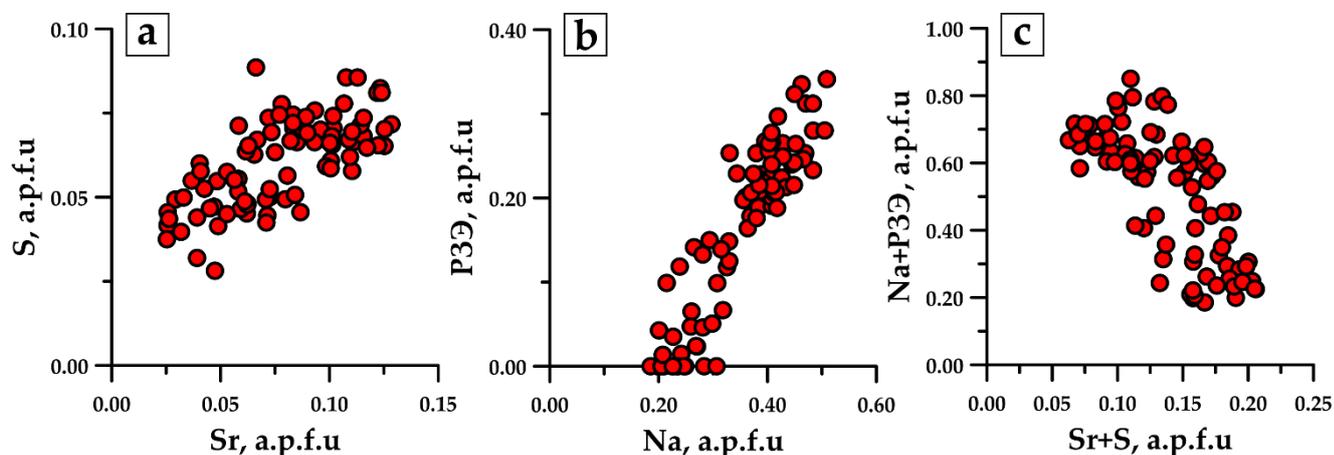


Рисунок 12. (а)-(с) Соотношение содержаний Sr, S, Na и PЗЭ ($PЗЭ = Y + La + Ce + Nd$) в позднем Ар-2, в атомах на формульную единицу (a.p.f.u.). Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

Кальцит ассоциирует с апатитом в прожилках, а также псевдоморфно замещает доломит вблизи поздних идиоморфных кристаллов апатита Ар-2 (см. Рисунок 12с). В псевдоморфозах кальцита часто встречаются мелкие включения гидроокислов железа.

Циркон в титанистых карбонатитах тесно связан с апатитом. Зачастую он включен в апатите в виде микроинклюдий и ксеноморфных сегрегаций зёрен, но иногда образует наросты по краям апатитовых зёрен.

Стронцианит, барит и анкилит-(Ce) в титанистых карбонатитах имеются лишь в акцессорных количествах. Отдельные зёрна и небольшие скопления этих минералов обнаружены исключительно в полостях и трещинах породы (Рисунок 14а), нередко в сочетании с поздним Ар-2, обогащённым тяжёлыми PЗЭ.

Монацит-(Ce) $Ce(PO_4)$ и **бастнезит-(Ce)** $Ce(CO_3)F$ кристаллизовались позже, чем минералы Ba-Sr-PЗЭ ассоциации. Пространственно монацит в титанистых карбонатитах обычно взаимосвязан с апатитом (Рисунок 14b), причём для мест пересечения скоплений минералов барий-стронций-редкоземельной ассоциации монацитовыми прожилками характерно наличие псевдоморфоз монацита по анкилиту (Рисунок 14с). В некоторых образцах доломит обеих генераций (Dol-1 и Dol-2) частично замещён монацитом (Рисунок 14d). Монацит имеет существенно цериевый состав ($Ce > La > Nd$), содержит примеси кальция, стронция, бария (в сумме до нескольких масс.%), иногда – тория. Интерес представляет то, что торийсодержащий (до

2.3 масс.% ThO) монацит наблюдается исключительно вблизи обогащённого торием апатита. Кроме того, в монаците установлены высокие концентрации SO_3 (до 5.4 масс.%). Отмечу, что обогащение серой в целом характерно для монацита карбонатитов массива Вуориярви (Bulakh *et al.*, 2000).

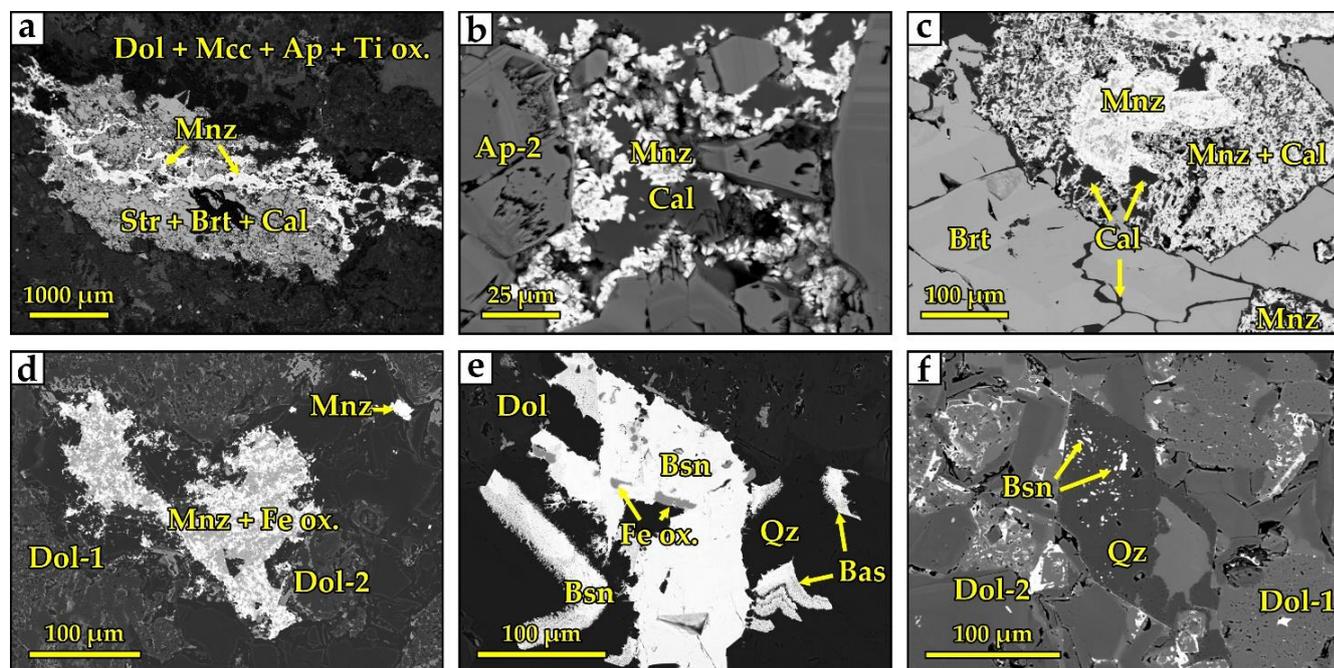


Рисунок 14. Вторичные минеральные ассоциации титанистых карбонатитов. (a) Монацитовый прожилок, пересекающий полость, заполненную барит-стронцианитовой минерализацией. (b) Монацит-кальцитовая псевдоморфоза по кристаллу апатита. (c) Монацит, кристаллизовавшийся возле апатита поздней генерации. (d) Частичное замещение доломита агрегатом зёрен монацита и гидроокислов железа. (e) Поздние трещины, заполненные бастнезитом в ассоциации с колломорфным кварцем. (f) Микровключения бастнезита в идиоморфном кристалле кварца. BSE изображения. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

В большинстве анализов монацита наблюдается дефицит масс (см. [Таблицу ST1](#) в Приложении). Известно, что помимо монацита, в карбонатитах часто встречается рабдофан-(Ce) $Ce(PO_4) \cdot H_2O$ [например, (Andersen *et al.*, 2017; Ngwenya, 1994; Savelyeva *et al.*, 2017; Torró *et al.*, 2012; Wall *et al.*, 1997)]. Пропорции P3Э к P в этом минерале такие же, как и в монаците, но анализы рабдофана показывают дефицит массы из-за наличия воды в его структуре. Однако данные минералы хорошо различаются по структуре: монацит кристаллизуется в моноклинной системе, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$; рабдофан кристаллизуется в гексагональной системе, пространственная группа $P6_222$, $Z = 2$. В связи с этим для подтверждения диагностики монацита по его структуре была задействована рамановская спектроскопия.

Рамановские спектры рабдофана и монацита в области $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ демонстрируют одинаковый набор полос с близкими положениями, но рамановский сдвиг полосы $\nu_3(PO_4)$ у монацита несколько больше, чем у рабдофана ([Таблица 3](#)). Из-за наличия воды в структуре

рабдофана в его спектре присутствуют дополнительные полосы вблизи 3500 см^{-1} (Assaoudi *et al.*, 2001; Clavier *et al.*, 2018; Heuser *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2006). В спектрах исследованного минерала полосы в этой области отсутствуют (Рисунок 15а), зато присутствуют все пики монацита и дополнительная линия переменной интенсивности в области 1088 см^{-1} , которая типична для кальцита (Gunasekaran *et al.*, 2006; Valenzano *et al.*, 2007). Таким образом, исследованный минерал действительно является монацитом, в котором избыток кальция, вероятно, является следствием сростания с кальцитом, а дефицит масс обусловлен влиянием CO_3 от кальцита.

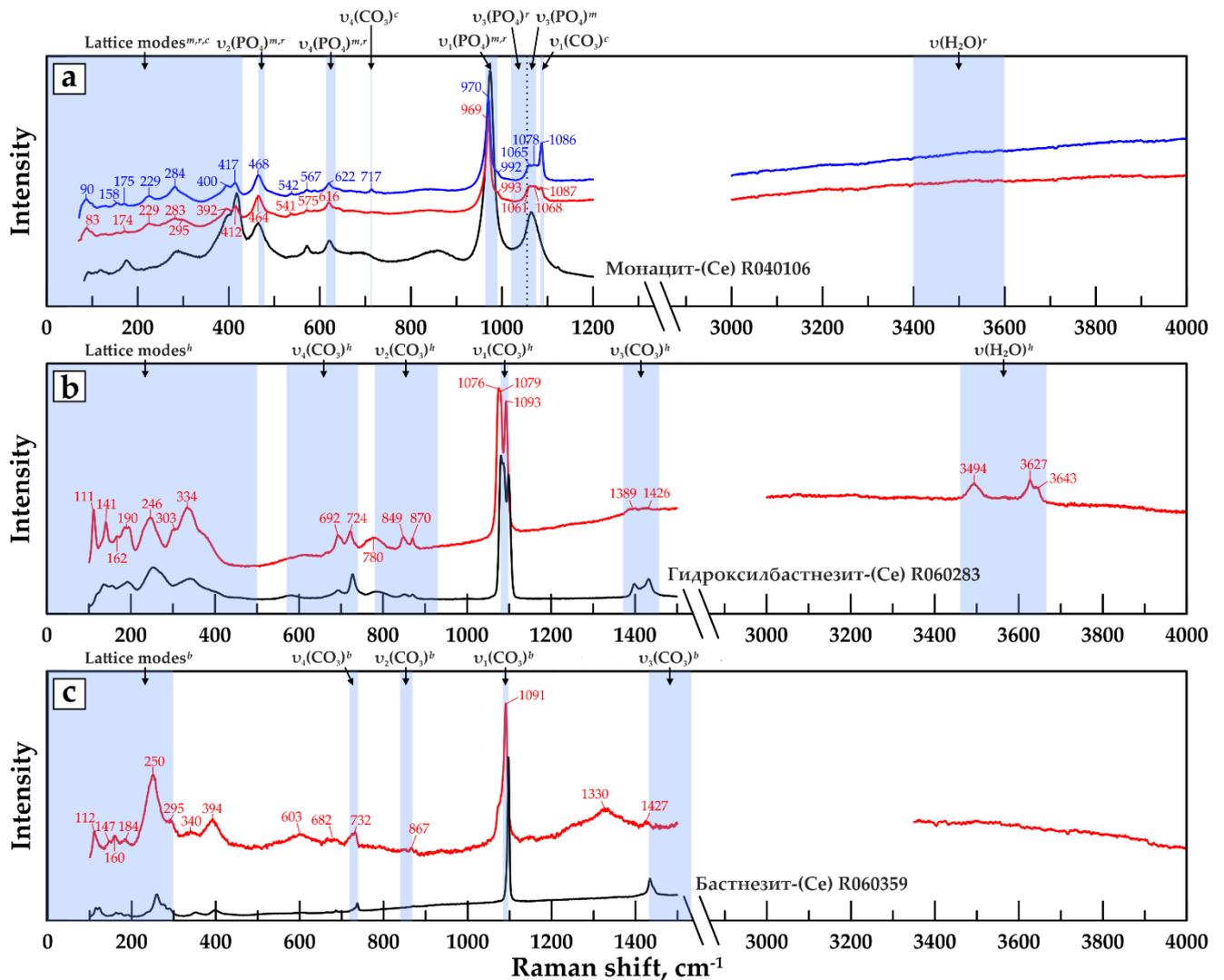


Рисунок 15. Рамановские спектры (а) монацита-(Ce), (б) гидроксилбастнезита-(Ce) и (с) бастнезита-(Ce) из титанистых карбонатитов Петяйян-Вары (красные и синие линии). Спектры, обозначенные чёрным цветом, и идентификационные номера минералов взяты из базы данных RRUFF (Lafuente *et al.*, 2015). Отмечены позиции основных полос (см. Таблицу 3) монацита (m), рабдофана (r), кальцита (c), гидроксилбастнезита (h) и бастнезита (b). Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

Таблица 3. Рамановские частоты (в см^{-1}) характеристических полос в спектрах монацита, рабдофана, кальцита, бастнезита и гидроксилбастнезита

Полоса	Монацит	Рабдофан	Кальцит	Бастнезит	Гидроксилбастнезит
Lattice	до 430	до 300	до 320	до 300	до 500
ν_2 (PO_4) out-of-plane bending	465–478	468–474	—	—	—
ν_4 (PO_4) in-plane bending	618–634	613–622	—	—	—
ν_4 (CO_3) in-plane bending	—	—	711–716	720–740	570–740
ν_2 (CO_3) out-of-plane bending	—	—	—	840–870	780–930
ν_1 (PO_4) symmetric stretching	965–990	963–985	—	—	—
ν_3 (PO_4) asymmetric stretching	1054–1075	1020–1056	—	—	—
ν_1 (CO_3) symmetric stretching*	—	—	1084–1092	1085–1098	1080–1098
ν_3 (CO_3) asymmetric stretching	—	—	1432–1437	1432–1538	~1400
ν (H_2O) stretching	—	~3500	—	—	~3500

* В области симметричного растяжения CO_3 у кальцита и бастнезита наблюдается по одной полосе, а у гидроксилбастнезита – три полосы с пиками при 1080, 1087 и 1098 см^{-1} (Yang *et al.*, 2008). Данные из работ (Assaouidi *et al.*, 2001; Clavier *et al.*, 2018; Frost and Dickfos, 2007; Gunasekaran *et al.*, 2006; Heuser *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2006; Valenzano *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008)

Как было отмечено выше, ещё одним поздним минералом титанистых карбонатитов является бастнезит. Обычно этот минерал образует плотные ксеноморфные массы, заполняющие полости в породе; в редких случаях пористый бастнезит (см. Рисунок 14е) находится в ассоциации с колломорфными зёрнами кварца, заполняющего поздние трещинки в основной массе породы. Некоторые зёрна кварца также содержат микровключения бастнезита (см. Рисунок 14ф). Содержание фтора в исследованном бастнезите весьма вариативно и колеблется в пределах 0–5 масс.%. Для проверки связи изменения содержания F^- с его замещением группой $(\text{OH})^-$ в структуре бастнезита была также использована рамановская спектроскопия. Несмотря на высокую степень схожести спектров бастнезита и гидроксилбастнезита, для первого характерно наличие одного пика в области 1080–1090 см^{-1} и отсутствие пиков в области 3500–3600 см^{-1} , тогда как у второго есть три пика в области 1080–1090 см^{-1} и несколько пиков в области 3500–3600 см^{-1} (Yang *et al.*, 2008). Эти различия рамановских спектров обусловлены изменением структуры из-за вхождения $(\text{OH})^-$ -группы на место фтора: у бастнезита пространственная группа $\text{R}\bar{6}\text{c}2$, $Z = 6$, в то время как у гидроксилбастнезита – $\text{R}\bar{6}$, $Z = 18$. В изученных образцах титанистых карбонатитов Петяйя-Вары наблюдались и спектры бастнезита *sensu stricto* (с F^-), и спектры гидроксилбастнезита (с OH^-) (Рисунки 15b и 15c соответственно). Как показало дальнейшее детальное исследование, эти две фазы постоянно сосуществуют во всех бастнезитсодержащих типах карбонатитов Петяйя-Вары. Для упрощения повествования оба минерала в дальнейшем именуется бастнезитом.

И монацит, и бастнезит часто окружены оксидами и гидроксидами железа либо находятся с ними в тесных сростаниях.

3.3. Барий-стронций-редкоземельные карбонатиты

Барий-стронций-редкоземельные карбонатиты являются наиболее распространёнными породами в карбонатитовых жилах Петяйян-Вары. По набору слагающих их минералов они неоднородны, однако общей чертой для этих пород является высокое содержание барита, анкилита и стронцианита. Было выделено три минеральные ассоциации барий-стронций-редкоземельных карбонатитов, названия которым даны в соответствии с доминирующей минеральной фазой: (1) баритовая, (2) анкилитовая и (3) стронцианитовая.

Минералы *баритовой ассоциации* локализованы в виде коричневых мелкозернистых масс в полостях выщелачивания бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов (Рисунок 16а).

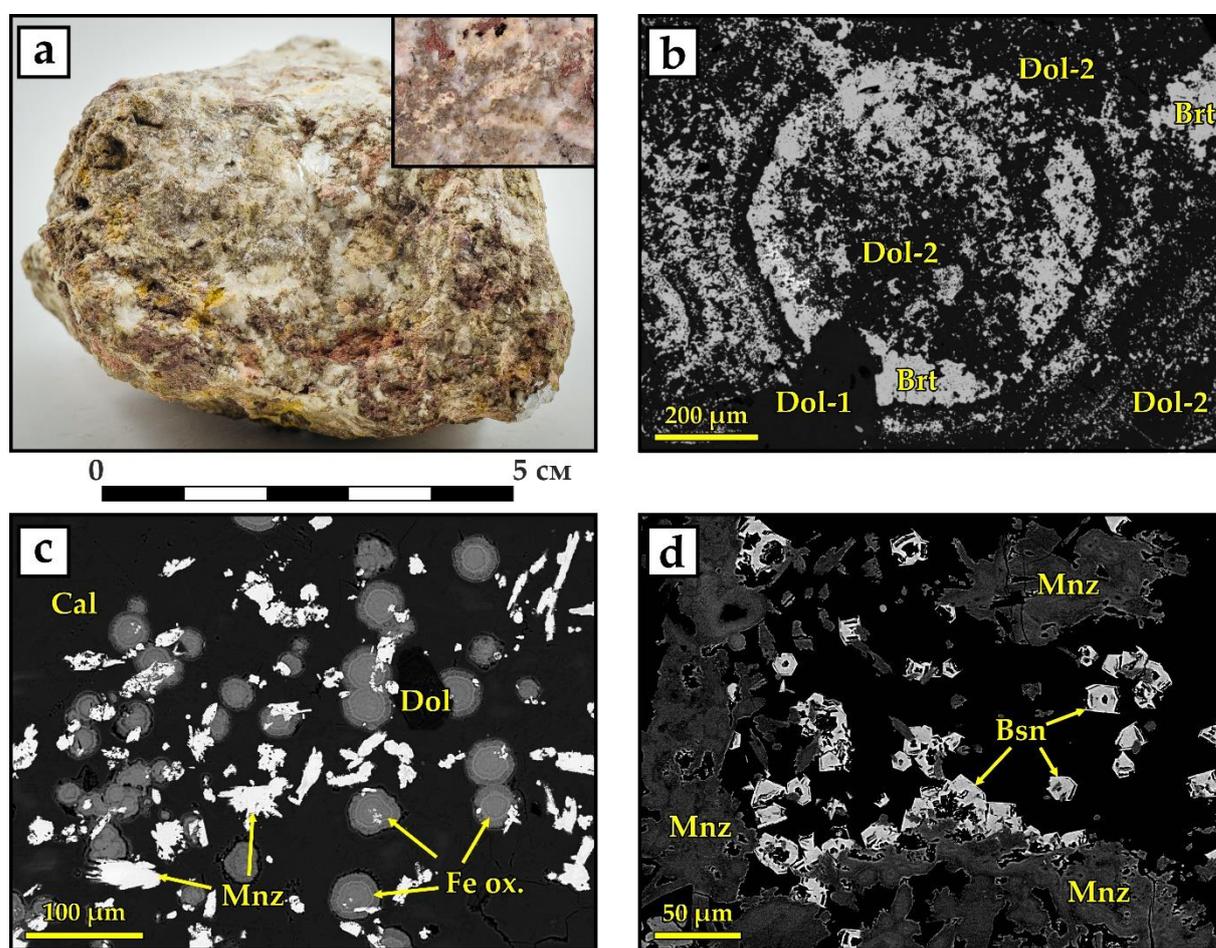


Рисунок 16. Баритовая ассоциация. (а) Баритовый магнезиокарбонатит, на вставке показан приполированный участок с первичным доломитом (светло-серое), полостями выщелачивания, инкрустированными доломитом и баритом (коричневое), и поздними кавернами, заполненными минералами анкилитовой и стронцианитовой ассоциации (красное и светло-розовое). (b) Колломорфный агрегат из барита и позднего доломита Dol-2. (c) Колломорфные стяжения оксидов и гидроксидов железа и снопы кристаллов монацита. (d) Идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы бастнезита в окаймлении колломорфных скоплений монацита. Микрофотографии (b–d) выполнены в обратно-рассеянных электронах (BSE). Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

Главными минералами этой ассоциации являются барит, доломит, а также оксиды и гидроксиды Fe и Mn. Схожий по химическому составу с Dol-2 из титанистых карбонатитов (без Sr и с низким содержанием Fe), доломит из этой ассоциации вкупе с баритом образует крупные колломорфные скопления (Рисунок 16b). Существенная доля объёма, занимаемого минералами баритовой ассоциации, принадлежит оксидам и гидроксидам Fe и Mn. Они представлены колломорфными зональными сферическими стяжениями гематита (Рисунок 16c). В качестве аксессуарных минералов выступают бастнезит (преимущественно гидроксилбастнезит), серосодержащий монацит, обрастающий бастнезит по краям (Рисунок 16d), а также голландит $Ba(Mn^{4+}_6Mn^{3+}_2)O_{16}$ и норсетит $BaMg(CO_3)_2$. Изредка встречаются кальцит и анкилит. В образцах, состоящих преимущественно из этой ассоциации, содержание BaO может достигать 17 масс.%. Породы, сложенные преимущественно минералами баритовой ассоциации далее именуется «баритовыми (магнезио)карбонатитами».

Анкилитовая минеральная ассоциация главным образом состоит из анкилита, барита, стронцианита, кальцита и иногда кварца (Рисунок 17). По причине изобилия оксидов и гидроксидов Fe, повсеместно обрастающих анкилит и заполняющих интерстиции между зёрнами, содержащие анкилитовую ассоциацию породы имеют красный цвет. Минералы рассматриваемой ассоциации встречаются в карбонатитах Петяйян-Вары повсеместно. Обычно они заполняют субмиллиметровые прожилки либо небольшие полости в породах. Такие полости наблюдались в бурбанкитсодержащих, баритовых карбонатитах и изредка – в титанистых карбонатитах. Это предполагает существование между образованием баритовой и анкилитовой ассоциаций стадии выщелачивания (см. вставку на Рисунке 16a). В образцах различных магнезиокарбонатитов Петяйян-Вары, содержащих прожилки и пустоты с минералами анкилитовой ассоциации, общее содержание оксидов РЗЭ составляет 1–3 масс.%. Однако во многих карбонатитовых жилах Петяйян-Вары содержание суммы оксидов РЗЭ значительно выше (≥ 10 масс.%). Это обогащение связано с наличием (Рисунок 17a–c): (1) обширных участков коррозии, в которых первичный доломит растворялся и замещался минералами анкилитовой ассоциации; 2) жил (мощностью до нескольких десятков сантиметров) в магнезиокарбонатитах, заполненных рассматриваемыми новообразованными минералами; (3) брекчий магнезиокарбонатитов, цемент которых состоит из минералов анкилитовой ассоциации. Во всех трёх случаях анкилит, стронцианит и барит срastaются и часто цементируются кальцитом и кварцем. В окружении минералов анкилитовой ассоциации доломит зачастую псевдоморфно замещён кальцитом, пропитанным гидроксидами железа (Рисунок 17d). Цементирующий кварц переполнен ксеноморфными включениями барита, стронцианита и кальцита (Рисунок 17e). Породы с высоким содержанием минералов анкилитовой ассоциации далее именуется «анкилитовыми (магнезио)карбонатитами».

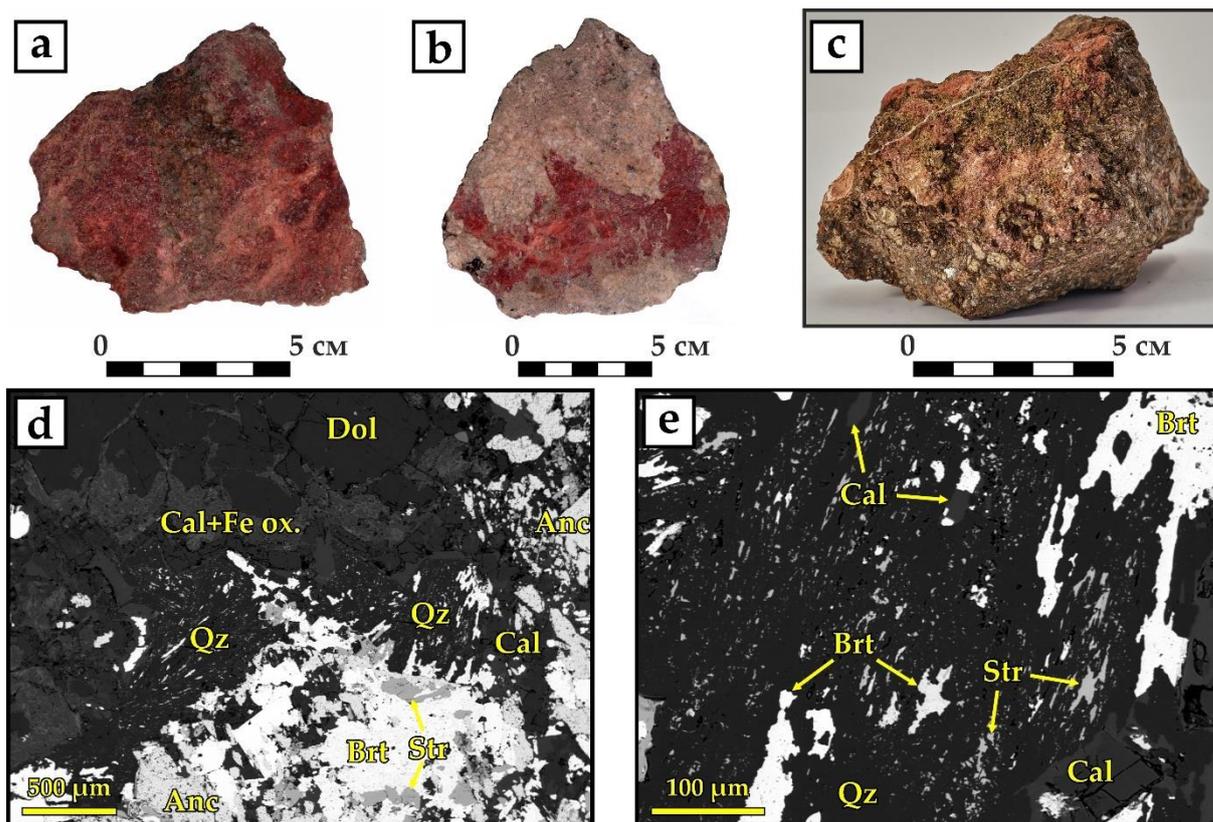


Рисунок 17. Анкилитовая ассоциация. (a) Полости выщелачивания в карбонате, инкрустированные минералами анкилитовой ассоциации на месте первичного доломита. (b) Магнезиокарбонатит (серое), рассеченный прожилком из минералов анкилитовой ассоциации (красное). (c) Магнезиокарбонатитовая брекчия с цементом из минералов анкилитовой ассоциации. (d) Каверна, заполненная поздними кварцем и кальцитом со сростками стронцианита, барита и анкилита; края доломита вблизи каверны замещены кальцитом с примесью гидроокислов железа. (e) Баритовые, стронцианитовые и кальцитовые включения в кварце. Микрофотографии (d) и (e) выполнены в режиме BSE. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

Акцессорными фазами анкилитовой ассоциации являются бастнезит, синхизит $\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$, монацит и торит. Перечисленные фазы, исходя из характера их взаимоотношений с остальными минералами анкилитовой ассоциации, являются наиболее поздними и наложенными на неё. Бастнезит в форме тонких хаотично ориентированных пластинок (длиной первые десятки мкм) и таблитчатых синтаксических сростаний с синхизитом обычно заключён в позднем кварц-кальцитовом цементе (Рисунок 18a), заполняющем поры и трещины в карбонатитах, а также окружающем барит-стронцианит-анкилитовые агрегаты (т.е. минералы собственно анкилитовой ассоциации). Подобные синтаксические сростания фторкарбонатов РЗЭ обнаружены во многих других карбонатитовых комплексах [например, (Broom-Fendley *et al.*, 2017b; Dalsin *et al.*, 2015; Ngwenya, 1994; Ruberti *et al.*, 2008; Trofanenko *et al.*, 2016; Zaitsev *et al.*, 1998)] и обычно интерпретируются как результат изменений активностей Ca^{2+} и CO_3^{2-} во время кристаллизации минералов. Встречаются также псевдоморфозы агрегатов ксеноморфных зёрен

бастнезита по анкилиту (Рисунок 18b), подобные обнаруженным в карбонатитах комплекса Вичеда в Канаде (Trofanenko *et al.*, 2016). Наконец, в небольших кавернах в породе часто наблюдаются фиброрадиальные агрегаты бастнезита (Рисунок 18c), которые также типичны для редкоземельных карбонатитов множества комплексов мира [например, (Andersen *et al.*, 2017; Andrade *et al.*, 1999; Duraiswami and Shaikh, 2014; Moore *et al.*, 2015; Ruberti *et al.*, 2008)]. Монацит по своему химическому составу подобен монациту из титанистых карбонатитов и ассоциирует с единичными зёрнами торита (Рисунок 18d). Торит в карбонатитах Петяйян-Вары характеризуется высокими концентрациями РЗЭ (1.5–1.7 масс.% Ce₂O₃, 1.5–2.0 масс.% Nd₂O₃, 1.4–1.7 масс.% Sm₂O₃, 1.8–2.8 масс.% Gd₂O₃, 1.2–2.8 масс.% Y₂O₃) и P₂O₅ (1.3–3.6 масс.%). Оксиды и гидроксиды железа обрастают многие зёрна первичных минералов или полностью их замещают, что наиболее ярко проявлено в отношении зёрен анкилита (см. Рисунок 18c,d). Иногда внутри сегрегаций оксидов железа обнаруживаются ядра торита с высоким содержанием тяжёлых РЗЭ (Рисунок 18e).

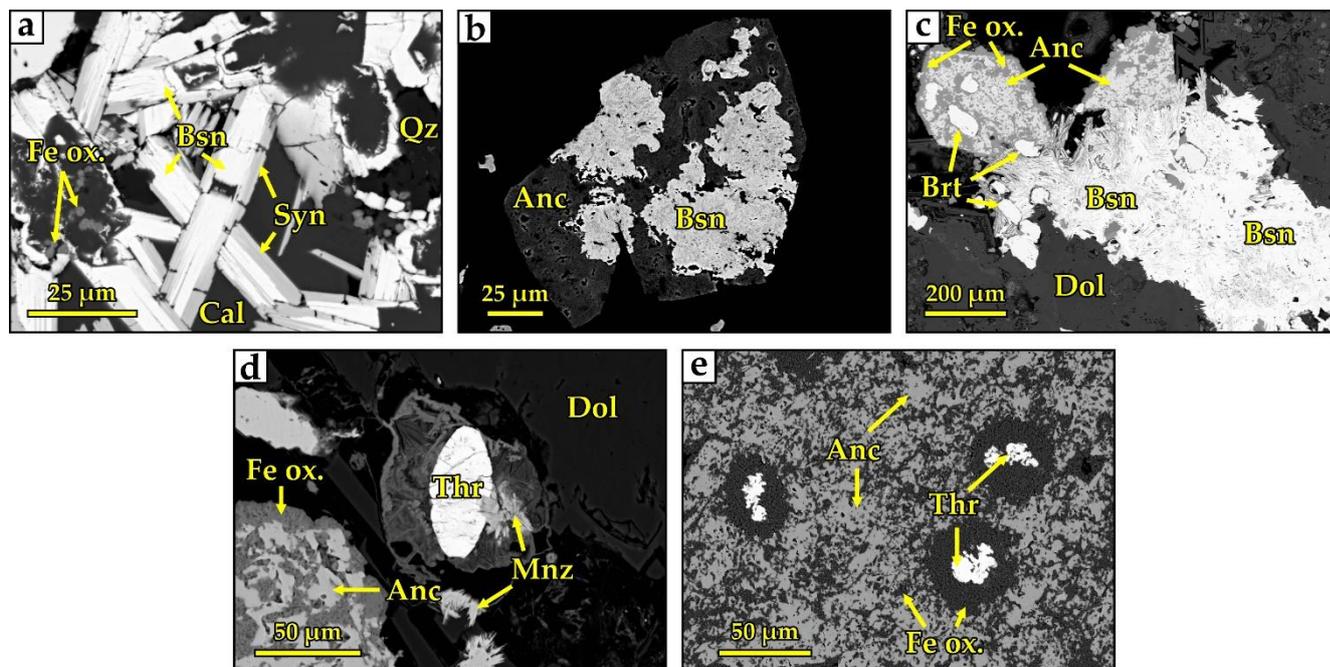


Рисунок 18. Акцессорные фазы анкилитовых карбонатитов. (a) Таблитчатые кристаллы, состоящие из синтаксических срастаний бастнезита (белое) с синхизитом (светло-серое), в кварц-кальцитовом цементе (тёмно-серое). (b) Идиоморфный кристалл анкилита, псевдоморфно замещённый агрегатами ксеноморфных зёрен бастнезита. (c) Полость, заполненная фиброрадиальным агрегатом бастнезита в срастании с зёрнами барита, анкилита и гидроокислов железа. (d) Монацит в ассоциации с торитом. (e) Обогащённый ТРЗЭ торит с каймой из гидроокислов Fe. Все микрофотографии выполнены в режиме BSE. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

Основными минералами *стронцианитовой ассоциации* являются стронцианит и кальцит. Они заполняют жилки и линзы мощностью не более первых сантиметров, секущие бурбанкитсодержащие и анкилитовые магнезиокарбонатиты (Рисунок 19а). Вблизи этих жил ранее описанные полиминеральные псевдоморфозы наименее изменённых бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов (см. раздел 3.1) имеют пониженное содержание барита и более высокое содержание кварца и бастнезита (Рисунок 19б). Концентрация F в этом бастнезите постепенно уменьшается в направлении от центра к краю зёрен, причём края в большинстве случаев состоят из гидроксилбастнезита (см. вставку на Рисунке 19б). Породы, в которых минералы стронцианитовой ассоциации доминируют по объёму, далее именуются «стронцианитовыми (магнезио)карбонатитами».

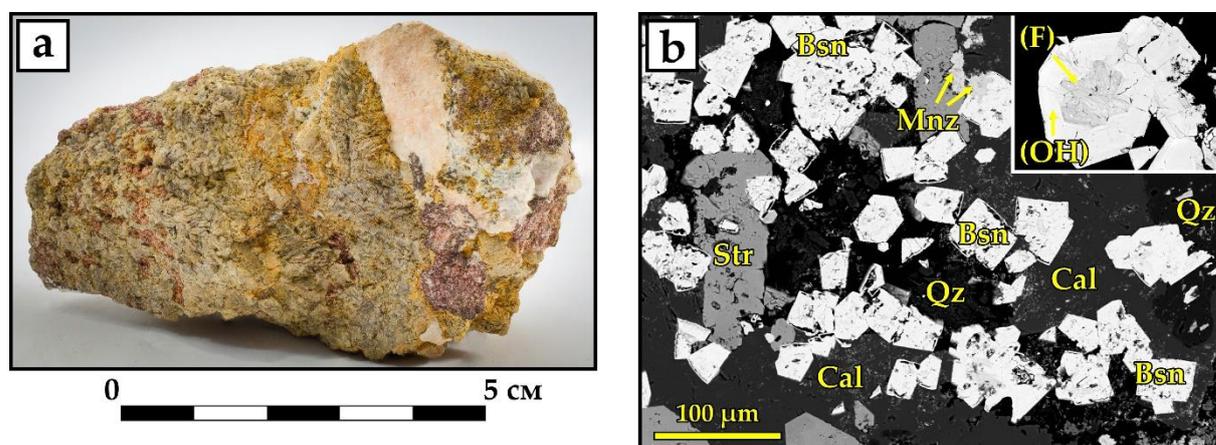


Рисунок 19. (а) Кальцит-стронцианитовые прожилки (розовато-белое), секущие анкилитовый магнезиокарбонатит, с псевдоморфозами по бурбанкиту (тёмно-красные пятна в правой части образца). (б) Участок с псевдоморфозой, состоящей из кальцита, стронцианита, барита, монацита, кварца и зонального бастнезита; на вставке показано зерно гидроксилбастнезита (ОН) с бастнезитовым (F) ядром. Микрофотографии (б) выполнены в режиме BSE. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

В заключение необходимо отметить, что в непосредственной близости от участков с баритовой или анкилитовой минерализацией и стронцианитовых прожилок доломит характеризуется особенно высоким содержанием Fe и Mn, вплоть до появления анкерита [$Ank_{91}Dol_8Kut_1$] и кутногорита [$Kut_{48}Dol_{46}Ank_6$]. Столь же высокие содержания Fe и Mn в доломите ранее отмечались в карбонатитах массива Салланлатва (Sitnikova *et al.*, 2001), расположенном в 25 км на запад от массива Вуориярви.

3.4. Поздние кальциокарбонатиты

Вблизи анкилитовых магнезиокарбонатитов мною наблюдалось множество мощных (до первых дециметров в крест простиранья) гигантозернистых анхимономинеральных кальцитовых

жил. Макроскопически они выделяются из-за специфического цвета “кофе с молоком” (Рисунок 20а). В экзоконтактной зоне таких жил все магнезиокарбонатиты содержат обилие оксидов и гидроксидов железа и интенсивно брекчированы. В самих кальцитовых жилах иногда развиты ромбические кристаллы доломита, покрытые плёнками гидроксидов железа, а также фрагменты вмещающих пород (Рисунок 20б).

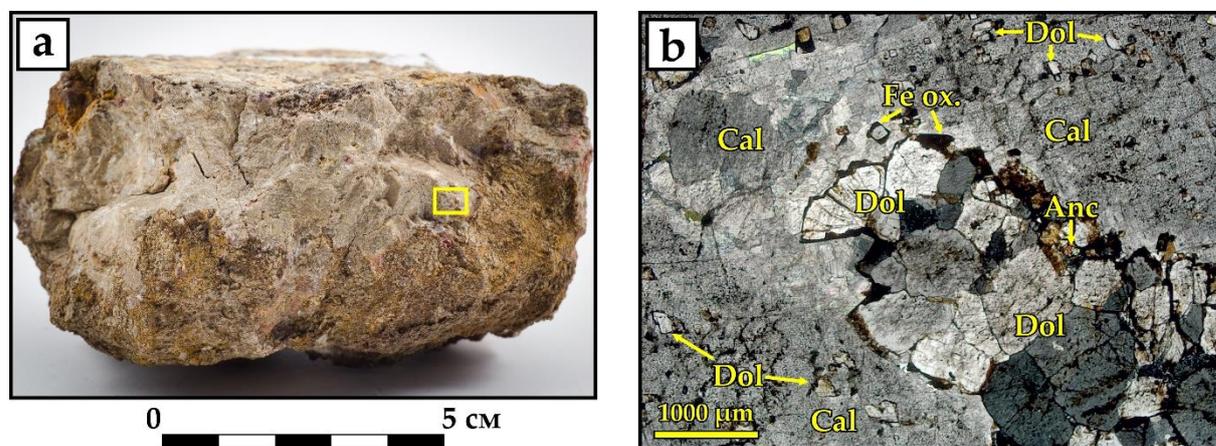


Рисунок 20. (а) Фрагмент жилы гигантозернистых кальциокарбонатитов из обрамления анкилитового карбонатита. (б) Зальбандовая часть жилы [соответствует жёлтому прямоугольнику на фото (а)] с захваченными фрагментами вмещающего магнезиокарбонатита и отдельных зёрен доломита в крупных зёрнах кальцита. Микрофотография (б) выполнена в проходящем свете со скрещенными николями. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

На заключительных этапах формирования вторичной минерализации помимо жильного гигантозернистого кальцита сформировалось ещё несколько генераций этого минерала в прочих разновидностях карбонатитов Петяйян-Вары. Мелкие ксеноморфные зёрна кальцита этих генераций заполняют пустоты в поздних трещинах, а также полости выщелачивания, инкрустированные минералами прочих минеральных ассоциаций.

3.5. Брекции магнезиокарбонатитов с редкоземельно-силикатным минеральным цементом

В карбонатитовых телах Петяйян-Вары локально развиты брекчии магнезиокарбонатитов с цементом из редкоземельных и силикатных минералов, структурно сходным с цементом анкилитовых карбонатитов (для сравнения см. Рисунки 17с и 21а). Суммарное содержание РЗЭ в брекчированных породах с редкоземельно-силикатным цементом достигает 4.5 масс.%. Силикатно-редкоземельная основная масса сложена сферическими и сноповидными агрегатами из ламелей бастнезита (преимущественно гидроксилбастнезита, локально обогащённого торием; до 1.6 масс.% Th), покрытых плёнками гидроксидов железа и окружённых кокардами

гребневидного кварца (Рисунок 21b,c). Далее такие породы именуется «бастнезитовыми (магнезио)карбонатитами».

Исходя из петрографических наблюдений, циркулировавшие в системе при образовании брекчий флюиды не оказали существенного влияния на барит и стронцианит, уже присутствовавшие в породе до брекчирования. Анкилит же, напротив, под воздействием флюидов был практически полностью замещён бастнезитом (Рисунок 21d). Литературные источники указывают на то, что ассоциация бастнезита и/или родственных ему фторкарбонатов (синхизита, паризита, рентгенита) с кварцем, баритом и/или стронцианитом весьма широко распространена среди редкоземельных карбонатитов (Andrade *et al.*, 1999; Castor, 2008; Doroshkevich *et al.*, 2009; Liu and Hou, 2017; Nadeau *et al.*, 2015; Prokopyev *et al.*, 2016; Ruberti *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2015). Данная минеральная ассоциация представляет собой один из важнейших типов редкоземельного оруденения и является основным источником РЗЭ в мире (Linnen *et al.*, 2014). Отмечу, что масштабные скопления РЗЭ, связанные с анкилитовыми породами, хоть и известны, но редки (Cooper *et al.*, 2015; Moore *et al.*, 2015), а ассоциация анкилита с кварцем вовсе не обычна.

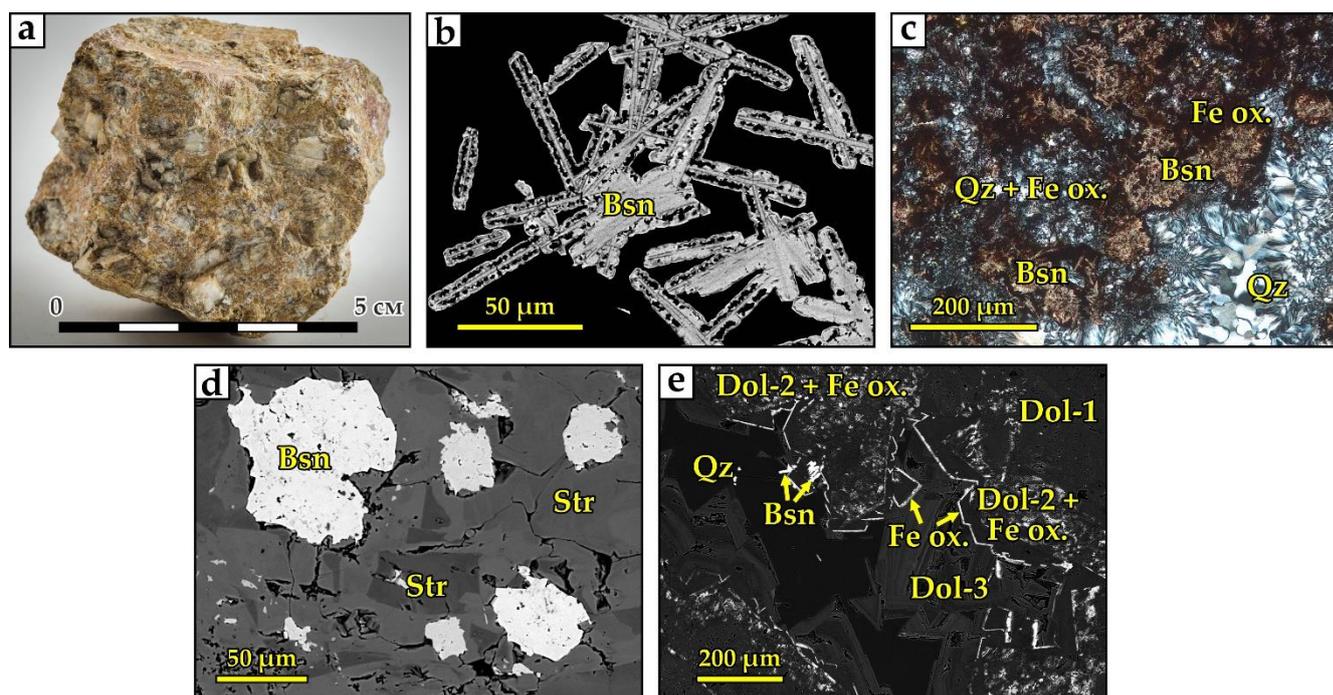


Рисунок 21. (a) Образец магнезиокарбонатитовой брекчии с кварц-бастнезитовым цементом. (b) Кристаллы бастнезита. (c) Бастнезит, окружённый кокардами гребневидного кварца. (d) Псевдоморфозы бастнезита по анкилиту. (e) Пористый Dol-1 из брекчии с каймами новообразованного Dol-2, переполненными включениями оксидов железа, обросший по краям плёнками оксидов железа и зональным доломитом третьей генерации (Dol-3). Микрофотографии (b), (d), (e) выполнены в режиме BSE, а (c) – в проходящем свете при скрещенных николях. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

Обломки доломита в брекчиях многократно крустифицированы более поздними генерациями доломита (Рисунок 21е). Самая ранняя генерация доломита из обломков идентична Dol-1 из титанистых карбонатитов как по внешнему виду (пористая структура), так и по составу (9 ± 2 мол.% *Ank*, 2 ± 1 мол.% *Kut*, без Sr). Окружающие эти обломки оптически непрозрачные (мутные) каймы сложены доломитом, который по химическому составу (4 ± 2 мол.% *Ank*, 2 ± 1 мол.% *Kut*) соответствует Dol-2 из других карбонатитов Петяйян-Вары. На его поверхности повсеместно образованы плёнки и иголки оксидов и гидроксидов железа (Рисунок 21е). Наиболее поздняя генерация доломита (Dol-3) представлена оптически прозрачными непористыми гипидиоморфными зёрнами. Они обладают осцилляторной зональностью, отчётливо различимой на BSE микрофотографиях и обусловленной резкой сменой отношения Fe/Mg в составе зёрен. В сравнении с прочими генерациями доломита Dol-3 существенно обогащён железом (14 ± 5 мол.% *Ank*) и обеднён марганцем (<1 мол.% *Kut*).

3.6. Гибридные породы и последовательность смены минеральных парагенезисов в карбонатитах участка Петяйян-Вара

В пределах участка Петяйян-Вара нередко встречаются гибридные карбонатиты (главным образом в краевых частях жил, т.е. в той же структурной позиции, что и титанистые карбонатиты), в которых в различных сочетаниях присутствуют все вышеупомянутые минеральные ассоциации. Благодаря этому в гибридных породах отчётливо прослеживаются парагенетические взаимоотношения многих минералов, что позволило ясно проследить последовательность смены минеральных парагенезисов. Так, в образце гибридного карбонатита 15К-12.0 (Рисунок 22а) можно одновременно наблюдать характерные структурные особенности и минералы сразу нескольких минеральных ассоциаций, последовательно наложенных друг на друга (Рисунок 22b). В данном образце:

1. Присутствуют остроугольные обломки губчатого Dol-0 и Dol-1 с каймами зонального Dol-2, где в последний включены мелкие идиоморфные кристаллы брукита (Рисунок 22с). Такая минерализация характерна и для титанистых карбонатитов, а в гибридных породах она обычно занимает около 30–40% объёма;
2. Образование минералов цемента брекчий, по-видимому, происходило в несколько этапов. Наиболее ранним минералом представляется барит, отвечающий баритовой ассоциации. Степень идиоморфизма его кристаллов ниже, чем у кристаллов доломита (Рисунок 22d), но выше, чем у остальных минералов;
3. Вслед за баритом и доломитом кристаллизовались гипидиоморфные многоугольные и

- ромбические кристаллы анкилита (Рисунок 22e). Такая форма характерна для данного минерала из анкилитовых карбонатитов (анкилитовая ассоциация). Однако детальное изучение этих кристаллов в гибридных породах показало, что они представляют собой псевдоморфозы, состоящие из ксеноморфных фрагментов бастнезита внутри матрицы сросшихся зёрен анкилита и кварца (Рисунок 22f). Внутри ксеноморфных обособлений бастнезита также наблюдаются включения анкилита и стронцианита;
- Большую часть оставшегося объёма породы занимает мелкозернистый кварц. Он содержит губчатые ксеноморфные зёрна (Рисунок 22g) и спутанно-волоконистые скопления игольчатых кристаллов (Рисунок 22h) бастнезита. И кварц, и бастнезит отвечают минеральной ассоциации брекчий с редкоземельно-силикатным цементом;
 - Всё оставшееся после кристаллизации кварца свободное пространство пустот заполнено наиболее поздними минералами стронцианитовой ассоциации (Рисунок 22i).

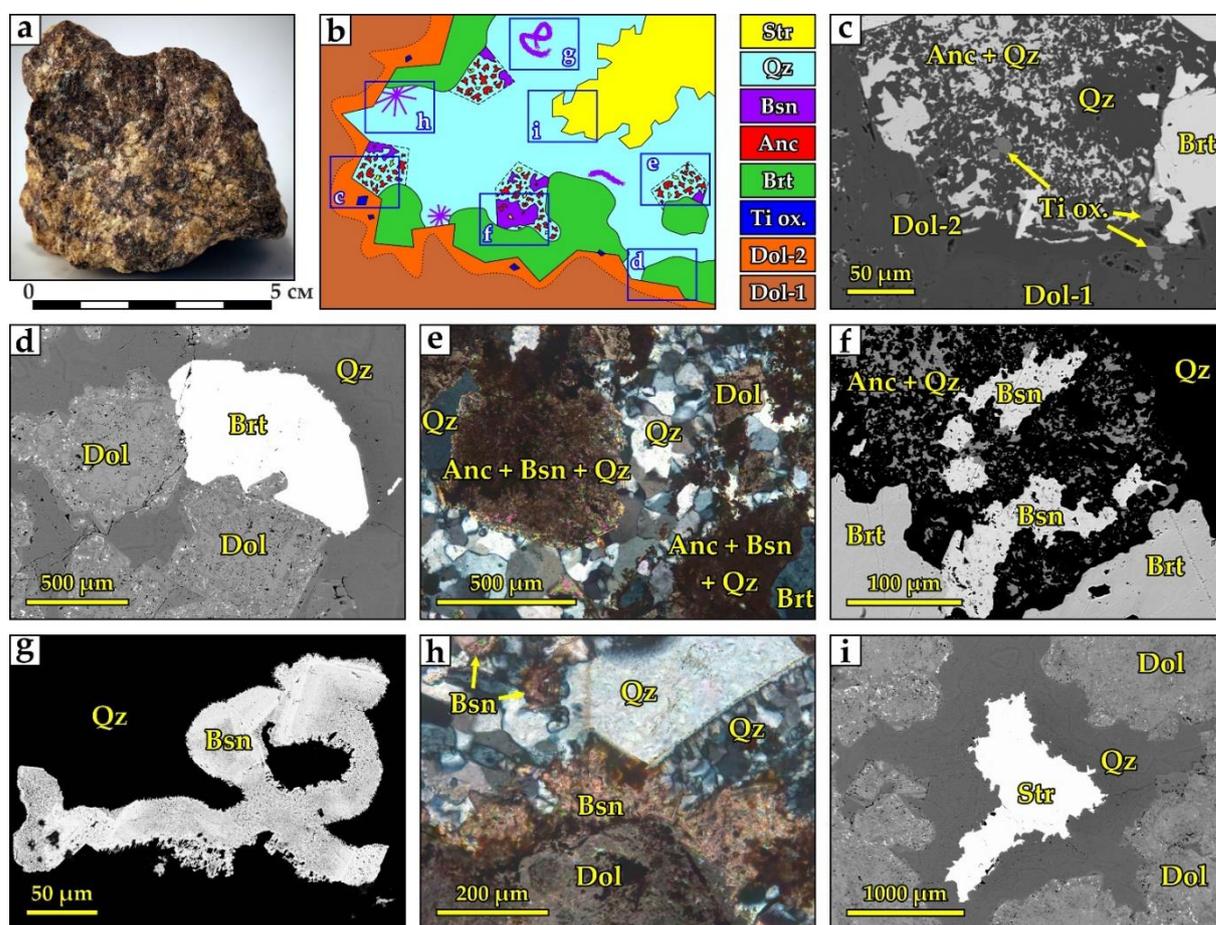


Рисунок 22. (a) Образец гибридного карбонатита 15K-12.0. (b) Зарисовка взаимоотношений минеральных ассоциаций (c) – (i) в структуре породы. (c) Включения оксидов титана (брукита) в каймах Dol-2 вокруг Dol-1. (d) Обрастание доломита баритом. (e) Морфология псевдоморфоз по анкилиту. (f) Строение псевдоморфоз по анкилиту. (g) Губчатый бастнезит. (h) Агрегат игольчатых кристаллов бастнезита. (i) Пустота, оставшаяся после кристаллизации кварца, заполненная стронцианитом. Микрофотографии (e) и (f) выполнены в проходящем свете при скрещенных николях; все остальные – в режиме BSE. Иллюстрация из работы (Kozlov *et al.*, 2020b)

Эти наблюдения в сочетании с данными, полученными для других разновидностей карбонатитов Петяйян-Вары (см. разделы 3.1–3.5), позволяют чётко сформулировать последовательность смены парагенезисов (Рисунок 23), во многом похожую на таковую для карбонатитов Бир-Лодж, США (Andersen *et al.*, 2019).

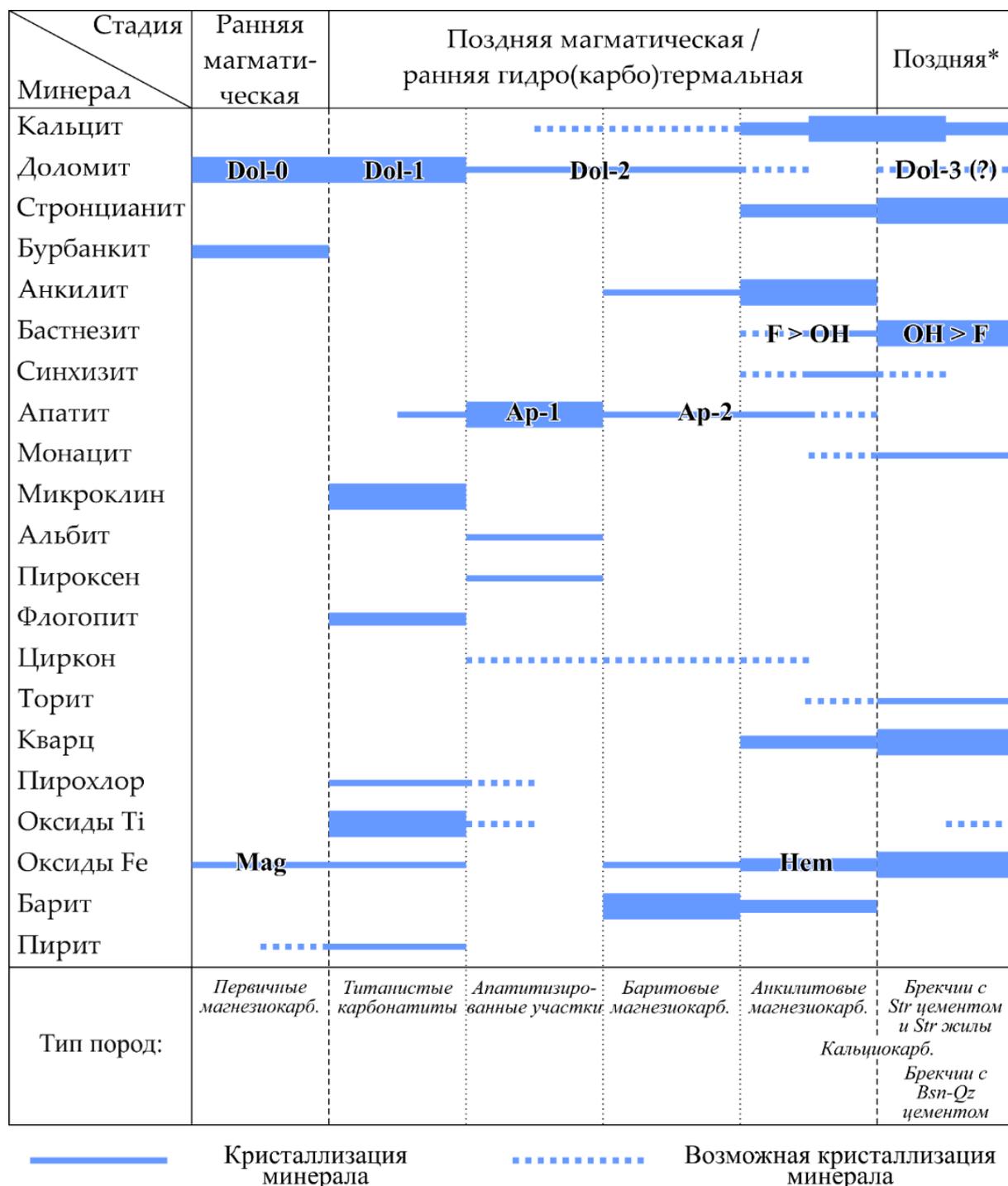


Рисунок 23. Последовательность образования минеральных ассоциаций в карбонатитах Петяйян-Вара и соответствующих им типов пород. Столбец «Поздняя*» включает и карбо(гидро)термальную, и гипергенную стадии минералообразования. Толщина линий отражает интенсивность кристаллизации минерала.

3.7. Эволюция редкоземельной минерализации в выявленных разновидностях карбонатитов участка Петяйян-Вара

Исходя из результатов проведённого минералогического исследования среди карбонатитов участка Петяйян-Вара можно выделить девять разновидностей карбонатитов, в восьми из которых доминирует та или иная из рассмотренных минеральных ассоциаций, а девятая сложена минералами нескольких ассоциаций, наложенных друг на друга. Возрастная последовательность их формирования такова:

1. Светло-жёлтые среднезернистые магниокарбонатиты с крупными (диаметром первые см) псевдоморфозами по бурбанкиту (бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты, аббревиатура – BurC). См. раздел 3.1;
2. Красно-коричневые мелкозернистые титанистые карбонатиты (магнио-, ферро-, силикокарбонатиты), сложенные доломитом, микроклином, флогопитом, эгирином, альбитом, кварцем, оксидами титана и железа (титанистые карбонатиты, TiC). Типичным аксессуарным минералом является пироксид. См. раздел 3.2;
3. Апатитизированные титанистые и, в редких случаях, бурбанкитсодержащие карбонатиты (апатитизированные карбонатиты, ApC). См. раздел 3.2;
4. Среднезернистые магниокарбонатиты с баритовой ассоциацией (баритовые карбонатиты, BrtC), окрашенные в различные оттенки коричневого. Минерализация распределена пятнами. См. раздел 3.3;
5. Неравномернозернистые красные карбонатиты с анкилитовой ассоциацией (анкилитовые карбонатиты, AncC). Минерализация в данных карбонатитах распределена пятнами, прожилками и/или формирует цемент в брекчиях магниокарбонатитов. См. раздел 3.3;
6. Поздние гигантозернистые кальциокарбонатиты цвета “кофе с молоком” [CaC(P)]. См. раздел 3.4;
7. Неравномернозернистые коричневые брекчии магниокарбонатитов с бастнезит-кварцевым цементом (бастнезитовые карбонатиты, BasC). См. раздел 3.5;
8. Магниокарбонатиты с розово-белыми стронцианитовыми прожилками и брекчии с цементом того же состава (стронцианитовые карбонатиты, StrC). См. раздел 3.3;
9. Гибридные карбонатиты (HR), сложенные несколькими наложенными друг на друга минеральными ассоциациями (на данной возрастной шкале охватывающие несколько этапов разных стадий карбонатитогенеза). См. раздел 3.6.

В бурбанкитсодержащих магниокарбонатитах первичным минералом РЗЭ являлся бурбанкит, по которому были сформированы полиминеральные псевдоморфозы (Рисунок 24а).

В состав этих псевдоморфоз входят анкилит, барит, стронцианит, кальцит, и кварц (Рисунок 24b). Бурбанкит сохранился лишь в виде микровключений в доломите (Рисунок 24c). Поздние прожилки, пересекающие псевдоморфозы, содержат монацит и идиоморфные кристаллы бастнезита (Рисунок 24d). Состав последнего меняется от бастнезита (с F) до гидроксилбастнезита (врезка на Рисунке 24d). В анкилитовых карбонатитах породообразующей является минеральная ассоциация анкилит + барит + стронцианит + кальцит + кварц (Рисунок 24e), сходная с ассоциацией, слагающей апобурбанкитовые псевдоморфозы. Более поздними являются игольчатые и таблитчатые кристаллы бастнезита (Рисунок 24f), богатый ТРЗЭ торит и ксеноморфные зёрна монацита (Рисунок 24g). Для таблитчатых кристаллов бастнезита характерны синтаксические срастания с синхизитом (Рисунок 24h). Кроме того, наблюдается псевдоморфное замещение анкилита бастнезитом (Рисунок 24i). Во всех прочих породах, за исключением апатитизированных карбонатитов, установлена аналогичная картина. В нескольких образцах наблюдалась обильная монацитовая минерализация, ассоциирующая с колломорфными агрегатами оксидов/гидроксидов железа (Рисунок 24j). При этом монацит обрастает идиоморфными кристаллами бастнезита (Рисунок 24k). Наиболее поздними концентраторами РЗЭ являются ажурные (Рисунок 24l) и пористые (Рисунок 24m) агрегаты гидроксилбастнезита, находящиеся в ассоциации с кварцем. Именно такой бастнезит является главным минералом РЗЭ в бастнезитовых карбонатитах. В апатитизированных породах у данной последовательности минералообразования есть специфические нюансы. Наиболее ранней фазой-концентратором РЗЭ является апатит второй генерации Ар-2, обогащённый РЗЭ, Sr и S. Этот апатит развивался за счёт более раннего апатита, лишённого РЗЭ (Рисунок 24n). Отличительной чертой Ар-2 является чёткая осцилляторная зональность, обусловленная неравномерным распределением элементов-примесей (Рисунок 24o). Вместе с богатым РЗЭ Ар-2 наблюдаются участки с барито-стронцианито-анкилитовой минерализацией, пересечённые прожилками монацита (Рисунок 24p). Монацит формирует псевдоморфозы по анкилиту (Рисунок 24q). Образование монацита произошло за счёт растворения апатита (Рисунок 24r). Так же, как и в случае всех прочих изученных пород в апатитизированных карбонатитах самой поздней РЗЭ-фазой является бастнезит, ассоциирующий с кварцем (Рисунок 24s). Представительные анализы главных минералов-концентраторов РЗЭ приведены в Таблице 4.

В общем виде эволюция редкоземельной минерализации в карбонатитах участка Петяйя-Вара (массив Вуориярви) имеет вид: бурбанкит $(Na, Ca)_3(Sr, Ba, Ce)_3(CO_3)_5$ и карбоцернаит $(Ca, Na)(Sr, Ce, Ba)(CO_3)_2 \rightarrow$ анкилит-(Ce) $CeSr(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O$ и богатый РЗЭ фторапатит \rightarrow бастнезит-(Ce) $Ce(CO_3)F$ и синхизит-(Ce) $CaCe(CO_3)_2F \rightarrow$ монацит-(Ce) $Ce(PO_4)$ и богатый ТРЗЭ торит \rightarrow гидроксилбастнезит-(Ce) $Ce(CO_3)(OH)$.

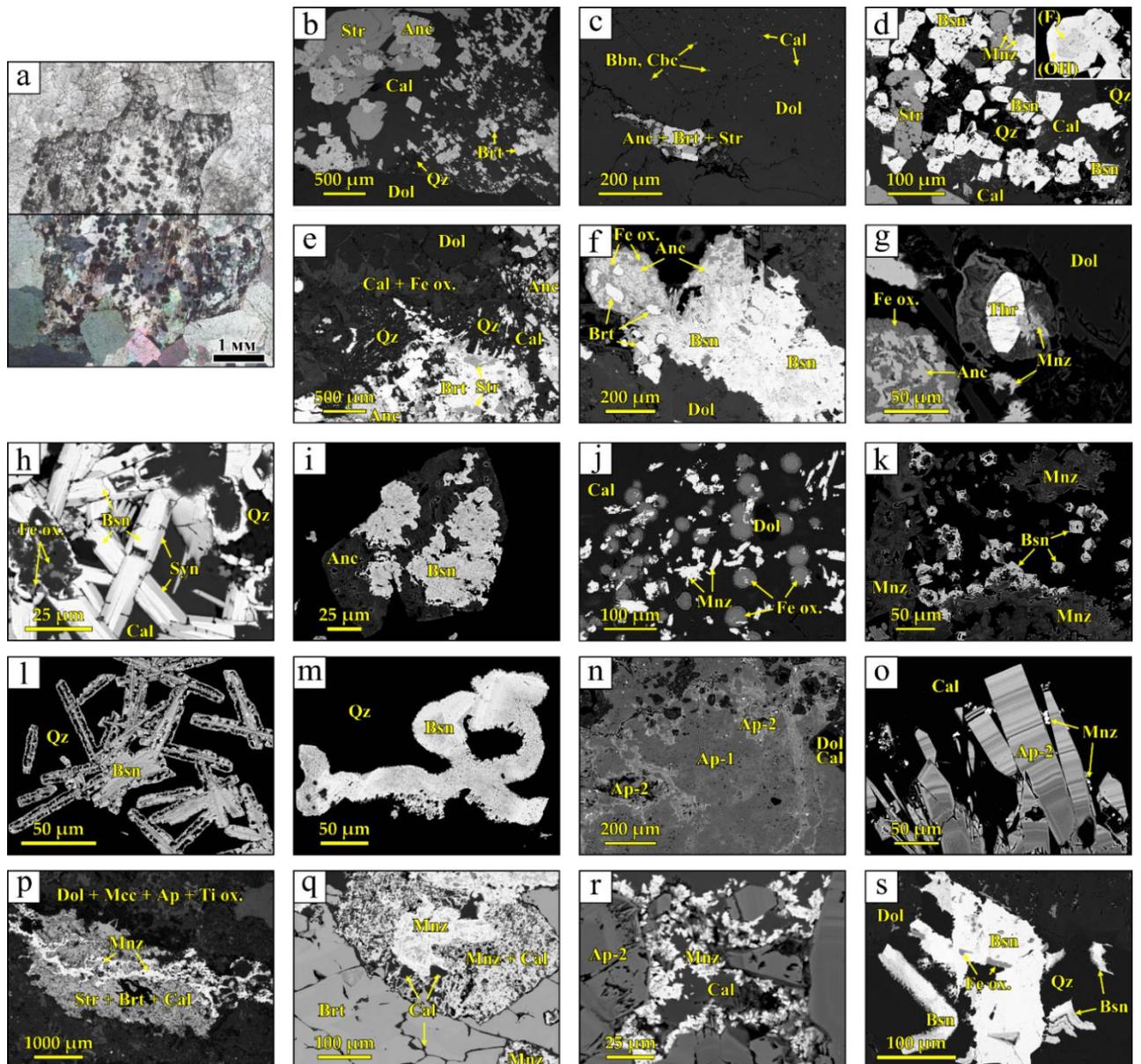


Рисунок 24. Эволюция редкоземельной минерализации в карбонатах участка Петыйян-Вара. **(a)** Полиминеральные псевдоморфозы по бурбанкиту в бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатах, состоящие из **(b)** кальцита (Cal), анкилита (Anc), стронцианита (Str), барита (Brt) и кварца (Qz) в доломитовом (Dol) матриксе. **(c)** Доломит из бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатов с микровключениями бурбанкита (Bbn), карбоцернита (Cbc) и кальцита. **(d)** Монацит (Mnz) и бастнезит (Bsn) в поздних прожилках, секущих псевдоморфозы. **(e)** Минеральная ассоциация анкилитовых карбонатов. **(f)** Поздний бастнезит в анкилитовых карбонатах. **(g)** Торит (Thr) и монацит в анкилитовых карбонатах. **(h)** Синтаксические срастания синхизита (Syn) с бастнезитом. **(i)** Замещение анкилита бастнезитом. **(j)** Монацитовая минерализация с колломорфными агрегатами оксидов и гидроксидов железа (Fe ox.). **(k)** Идиоморфные кристаллы бастнезита, окаймляющие монацит. **(l, m)** Самая поздняя генерация бастнезита в ассоциации с кварцем. **(n)** Пористый безредкоземельный апатит ранней генерации (Ap-1), по которому развивается апатит, обогащённый РЗЭ (Ap-2). **(o)** Осцилляторная зональность у Ap-2. **(p)–(r)** Монацитовая и **(s)** кварц-бастнезитовая минерализация в апатитизированных карбонатах. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

Таблица 4. Химический состав главных минералов-концентраторов РЗЭ в карбонатах участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви).
Репрезентативные анализы (масс.%)

Минерал	CaO	SrO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	ThO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	F	-O=F ₂	ОН	Сумма	La/Ce	La/Nd
Анкилит-(Ce)																
	0.54	16.59	18.46	25.33	1.95	5.69	0.97	b.d.l.	—	—	b.d.l.	—	—	69.53	0.73	3.24
	0.44	18.15	20.42	25.76	2.06	4.61	b.d.l.	b.d.l.	—	—	b.d.l.	—	—	71.44	0.79	4.43
	0.91	15.83	20.09	25.38	1.65	4.86	b.d.l.	b.d.l.	—	—	b.d.l.	—	—	68.72	0.79	4.13
Бастнезит-(Ce)																
	0.87	b.d.l.	20.31	35.47	3.04	9.16	b.d.l.	b.d.l.	—	—	6.02	2.54	—	74.86	0.57	2.22
	1.09	b.d.l.	21.17	35.07	2.95	9.39	b.d.l.	b.d.l.	—	—	5.96	2.51	—	75.63	0.6	2.25
	0.76	b.d.l.	20.79	36.33	3.04	9.18	b.d.l.	b.d.l.	—	—	5.36	2.26	—	75.46	0.57	2.26
	Формула, рассчитанная на один анионный комплекс [CO ₃] ²⁻															
	0.036		0.294	0.509	0.043	0.128					0.996		0.004			
	0.045		0.302	0.496	0.041	0.129					0.972		0.028			
	0.031		0.296	0.513	0.043	0.126					0.872		0.127			
Гидроксилбастнезит-(Ce)																
	0.32	b.d.l.	20.35	36.61	2.61	8.82	b.d.l.	b.d.l.	—	—	b.d.l.	—	—	68.71	0.56	2.31
	0.31	b.d.l.	20.86	36.74	2.75	8.83	b.d.l.	b.d.l.	—	—	b.d.l.	—	—	69.49	0.57	2.36
	0.29	b.d.l.	20.85	36.63	2.81	8.89	b.d.l.	b.d.l.	—	—	b.d.l.	—	—	69.46	0.57	2.35
	Формула, рассчитанная на один анионный комплекс [CO ₃] ²⁻															
	0.013		0.297	0.531	0.037	0.125							—			
	0.013		0.301	0.527	0.039	0.123							—			
	0.012		0.301	0.526	0.040	0.124							—			
Монацит-(Ce)																
	3.86	4.91	16.12	29.85	2.36	9.01	1.28	1.77	25.35	4.72	—	—	—	99.22	0.54	1.79
	3.48	5.04	16.34	30.03	2.21	9.27	b.d.l.	b.d.l.	27.39	5.77	—	—	—	99.53	0.54	1.76
	4.41	4.08	16.27	29.81	2.42	9.51	b.d.l.	b.d.l.	28.41	4.12	—	—	—	99.02	0.55	1.71

Глава 4. ГЕОХИМИЯ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ)

4.1. Петрохимическая характеристика карбонатитов участка Петяйян-Вара

Как было отмечено в разделах 2.2.7 и 2.2.8, частные анализы карбонатитов участка Петяйян-Вара приведены в Таблице ST2 в Приложении. В настоящем разделе для иллюстрации приведены медианные содержания петрогенных компонентов и редких элементов в данных карбонатитах (Таблица 5 и Таблица 6 соответственно). Кроме того, для сравнения приведены петрогеохимические характеристики гигантозернистых кальциокарбонатитов-сёвитов участка Неске-Вара [CalC(N)], отобранных в непосредственной близости от участка Петяйян-Вара (см. Рисунок 2). Как будет показано в главе 6, данные карбонатиты, в отличие от кальциокарбонатитов Петяйян-Вары [CalC(P)], являются первично-магматическими породами.

Таблица 5. Медианы содержаний петрогенных компонентов (масс.%) в кальциокарбонатитах участка Неске-Вара и выделенных разновидностях карбонатитов участка Петяйян-Вара (см. раздел 3.7)

Компонент	CalC(N)*	BurC	TiC	ApC	BrtC	AncC	CalC(P)	BasC	StrC
	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 12	<i>n</i> = 3	(<i>n</i> = 3)	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 2
SiO ₂	0.10	0.66	21.81	17.72	1.07	6.39	1.36	13.24	0.49
TiO ₂	0.02	0.08	2.29	1.93	0.04	0.04	0.02	0.10	0.11
Al ₂ O ₃	0.15	0.08	3.87	3.30	0.06	0.36	0.14	0.07	0.16
Fe ₂ O ₃	0.08	1.56	4.89	6.94	1.42	1.31	2.58	4.78	1.43
FeO	0.84	1.88	2.00	1.58	3.23	0.50	0.54	2.19	1.94
MnO	0.11	1.12	0.53	0.58	1.51	0.52	0.54	1.08	0.93
MgO	1.05	15.72	8.66	7.13	14.06	5.46	2.05	11.19	12.65
CaO	52.36	31.08	20.76	24.21	25.60	19.48	48.07	23.79	26.11
Na ₂ O	0.10	0.12	0.18	0.34	0.05	0.09	0.12	0.15	0.09
K ₂ O	0.07	0.03	3.51	3.40	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01
CO ₂	42.67	43.68	27.75	26.22	37.67	29.73	40.96	37.43	40.12
P ₂ O ₅	0.28	0.07	0.40	4.63	0.13	0.21	0.35	0.27	0.09
SO ₃	0.01	0.16	0.14	0.22	2.84	2.08	0.23	0.15	0.35
F	0.01	0.02	0.06	0.44	0.01	0.05	0.02	0.05	0.06
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SrO	0.90	0.92	0.06	0.23	0.37	7.40	0.83	1.07	7.61
BaO	0.07	0.65	0.21	0.18	10.11	4.88	0.95	0.36	1.05
PЗЭ ₂ O ₃	0.16	1.17	0.33	0.48	1.15	12.71	0.98	2.20	4.27

* В тексте, рисунках и таблицах для обозначения разновидностей карбонатитов приняты следующие аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонатиты участка Неске-Вара; BurC – бурбанкит-содержащие магнезиокарбонатиты; TiC – титанистые карбонатиты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонатиты; BrtC – баритовые карбонатиты; AncC – анкилитовые карбонатиты; CalC(P) – кальциокарбонатиты участка Петяйян-Вара; BasC – бастнезитовые карбонатиты; StrC – стронцианитовые карбонатиты; HR – гибридные породы (здесь не приведены).

Таблица 6. Медианы содержаний редких элементов (ppm) в карбонатах участка Петяйя-Вара и кальциокарбонатах участка Неске-Вара (массив Вуориярви)

Элемент	CalC(N)* <i>n</i> = 3	BurC <i>n</i> = 4	TiC <i>n</i> = 7	ApC <i>n</i> = 5	BrтC <i>n</i> = 12	AncC <i>n</i> = 3	CalC(P) <i>n</i> = 3	BasC <i>n</i> = 3	StrC <i>n</i> = 2
Li	0.73	2.37	32.0	20.5	1.74	8.54	0.84	4.00	3.97
Rb	0.97	0.41	40.0	22.5	0.27	0.41	0.27	0.21	0.43
Cs	0.02	0.05	0.08	0.15	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05
Nb	41.9	42.1	487	464	10.4	17.9	20.4	17.6	297
Ta	0.50	0.98	7.06	9.25	0.81	0.66	0.61	0.50	9.5
Zr	1.48	3.03	17.2	139	1.42	9.37	5.46	30.8	6.75
Hf	0.21	0.21	0.97	3.40	0.14	0.40	0.42	1.09	1.80
U	0.02	0.51	1.26	6.83	0.13	0.43	1.45	1.29	1.32
Th	4.07	18.6	25.1	55.9	50.8	55.8	54.1	46.3	39.4
Sr	8153	8671	1071	1768	3975	71805	8423	9231	86946
Ba	661	5777	1853	1652	90519	43691	8484	3181	9388
Y	31.9	12.8	35.1	170	13.0	37.2	71.2	41.2	25.4
La	194	3902	695	704	2634	35576	2639	3519	11389
Ce	457	5605	1568	1539	5040	53087	4163	8309	17146
Pr	53.8	412	150	159	417	4168	376	875	1517
Nd	176	1192	442	596	1053	10534	1167	2916	4267
Sm	27.1	82.2	72.5	101	133	640	117	307	219
Eu	6.93	14.6	15.5	33.5	31.2	109	26.7	54.7	41.5
Gd	25.3	139	54.2	98.9	130	1133	149	239	376
Tb	2.28	5.88	4.88	14.2	6.51	38.1	9.77	12.5	12.3
Dy	11.6	6.11	13.9	58.9	6.67	33.0	24.7	26.9	14.7
Ho	1.47	0.65	1.79	7.95	0.74	2.31	3.31	2.41	1.37
Er	3.64	1.25	3.35	18.1	1.77	2.60	7.16	4.04	1.77
Tm	0.49	0.12	0.35	2.05	0.14	0.22	0.71	0.45	0.19
Yb	2.55	0.81	1.71	7.66	1.25	3.18	4.86	2.11	1.41
Lu	0.42	0.09	0.19	0.93	0.15	0.27	0.59	0.28	0.16
Ni	16.8	17.2	40.4	32.1	10.2	15.6	26.6	91.8	8.00
Co	1.04	3.73	20.4	19.5	2.21	11.7	28.7	23.4	4.27
V	4.34	40.9	389	387	82.7	31.0	77.6	265	27.3
Cr	0.00	27.1	61.2	39.4	26.8	14.0	46.1	47.3	7.80
Cu	2.45	24.2	115	94.6	9.26	45.1	138	52.0	310
Zn	18.4	191	489	292	183	501	194	718	185
Pb	5.67	39.7	237	97.5	52.2	58.2	68.9	290	49.4
Mo	0.20	7.80	16.8	15.6	4.10	10.0	8.41	79.3	5.16

Как показал анализ геохимических данных по образцам изученной коллекции пород, все карбонатиты Петяйян-Вары заметно обогащены Ba, Sr и PЗЭ по отношению к кальциокарбонатитам участка Неске-Вара (см. [Таблицу 5](#)) и в целом выделяются на фоне мировых аналогов. При этом между собой выявленные разновидности карбонатитов Петяйян-Вары по содержаниям данных элементов различаются на порядок и даже более. Титанистые карбонатиты характеризуются высоким содержанием K_2O , TiO_2 , Nb и Ta (а также, в меньшей степени, Al_2O_3 , SiO_2 и FeO_T), что связано с обилием в этих породах микроклина, флогопита, оксидов титана и пироклора. Апатитизированные участки титанистых пород дополнительно обогащены P_2O_5 , Zr, Hf, U и тяжёлыми редкоземельными элементами. Баритовые карбонатиты закономерно резко обогащены Ba и S (до 17 масс.% BaO, до 5 масс.% SO_3), а стронцианитовые – Sr (до 9 масс.% SrO). В то же время содержание Sr в первых и Ba во вторых относительно невелико (до 0.8 масс.% SrO и до 1.3 масс.% BaO соответственно). Анкилитовые карбонатиты обогащены и Ba, и Sr, и PЗЭ (до 12 масс.% BaO, до 8 масс.% SrO и до 14 масс.% $PЗЭ_2O_3$), а для брекчий с кварц-бастнезитовым составом цемента (бастнезитовых карбонатитов) характерны высокие концентрации PЗЭ и SiO_2 (до 5 масс.% $PЗЭ_2O_3$ при содержании SiO_2 до 19 масс.%). Кальциокарбонатиты отличаются от всех прочих карбонатитов Петяйян-Вары высоким содержанием CaO и низким – всех прочих элементов (впрочем, как и кальциокарбонатиты Неске-Вары, по сравнению с которыми аналоги из Петяйян-Вары обогащены Fe, Mg, Mn, Ba и PЗЭ).

Геохимические особенности и основные различия карбонатитов Петяйян-Вары на редкоэлементном уровне наиболее отчётливо видны на хондрит-нормализованном и нормализованном на примитивную мантию графиках распределения химических элементов ([Рисунок 25](#)). Так, у бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов величина отношения La_{CN}/Yb_{CN} варьирует от 670 до 3170, в то время как общее содержание PЗЭ находится в диапазоне 0.32–2.03 масс.%. У титанистых карбонатитов и их апатитизированных разновидностей отношение La_{CN}/Yb_{CN} значительно ниже и составляет 60–330 у безапатитовых и 20–160 у апатитизированных разновидностей, а общее содержание PЗЭ составляет лишь 0.15–0.74 масс.% для первых и 0.18–1.14 масс.% для вторых. Для Ba-Sr-PЗЭ карбонатитов (анкилитовых, баритовых, стронцианитовых и бастнезитовых) характерно резкое фракционирование редких земель с вариациями отношения La_{CN}/Yb_{CN} в широких пределах (от 1200 до 7600). У анкилитовых карбонатитов, из всех пород Петяйян-Вары наиболее богатых PЗЭ, отношение лёгких PЗЭ к тяжёлым также является наиболее высоким, $La_{CN}/Yb_{CN} > 6000$. У бастнезитовых карбонатитов диапазон La_{CN}/Yb_{CN} отношения составляет от 1500 до 2700. Кальциокарбонатиты имеют низкие содержания PЗЭ (0.60–1.14 масс.%) при La_{CN}/Yb_{CN} в пределах 240–500. Разницей в содержаниях PЗЭ и La_{CN}/Yb_{CN} отношениях и определяются различия в наклоне и высоте положения хондрит-нормализованных графиков разновидностей карбонатитов Петяйян-Вары (см. [Рисунок 25b](#))

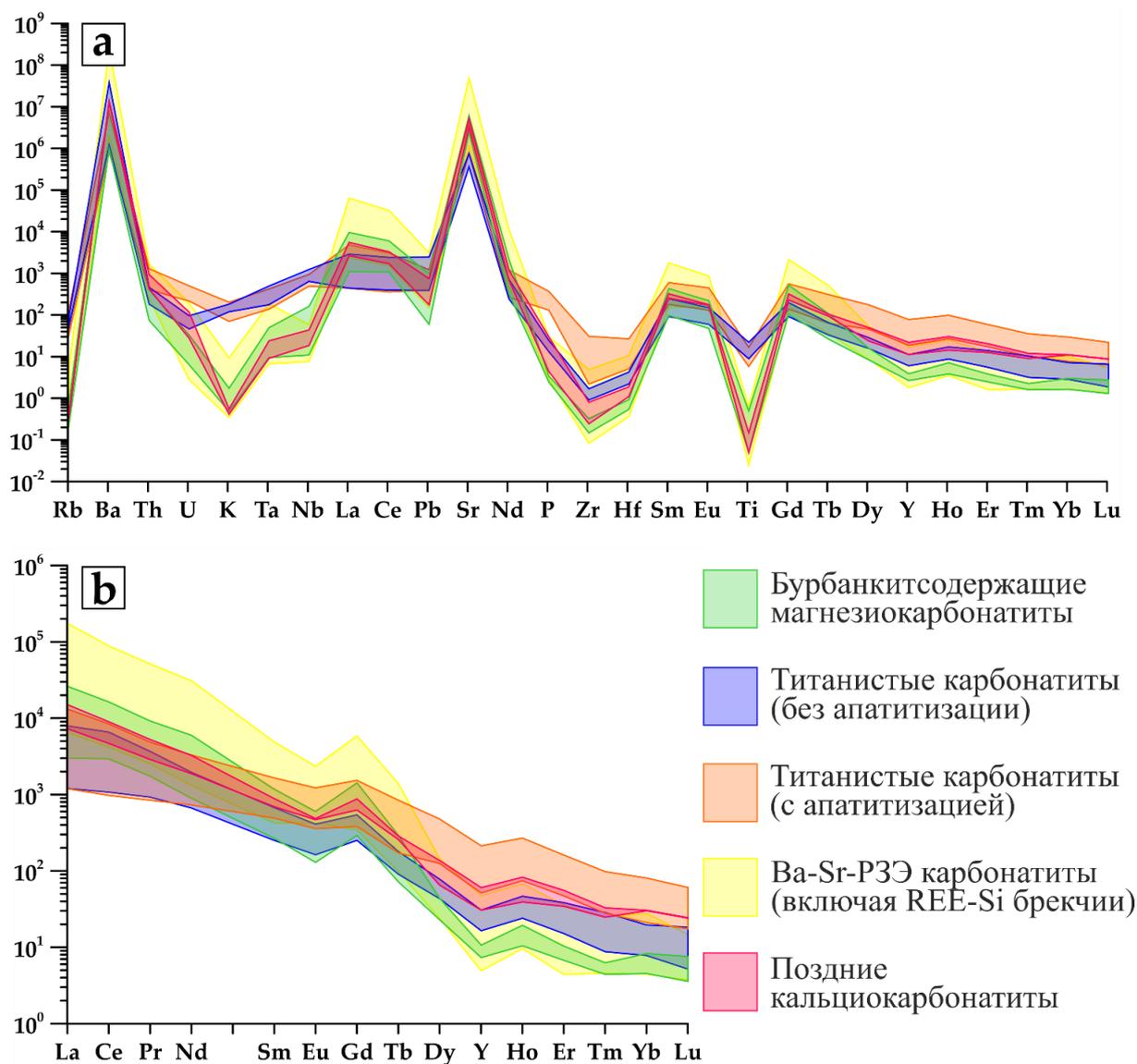


Рисунок 25. Графики нормализации карбонатов Петяйян-Вары на (а) примитивную мантию и (б) хондрит. Значения для нормализации взяты из работы (McDonough and Sun, 1995). Ва-Sr-РЗЭ карбонаты (анкилитовые, баритовые, стронцианитовые и бастнезитовые) рассмотрены совместно. Иллюстрация из работы (Kozlov et al., 2020b)

При этом в большинстве своём карбонаты Петяйян-Вары демонстрируют положительную корреляцию между соотношением La_{CN}/Yb_{CN} и общим содержанием редких земель. Наиболее низкие значения La_{CN}/Yb_{CN} характерны для пород, содержащих апатит второй генерации (Ар-2), обогащённый тяжёлыми редкими землями. Наиболее высокие значения этого отношения свойственны для карбонатов, имеющих в составе бастнезит и, в большей степени, анкилит, то есть минералы, включающие преимущественно лёгкие РЗЭ. В кальциокарбонатах единственной собственно редкоземельной минеральной фазой является анкилит из обломков окружающих карбонатов, захваченных, по-видимому, при образовании кальциокарбонатов. В качестве примесей редкие земли присутствуют и в самом кальците. Как было показано на примере карбонатов комплексов Али (Aley), Британская Колумбия, Канада, и Бир-Лодж, США,

для кальцита из метасоматизированных карбонатитов характерен плоский спектр распределения РЗЭ (Chakhmouradian *et al.*, 2016). Следовательно, относительно низкая величина отношения La_{CN}/Yb_{CN} в кальциокарбонатитах, вероятнее всего, обусловлена наибольшим вкладом РЗЭ из кальцита в общую сумму РЗЭ в породе.

Сопоставление содержания РЗЭ и индекса их фракционирования La_{CN}/Yb_{CN} приведено на [Рисунке 26](#). Наблюдается прямая корреляция между этими двумя параметрами с их согласованным ростом в последовательности: кальциокарбонатиты участка Неске-Вара → титанистые карбонатиты → бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты, баритовые карбонатиты, гибридные породы и кальциокарбонатиты участка Петяйян-Вара → бастнезитовые карбонатиты → стронцианитовые карбонатиты → анкилитовые карбонатиты. Эта последовательность согласуется с результатами изучения химического состава главных минералов-концентраторов РЗЭ карбонатитов участка Петяйян-Вара (см. [Таблицу 4](#)). Так, для анкилита определены максимальные значения La/Nd отношения (3.8 ± 0.6), в то время как более поздние фазы бастнезит и монацит характеризуются более скромными величинами данного параметра (2.3 и 1.7 соответственно). Таким образом, перераспределение редкоземельных элементов в ходе формирования карбонатитов участка Петяйян-Вара сопровождалось их непрерывным фракционированием.

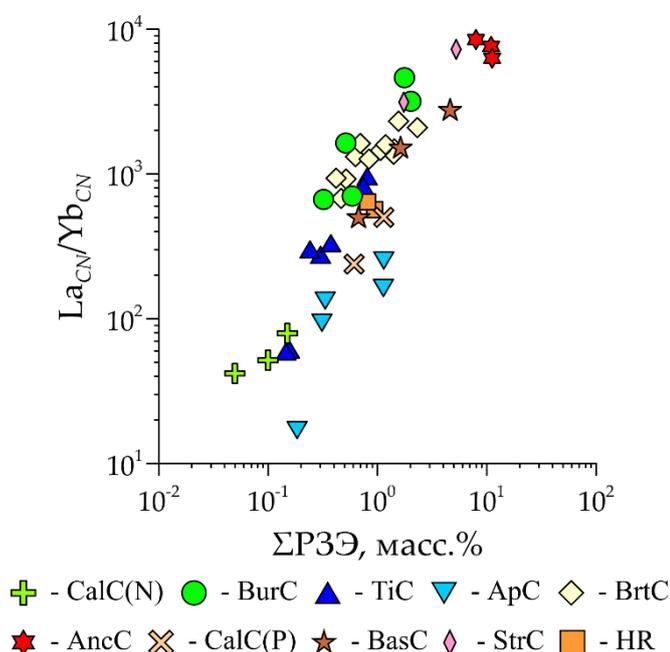


Рисунок 26. Зависимость общего содержания РЗЭ (масс.%) от отношения La_{CN}/Yb_{CN} для выявленных разновидностей карбонатитов участка Петяйян-Вара и кальциокарбонатитов участка Неске-Вара (массив Вуориярви). Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонатиты Неске-Вары; BurC – бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты; TiC – титанистые карбонатиты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонатиты; BrtC – баритовые карбонатиты; AncC – анкилитовые карбонатиты; CalC(P) – кальциокарбонатиты Петяйян-Вары; BasC – бастнезитовые карбонатиты; StrC – стронцианитовые карбонатиты; HR – гибридные породы.

4.2. Статистическое сопоставление минералогических и геохимических данных

Чтобы выявить статистическую связь между минералогическими и геохимическими характеристиками карбонатитов Петяйян-Вары, была разработана авторская методика, подробно описанная в работах (Fomina *et al.*, 2020, 2019; Kozlov *et al.*, 2020a) и тезисно изложенная в главе 2. Факторному анализу была подвергнута комбинированная выборка, включающая как рентгеновские дифрактограммы валовых проб карбонатитов Петяйян-Вары, так и их химические составы. По результатам минералогического ФА было выявлено по меньшей мере 13 факторов, имеющих статистически значимую связь с распределением петрогенных и редких элементов (Таблицы 7 и 8). Графики факторных нагрузок (r^{FA}) этих факторов приведены на Рисунке 27.

Таблица 7. Факторные нагрузки (r^{FA}) петрогенных элементов на факторы, статистически значимо связанные с распределением элементов в породе.

Эле- мент:	Brt*	Dol	Cal	Anc	Mcc	Phl	Ap	Qz	Str	Gth	Ab	Aeg	Bsn
Si	-0.23	-0.30	-0.04	-0.01	0.76	0.20	0.04	0.38	-0.05	0.08	0.16	0.14	0.07
Ti	-0.25	-0.24	-0.05	-0.14	0.75	0.24	0.06	-0.06	-0.07	-0.08	-0.05	0.03	-0.11
Al	-0.22	-0.31	0.03	-0.10	0.82	0.30	0.14	-0.08	-0.05	-0.01	0.18	0.03	-0.03
Fe ³⁺	-0.34	-0.39	0.03	-0.18	0.36	0.25	0.15	-0.09	-0.04	0.45	0.14	0.20	-0.06
Fe ²⁺	0.29	0.47	-0.42	-0.32	0.02	-0.03	0.02	-0.02	-0.09	-0.16	-0.17	-0.08	0.03
Fe _T	-0.21	-0.17	-0.20	-0.38	0.41	0.26	0.18	-0.11	-0.10	0.41	0.06	0.18	-0.05
Mn	0.36	0.56	-0.23	-0.23	-0.39	-0.10	-0.05	-0.09	-0.07	-0.01	0.12	-0.02	0.13
Mg	0.13	0.59	-0.56	-0.25	-0.42	-0.03	-0.17	-0.04	0.00	-0.01	-0.06	-0.05	-0.03
Ca	-0.25	0.02	0.64	-0.26	-0.54	-0.18	0.06	-0.21	-0.11	-0.08	-0.10	-0.07	-0.05
Na	-0.17	-0.29	0.07	-0.10	0.31	0.04	0.08	-0.04	-0.01	0.00	0.41	0.75	-0.02
K	-0.21	-0.27	0.01	-0.13	0.84	0.29	0.15	-0.07	-0.06	0.00	0.07	0.03	-0.04
P	-0.17	-0.24	-0.02	-0.10	0.10	0.10	0.92	-0.08	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	0.00
C	-0.13	0.41	0.04	-0.11	-0.73	-0.25	-0.26	-0.11	0.03	-0.13	-0.11	-0.13	-0.01
F	-0.17	-0.27	-0.02	-0.07	0.06	0.69	0.62	-0.02	0.03	-0.04	-0.02	-0.01	0.10
S _T	0.93	0.01	-0.12	0.25	-0.11	-0.06	-0.04	-0.03	-0.07	-0.01	-0.02	-0.04	-0.01
Cl	0.03	0.00	-0.19	-0.07	0.14	-0.04	-0.02	0.03	0.04	0.36	0.04	0.01	-0.12
Sr	-0.08	-0.15	-0.03	0.72	-0.24	-0.06	-0.07	0.04	0.59	-0.06	-0.04	-0.05	0.04
Ba	0.92	0.02	-0.12	0.19	-0.13	-0.06	-0.07	-0.06	-0.08	-0.03	-0.03	-0.04	-0.01
РЗЭ	0.02	-0.23	-0.05	0.88	-0.20	-0.06	-0.05	0.14	0.16	-0.01	-0.06	-0.05	0.17

* Здесь, в Таблице 8 и на Рисунках 27 и 30 аббревиатуры отражают минералогическую интерпретацию факторов (пояснения в тексте): Brt – барит, Dol – доломит, Cal – кальцит, Anc – анкилит-(Ce), Mcc – микроклин, Phl – флогопит, Ap – фторапатит, Qz – кварц, Str – стронцианит, Gth – гётит, Ab – альбит, Aeg – эгирин, Bsn – бастнезит-(Ce). Здесь и в Таблице 8 красным цветом и жирным шрифтом выделены статистически значимые факторные нагрузки.

Таблица 8. Факторные нагрузки (r^{FA}) редких элементов на факторы, статистически значимо связанные с распределением элементов в породе.

Эле- мент:	Brt*	Dol	Cal	Anc	Mcc	Phl	Ap	Qz	Str	Gth	Ab	Aeg	Bsn
Nb	-0.13	0.00	-0.07	-0.10	0.48	0.24	0.06	-0.06	0.03	-0.10	0.03	0.13	-0.13
Ta	-0.19	-0.20	-0.10	-0.18	0.51	0.34	0.06	-0.13	0.22	-0.14	-0.09	0.03	-0.19
Zr	-0.20	-0.23	-0.04	-0.13	0.06	-0.02	0.82	-0.01	0.00	0.10	-0.05	0.35	-0.01
Hf	-0.26	-0.29	-0.02	-0.09	0.14	0.02	0.67	-0.05	0.17	0.10	-0.07	0.47	-0.05
U	-0.26	-0.25	-0.01	-0.16	0.13	0.17	0.82	0.03	0.06	0.07	-0.06	-0.07	0.12
Th	0.21	-0.23	-0.03	0.10	-0.20	-0.10	0.32	0.14	0.03	-0.07	-0.09	-0.12	0.49
Li	-0.08	-0.18	0.02	-0.06	0.14	0.96	0.06	-0.03	-0.01	0.00	0.02	0.03	-0.01
Rb	-0.20	-0.28	0.02	-0.12	0.73	0.52	0.12	-0.08	-0.06	-0.01	0.11	0.09	-0.03
Cs	-0.09	-0.04	-0.03	0.05	0.12	0.69	0.08	-0.08	-0.12	-0.11	0.04	-0.06	-0.07
Y	-0.20	-0.31	0.13	-0.06	0.05	-0.01	0.87	0.03	0.01	0.05	-0.01	-0.01	-0.04
La	0.02	-0.23	-0.05	0.89	-0.20	-0.06	-0.05	0.12	0.14	-0.03	-0.05	-0.04	0.14
Ce	0.04	-0.22	-0.07	0.87	-0.21	-0.07	-0.06	0.16	0.16	-0.02	-0.06	-0.05	0.21
Pr	0.05	-0.23	-0.08	0.86	-0.21	-0.07	-0.06	0.17	0.18	0.00	-0.06	-0.05	0.24
Nd	0.04	-0.23	-0.07	0.87	-0.21	-0.06	-0.05	0.15	0.17	0.01	-0.05	-0.05	0.22
Sm	0.18	-0.29	-0.09	0.77	-0.23	-0.09	0.07	0.22	0.12	0.05	-0.05	-0.08	0.30
Eu	0.23	-0.35	-0.10	0.72	-0.24	-0.10	0.21	0.18	0.11	0.06	-0.02	-0.07	0.27
Gd	0.02	-0.26	-0.06	0.85	-0.23	-0.08	0.03	0.14	0.15	0.01	-0.06	-0.06	0.23
Tb	-0.02	-0.36	-0.02	0.72	-0.20	-0.10	0.30	0.18	0.09	0.06	-0.05	-0.07	0.23
Dy	-0.19	-0.36	0.08	0.07	-0.01	-0.01	0.85	0.04	0.04	0.08	-0.01	0.00	0.03
Ho	-0.20	-0.33	0.13	-0.03	0.05	0.01	0.86	0.03	0.02	0.06	0.00	-0.01	-0.02
Er	-0.17	-0.31	0.15	-0.10	0.09	0.03	0.87	0.01	-0.01	0.06	0.02	0.03	-0.01
Tm	-0.22	-0.32	0.12	-0.14	0.08	0.08	0.84	0.03	0.00	0.05	0.03	0.06	0.02
Yb	-0.17	-0.36	0.21	0.01	0.03	0.04	0.83	0.03	-0.01	0.06	0.00	0.05	0.03
Lu	-0.20	-0.37	0.22	-0.08	0.04	0.09	0.81	0.02	-0.02	0.03	0.03	0.11	0.01
Ni	-0.22	-0.12	-0.06	-0.17	0.13	0.06	-0.05	0.14	-0.03	0.85	-0.17	0.01	0.11
Co	-0.30	-0.20	0.23	-0.11	0.20	0.32	0.05	0.08	-0.08	0.53	-0.21	0.09	-0.07
V	-0.20	-0.26	-0.05	-0.29	0.63	0.20	0.13	0.04	-0.06	0.23	-0.17	0.05	-0.09
Cr	-0.14	0.13	0.20	-0.21	0.57	0.14	-0.05	0.15	-0.10	0.42	-0.12	0.24	0.13
Cu	-0.12	-0.09	0.15	-0.12	0.19	0.36	0.06	-0.11	0.44	0.15	-0.01	-0.16	-0.03
Zn	-0.13	0.24	-0.09	0.09	0.06	0.02	-0.03	0.31	-0.04	0.59	-0.06	0.05	-0.16
Pb	0.04	0.02	-0.02	-0.18	0.20	0.04	-0.06	0.41	0.04	0.53	0.17	-0.04	-0.18
Mo	-0.16	0.03	-0.15	-0.06	0.12	-0.06	-0.05	0.29	-0.01	0.83	-0.11	-0.08	-0.05

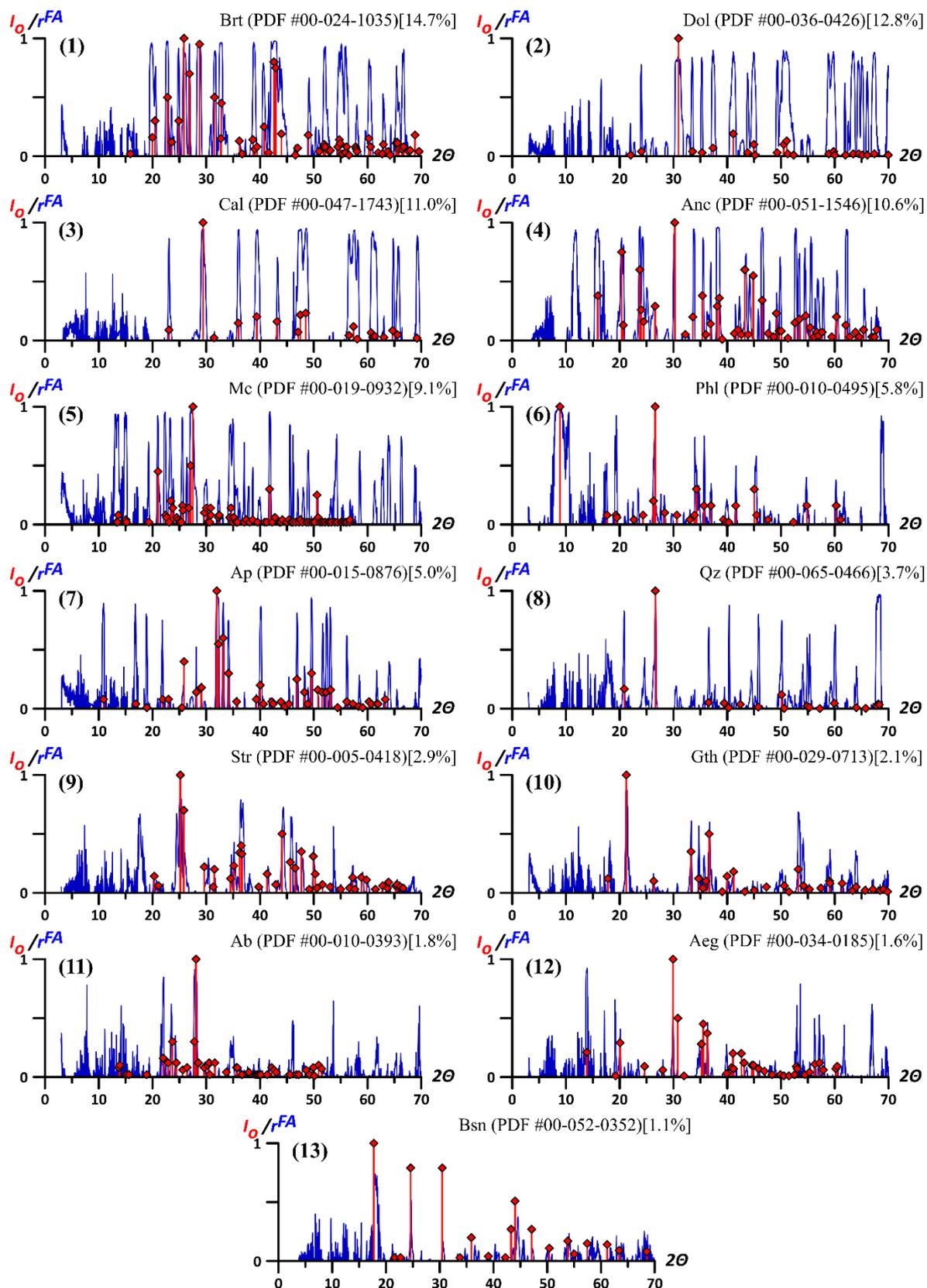


Рисунок 27. Сопоставление графиков факторных нагрузок (r^{FA}) (синие линии; отрицательные факторные нагрузки для упрощения исключены) с позициями пиков на эталонных дифрактограммах минералов-«факторообразователей» (красные столбики; I_0 – относительная интенсивность, максимальный пик приравнен к 1). В квадратных скобках – доля объяснённой дисперсии. Эталонные дифрактограммы минералов взяты из базы ICDD PDF-2, в круглых скобках – номера использованных PDF-карточек.

Исходя из факторных значений и факторных нагрузок на XRPD- и геохимические переменные, было установлено (Fomina *et al.*, 2019), что эти факторы определяются вариациями содержания следующих минералов (в порядке уменьшения объясняемой факторами дисперсии): барит, доломит, кальцит, анкилит-(Ce), микроклин, флогопит, фторапатит, кварц, стронцианит, гётит, альбит, эгирин и бастнезит-(Ce).

Приведённый список фаз почти полностью охватывает набор основных породообразующих и второстепенных минералов в изученных образцах карбонатитов. Таким образом, предлагаемый метод может быть рекомендован для эффективной диагностики минерального состава пород. Кроме того, факторные значения на качественном уровне отражают содержание выявленных минералов в образцах (Kozlov *et al.*, 2020a). Это очевидно, например, при сравнении содержания бария и факторных значений баритового фактора, поскольку барит является единственным минералом-концентратором бария в изученных породах (Рисунок 28). Во всех случаях максимальные факторные значения безошибочно указывают на образцы, наиболее богатые тем минералом, которому соответствует рассматриваемый фактор.

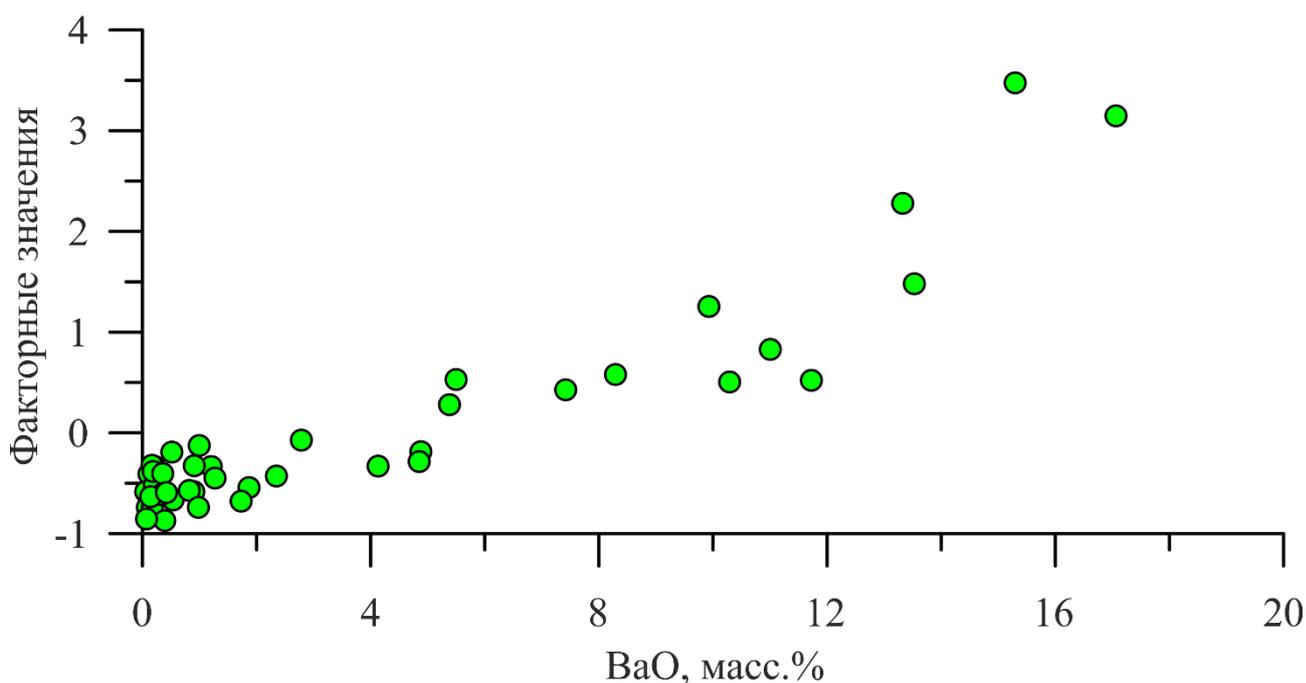


Рисунок 28. Сравнение содержаний бария (BaO, масс.%) с факторными значениями “фактора барита”. Иллюстрация из работы (Fomina *et al.*, 2019).

Графики факторных нагрузок на XRPD-переменные весьма схожи с рентгеновскими спектрами соответствующих минералов из специализированных баз данных XRPD. В данном исследовании использовалась база данных ICDD PDF-2. Сравнение происходило предпочтительно с образцами, хорошо охарактеризованными химически и кристаллографически, с XRPD-спектрами без неиндексированных линий и пиками, $\Delta 2\theta$ разница

положений которых не отличается от теоретически предсказанных значений более чем на 0.03° (в базе ICDD PDF-2 такие эталоны отмечены знаком *). Сходство факторных нагрузок и рентгеновских спектров показано на примере фактора фторапатита (Рисунок 29), соответствующего спектру (7) на Рисунке 27.

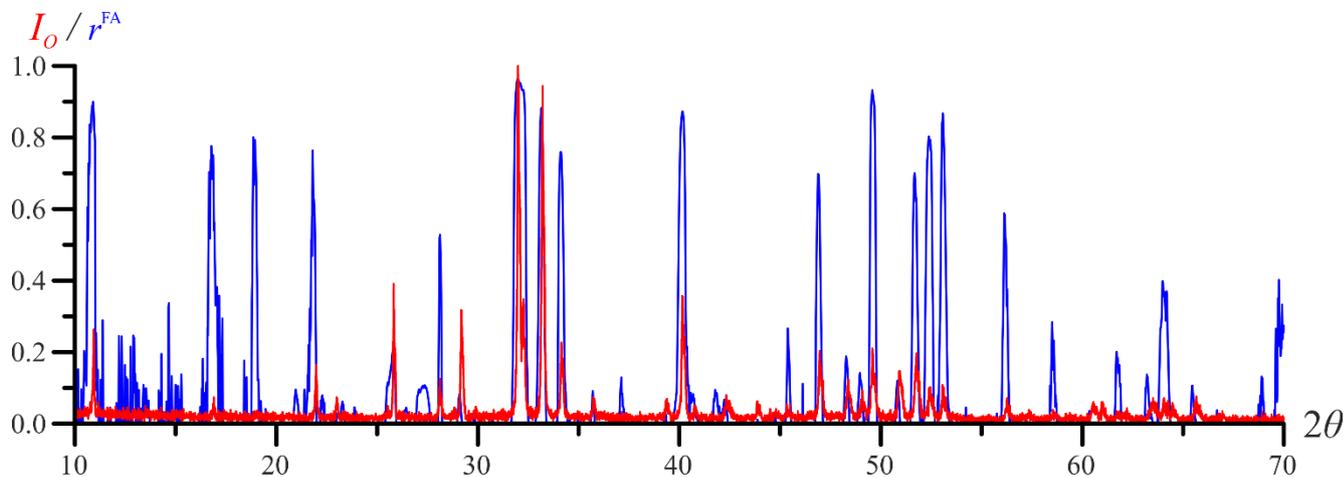


Рисунок 29. Сопоставление рентгеновской дифрактограммы фторапатита из базы RRUFF (анализ R050529, красная линия; I_o – относительная интенсивность, максимальный пик приравнен к 1) с графиком факторных нагрузок (r^{FA}) на фактор апатита (синяя линия, отрицательные факторные нагрузки для упрощения исключены) в диапазоне 2θ от 10° до 70° . Иллюстрация из работы (Fomina *et al.*, 2019).

Положение пиков на графиках факторных нагрузок (r^{FA}) совпадает с положением пиков на рентгенограммах соответствующих минералов с точностью $\pm 0.1^\circ$. Однако интенсивности соответствующих пиков сильно разнятся (Рисунок 30), поскольку на графиках r^{FA} пики зависят не только от интенсивности соответствующих минеральных рефлексов. Как правило, наиболее интенсивные XRPD-пики стандартов соответствуют наибольшим пикам на графиках факторных нагрузок, однако и слабые XRPD-пики порой дают очень интенсивные пики на графиках r^{FA} (см. Рисунок 29). Но все же чаще в области слабых линий стандартов на дифрактограммах соответствующие пики на графиках r^{FA} исчезающе малы или вовсе отсутствуют, что объясняется затухиванием пиков этих линий соседними рефлексами от других минералов и сопутствующим занижением значений факторных нагрузок. Подтверждением данного предположения служит то, что непропорционально высокие интенсивности пиков от ряда слабых линий на графиках факторных нагрузок апатита и некоторых других минералов установлены именно на тех диапазонах 2θ , на которых XRPD-спектры валовых проб лишены рефлексов посторонних минералов и, как следствие, никакого наложения соседних рефлексов не происходит. С учётом этих нюансов идентификация минеральных фаз ожидаемо эффективно осуществляется на основе положения пиков на графиках r^{FA} (Fomina *et al.*, 2020).

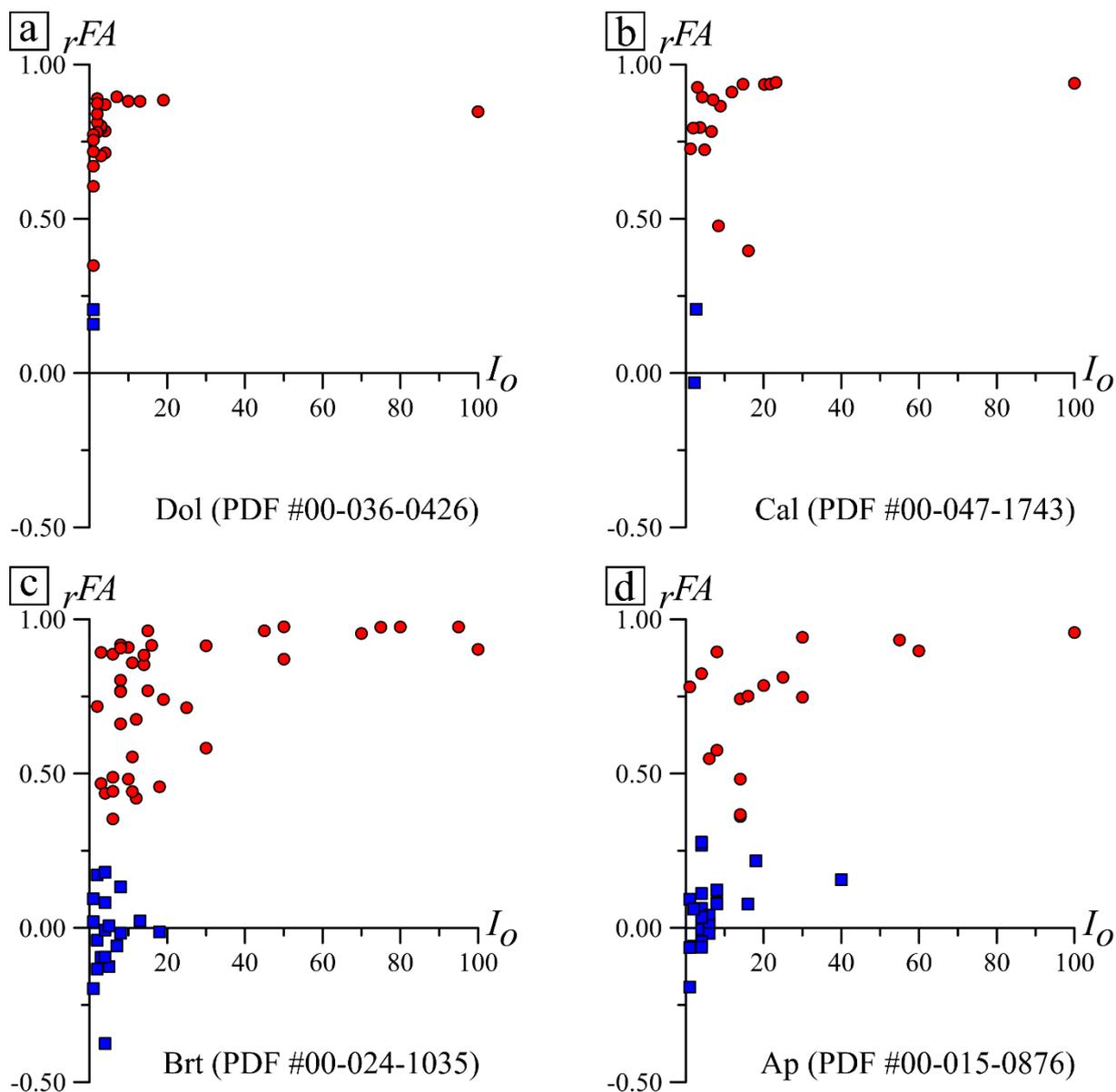


Рисунок 30. Диаграмма в координатах “интенсивность пика (I_O) на дифрактограмме эталона” – “значение факторной нагрузки (r^{FA}) в угле 2θ , соответствующем положению пика на дифрактограмме эталона” для факторов (а) доломита, (б) кальцита, (в) барита и (д) апатита. Красные кружки обозначают наличие на графике r^{FA} пика в диапазоне $\pm 0.1^\circ$ угла 2θ от положения пика эталона, синие квадраты обозначают его отсутствие. Дифрактограммы эталонов взяты из базы данных ICDD PDF-2, соответствующие номера PDF-карточек указаны в скобках. Иллюстрация из работы (Fomina *et al.*, 2019).

Большинство выделенных факторов характеризуется значительными нагрузками (0.8 и более) от одной или нескольких геохимических переменных (см. Таблицы 7 и 8). Для упрощения далее такие переменные будут называться «элементами-индикаторами». Элементы-индикаторы либо входят в кристаллохимическую формулу соответствующего минерала, либо являются его типичными примесными компонентами. Так, например, на фактор барита ожидаемо высоки нагрузки бария (0.92) и серы (0.93), в то время как литий имеет очень высокую нагрузку (0.96) на фактор флогопита. Выявление элементов-индикаторов оказалось полезным для исследования по

нескольким причинам. С одной стороны, присутствие таких элементов существенно упрощают идентификацию минерала, соответствующего фактору. С другой стороны, концентрации элементов-индикаторов также служат геохимическими маркерами, позволяющими дать грубую оценку содержания в породе минерала, связанного с данным элементом-индикатором. Это было подтверждено при минералого-петрографическом изучении. К примеру, в образцах с содержанием Li менее 10 ppm флогопит отсутствует, а в образцах, содержащих более 10 ppm Li, количество флогопита пропорционально концентрации лития и достигает максимума в наиболее богатом литием образце, содержащем 450 ppm Li.

Как было показано (Fomina *et al.*, 2020, 2019; Kozlov *et al.*, 2020a), при достаточно обширной выборке (более 40, а лучше – сотни образцов) разработанная методика имеет высокое разрешение, позволяющее эффективно разделять минералы, имеющие весьма близкое расположение рефлексов на дифрактограммах. Тем не менее в некоторых случаях разделение было далеким от идеала. На графике r^{FA} фактор стронцианита показал высокие пики в углах 17.66° и 24.52° [см. график (9) на Рисунке 27], что не характерно для дифрактограмм этого минерала. Столь же интенсивные пики занимают сходные позиции (17.98° и 24.68°) на графике r^{FA} бастнезита [см. график (13) на Рисунке 27]. Они соответствуют наиболее выраженным рефлексам от плоскостей (002) и (300) бастнезита-(Ce). Причина появления "паразитических" пиков бастнезита на графике r^{FA} фактора стронцианита заключается в тесной ассоциации стронцианита с бастнезитом другой генерации, присутствие которого было выявлено при минералогическом исследовании (напомню, что в породах есть более ранний бастнезит *sensu stricto* с F и более поздний гидроксилбастнезит). Смещение "паразитических" пиков от второй генерации бастнезита в сторону меньших значений 2θ может быть вызвано именно изоморфизмом $F \leftrightarrow (\text{OH})$. Значительные различия в кристаллической структуре бастнезита и гидроксилбастнезита (Yang *et al.*, 2008) могут объяснить появление наблюдаемого сдвига.

Таким образом, извлечённые факторы по крайней мере в некоторых случаях являются выражением не одного, а нескольких минералов. Исходя из базовых свойств рентгеновских дифрактограмм смеси минеральных фаз [см. раздел 2.3 и работы (Jenkins and Snyder, 1996; Klug and Alexander, 1974)], которыми по сути являются породы, такое сочетание возможно только при условии, что пики скрытых дифрактограмм этих минералов пропорциональны друг другу, а значит, и содержанию данных фаз в породах. Данную особенность можно рассматривать как свидетельство того, что объединённые фазы возникли в субстехиометрических количествах во время единой реакции минералообразования и являются парагенными.

Парагенетическая связь может быть проявлена не только в виде "паразитических" пиков. Она также прослеживается в виде высоких факторных нагрузок элементов, вхождение которых

в минерал, связанный с фактором, является кристаллохимически проблематичным. В частности, не находят кристаллохимического объяснения высокие нагрузки Zr (0.82) и Hf (0.67) на фактор апатита, а также Ti (0.75), Nb (0.48) и Ta (0.51) на фактор микроклина (см. Таблицы 7 и 8). Более того, минералы титана, циркония или ниобия не дают соответствующих индивидуальных факторов, хотя оксиды Ti в некоторых образцах являются породообразующими (см. раздел 3.2).

Основным концентратором Zr и Hf является циркон, но его содержание настолько мало, что концентрация Zr в породах не превышает 320 ppm. Вследствие этого на валовых дифрактограммах отсутствуют собственные рефлексы циркона, так же как отсутствуют и его "паразитические" пики на графике r^{FA} для фторапатита. Несмотря на это, чрезвычайно высокие r^{FA} для Zr и Hf чётко указывают на присутствие этих минералов в парагенезисе, что и было подтверждено в ходе петрографо-минералогических исследований (см. раздел 3.2).

Сходным образом объясняется и появление значительных факторных нагрузок Ti, Nb и Ta на факторы микроклина и (в меньшей степени) флогопита (см. Таблицы 7 и 8). Как показали минералогические исследования, эти элементы сконцентрированы в основном в богатых Nb оксидах титана, представленных брукитом (преобладающая фаза), рутилом и анатазом (см. раздел 3.2). Минералы титана или ниобия не дали собственных значимых факторов с высокими нагрузками на Ti, хотя в титанистых карбонатитах они являются породообразующими. Причиной этому послужило совпадение большинства интенсивных пиков брукита с пиками микроклина, который в данных породах весьма распространён, и их слияние в единый график r^{FA} .

Проведённое сопоставление минералогических и геохимических данных позволило установить на статистически значимом уровне главные минералы-концентраторы тех или иных химических элементов. В большинстве случаев каждый элемент оказался сконцентрирован в одном или двух минералах. Например, Si сосредоточен в основном в микроклине *Msc* и кварце *Qz*; K, Al и Rb – в микроклине и, в гораздо меньшей степени, во флогопите (*Phl*); флогопит также отвечает за концентрирование Li и Cs; почти все Ti, Nb и Ta находятся в оксидах титана (*Ti ox.*); Fe^{3+} сконцентрирован в оксидах и гидроксидах Fe (*Fe ox.*), а Fe^{2+} – в доломите (*Dol*). Основным хозяином Mn и Mg также является доломит, который, как наиболее распространённый карбонат, несёт основную часть углерода; кальцит *Cal*, второй по распространённости минерал, отвечает в породах за распределение Ca; Na сконцентрирован в эгирине *Aeg* и альбите *Ab*; Ba и S почти исключительно содержатся в барите *Brt*; апатит *Ap* – носитель фосфора, тяжёлых редкоземельных элементов и, наряду с флогопитом, фтора; апатит тесно связан с цирконом *Zrn*, содержащим Zr и Hf; апатит и бастнезит *Bsn* играют ведущую роль в распределении Th, в то время как анкилит *Anc* и стронцианит *Str* содержат большую часть Sr; почти весь объём лёгких редкоземельных элементов находится в анкилите и, в меньшей степени, в бастнезите.

Как было отмечено в разделе 2.3, факторный анализ был использован в два этапа. На втором этапе с помощью факторного анализа была изучена выборка, состоящая исключительно из химических анализов карбонатитов участка Петяйян-Вара. Два главных по весу фактора *F-I* и *F-II*, выделенных в ходе второго этапа статистического исследования, имеют вид:

$$F - I_{28} = \frac{C_{66} Mg_{53} Mn_{53} Ba_{52} S_{51} La-Gd_{34-41} Sr_{37}}{K_{80} Rb_{80} Al_{79} U_{78} Dy-Lu_{64-78} Fe_{76}^{3+} V_{75} Fe_{74}^T P_{72} F_{71} Y_{71} Ti_{71} Zr_{71} Hf_{71} Si_{66} Co_{59} Ta_{59} Na_{52} Nb_{51} Li_{50} Cr_{46} Cs_{38}},$$

$$F - II_{19} = \frac{La-Tb_{81-96} Sr_{70} Dy-Lu_{41-65} Th_{55} Y_{51} P_{41} U_{38} Zr_{37} Hf_{35} F_{30}}{Fe_{43}^{2+} Mg_{42} Mn_{35} Cr_{32}},$$

где подстрочный индекс фактора обозначает долю общей дисперсии, объясняемой данным фактором (вес фактора в процентном исчислении), а подстрочный индекс элемента обозначает нагрузку данного элемента на фактор, помноженную на 100. В числителе показаны элементы, прямо коррелирующие с фактором, в знаменатель входят элементы с обратной корреляцией. Представлены только элементы со значимыми факторными нагрузками $r > |r_{crit}|$ (для выборки из 43 анализов проб модуль критического значения r_{crit} составляет 0.30 при уровне значимости $p=0.05$). Выявленные на первом этапе статистического исследования минералы-концентраторы позволили без усилий провести минералогическую интерпретацию геохимических переменных (Рисунок 31). Это позволило на плоскости, определяемой двумя рассматриваемыми факторами, очертить поля, оконтуривающие фигуративные точки, связанные с минералами выявленных ассоциаций. Данная факторная плоскость наглядно отображает химическую специфику карбонатитов Петяйян-Вары и позволяет проследить направленность процессов, вызвавших их появление.

Первый фактор выделил титанистые карбонатиты среди всех остальных пород. Факторные нагрузки указывают на то, что процесс становления титанистых пород сопровождался накоплением K, Na, Al, Si и всего спектра высокозарядных элементов. Второй фактор отражает воздействие процессов, связанных с накоплением РЗЭ, включающее (1) привнос фосфора в титанистые породы, сопровождающийся интенсивной апатитизацией, и (2) Ba-Sr-редкоземельный метасоматоз первичных (бурбанкитсодержащих) магнезиокарбонатитов. Тяжёлые редкоземельные элементы (Y, Dy-Lu) накапливались преимущественно во время первого процесса, а лёгкие (La-Gd) – во время второго. Апатитизация также сопровождалась разделением высокозарядных элементов: Ti, Nb и Ta сосредоточены в титанистых карбонатитах, а Zr и Hf – только в апатитизированных участках этих пород.

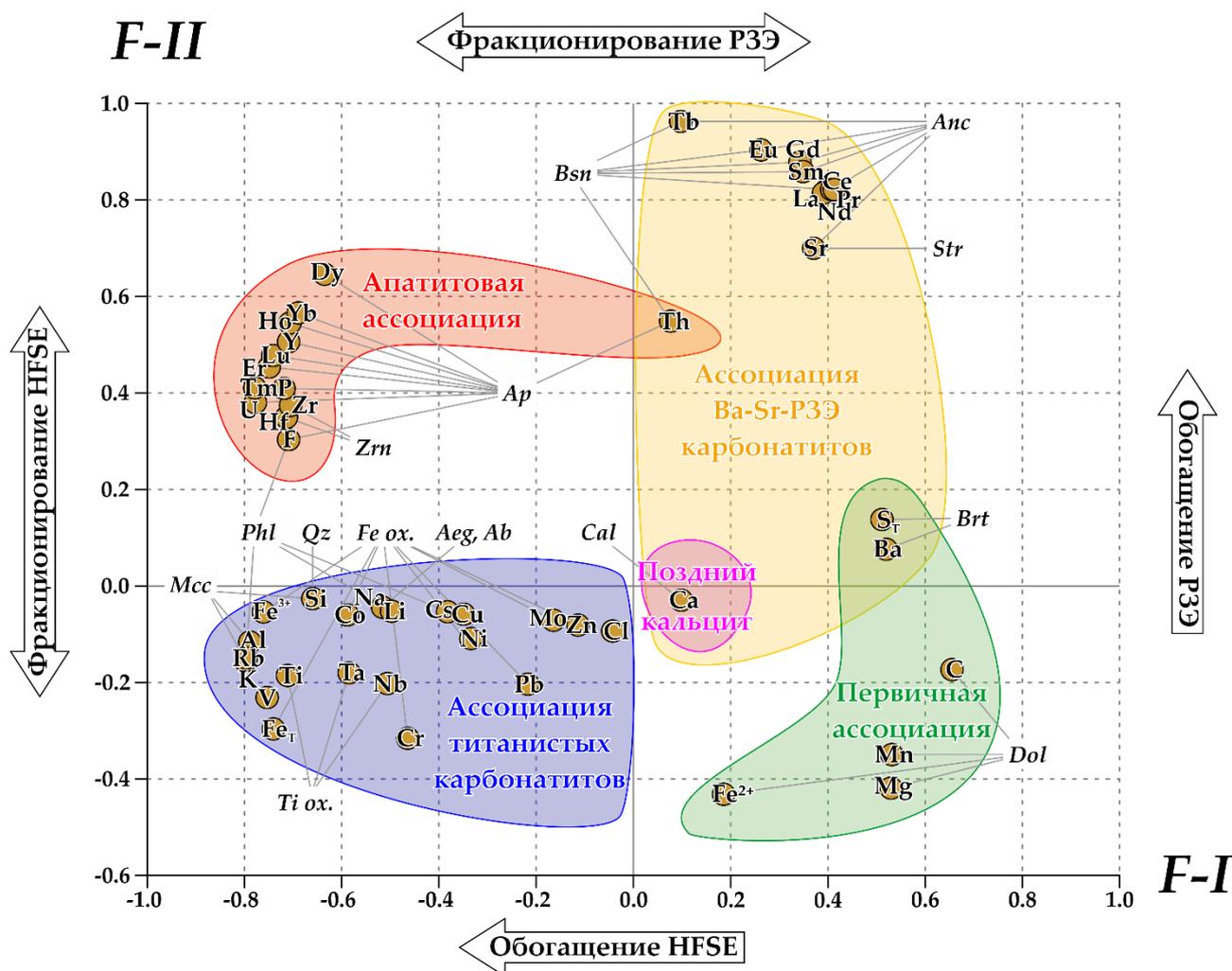
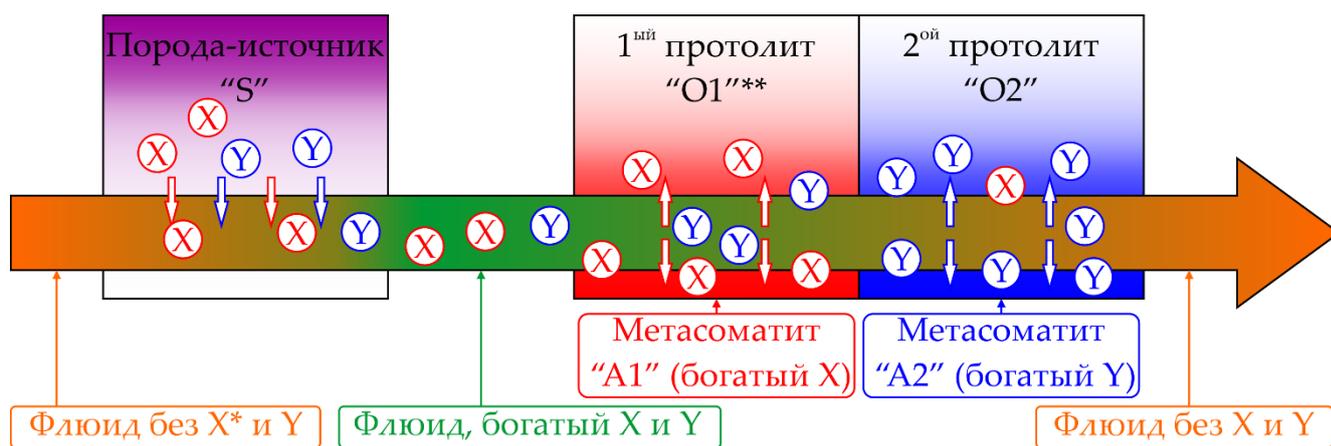


Рисунок 31. Фигуративные точки петрогенных и редких элементов на факторной плоскости, сформированной двумя факторами с наибольшими собственными значениями. Закрашенные цветом поля охватывают группы элементов, соответствующих той или иной минеральной ассоциации. Иллюстрация из работы (Fomina *et al.*, 2019).

4.3. Масс-баланс комплементарных метасоматических процессов с помощью изоконного анализа

Изучение метасоматических процессов, приведших к формированию современного облика карбонатов участка Петяйян-Вара, поставило интересную задачу о перераспределении элементов в ходе нескольких сопряжённых процессов, одновременно задействованных при формировании геологического объекта. Оригинальная методика масс-баланса, основанная на традиционном изоконном анализе, опубликована в работе (Kozlov and Fomina, 2022). Данная методика представляет интерес, так как может быть применена к широкому кругу геологических объектов.

Геологический объект, к которому применима предлагаемая математическая модель, можно охарактеризовать следующим образом. Пусть исходя из геологических предпосылок существовала некая порода-источник S , подвергшаяся воздействию метасоматического процесса. Флюид изъят из нее компоненты x и y и перенес их в породы (O_1, O_2, etc), ставшие протолитами для исследуемых метасоматических пород. Часто в качестве протолита выступает лишь одна порода, в таком случае $O_1 = O_2 = etc$. Кроме того, в частном случае возможно совпадение S и O . В результате метасоматического события по протолиту сформировались породы нескольких зон (A_1, A_2, etc). При этом в породе A_1 отложился основной объём компонента x , в результате чего концентрация этого компонента в породе A_1 стала равна $C_x^{A_1}$. В свою очередь, в породах A_2 отложился основной объём компонента y (в породе A_2 концентрация $C_y^{A_2}$). Данный набор процессов (т. е. изъятие флюидом компонентов x и y и переотложение в породах зон A_1 и A_2) мы и будем рассматривать в качестве “комплементарных метасоматических процессов”. Схематически геологический профиль таких процессов изображён на [Рисунке 32](#).



* X и Y обозначают ремобилизованные флюидом компоненты
 ** O_1 и O_2 могут быть одной породой

Рисунок 32. Геологический профиль комплементарных метасоматических процессов. Иллюстрация из работы ([Kozlov and Fomina, 2022](#)).

В породах прочих зон (обобщим их как A_3) возможно также откладывались компоненты x и y , но в значительно (на порядки) меньших количествах, чем в породах A_1 и A_2 . В таком случае с помощью результатов изоконного анализа можно оценить, какие массы пород зон A_1 (m^{A_1}) и A_2 (m^{A_2}) сформируются из заданной массы задействованной породы-источника (m^S). Данная оценка предполагает, что (а) в первичном флюиде нет или очень мало компонентов x и y , (б) флюид выносит абсолютно весь объём компонентов x и y из породы-источника и (с) весь этот объём x и y осаждается исключительно в породах A_1 и A_2 . Очевидно, что по меньшей мере два последних условия не достижимы в природных объектах. Поэтому в итоге расчётов мы получаем максимально возможные значения m^{A_1} и m^{A_2} . Истинные значения m^{A_1} и m^{A_2} будут ниже (в случае

соблюдения первого условия), однако, как будет показано далее, расчётных значений оказывается вполне достаточно для оценки масштаба массопереноса и интерпретации результатов с точки зрения геологической обстановки протекания процессов.

Математически оценка параметров m^S , m^{A1} и m^{A2} осуществляется следующим образом. На основании изоконного анализа вычисляются абсолютные значения привноса компонентов x и y в породы зоны $A1$. В терминах изоконного анализа они имели бы обозначения $\Delta M_x^{A1}/M^{O1}$ и $\Delta M_y^{A1}/M^{O1}$ (Grant, 1986). Для упрощения изложения обозначу эти параметры как X^{A1} и Y^{A1} соответственно. Аналогично абсолютные значения привноса компонентов x и y в породы зоны $A2$ будут обозначены как X^{A2} и Y^{A2} . Необходимо учитывать, что полученное с помощью изоконного анализа абсолютное значение привноса компонента определяется относительно массы исходной породы-протолита, а не изменённой породы. В связи с этим для корректного расчёта необходимо абсолютное значение привноса компонента разделить на коэффициент изменения массы (MC), являющийся одним из результатов изоконного анализа. Концентрацию компонентов x и y в породе-источнике обозначу как C_x^S и C_y^S соответственно. Для метасоматических процессов, удовлетворяющих приведённому выше геологическому профилю, соотношение параметров m^S , m^{A1} и m^{A2} задаётся системой уравнений:

$$m^S \times C_x^S = \frac{X^{A1}}{MC^{A1}} \times m^{A1} + \frac{X^{A2}}{MC^{A2}} \times m^{A2} \text{ (Уравнение 1),}$$

$$m^S \times C_y^S = \frac{Y^{A1}}{MC^{A1}} \times m^{A1} + \frac{Y^{A2}}{MC^{A2}} \times m^{A2} \text{ (Уравнение 2).}$$

Преобразование уравнения (1) для единичного значения параметра m^S позволяет выразить величину m^{A1} через уравнение:

$$m^{A1} = \frac{(C_x^S \times MC^{A2} - X^{A2} \times m^{A2}) \times MC^{A1}}{X^{A1} \times MC^{A2}} \text{ (Уравнение 3).}$$

Подстановка уравнения (3) в уравнение (2) при единичном значении параметра m^S даёт:

$$m^S \times C_y^S = \frac{Y^{A1}}{MC^{A1}} \times \frac{(C_x^S \times MC^{A2} - X^{A2} \times m^{A2}) \times MC^{A1}}{X^{A1} \times MC^{A2}} + \frac{Y^{A2}}{MC^{A2}} \times m^{A2} \text{ (Уравнение 4).}$$

Преобразование уравнения (4) позволяет выразить m^{A2} через известные параметры C_x^S , C_y^S , X^{A1} , Y^{A1} , X^{A2} , Y^{A2} и MC^{A2} :

$$m^{A2} = \frac{(C_y^S \times X^{A1} - C_x^S \times Y^{A1}) \times MC^{A2}}{(X^{A1} \times Y^{A2} - X^{A2} \times Y^{A1})} \text{ (Уравнение 5).}$$

В свою очередь подстановка решения уравнения (5) в уравнение (3) позволяет найти значение m^{A1} . Результатом этих простых вычислений становится ответ на вопрос, каковы пропорции масс участвовавших в метасоматическом процессе пород A , B и S (в предельном случае). Так как изоконный анализ сам по себе требует знания плотностей пород, то имеющихся данных *a priori* достаточно для перехода от масс к объёмам пород A , B и S .

При изучении карбонатитов участка Петяйян-Вара массива Вуориярви мы столкнулись с двумя процессами, подходящими под вышеописанный геологический профиль (Fomina and Kozlov, 2021; Kozlov *et al.*, 2020b; Prokopyev *et al.*, 2020).

Первый процесс (причастность к нему отмечена символом ') представляет собой формирование баритовых (порода A1') и анкилитовых (порода A2') карбонатитов по бурбанкитсодержащим магниокарбонатитам (порода O1'). В качестве компонентов x' и y' выступают BaO и PЗЭ₂O₃ соответственно. Для этих компонентов в качестве породы-источника (S') выступили те же бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты (т.е. S' = O1'). Подобный механизм формирования редкоземельных карбонатитов рассматривается для многих карбонатитовых комплексов (Wall *et al.*, 1997).

Второй процесс (причастность к нему отмечена символом ") включает в себя формирование бастнезитовых (порода A1") и стронцианитовых (порода A2") карбонатитов за счёт привноса вещества, образовавшегося при растворении анкилитовых карбонатитов (порода-источник S"). Компонентом x'' являются PЗЭ₂O₃, а y'' – SrO. Предполагаемый механизм формирования данных пород Петяйян-Вары описан, например, для комплекса Бир-Лодж, США (Moore *et al.*, 2015). При этом метасоматической переработке подверглись все те же бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты. Исходя из геологии объекта, в качестве протолита были взяты бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты вблизи бастнезитовых (порода O1") и стронцианитовых (порода O2" = O1') карбонатитов. Два протолита были использованы для чистоты эксперимента, так как бастнезитовые и стронцианитовые карбонатиты разобщены в пространстве на сотни метров. Однако численный эксперимент показал, что использование одного (общего) протолита практически не влияет на конечный результат.

Отмечу, что есть веские основания полагать, что первично флюиды, воздействовавшие на породы-источники, содержали очень мало рассматриваемых компонентов x и y . Важно, что рассматриваемыми компонентами (Sr, Ba и PЗЭ) весьма богаты карбонатиты и очень бедны вмещающие их породы. Таким образом, их привнос из внешнего источника является крайне маловероятным, в то время как их перераспределение между указанными типами карбонатитов подтверждено геологическими методами (Fomina and Kozlov, 2021; Kozlov *et al.*, 2020b; Prokopyev *et al.*, 2020). Именно так выглядит геологический профиль процессов, к которым применима рассматриваемая методика. Химические составы и плотности всех указанных пород приведены в Таблице 9. Результаты масс-баланса с помощью изоконного анализа приведены в Таблице 10. В обеих таблицах отмечены необходимые для расчёта параметры.

Таблица 9. Химический состав (масс.%) и плотность ρ (г/см³) карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви), использованных для изоконного анализа

Образец:	15K05A-25.5a	15K10-00.0	15K05-24.5	15K05A-25.5c	15K10-02.5b	15K05A-15.0
Порода ¹ :	BurC	BurC	BrtC	AncC	BasC	StrC
Роль ² :	S'=O1'=O2'=O2''	O1''	A1'	A2'=S''	A1''	A2''
SiO ₂	0.01	0.94	0.40	5.92	19.13	0.96
TiO ₂	0.06	0.10	0.07	0.04	0.10	0.12
Al ₂ O ₃	0.04	0.11	0.02	0.69	0.07	0.22
Fe ₂ O ₃	1.02	1.63	1.13	1.31	2.47	1.96
FeO	1.84	1.85	3.14	0.50	2.19	2.30
MnO	1.12	1.12	1.51	0.47	1.08	1.06
MgO	15.34	14.84	12.70	4.18	10.52	13.84
CaO	33.54	33.52	21.73	26.91	22.81	26.44
Na ₂ O	0.14	0.10	0.05	0.09	0.10	0.08
K ₂ O	0.04	0.05	0.27	0.01	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.07	0.05	0.18	0.62	0.27	0.11
CO ₂	44.82	44.63	32.65	31.48	33.18	40.63
F	0.018	0.019	0.009	0.088	0.14	0.049
SO ₃	0.12	0.03	5.18	2.08	0.16	0.28
Cl	0.018	0.005	0.010	0.015	0.007	0.010
H ₂ O	0.20	0.24	0.28	0.26	0.3	0.04
SrO	0.95	0.50	0.79	7.40 ($C_y^{S''}$)	2.83	6.43
BaO	0.39 ($C_x^{S'}$) ³	0.07	17.06	4.85	0.36	0.82
$\Sigma P3Э_2O_3$	0.53 ($C_y^{S'}$)	0.34	1.70	13.92 ($C_x^{S''}$)	4.99	2.24
Сумма	100.26	100.14	98.88	100.84	100.71	97.60
ρ^4	2.93	2.86	3.03	3.06	2.87	2.87

¹ Здесь и в [Таблице 10](#) использованы следующие аббревиатуры для обозначения карбонатитов: BurC – бурбанкитсодержащий магниокарбонатит; BrtC – баритовый карбонатит; AncC – анкилитовый карбонатит; BasC – бастнезитовый карбонатит; StrC – стронцианитовый карбонатит.

² Здесь и в [Таблице 10](#) роль(и) пробы в модельных расчётах обозначена следующими символами: S – порода-источник; O1 – протолит для изменённых пород зоны A1; O2 – протолит для изменённых пород зоны A2; A1 – изменённая порода зоны A1; A2 – изменённая порода зоны A2. Знаком (') обозначена принадлежность к первому рассматриваемому процессу, знаком (") – ко второму процессу. Пояснения в тексте.

³ Здесь и в [Таблице 10](#) величины, необходимые для расчётов в рамках представленных примеров, отмечены принятыми в тексте обозначениями, приведёнными в круглых скобках.

⁴ Плотность пород (ρ) была определена методом гидростатического взвешивания.

Таблица 10. Абсолютные значения привноса-выноса компонентов $\Delta M_i^A/M^0$ (в г на 100 г протолита) и коэффициенты изменения массы (параметр MC) и объёма (параметр VC), рассчитанные с помощью изоконного анализа в программе GeoIso (Coelho, 2006) для моделей процессов формирования карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви)

Компонент	Первый процесс:		Второй процесс:	
	BurC (O1') → BrtC (A1')	BurC (O2') → AncC (A2')	BurC (O1'') → BasC (A1'')	BurC (O2'') → StrC (A2'')
SiO ₂	0.40	8.87	26.05	1.05
TiO ₂	0.01	0.00	0.04	0.07
Al ₂ O ₃	-0.02	1.00	-0.01	0.20
Fe ₂ O ₃	0.15	0.95	1.85	1.15
FeO	1.41	-1.09	1.24	0.71
MnO	0.44	-0.42	0.40	0.06
MgO	-2.20	-9.07	0.00	0.00
CaO	-11.05	6.83	-1.34	-4.23
Na ₂ O	-0.09	-0.01	0.04	-0.05
K ₂ O	0.24	-0.02	-0.03	-0.03
P ₂ O ₅	0.12	0.86	0.33	0.05
CO ₂	-11.03	2.40	2.18	0.21
F	-0.01	0.11	0.18	0.04
SO ₃	5.24	3.00	0.20	0.19
Cl	-0.01	0.00	0.01	-0.01
SrO	-0.13	10.15	3.49 (Y ^{A1''})	6.18 (Y ^{A2''})
BaO	17.27 (X ^{A1'})	6.89 (X ^{A2'})	0.43	0.53
ΣPЗЭ ₂ O ₃	1.23 (Y ^{A1'})	20.35 (Y ^{A2'})	6.70 (X ^{A1''})	1.95 (X ^{A2''})
MC ¹	1.019 (MC ^{A1'})	1.509 (MC ^{A2'})	1.417 (MC ^{A1''})	1.083 (MC ^{A2''})
VC ²	0%	44%	40%	13%
Инертные компоненты ³	V – const.	TiO ₂ , Na ₂ O, CaO, CO ₂	MgO, CO ₂	MgO, CO ₂

¹ Изменение массы (*mass change*, MC) = $(\Sigma \Delta M_i^A/M^0 + 100)/100$;

² Значения изменения объёма (*volume change*, VC) приведены по результатам изоконного анализа в программе GeoIso;

³ Инертные компоненты – компоненты, выбранные в качестве “immobile” при выполнении изоконного анализа в программе GeoIso. Изоконный анализ для пары BurC (O1') → BrtC (A1') проводился для условия постоянства объёма. При расчёте к химическим компонентам был добавлен вспомогательный компонент X. С учётом различия плотностей пород при X(BurC) принято за 1.0 значение X(BrtC) = $\rho(\text{BurC})/\rho(\text{BrtC}) = 0.9662$. Выбор в программе GeoIso компонента X в качестве инертного позволил провести изоконный анализ для условия постоянства объёма (рассчитанный VC = 0%).

В [Таблице 10](#) дополнительно приведены компоненты, которые были выбраны в качестве инертных при выполнении расчётов в программе GeoIso, а также оценки изменения объёма. Данные оценки полностью согласуются с геологическими наблюдениями. Как было отмечено в разделах [3.3](#) и [3.5](#), анкилитовые и бастнезитовые карбонатиты являются брекчиями, в которых большой объём новообразованных минеральных ассоциаций цементирует обломки протолита. Для этих пород оценка изменения объёма закономерно велика ($\geq +40\%$, см. [Таблицу 10](#)) и отражает объём, заполненный цементом. Стронцианитовые карбонатиты содержат новообразованные минеральные ассоциации в виде жил (см. раздел [3.3](#)), в связи с чем изменение объёма не столь велико ($+13\%$, см. [Таблицу 10](#)). Образование баритовых карбонатитов происходило за счёт псевдоморфного замещения и заполнения полостей выщелачивания (см. раздел [3.3](#)). В связи с этим расчёт масс-баланса для баритовых карбонатитов проводился для условия постоянства объёма.

Реакции масс-баланса для баритовых и анкилитовых карбонатитов, описывающие отложение вещества в ходе первого из рассматриваемых процессов, могут быть представлены следующим образом:

- (1) 100 г бурбанкитсодержащего карбонатита 15K05A-25.5a + 17.3 г BaO + 5.2 г SO₃ + 1.4 г FeO + 1.2 г ΣP3Э₂O₃ + 0.4 г MnO + 0.4 г SiO₂ + 0.2 г K₂O + 0.2 г Fe₂O₃ + 0.1 г P₂O₅ – 11.1 г CaO – 11.0 г CO₂ – 2.2 г MgO – 0.1 г SrO – 0.1 г Na₂O = 101.9 г баритового карбонатита 15K05 24.5 (V – константа).
- (2) 100 г бурбанкитсодержащего карбонатита 15K05A-25.5a + 20.4 г ΣP3Э₂O₃ + 10.2 г SrO + 8.9 г SiO₂ + 6.9 г BaO + 6.8 г CaO + 3.0 г SO₃ + 2.4 г CO₂ + 1.0 г Al₂O₃ + 0.9 г Fe₂O₃ + 0.9 г P₂O₅ + 0.1 г F – 9.1 г MgO – 1.1 г FeO – 0.4 г MnO = 150.9 г анкилитового карбонатита 15K05A-25.5c ($\Delta V = + 44\%$).

Реакции масс-баланса для бастнезитовых и стронцианитовых карбонатитов, являющиеся составляющими второго из рассматриваемых процессов, имеют следующий вид (соответственно):

- (3) 100 г бурбанкитсодержащего карбонатита 15K10-00.0 + 26.0 г SiO₂ + 6.7 г ΣP3Э₂O₃ + 3.5 г SrO + 2.2 г CO₂ + 1.9 г Fe₂O₃ + 1.2 г FeO + 0.4 г BaO + 0.4 г MnO + 0.3 г P₂O₅ + 0.2 г SO₃ + 0.2 г F – 1.3 г CaO = 141.7 г бастнезитового карбонатита 15K10-02.5b ($\Delta V = + 41\%$),
- (4) 100 г бурбанкитсодержащего карбонатита 15K05A-25.5a + 6.2 г SrO + 2.0 г ΣP3Э₂O₃ + 1.2 г Fe₂O₃ + 1.1 г SiO₂ + 0.7 г FeO + 0.5 г BaO + 0.2 г CO₂ + 0.2 г Al₂O₃ + 0.2 г SO₃ + 0.1 г TiO₂ + 0.1 г MnO + 0.1 г P₂O₅ – 4.2 г CaO – 0.1 г Na₂O = 108.3 г стронцианитового карбонатита 15K05A-15.0 ($\Delta V = + 10\%$).

Рассмотрим первый процесс. Подстановка параметров $C_x^{S'}$, $C_y^{S'}$, $X^{A1'}$, $Y^{A1'}$, $X^{A2'}$, $Y^{A2'}$ и $MC^{A2'}$ в уравнение (5) даёт $m^{A2'} = 0.038$. Использование этого значения и величин $C_x^{S'}$, $X^{A1'}$, $X^{A2'}$, $MC^{A1'}$ и $MC^{A2'}$ в уравнении (3) даёт $m^{A1'} = 0.013$. Таким образом, ремобилизация 100 частей (по массе) бурбанкитсодержащих карбонатитов может сформировать только 1.3 частей баритовых карбонатитов и 3.8 частей анкилитовых карбонатитов.

В случае второго процесса пропорции масс пород А1, А2 и S совсем другие. Подстановка соответствующих параметров ($C_x^{S''}$, $C_y^{S''}$, $X^{A1''}$, $Y^{A1''}$, $X^{A2''}$, $Y^{A2''}$, $MC^{A1''}$ и $MC^{A2''}$ из Таблиц 9 и 10) в уравнения (5) и (3) позволяет оценить значения $m^{A1''}$ и $m^{A2''}$ в 2.9 и 0.03 соответственно. Следовательно, ремобилизации одной части (по массе) анкилитовых карбонатитов достаточно для образования 2.9 частей бастнезитовых карбонатитов и 0.03 частей стронцианитовых карбонатитов.

Повторю, что данные оценки содержат ряд допущений и величины m^{A1} и m^{A2} будут завышены относительно m^S . В связи с возникающей неопределённостью для верификации результатов требуется дополнительный (сторонний) критерий, позволяющий контролировать, насколько это завышение критично для модели. Одним из таких критериев может служить сходство между расчётной пропорцией $m^{A1}:m^{A2}$ и наблюдаемой распространённостью пород А1 и А2 в пределах исследуемого объекта. В обоих рассмотренных случаях массы пород А1 и А2 находятся в соотношениях, близких к наблюдавшимся при полевых исследованиях. Так, для первого процесса $m^{A1'}:m^{A2'} \approx 3:1$, для второго – $m^{A1''}:m^{A2''} \approx 100:1$. Действительно, в пределах участка Петяйян-Вара баритовые карбонатиты распространены в несколько раз шире, чем анкилитовые карбонатиты. Бастнезитовые же карбонатиты слагают существенные объёмы карбонатитовых жил, в то время как стронцианитовые карбонатиты развиты очень локально.

Безусловно, к любым численным результатам масс-балансовых исследований и родственных им методов (геохимических, изотопных, *etc*) стоит относиться с известной осторожностью, так как огромное влияние на них оказывает выбор образцов, используемых для модели (их изменчивость, близость среднему составу, *etc*). Тем не менее качественных данных зачастую достаточно для геологических интерпретаций и понимания направленности процессов. В случае использования предлагаемой методики ценную геологическую информацию даёт качественное соотношение параметров m^S , m^{A1} и m^{A2} . В первом из рассмотренных процессов $m^{S'} \gg (m^{A1'} + m^{A2'})$ [$m^{S'}:m^{A1'}:m^{A2'} = 1:0.013:0.038$], а во втором $m^{S''} \approx (m^{A1''} + m^{A2''})$ [$m^{S''}:m^{A1''}:m^{A2''} = 1:2.9:0.03$]. Первое неравенство говорит о том, что для протекания процесса требовалась масштабная переработка вещества с вовлечением большого объёма породы-источника. Второе неравенство указывает на процесс, способный протекать локально. Тот факт, что во втором случае масса одного из продуктов преобразования (бастнезитового карбонатита) оказалась в

несколько раз больше массы ремобилизованной породы (анкилитового карбонатита), говорит о присутствии дополнительного – внешнего – источника вещества. При этом основной вклад в изменение массы при формировании бастнезитовых карбонатитов вносит “некарбонатитовый” компонент SiO₂ (см. [Таблицу 10](#)), что указывает на существенный привнос вещества из вмещающих карбонатиты алюмосиликатных пород. Эти интерпретации согласуются с имеющимися геологическими данными ([Fomina and Kozlov, 2021](#); [Kozlov et al., 2020b](#); [Prokopyev et al., 2020](#)).

Таким образом, модель образования анкилитовых и баритовых карбонатитов из более ранних бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов путём ремобилизации вещества требует вовлечения значительного объёма последних. Данный процесс мог быть результатом взаимодействия богатого серой ортомагматического флюида с первичными карбонатитами при его восхождении из глубоких горизонтов к поверхности. Из вещества же ремобилизованного при разложении анкилитовых карбонатитов мог сформироваться сопоставимый объём стронцианитовых и бастнезитовых карбонатитов. Для этого потребовался внешний источник кремнезёма (к примеру, вмещающие щелочные алюмосиликатные породы и гнейсы обрамления).

4.4. Обсуждение результатов минералого-геохимического исследования карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви)

4.4.1. Протолит карбонатитов участка Петяйян-Вара

Во всех частях массива Вуориярви, за исключением месторождения участка Петяйян-Вара, наиболее распространёнными карбонатитами являются кальциокарбонатиты. Считается ([Jones et al., 2013](#)), что магнезиокарбонатиты, доминирующие на участке Петяйян-Вара, являются более продвинутыми продуктами магматической дифференциации, чем кальциокарбонатиты. Следовательно, карбонатиты Петяйян-Вары представляют собой наиболее эволюционно развитую часть комплекса Вуориярви.

По всей видимости, первично-магматические карбонатиты данного участка представлены бурбанкитсодержащими магнезиокарбонатитами с небольшим количеством барита и гексагональных полиминеральных псевдоморфоз, состоящих из анкилита, барита, стронцианита и кальцита ± кварц (см. раздел [3.1](#)). Это подтверждается присутствием в этих породах зёрен доломита с пойкилитовыми включениями карбоцернаита, бурбанкита и кальцита, что принято считать типичным признаком первичного магматического доломита ([Chakhmouradian et al., 2016](#); [Chakhmouradian and Dahlgren, 2021](#)). Наличие таких включений также говорит о

незначительности пережитых данными породами метасоматических преобразований, так как любое значимое метасоматическое воздействие повлекло бы перекристаллизацию и утрату данных пойкилитовых включений. Последнее утверждение наглядно иллюстрирует [Рисунок 5d](#), на котором вблизи позднего минерализованного прожилка доломит полностью лишён микровключений. Таким образом, наиболее вероятным является аутометасоматический механизм псевдоморфного преобразования, без влияния флюидов из внешних источников.

Как показано выше гексагональные полиминеральные псевдоморфозы, аналогичные обнаруженным в магнезиокарбонатитах Петяйян-Вары, обычно образуются в карбонатитах по бурбанкиту ([Andersen et al., 2017](#); [Zaitsev et al., 2002, 1998](#)), раннему синмагматическому минералу ([Wall et al., 1997](#)). Присутствие в породах бурбанкита (в том числе изменённого) представляет интерес, так как «...ранняя магматическая кристаллизация редкоземельных минералов может быть значительным фактором в образовании крупных месторождений РЗЭ» ([Néron et al., 2018](#)). На обогащённость первичного карбонатитового расплава Ba, Sr, РЗЭ, а также на указывает факт присутствия эксклюзионных включений бурбанкита и карбоцернаита в доломите.

Магматические бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты послужили протолитом для прочих разновидностей карбонатитов Петяйян-Вары, имеющих гидро(карбо)термо-метасоматическую природу. Как будет показано далее, к таковым не относятся лишь титанистые карбонатиты, являющиеся продуктом контактового взаимодействия (см. раздел [6.3.4](#)) и гигантозернистые кальциокарбонатиты Петяйян-Вары, являющиеся карботермалитами (см. раздел [4.4.5](#)). Серия метасоматических событий, повлиявших на первично-магматические бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты, стала причиной возникновения специфических минералого-геохимических особенностей (включая высокие содержания РЗЭ) и разнообразия карбонатитов Петяйян-Вары.

4.4.2. Генезис титанистых карбонатитов участка Петяйян-Вара

Титанистые карбонатиты вызывают особый интерес в связи с открытием уникального Ti-Nb-РЗЭ месторождения Морро-дос-Сейс-Лагос, Бразилия ([Giovannini et al., 2017](#)), в котором основными концентраторами ниобия являются оксиды титана. Породы, сходные с титанистыми карбонатитами Петяйян-Вары, известны в комплексах Магнет-Коув, США ([Flohr, 1994](#)), Гросс-Бруккаррос (*Gross Brukkaros*), Намибия ([Werner and Cook, 2001](#)) и Салпетеркоп (*Salpeterkop*), Южная Африка ([Verwoerd et al., 1995](#)). Как отмечалось ранее, карбонатиты комплекса Бир-Лодж, США, несущие в себе анкилитовые руды, очень похожи по своим минералого-геохимическим

характеристикам на карбонатиты участка Петяйян-Вара. В Бир-Лодж также установлено присутствие титанистых пород в районе HFSE(+TPЗЭ)-рудопроявления Коул (*Cole*), однако данные титанистые породы не карбонатные, а алюмосиликатные (*Andersen et al., 2016*). Несмотря на это, титанистые породы рудопроявления Коул, вероятно, представляют собой некий аналог титанистых карбонатитов Петяйян-Вары и возникли в ходе схожего процесса, а различия составов определяются индивидуальной спецификой эволюции карбонатитовых комплексов Вуориярви и Бир-Лодж. С другой стороны, титанистые карбонатиты Петяйян-Вары по минеральной ассоциации и петрохимическим характеристикам во многом близки “классическим” рёдбергитам массива Фен (*Andersen, 1984; Marien et al., 2018*). Однако есть существенные различия. Во-первых, в отличие от рёдбергитов, полевые шпаты и слюды из титанистых карбонатитов Петяйян-Вары не содержат бария, а барит присутствует в незначительных количествах и является наложенным. Во-вторых, в отличие от титанистых карбонатитов, рёдбергиты обычно лишены оксидов титана и не богаты Ti. Однако повторяю: помимо этих двух нюансов сходство минеральных и химических составов титанистых карбонатитов Петяйян-Вары и “классических” рёдбергитов массива Фен не вызывает сомнений. Возможно, титанистые карбонатиты являются специфической разновидностью рёдбергитов, но механизм их образования и источник обогащения HFSE до конца не ясны.

Обычно карбонатиты содержат незначительные количества K, Al, Si и Ti, в связи с чем в геохимическом плане титанистые карбонатиты являются очень необычными породами. Согласно результатам исследования природных объектов (*Guzmics et al., 2012*) и экспериментальным данным (*Jones et al., 1995; Martin et al., 2013; Veksler et al., 2012, 1998*), низкое содержание указанных элементов в карбонатитах обусловлено их переходом в силикатную часть при разделении в системе “карбонатитовый расплав – силикатный расплав”. Кроме того, для кристаллизации кварца и щелочных полевых шпатов, широко распространённых в титанистых карбонатитах, требуется аномально высокая (для карбонатитовых расплавов) активность SiO₂ (*Barker, 2001*). Повышение активности SiO₂ объясняется либо ассимиляцией силикатного вещества, либо фракционной кристаллизацией, либо наложенной гидротермальной переработкой (*Barker, 2001*). Это согласуется с результатами изотопных исследований (*Ray, 2009, 1998*). Общие представления о природе аналогов титанистых карбонатитов Петяйян-Вары в мире соответствуют изложенным выше гипотезам с уклоном на наложенное гидротермальное воздействие. Например, после изучения титанистых пород месторождения Кристи (*Christy*) комплекса Магнет-Коув, США, М.Дж.К. Флохр (*Flohr, 1994*) предположила их образование за счёт ремобилизации SiO₂ из вмещающих новакулитов (специфических осадочных кремнистых микрозернистых пород) под действием богатого щелочами, Ti и Nb флюида из карбонатитового

источника. При изучении титанистых пород рудопроявления Коул комплекса Бир-Лодж, США, А.К. Андерсен с соавторами ([Andersen et al., 2016](#)) заключили, что HFSE и РЗЭ транспортировались высокофракционированным богатым фтором флюидом, обладающим высокой ионной силой и происходившим из интрузий карбонатитов или связанных с ними карботермальных остатков. Авторы объясняют специфику состава таких остаточных флюидов предшествующей фиксацией ЛРЗЭ в редкоземельных карбонатах и фторкарбонатах. В упомянутых и других публикациях ([Borovikov et al., 2018](#); [Verwoerd et al., 1995](#); [Werner and Cook, 2001](#)) роль основного агента переноса Ti отводится флюиду. Это представляет особый интерес, поскольку крупномасштабный метасоматический перенос титана – явление исключительно редкое ([Van Baalen, 1993](#)). В то же время, при исследовании титанистых карбонатитов Петяйян-Вары мы наблюдали чёткие доказательства переноса Ti и Nb флюидной фазой (см. раздел [3.2](#) и [Рисунок 10](#)).

Другими словами, имеющаяся геологическая информация, полученная при изучении множества карбонатитовых комплексов мира, указывает на существование необычного флюида, способного эффективно переносить титан. Однако физико-химические свойства этого флюида неясны и заслуживают специального исследования. Что касается пород участка Петяйян-Вара, то исходя из полученных результатов можно предположить следующее. Присутствие богатого титаном фторфлогопита и фторокальциопирохлора в титаносодержащих карбонатитах указывает на то, что фтор значительно облегчил подвижность титана и ниобия. Сера, по-видимому, не играла активной роли. Она представлена только в сульфидной форме, что указывает на восстановительные условия протекания процесса флюидного переноса. Тем не менее, исходя из геологических наблюдений в карбонатитах Петяйян-Вары флюидный перенос Ti и Nb хоть и имел место и представляет отдельный интерес с фундаментальной точки зрения (подробнее в разделе [4.4.3](#)), все же не играл ведущей роли в формировании титанистых карбонатитов. На основании изучения многих карбонатитовых комплексов Ю.Л. Капустин ([Капустин, 1971](#)) установил связь химических составов между карбонатитами и контактирующими с ними алюмосиликатными породами, сделав вывод, что Ti и некоторые другие элементы могут быть ассимилированы из вмещающих пород. Именно взаимодействие карбонатитового расплава с вмещающими алюмосиликатными породами представляется автору наиболее вероятным механизмом формирования титанистых карбонатитов участка Петяйян-Вара, хорошо объясняющим химическую специфику данных пород. Контактное взаимодействие объясняет структурное положение титанистых карбонатитов в краевых частях жил и подтверждается результатами Sr–Nd–C–O изотопного исследования [см. работу ([Fomina and Kozlov, 2021](#)) и раздел [6.3.4](#)].

4.4.3. Минералогия и геохимия титана и ниобия в карбонатах участка Петяйян-Вара

В титанистых карбонатах и примыкающих к ним магниокарбонатах распределение оксидов титана в первую очередь контролируется системами трещин. Таким образом, отложение оксидов титана произошло на постмагматической стадии уже после того, как породы подверглись хрупким деформациям. В титанистых карбонатах несколько разновозрастных генераций таких “контролирующих” трещин. Самые ранние из них затушёваны наложенными процессами (калишпатизацией, апатитизацией и др.). Следовательно, первые порции TiO_2 отложились еще до начала главной стадии метасоматической переработки.

Общая схема минералообразования в титанистых карбонатах имеет вид (1) анатаз – (2) бедный Nb брукит – (3) рутил – (4) богатый Nb брукит [см. раздел 3.2 и (Kozlov *et al.*, 2018)]. В TiO_2 -карбонатных прожилках из бурбанкитсодержащих магниокарбонатов, наблюдающихся в обрамлении титанистых разностей, эта последовательность редуцирована до первых двух составляющих. Как уже отмечалось, брукит-анатазовые гломеробласты из TiO_2 -карбонатных прожилок и брукитовые сегрегации II типа (скопления удлинённых кристаллов) из титанистых карбонатов имеют отчётливое сходство (см. раздел 3.2). Вероятно, облик TiO_2 -карбонатных прожилок в магниокарбонатах отражает наиболее ранний этап кристаллизации оксидов титана в титанистых карбонатах. Очевидно, на этом этапе анатаз был распространён шире, однако в ходе наложенных процессов бóльшая его часть была параморфически преобразована в брукит. В то же время основной объём брукита титанистых карбонатов, цементирующего более ранние оксиды титана и другие минералы, сформировался на основном этапе формирования титанистых карбонатов, придавшем им современный облик. Именно различия в формах выделения и масштабность распространения этого цементирующего брукита и стали причинами установленного разнообразия морфотипов оксидов титана.

Судя по набору примесей, рутил образовался в ходе процесса апатитизации. Исходя из структурных особенностей, этот минерал параморфно замещал брукит. Как отмечалось, несмотря на мозаичное распределение элементов (в первую очередь – ниобия), амёбовидные обособления TiO_2 состоят из единичных монокристаллов, в которых срослись брукиты пред- (бедные Nb) и пострутиловой (богатые Nb) генераций. По-видимому, перекристаллизация, вызвавшая наблюдающуюся картину, произошла в ходе образования поздней (богатой Nb) генерации брукита уже после формирования рутила.

Достоверно определены поле стабильности рутила и предельные P-T условия превращений анатаз-рутил и брукит-рутил. Однако поля стабильности анатаза и брукита перекрывают друг друга [см. Fig. 1 в работе (Plavsa *et al.*, 2018)]. При экспериментальном синтезе

диоксида титана получение смеси двух метастабильных низкотемпературных фаз (брукита и анатаза) – обычное явление, тогда как для селективного получения анатаза или брукита требуются серьёзные усилия [например, (Jiao *et al.*, 2014; Leal *et al.*, 2017) и многие другие]. Ведущую роль в образовании того или иного полиморфа в химическом синтезе (и, скорее всего, в природных системах) приобретают характеристики флюида, в том числе химический состав, Eh, pH и т. д. В рассматриваемом случае замещение одной метастабильной фазы другой, вероятно, стало результатом динамического изменения физико-химических характеристик флюида в ходе их кристаллизации. Однако даже кратковременное повышение температуры должно было привести к увеличению стабильности высокотемпературной модификации и, как следствие, к необратимому частичному или полному замещению метастабильных брукита и анатаза стабильной фазой рутила (Dachille *et al.*, 1968). В то же время последовательность и полнота превращения в рутил во многом зависели от состава прекурсора (брукита или анатаза). Например, было обнаружено, что ниобий ингибирует преобразование брукит-рутил (Huberty and Xu, 2008), а Д. Ханаор и Ч. Соррелл (Hanaor and Sorrell, 2011) показали, что переход анатаз-рутил затрудняется не только ниобием, но и многими другими элементами.

Таким образом, смена политипов TiO₂ представляет собой эволюционную последовательность, члены которой тесно связаны с изменением условий сопряжённого метасоматического преобразования пород. В карбонатитах Петяйян-Вары в данной последовательности закономерно возрастает содержание ниобия, что установлено и на других сходных объектах (Werner and Cook, 2001). На пике накопления ниобия в титанистых карбонатитах сформировались (а) отмеченная выше пострутиловая богатая ниобием генерация брукита в разнообразных морфотипах TiO₂-сегрегций (см. Рисунок 8с), а также (б) идиоморфный брукит (VI тип) и пироклор в ассоциации с доломитом из призальбандовых участков секущих карбонатных прожилок. В бурбанкитсодержащих магниокарбонатитах из обрамления титанистых разностей на этом этапе происходит образование ниобиевых каём, “пропитывающих” ранее образованные анатаз и брукит (см. Рисунок 10d). Тогда же, возможно, образовались и участки с пироклоровой минерализацией.

Пару слов о кристаллохимии пироклора. Обобщённая формула минералов супергруппы пироклора $A_{2-m} B_2 X_{6-w} Y_{1-n}$, где в позиции *A* присутствуют находящиеся в координации [8] крупные катионы с радиусом $\sim 1.0 \text{ \AA}$ (Na, Ca, Sr, Pb²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Y, U или, реже, Ag, Mn, Ba, Fe²⁺, Bi³⁺, Ce (и другие РЗЭ), Sc или Th), а также вакансия (\square) или H₂O; в позиции *B* – катионы (главным образом HFSE, но не только), находящиеся в координации [6] (Ta, Nb, Ti, Sb⁵⁺ и W, но также V⁵⁺, Sn⁴⁺, Zr, Hf, Fe³⁺, Mg, Al и Si); позиция *X* обычно занята O, но может включать в подчинённых количествах OH⁻ и F⁻; *Y* обычно занята анионом, но также может быть вакансией, H₂O или очень

крупным ($\gg 1.0 \text{ \AA}$) моновалентным катионом (обычно заполняется OH^- , F, O, □, H_2O , K, Cs, Rb); символы m, w и n представляют параметры, указывающие на неполное заполнение позиций A, X и Y соответственно, в позиции вакансии отсутствуют (Atencio *et al.*, 2010).

Во многих работах, посвящённых исследованиям карбонатитовых объектов, отмечено, что пирохлор является чутким индикатором процессов, наложенных на породы. Это является следствием возможности вхождения из среды минералообразования в структуру пирохлора самых разнообразных атомов, что демонстрирует приведённая выше кристаллохимическая формула. Однако зачастую авторы, наблюдая в различных комплексах сходную картину изменения химизма пирохлора, расходятся в интерпретации природы этих изменений. В первую очередь это касается разграничения позднеметасоматических и гипергенных этапов образования пирохлора. Исходя из анализа литературных данных, эволюция состава пирохлора может быть представлена следующей обобщённой схемой:

- 1) в магматических кальцитовых (Boniface, 2017; Sharygin and Doroshkevich, 2017; Torró *et al.*, 2012; Zurevinski and Mitchell, 2004) и доломитовых (Chakhmouradian and Mitchell, 1998; Tremblay *et al.*, 2017) карбонатитах основной разновидностью является фторкальциопирохлор с полным заполнением позиции A. Значительно реже встречаются Th-U разновидности (Kogarko *et al.*, 2013), также с незначительным количеством вакансий в позиции A и преобладанием фтора в позиции Y;
- 2) фторкальциопирохлор закономерно сменяется разновидностями, в которых в позиции A (1) происходит уменьшение содержания Ca и Na, (2) появляется дефицит катионов вплоть до кенопирохлоров (A-вакансия >1 a.p.f.u.) и (3) доминирующими катионами становятся Ba, Sr, PЗЭ, Th, U, Pb и H_2O . В позиции B существует тенденция к уменьшению содержания Nb, изоморфно замещаемого Ti и Fe. Позиция Y характеризуется снижением доли F вплоть до его полного исчезновения и появлением в этой позиции OH^- -группы. Разными авторами указанная химическая специфика пирохлоров связывается с магматическими (Bambi *et al.*, 2012), гидротермальными (Chakhmouradian and Mitchell, 1998; Chebotarev *et al.*, 2017; Khromova *et al.*, 2017; Lumpkin and Ewing, 1995; Melgarejo *et al.*, 2012; Tremblay *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2014) или гипергенными (Bambi *et al.*, 2008; Wall *et al.*, 1996) процессами. Преобладает “гидротермальная” точка зрения;
- 3) в пирохлорах, наиболее обоснованно причисляемых к гипергенным, те же химические черты проявлены максимально ярко. Ba, Sr, PЗЭ, Th, U, Pb, H_2O , (K) остаются доминирующими в позиции A, но общая заполненность этой позиции снижается до минимума, вплоть до нуля. При этом Ca и/или Na зачастую полностью исчезают. Фтор-

разновидностей среди гипергенных пирохлоров не отмечено вовсе. Однако существует и отличие от “гидротермальных” пирохлоров. Оно состоит в полном заполнении позиции В ниобием. В сочетании с вакантной позицией А это делает гипергенные пирохлоры наиболее ниобиевыми: 70 масс.% против 50 масс.% в остальных разновидностях.

Ранние генерации пирохлора Петяйян-вары представлены Th-U- и Ca-F-разновидностями, обычно интерпретируемыми как продукт магматизма. Однако сама структурная позиция этого пирохлора, локализованного в минерализованных прожилках, говорит о его флюидной природе. На это же указывают и некоторые его химические черты. Так, наиболее ранний Th-U-пирохлор имеет дефицит заполнения позиции А и не содержит фтора. По своим характеристикам они сходны с пирохлорами из анкеритовых карбонатитов ряда индийских комплексов (Viladkar *et al.*, 2017; Viladkar and Bismayer, 2014; Viladkar and Ghose, 2002). Исследованный нами фторкальциопирохлор неотличим по составу от «магматических» пирохлоров. Но следует отметить, что в месте первой находки этого минерала всемирно известном Nb-РЗЭ-месторождении Баян-Обо фторкальциопирохлор первично описан как продукт воздействия на Ca-Mg-карбонатиты постмагматических гидротермальных флюидов, богатых РЗЭ и фтором (Guowu *et al.*, 2016). Мало того, в экзоконтактных породах (фенитах) поздних карбонатитов *a priori* флюидная пирохлоровая минерализация также обычно представлена фторкальциопирохлором (Chakhmouradian *et al.*, 2015; Wall *et al.*, 1996). По всей видимости, и Th-U-, и Ca-F-разновидности пирохлора карбонатитов Петяйян-Вары сформировались на этапе образования апатита в титанистых карбонатитах, на что указывает сродство химических особенностей обоих минералов (например, повышенные содержания Th, Y, Sr и др.).

Псевдоморфное замещение фторкальциопирохлора редкой бесфтористой Pb-разновидностью является специфической чертой карбонатитов Петяйян-Вары. Обычно переход осуществляется через ряд промежуточных зон Ba-, Sr- и РЗЭ-пирохлоров (Lazareva *et al.*, 2015; Melgarejo *et al.*, 2012), отражающих общую последовательность наложенных метасоматических процессов в подобных объектах. Непосредственные переходы к Pb-пирохлору, имеющему такой же замещающий характер, установлены лишь в фенитах карбонатитов Чилва-Айленд (Chilwa Island) Малави (Dowman *et al.*, 2017), в которых пирохлор тесно ассоциирует с апатитом. И в нашем случае, и в упомянутых фенитах характерной является ассоциация Pb-пирохлора и позднего монацита. Отсутствие переходных зон, вероятно, объясняется геологической спецификой титанистых карбонатитов Петяйян-Вары. Последние, в силу своей мелкозернистой плотной структуры практически не претерпели наложенных Ba-, Sr- и РЗЭ-метасоматических процессов. Об этом же говорит и мизерное содержание в титанистых карбонатитах минералов баритовой, анкилитовой и стронцианитовой ассоциаций.

Эволюция состава пироклора карбонатитов Петяйян-Вары в целом соответствует приведённой обобщённой последовательности, подтверждая ключевую роль данной группы минералов для петрологических интерпретаций.

4.4.4. Связь между обогащённостью титанистых карбонатитов тяжёлыми редкими землями и процессом апатитизации

Титанистые карбонатиты в целом относительно бедны редкоземельными элементами (содержание $R_3Э_2O_3$ составляет лишь 0.15–0.74 масс.% для титанистых карбонатитов с малым содержанием апатита и 0.18–1.14 масс.% для апатитизированных разновидностей, см. [Таблицу ST2](#) в Приложении). Однако титанистые карбонатиты, и особенно их апатитизированные разновидности, более всех прочих карбонатитов участка Петяйян-Вара богаты иттрием и прочими тяжёлыми редкоземельными элементами (ТРЗЭ) (см. [Таблицу 6](#)). В апатитизированных породах содержание ТРЗЭ превосходит таковое в наиболее богатых РЗЭ анкилитовых карбонатитах в 2–5 раз (см. [Таблицу 6](#)), и причина этого обогащения вызывает особый интерес.

Карбонатиты известны как источник лёгких редкоземельных элементов (ЛРЗЭ). И все же бóльший интерес для современной промышленности представляют ТРЗЭ. Лишь в редких случаях ранние (магматические) карбонатиты обогащены ими ([Xu et al., 2007](#)). Более распространены поздние карбонатиты с рудной минерализацией ТРЗЭ, связанные с наложенными гидротермальными изменениями [например, в комплексах Тандулу (*Tundulu*) ([Ngwenya, 1994](#)) и Сонгве-Хилл (*Songwe Hill*) в Малави ([Broom-Fendley et al., 2017a](#)); Бир-Лодж в США ([Moore et al., 2015](#)); Хуанлунпу в Китае ([Smith et al., 2018](#))]. Исследователи предлагают несколько гипотез, объясняющих обогащение поздних карбонатитов ТРЗЭ. Среди возможных вариантов – обогащение ими родительского источника, пассивное накопление ТРЗЭ в минералах за счёт селективного удаления ЛРЗЭ, а также перенос РЗЭ флюидами, богатыми серой, фосфором, хлором и/или фтором. Не исключается одновременное участие сразу нескольких из перечисленных механизмов. В результате в таких карбонатитах кристаллизуются ксенотим-(Y) YPO_4 ([Andersen et al., 2016](#); [Smith et al., 2018](#); [Wall et al., 2008](#)), маккельвеит-(Y) $NaCaBa_3Y(CO_3)_6 \cdot 3H_2O$, эвальдит $Ba(Na,Ca,Y,Ce,K)(CO_3)_2 \cdot 2.6H_2O$, доннейит-(Y) $NaCaSr_3Y(CO_3)_6 \cdot 3H_2O$ ([Zaitsev et al., 1998](#)), а также богатый иттрием броккит $(Ca,Th,Ce)PO_4 \cdot H_2O$ ([Andersen et al., 2016](#)) и другие минералы, в которых ТРЗЭ являются видообразующими. Однако наиболее распространённым концентратором тяжёлых редкоземельных элементов в поздних карбонатитах является богатый иттрием фторапатит, и в ряде комплексов скопления этого минерала представляют экономический интерес ([Broom-Fendley et al., 2017a, 2017b, 2016a](#)). В карбонатитах участка Петяйян-Вара этот минерал также является основным носителем ТРЗЭ.

Именно этим определяется выявленная статистическая связь между процессом апатитизации и разделением лёгких и тяжёлых РЗЭ с фиксацией последних в апатитизированных участках титанистых карбонатитов. Такое разделение не является эндемичным свойством карбонатитов Петяйян-Вары. В карбонатитовом комплексе Монвьель, Канада, Ba-Sr-метасоматическая зона с ЛРЗЭ-оруденением пространственно разобщена с фосфатно-фторидной метасоматической зоной, несущей ТРЗЭ-минерализацию (Nadeau *et al.*, 2015).

В пределах карбонатитового участка Петяйян-Вара апатитизация накладывалась на титанистые породы и окружающие их магнезиокарбонатиты, и апатит, несомненно, имеет метасоматическую природу. Об этом свидетельствуют текстурные характеристики пород, содержащих ксеноморфный ранний апатит, лишённый примесей, и наличие поздней генерации апатита, богатой РЗЭ, в полостях и трещинах. Морфология последней типична для гидротермального апатита [сравните Figure 10h в работе (Chakhmouradian *et al.*, 2017b) и Рисунок 12c,d в настоящей работе]. Как указано в работе (Louvel *et al.*, 2015), «... источник фосфора в гидротермальных флюидах ещё не изучен». Однако тесная связь титанистых карбонатитов и процесса флюидной апатитизации (за редким исключением апатитизированные участки присутствуют именно в титанистых карбонатитах) не вызывает сомнения.

Однако растворимость РЗЭ в фосфатных флюидах низка [(Migdisov *et al.*, 2016; Migdisov and Williams-Jones, 2014) и ссылки в этих работах], поэтому фосфатные флюиды вряд ли способны транспортировать РЗЭ. Согласно экспериментальным данным, основными лигандами для транспортировки РЗЭ являются хлорид- и сульфат-ионы, тогда как фторид-, карбонат- и фосфат-ионы, вероятно, играют важную роль в осаждении (Migdisov *et al.*, 2016). Эти факты резко снижают вероятность того, что фосфатный флюид отвечал за концентрирование ТРЗЭ в титанистых карбонатитах. С другой стороны, взаимодействие уже обогащённых фосфором пород с ортомагматическим карбонатитовым флюидом могло стать триггером накопления тяжёлых РЗЭ (Louvel *et al.*, 2015). Несмотря на то, что ЛРЗЭ и ТРЗЭ предпочитают занимать разные структурные позиции в апатите (Hughes and Rakovan, 2015), они захватываются этим минералом из среды минералообразования отнюдь не селективно, т.е. без дифференциации, в результате чего распределение РЗЭ в апатите можно рассматривать в качестве геохимического отпечатка редкоземельной специфики минералообразующей среды (Harlov, 2015). Таким образом, в истории формирования титанистых карбонатитов был по крайней мере один эпизод, в ходе которого ТРЗЭ приносились в породы не менее активно, чем ЛРЗЭ.

Связь второй генерации апатита, обогащённой РЗЭ, с этим эпизодом представляется маловероятной, поскольку поздний апатит локализуется в трещинах и кавернах вблизи участков, насыщенных ранним апатитом. В сочетании со своеобразной анатомией и морфологией позднего

апатита (см. [Рисунок 12c,d](#)) это позволяет сделать вывод о том, что он мог образоваться в результате растворения раннего апатита и переосаждения выделившегося вещества *in situ* во флюидной среде. В то же время химический состав позднего апатита (высокие концентрации Sr, PЗЭ и S) роднит его с минералами Ba-Sr-PЗЭ-карбонатитов (баритом, стронцианитом, анкилитом), которые часто ассоциируют с поздним апатитом, заполняя оставшееся после его кристаллизации пространство (см. [Рисунок 14a](#)). Высокое содержание серы в позднем апатите свидетельствует о высокой активности этого компонента в среде минералообразования [см. работу ([Nikolenko et al., 2018](#)) и ссылки в ней]. Это, опять же, характерно для Ba-Sr-PЗЭ-метасоматического процесса, затронувшего карбонатиты участка Петяйян-Вара на главной стадии накопления PЗЭ (см. раздел [4.4.5](#)). Кроме того, флюиды, контролировавшие образование позднего апатита, повлияли на доломит протолита так же, как флюиды, вызвавшие образование анкилита. В обоих случаях доломит был псевдоморфно замещён кальцитом с большим количеством включений оксидов железа (сравните [Рисунок 12c](#) и [Рисунок 17d](#)), что указывает на высокую активность кальция в обоих флюидах. Всё это свидетельствует о формировании поздней генерации апатита в ходе более позднего Ba-Sr-PЗЭ метасоматического процесса. Однако данный процесс вёл к активному накоплению ЛPЗЭ, а не TPЗЭ. В связи с этим более вероятным представляется концентрирование TPЗЭ в ранней генерации апатита. Для подтверждения этой гипотезы полученных данных недостаточно, поэтому исследования в этом направлении диссертантом и коллегами продолжаются.

Экспериментальные модели ([Gysi et al., 2015](#); [Louvel et al., 2015](#); [Migdisov et al., 2016](#)) показали, что фракционирование PЗЭ потенциально может быть вызвано изменением pH флюида за счёт буферизации флюидов окружающими породами. В природных примерах гидротермальных систем, содержащих PЗЭ, лёгкие PЗЭ предпочтительно перемещаются на большие расстояния от своего магматического источника, чем тяжёлые PЗЭ, которые ограничиваются «зоной горячего ввода» ([Williams-Jones et al., 2012](#)). Кроме того, экспериментальное моделирование процессов взаимодействия карбонатитовых расплавов и недосыщенных кремнезёмом пород ([Anenburg et al., 2020](#)), в качестве которых можно рассматривать вмещающие карбонатиты фойдолиты и глиммериты, показали, что ведущую роль в фракционировании PЗЭ и обогащении продуктов взаимодействия TPЗЭ играют щелочи, которыми титанистые карбонатиты и их апатитизированные разновидности весьма богаты (подробнее в разделе [6.3.4](#)). Таким образом, наиболее вероятным является обогащение титанистых карбонатитов TPЗЭ в результате “горячего” (контактового) взаимодействия вмещающих силикатных пород и карбонатитового расплава с повышенными концентрациями

РЗЭ. Апатит первой генерации выступил в роли концентратора этих ТРЗЭ, что и вызвало обогащённость апатитизированных участков титанистых карбонатитов тяжёлыми РЗЭ.

Поскольку в карбонатитах участка Петяйян-Вара цирконий, гафний, фосфор и ТРЗЭ тесно связаны (см. раздел 2.3), их геохимический режим был сходным. Как было показано в работе (Gysi *et al.*, 2015), на растворимость фосфатов Y и циркона оказывает существенное влияние добавка фтора. Это продемонстрировано на примере карбонатитов с ксенотим-цирконовой минерализацией из комплекса Лофдаль (*Lofdal*), Намибия (Gysi *et al.*, 2015; Wall *et al.*, 2008). Титанистые карбонатиты, и в особенности их апатитизированные участки, богаты фтором, который входит в состав фторапатита, флогопита и фторкальциопирохлора. Вполне вероятно, что фтор, а также и фосфор, действительно выступали в качестве лиганд-осадителей для ТРЗЭ, циркония и гафния, привнесённых ортомагматическим флюидом.

4.4.5. Главная стадия накопления РЗЭ в карбонатитах участка Петяйян-Вара (формирование анкилитовых руд)

Анкилит является основным рудным РЗЭ-минералом для карбонатитов участка Петяйян-Вара, что делает их необычными. В большинстве известных карбонатитовых комплексов основным концентратором РЗЭ является бастнезит (РЗЭ-карбонат). Часто бастнезит находится в ассоциации со стронцианитом (Sr-карбонат). Однако, несмотря на обилие как Sr, так и РЗЭ в поздних карбонатитах мира, анкилит (РЗЭ-Sr-карбонат) является редким минералом и лишь в единичных случаях образует промышленные скопления. Анкилитовое месторождение Бир-Лодж, второе по величине месторождение РЗЭ в США (Mariano and Mariano, 2012), является примечательным исключением из этого правила. Очевидно, что основной этап генерации экономически значимых РЗЭ-руд обычно протекает за пределами области устойчивости анкилита. В отличие от бастнезита (Gysi and Williams-Jones, 2015; Hsu, 1992; Shivaramaiah *et al.*, 2016), границы физико-химической устойчивости анкилита неясны. Тем не менее, можно выделить следующие факторы, способствующие накоплению и сохранению промышленно значимых содержаний анкилита:

1. Поскольку образование анкилита контролируется $a\text{PЗЭ}^{3+}$, $a\text{Ca}^{2+}$, $a\text{Sr}^{2+}$, $a\text{Ba}^{2+}$, $a\text{Na}^+$, $a\text{F}^-$ (Giebel *et al.*, 2017), $a\text{CO}_3^{2-}$ (Kutty *et al.*, 1985; Moore *et al.*, 2015) и $a(\text{OH})^-$ (Zaitsev *et al.*, 1998) (где “*a*” – активность), наиболее важным фактором его отложения является химический состав воздействующего флюида. Кристаллизация анкилита возможна при относительно низких значениях отношения $a\text{PЗЭ}^{3+}/(a\text{Ca}^{2+} + a\text{Sr}^{2+} + a\text{Ba}^{2+} + a\text{Na}^+)$ [в противном случае образуется карбоцернаит (Giebel *et al.*, 2017)], при низких значениях $a\text{F}^-$

[в противном случае сформируется кордилит (Giebel *et al.*, 2017)] и при высоких значениях $a\text{CO}_3^{2-}$ и $a(\text{OH})^-$ [в противном случае произойдет кристаллизация синхизита и/или бастнезита (Kutty *et al.*, 1985; Moore *et al.*, 2015; Zaitsev *et al.*, 1998)];

2. В большинстве месторождений РЗЭ анкилит замещён фторкарбонатами РЗЭ. Обратная ситуация встречается крайне редко (Dalsin *et al.*, 2015; Tucker *et al.*, 2012). Таким образом, благоприятные условия для образования анкилита возникают на раннем этапе стадии образования гидро(карбо)термальном-метасоматических редкоземельных карбонатитов;
3. Фактором, способствующим сохранности анкилитовых руд, является отсутствие гипергенных процессов, так как они часто дестабилизируют анкилит. Например, в массиве Бир-Лодж обнаружена чёткая вертикальная зональность (Andersen *et al.*, 2017; Moore *et al.*, 2015), в структуре которой анкилит-баритовые руды локализуются исключительно в глубинных частях разреза. В зоне окисления (на глубине от 100 м и выше) данные руды сменяются ассоциациями, в которых преобладает бастнезит. Хотя образцы карбонатитов участка Петяйян-Вара были отобраны с поверхности, большинство их минеральных ассоциаций сходны с таковыми, обнаруженными только в глубинных частях массива Бир-Лодж. Слабое влияние гипергенеза на породы массива Вуориярви можно объяснить особенностями новейшей геологической истории Кольского региона. Свеклофеннский щит претерпел несколько периодов оледенения, и коры выветривания с бастнезитовой минерализацией (если таковые существовали до оледенений) были снесены ледниковой эрозией. Согласно работе (Афанасьев, 2011), в перемещённых дресвянистых корах выветривания Вуориярви действительно были установлены высокие концентрации РЗЭ, но лишь «на отдельных участках», что объясняется перемешиванием дресвы с большим количеством ледникового материала. После оледенений обнажённые породы были защищены от агрессивного химического выветривания субарктическим климатом. Это способствовало сохранению анкилитовых руд в приповерхностных частях массива Вуориярви.

Ведущую роль в отложении анкилита, вероятно, играет химический состав действующего флюида. Как упоминалось выше, хлоридные и сульфатные лиганды считаются главными переносчиками РЗЭ во флюиде. Хлор – важный агент переноса РЗЭ [например, (Samson *et al.*, 2004; Smith *et al.*, 2000; Trofanenko *et al.*, 2016)], однако минеральный состав карбонатитов Петяйян-Вары не отражает значимого влияния этого компонента. Парагенезис барита и анкилита является надёжным доказательством связи между обогащением пород РЗЭ и присутствием в системе серы. Ассоциация барит + РЗ-карбонаты ± стронцианит является доминирующей для большинства редкоземельных карбонатитов. Как правило, эта минерализация носит

метасоматический характер, что подтверждает возможность флюидной миграции РЗЭ с сульфатными комплексами. Это также подтверждается исследованиями включений [например, (Borisenko *et al.*, 2011; Prokopyev *et al.*, 2016)], показывающими, что сульфатно-карбонатно-хлоридная флюидная фаза (рассол-расплав) – наиболее вероятный агент массопереноса.

Предполагается, что основная масса барита в карбонатитах имеет метасоматическое происхождение (Heinrich and Vian, 1967). В карбонатитах Петяйян-Вары обнаружен колломорфный барит (см. Рисунок 16b), что указывает на его флюидную природу в Ва-Sr-РЗЭ карбонатитах. Согласно заключениям (Blount, 1977), растворимость барита обусловлена содержанием хлора во флюиде (основной фактор), а также температурой и давлением. При отсутствии хлора низкая растворимость барита препятствует эффективному транспорту $BaSO_4$ в больших количествах, и реакция Ba^{2+} с сульфатом, полученным в результате окисления S^{2-} , может быть более важным механизмом осаждения, чем изменение температуры и давления окружающей среды (Blount, 1977). В связи с этим при изучении анкилитовых карбонатитов комплекса Бир-Лодж была предложена альтернативная гипотеза (Chakhmouradian *et al.*, 2017a; Moore *et al.*, 2015). Она предполагает образование SO_3 -флюида при переработке сульфидов в зоне гипергенного окисления, «нисходящий» поток этого флюида в первичные магматические карбонатиты и сопутствующую ремобилизацию РЗЭ. В пределах Петяйян-Вары некогда могла существовать оксидная зона, которая была эродирована оледенениями четвертичного периода. На других карбонатитовых участках комплекса Вуориярви (особенно в Неске-Вара) довольно распространены сульфидсодержащие карбонатиты (Афанасьев, 2011). Однако обилие барита в карбонатитах Петяйян-Вары противоречит гипергенному сценарию. Для образования столь богатых баритом пород требуется исключительно большой объём сульфидсодержащих карбонатитов. Представляется более вероятным, что ведущую роль в переносе РЗЭ при формировании карбонатитов Петяйян-Вары играл сульфатный (+Cl?) флюид ортомагматической природы, обогащённый Ва, Sr и РЗЭ за счёт ремобилизации этих компонентов из первичных бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов. На этом участке наблюдается литологический контроль серной минерализации, т. е. сульфиды встречаются исключительно в титанистых породах, а сульфаты распространены в Ва-Sr-РЗЭ-карбонатитах. Скорее всего, переход от сульфидной минерализации к сульфатной был обусловлен изменением окислительных условий по мере эволюции магмато-метасоматической системы. Родоначальником рассматриваемого рудоносного флюида мог быть специфический богатый серой глубинный магматический источник, аналогичный описанному для Западно-Забайкальской карбонатитовой провинции (Doroshkevich *et al.*, 2010). Важно отметить, что примерно в 20 км к западу от массива Вуориярви расположен Салланлатвинский карбонатитовый комплекс с крупным месторождением барита

[244.5 миллиона тонн руды с содержанием 11-14 масс.% $BaSO_4$ и 0.4 масс.% P_2O_5 (Афанасьев, 2011)]. Таким образом, богатый серой источник имел региональное влияние.

Кристаллизация относительно бедной РЗЭ баритовой ассоциации перед анкилитовой ассоциацией объясняется механизмом, предложенным в работе (Liu *et al.*, 2019). Первоначально флюиды обладали высокой способностью транспортировать РЗЭ и, следовательно, минералы РЗЭ не отлагались. Охлаждение вызвало образование значительного объёма барита (Blount, 1977), который захватил большую часть серы из флюида. В результате способность последнего транспортировать РЗЭ снижалась, вызывая образование анкилита на этапе спада гидро(карбо)термальной активности. Кроме того, сброс давления при проникновении флюида в зоны трещиноватости и брекчирования, а также изменение рН вследствие взаимодействия флюида с породой могли способствовать отложению анкилита (Migdisov *et al.*, 2016).

Происхождение крупнозернистых кальцитовых карбонатитов, связанных с анкилитовыми карбонатитами, необычно. Возможно, эти породы образовались из флюида, переносившего Ba, Sr и РЗЭ, после фиксации перечисленных компонентов в стронцианите, анкилите и барите. Это предположение подтверждается высокой aCa^{2+} в ходе Ba-Sr-РЗЭ-процесса, что проявлено в замещении доломита кальцитом вблизи богатых анкилитом участков (см. Рисунок 17d). Кроме того, синтаксические сростания бастнезита и синхизита указывают на рост aCa^{2+} (Benaouda *et al.*, 2017; Ngwenya, 1994) на завершающем этапе формирования анкилитовой ассоциации. Тем не менее, пространственное совмещение Ba-Sr-РЗЭ-карбонатитов и поздних гигантозернистых кальциокарбонатитов может быть и случайным. В таком случае последние являются продуктом осаждения вещества из безрудного высококальциевого флюида, циркулировавшего на заключительной стадии формирования комплекса Вуориярви. Независимо от того, какой флюид стал родоначальным для кальциокарбонатитов Петяйян-Вары, имеющиеся геологические данные свидетельствуют о том, что данные породы являются не метасоматическими, а карботермальными, то есть продуктами фиксации из углекислотного флюида пересыщавших его компонентов в свободном пространстве (зонах трещиноватости).

4.4.6. Поздние процессы (формирование бастнезитовых руд)

Позднестадийные процессы включают образование бастнезитовых карбонатитов (брекчий магнезиокарбонатитов с кварц-бастнезитовым цементом), кристаллизацию монацита, гидроксидов железа, стронцианита, кварца и поздних генераций доломита и кальцита (см. Рисунок 23). Все эти процессы были взаимосвязаны и являлись следствием перераспределения вещества.

Бастнезитовые карбонатиты из-за присутствия в них рудных концентраций РЗЭ представляют особый интерес. Породы с преобладанием кварца и РЗЭ-фторкарбонатов встречаются как в щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексах, так и в других типах щелочных массивов [например, в щелочном комплексе Джебел-Бохо (*Jbel Boho*), Марокко ([Benaouda et al., 2017](#)); карбонатитах Фазенда-Варела (*Fazenda Varela*) щелочного комплекса Лагес (*Lages*), Бразилия ([Manfredi et al., 2013](#))]. Происхождение таких пород связывают с ремобилизацией РЗЭ из щелочных пород флюидами, циркулировавшими на поздней стадии формирования комплексов ([Benaouda et al., 2017](#)). На примере карбонатитов комплекса Палабора показано, что торий может быть использован в качестве индикатора поздней ремобилизации ([Giebel et al., 2017](#)). В карбонатитах Палаборы торий входит в состав ранних минеральных фаз и остаётся в них на главной стадии кристаллизации РЗЭ. При ремобилизации вещества Th накапливался во вновь образованных фазах. В карбонатитах Петяйян-Вары ранняя Th-содержащая фаза представлена апатитом второй генерации, кристаллизовавшимся на начальном этапе Ba-Sr-РЗЭ-метасоматоза. В минералах пород, сформировавшихся на главной стадии отложения Ba-Sr-РЗЭ-карбонатитах (баритовых и анкилитовых, см. раздел 4.4.5), содержание тория ниже предела обнаружения. Гидроксилбастнезит содержит до нескольких процентов Th. По-видимому, кварц-бастнезитовый цемент в бастнезитовых карбонатитах образовался в результате ремобилизации РЗЭ при растворении ранее существовавших минералов (в первую очередь анкилита). Как было показано (см. [Рисунок 21d](#)), в бастнезитовых карбонатитах анкилит псевдоморфно замещён бастнезитом. Подобные псевдоморфозы, связанные с наложенной поздней гидротермальной переработкой, обнаружены и в карбонатитах Бир-Лодж ([Andersen et al., 2017](#); [Moore et al., 2015](#)). Замещение анкилита бастнезитом в присутствии кварца обнаружено не только в бастнезитовых карбонатитах, но и в других кварцсодержащих разновидностях карбонатитов Петяйян-Вары (см. [Рисунок 18b](#)). Таким образом, описанное замещение минералов было связано с повышением активности кремнезёма. Бастнезитовые карбонатиты существенно обогащены РЗЭ по сравнению с первичными бурбанкитсодержащими магнезиокарбонатитами, послужившими для них протолитом (около 4.5 масс.% РЗЭ₂О₃ в бастнезитовых и до 2.0 масс.% – в бурбанкитсодержащих карбонатитах соответственно). РЗЭ были привнесены с богатым кремнезёмом флюидом, который, вероятно, заимствовал Si из вмещающей силикатной породы. Эти предположения были подтверждены результатами масс-балансового (см. раздел 4.3) и изотопного (см. раздел 6.3.3) исследований. Концентрации РЗЭ в бастнезитовых карбонатитах существенно ниже, чем в анкилитовых, а следовательно, процесс растворения анкилита, ремобилизации и осаждения РЗЭ в бастнезитовых карбонатитах стоит рассматривать в качестве разубоживающего.

Отсутствие соединений серы в бастнезитовых карбонатитах свидетельствует о незначительной роли серы в подвижности РЗЭ на заключительной стадии формирования карбонатитов участка Петяйян-Вара. Также изученные образцы не содержат флюорита, хотя этот минерал характерен для кварц-редкоземельно-карбонатной ассоциации в других комплексах [например, (Bolonin *et al.*, 2009; Doroshkevich *et al.*, 2009; Zheng and Liu, 2019)]. Характерной особенностью наиболее поздних карбонатитов Петяйян-Вары является преобладание бастнезита. Перечисленные факты указывают на низкую активность F и высокую активность (OH)⁻ во флюиде, а такие условия благоприятствуют переносу Th (Nisbet *et al.*, 2018). Как показали исследования включений в минералах кварц-синхизитовых пород комплекса Джебель-Бохо, наиболее вероятным переносчиком РЗЭ в таких породах являлся хлор (Benaouda *et al.*, 2017).

Монацит, локализованный вблизи апатита второй генерации (богатого примесями, в том числе Th), отличается повышенным содержанием тория. Рядом с апатитом первой генерации (без примесей) и в безапатитовых породах монацит содержит мало Th, но много Ba и S. Наследование химических особенностей и тесная пространственная связь апатита и монацита указывают на формирование последнего за счёт апатита. Аналогичный механизм образования монацита описан для поздних карбонатитов комплексов Камминс-Рейндж (*Cummins Range*), Австралия (Downes *et al.*, 2014), Фен, Норвегия (Marien *et al.*, 2018), Сокли (*Sokli*), Финляндия (Al Ani and Sarapää, 2013), Палабора, ЮАР (Giebel *et al.*, 2017) и других. Источником колломорфного монацита был флюид (см. Рисунок 16d), который обогащался фосфором за счёт разложения апатита на поздней гидротермальной стадии. Торит также является продуктом селективного концентрирования элементов (Th и ТРЗЭ), выделившихся при разложении апатита. Мигрировавший по породам фосфатный флюид разрушал на своем пути карбонаты РЗЭ и одновременно осаждал РЗЭ *in situ*. Об этом свидетельствуют псевдоморфозы монацита по анкилиту (см. Рисунок 14с). Помимо колломорфной представлены игольчатые и волокнистые формы монацита (см. Рисунки 14d, 16с и 18d), которые обычно считают продуктами гипергенеза [например, (Andersen *et al.*, 2017; Lottermoser, 1990)]. Однако хорошая сохранность анкилита (см. раздел 4.4.5) указывает на низкую степень гипергенного воздействия. Таким образом, как и во многих других комплексах, продукты поздних гидро(карбо)термальных процессов и продукты гипергенеза в карбонатитах участка Петяйян-Вара неразличимы. Морфология зёрен оксидов/гидроксидов Fe в карбонатитах Петяйян-Вары аналогична морфологии зёрен монацита (колломорфная, игольчатая и волокнистая). Вероятно, часть оксидов и гидроксидов Fe образовалась по классической схеме разложения Fe-содержащих карбонатов (Andersen, 1987a, 1984) и была захвачена в виде включений в новообразованных карбонатах. Однако значительное количество Fe мигрировало во время поздних гидротермальных и, возможно, гипергенных этапов формирования

карбонатитов. В породах исследуемого участка ожелезнение сопровождало все процессы поздней стадии.

Первоначально карбонатиты со стронцианитовой минеральной ассоциацией рассматривались как часть Ва-Sr-PЗЭ-карбонатитов (см. раздел 3.3). Тем не менее ряд доказательств указывает на их формирование в течение поздней стадии становления комплекса. При изучении карбонатитов Бир-Лодж показано, что при замещении анкилита бастнезитом высвобождавшийся стронций мигрировал за пределы сферы реакции (Andersen *et al.*, 2017). Именно такое высвободившееся и перенесённое вещество могло привести к образованию стронциевого цемента в некоторых брекчиях (см. описание “стронцианитовой ассоциации” в разделе 3.3). В других комплексах мира стронцианитовые породы встречаются довольно редко, однако такие примеры известны (Nikiforov *et al.*, 2005; Xie *et al.*, 2015). Судя по геологическим взаимоотношениям, эти породы относятся к числу позднейших [см. Fig. 7 в работе (Nikiforov *et al.*, 2005)], что согласуется с результатами по карбонатитам Бир-Лодж. В отличие от баритовой и анкилитовой ассоциаций, стронцианитовая ассоциация в карбонатитах Петяйян-Вара встречается редко. Псевдоморфозы по бурбанкиту, попавшие под влияние процесса формирования стронцианитовой ассоциации, отличаются от прочих апобурбанкитовых псевдоморфоз обилием бастнезита и гидроксилбастнезита (сравните Рисунки 5с и 19b). Данные минералогические различия, согласно (Zaitsev *et al.*, 1998), свидетельствуют о том, что флюид, вызвавший Ва-Sr-PЗЭ-метасоматоз главной стадии накопления PЗЭ существенно отличался от флюида, сформировавшего стронцианитовую ассоциацию.

Результаты минералого-геохимического изучения карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви) позволяют сделать следующее заключение:

Бурбанкитсодержащие карбонатиты участка Петяйян-Вара образовались в результате внедрения карбонатитового расплава с высокими концентрациями редкоземельных элементов, бария и стронция. Данные породы претерпели две стадии метасоматических преобразований: главную стадию концентрирования и рудоотложения PЗЭ, в течение которой сформировались карбонатиты, богатые баритом и анкилитом, и стадию разубоживания редкоземельных руд, в ходе которой возникли карбонатиты с бастнезитом и стронцианитом.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ)

Методика изучения флюидных включений в минералах была успешно применена ко многим карбонатитам различных щелочно-карбонатитовых комплексов мира [см. ссылки в обзоре (Walter *et al.*, 2021)]. Пример исследования множества рудоносных карбонатитовых комплексов, таких как Хуанлунпу (*Huanglongpu*) и массивов пояса Мяннинг-Дечанг (*Mianning–Dechang*) в Китае (Cangelosi *et al.*, 2020b; Guo and Liu, 2019; Liu *et al.*, 2019; Shu and Liu, 2019; Xie *et al.*, 2009; Zheng and Liu, 2019), Мушгай-Худаг (*Mushgai Khudag*) в Южной Монголии (Nikolenko *et al.*, 2018), Селигдар в России (Prokopyev *et al.*, 2018, 2017), Сонгве-Хилл (*Songwe Hill*) в Малави (Broom-Fendley *et al.*, 2017b) и многих других, показал, что накопление редкоземельных элементов в карбонатитах связано преимущественно с поздними гидротермально-метасоматическими процессами. В карбонатитах Петяйян-Вары наиболее распространёнными минералами поздней стадии гидротермальной минерализации являются кварц и поздние генерации карбонатов Ca, Fe и Mg. Они присутствуют как в анкилитовых карбонатитах, так и во всех более поздних минеральных ассоциациях. В связи с этим флюидные включения в данных минеральных фазах могут нести в себе ценную информацию о процессах накопления и последующего перераспределения РЗЭ на завершающей стадии формирования карбонатитов.

5.1. Результаты исследования флюидных включений в минералах анкилитовых и бастнезитовых карбонатитов и гибридных пород участка Петяйян-Вара

Для исследования флюидных включений (ФВ) в поздних карбонатитах Петяйян-Вары (Prokopyev *et al.*, 2020) были выбраны наиболее представительные образцы трёх типов кварцсодержащих карбонатитов: (1) анкилитовые магнезиокарбонатиты (“анкилитовые руды”), (2) брекчии магнезиокарбонатитов с кварц-бастнезитовым цементом (“бастнезитовые руды”) и (3) гибридные породы, содержащие все установленные минеральные ассоциации карбонатитов участка. Изучению подверглись кристаллы кварца и поздних генераций кальцита и доломита, а также зернистые агрегаты этих минералов из ассоциации с поздними гидро(карбо)термальными минералами Ba, Sr и РЗЭ (баритом, стронцианитом, анкилитом, бастнезитом, монацитом и др.).

В соответствии с классификацией Е. Рёддера (Roedder, 1984), микроскопически были выделены четыре типа ФВ: первичные высококонцентрированные кристалло-флюидные включения в кварце и кальците (тип I), вторичные и псевдвторичные высококонцентрированные (тип II) и среднеконцентрированные (тип III) кристаллофлюидные

включения в кварце и карбонатах, а также изобилующие газовой-жидкие первичные и вторичные флюидные включения в доломите, кальците и кварце (тип IV) (Рисунок 33).

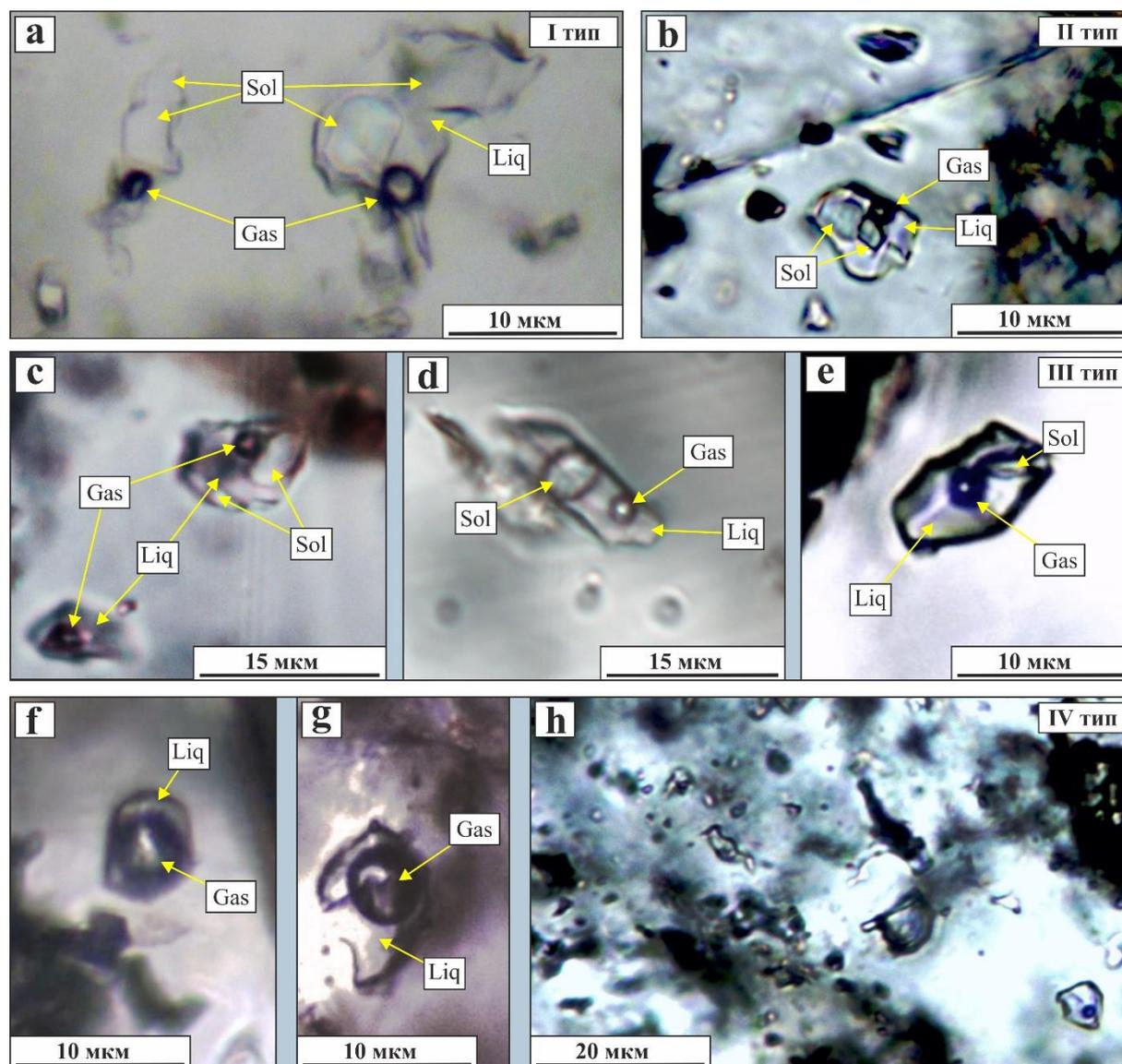


Рисунок 33. Флюидные включения в минералах поздней гидротермальной стадии, ассоциирующих с редкоземельной минерализацией. (а) Первичные высококонцентрированные кристаллофлюидные включения I типа в кварце и кальците; (b) вторичные и псевдвторичные высококонцентрированные включения II типа; (c–e) концентрированные кристаллофлюидные включения III типа в кварце и карбонатах; первичные (f, g) и вторичные (h) газовой-жидкие ФВ IV типа в карбонате и кварце. Sol – твердая, Liq – жидкая, Gas – газообразная фазы. Иллюстрация из работы (Prokopyev *et al.*, 2020).

Первичные включения I типа расположены одиночно и группами по 2–3 включения размером от 5 до 20 мкм как в центральных частях, так и в зонах роста зёрен кварца и кальцита, слагающих матрикс породы. Эти включения характеризуются округлой или неправильной формой и трёхфазным составом. В них содержится от 2 до 4 об.% газовой фазы, а также жидкая фаза и 1–3 твердые анизотропные кристаллические фазы (Рисунок 34а). Кристаллические фазы

занимают более 75% объема включений, что указывает на высокую концентрацию солей во флюиде. При помощи рамановской спектроскопии было установлено, что газовая фаза представлена CO_2 (Рисунок 34б), а дочерние фазы – тенардитом Na_2SO_4 и ангидритом CaSO_4 . В ходе микротермометрических экспериментов были определены температуры гомогенизации включений (300–350 °С) (Рисунок 35) и растворения газового пузырька (290–300 °С). Концентрация таких флюидов при давлении более 1000 бар оценивается в более чем 50 масс.% (Kotel'nikova and Kotel'nikov, 2009); давление было принято в соответствии с геологическими данными (Кухаренко и др., 1965; Arzamastsev *et al.*, 2001).

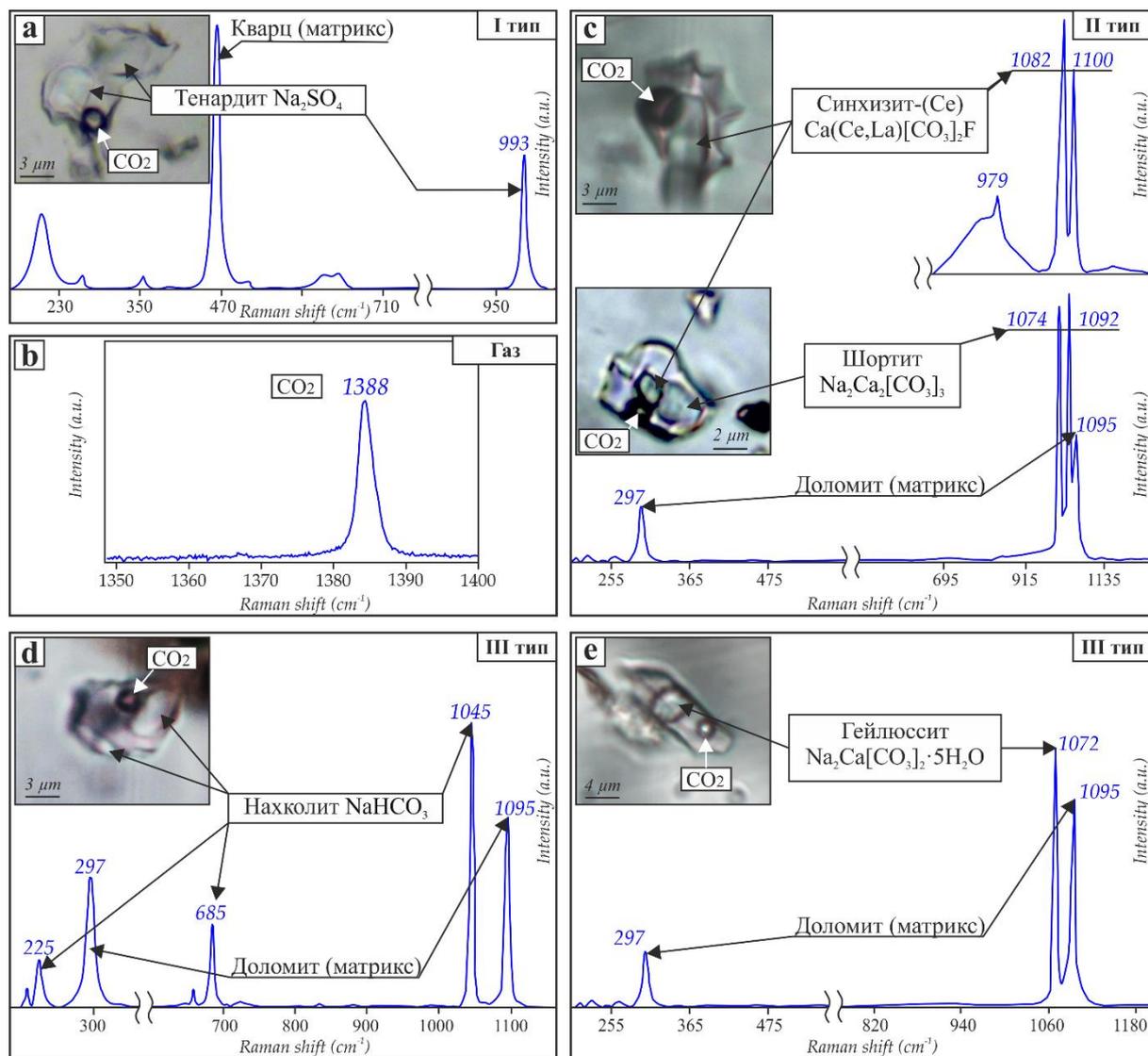


Рисунок 34. Результаты рамановской спектроскопии флюидных включений (ФВ) в минералах, ассоциирующих с РЗЭ-минерализацией из карбонатитов Петяйян-Вары. (а) Микрофотография и спектр дочерней фазы тенардита в ФВ I типа из кварца; (б) спектр газовой фазы CO_2 из ФВ; (с) микрофотографии ФВ II типа со спектрами дочерних фаз синхизита-(Ce) и шортита из доломита; микрофотографии ФВ III типа и спектры кристаллических дочерних фаз (д) нахколита и (е) гейлюссита из доломита. Иллюстрация из работы (Prokopyev *et al.*, 2020).

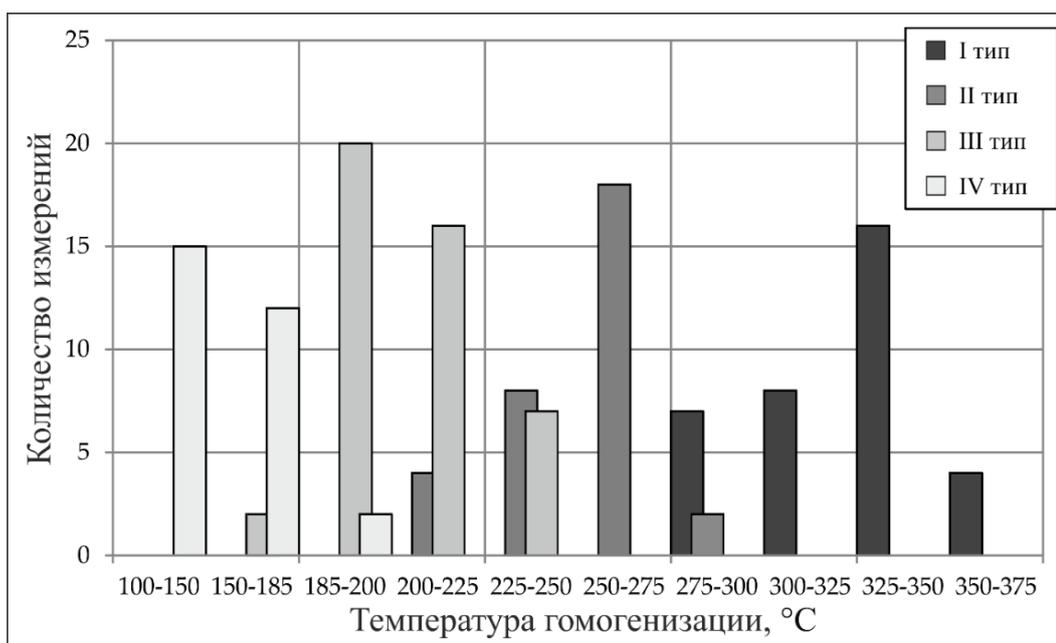


Рисунок 35. Термометрические данные по ФВ в минералах из ассоциации с Ba, Sr и редкоземельной минерализацией карбонатитов Петяйян-Вары. Иллюстрация из работы (Prokopyev *et al.*, 2020).

Вторичные и псевдвторичные высококонцентрированные ФВ II типа расположены вблизи границ зёрен и по трещинам в кварце и доломите матрикса (см. Рисунок 33b). Эти включения изометричны в плане, их диаметр составляет от 5 до 15 мкм. Так же, как и в первичных включениях, в них содержится газовая (CO₂), жидкая и 1–3 твердые анизотропные кристаллические дочерние фазы. Однако доли газовой и кристаллической фаз во включениях II типа по сравнению с включениями I типа существенно меньше: 1–2 об.% и 40–65 об.% соответственно. Кристаллическая фаза представлена дочерними синхизитом-(Ce) $Ca(Ce,La)(CO_3)_2F$ и шортитом $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ (см. Рисунок 34c), а в некоторых случаях – ксеногенными кристаллами доломита и монацита-(Ce). Интервал температур гомогенизации включений данного типа составляет 225–280 °C (см. Рисунок 35), а указанные дочерние кристаллические фазы обычно растворяются при 250–275 °C. В расчёте для идеализированной системы Na₂CO₃-H₂O при давлении 1000–1500 бар [согласно (Koster van Groos, 1990)] суммарную концентрацию ФВ II типа можно оценить в 40–45 масс.% и выше.

Флюидные включения III типа (см. Рисунок 33c–e) наблюдались в минералах кальцитовых, кварцевых и поздних доломитовых прожилков. Они представляют собой трёхфазные включения вытянутой и неправильной формы и состоят из CO₂ (1–2 об.%), жидкой фазы и 1–2 кристалликов дочерних фаз, составляющих 1–15 об.%. Методом рамановской спектроскопии было установлено, что в качестве дочерних фаз выступают нахколит $NaHCO_3$ и гейлюссит $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (см. Рисунок 34d,e), а также кубические кристаллы галита $NaCl$. Исходя из результатов микротермометрических экспериментов, температура гомогенизации для

включений III типа равна 190–250 °С (см. [Рисунок 35](#)), а растворение кристаллической фазы происходит при 140–220 °С. Концентрация солей оценивалась на основании экспериментов по криотермометрии: температура плавления льда составляет -10 ± 1 °С, температура эвтектики – от -21 до -22 °С, а температура плавления нахколита – 145 ± 5 °С. С учётом этих данных, согласно диаграмме тройной системы $\text{NaHCO}_3\text{--NaCl--H}_2\text{O}$, концентрация кристаллических фаз во ФВ составляет 20–21 масс.% NaHCO_3 и 10–11 масс.% NaCl ([Борисенко, 1977](#)).

Флюидные включения IV типа выделяются среди прочих двухфазным составом. В них в различных концентрациях входят только CO_2 и жидкая фаза. Включения этого типа обнаружены в поздних генерациях карбонатов и кварца, заполняющих поздние жилы и трещины в породе и пересекающих Ba-Sr-редкоземельные минеральные ассоциации (см. [Рисунок 33f–h](#)). Их размер варьирует в диапазоне 5–15 мкм, форма – округлая или неправильная. В таких флюидах концентрация оценивается в 5–15 масс.% NaCl -экв., что по ([Roedder, 1984](#)) соответствует относительно низкоконцентрированным флюидам с температурой эвтектики в пределах от -10 до -5 °С. Диапазон температур гомогенизации газово-жидких ФВ IV типа составляет 150–200 °С (см. [Рисунок 35](#)).

5.2. Обсуждение результатов исследования флюидных включений из минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара

Как было показано ранее (см. раздел [4.4](#)), бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты являются первично-магматическими породами. Эти карбонатиты подверглись интенсивным процессам гидротермально-метасоматических изменений, которые отражаются в эволюции минеральных парагенезисов. Данные преобразования сопровождалось многократным переотложением РЗЭ, Th и других компонентов. Флюиды, участвующие в транспорте и осаждении РЗЭ, обладают высокой концентрацией анионов $[\text{F}, \text{Cl}, \text{CO}_2(\text{L}), \text{SO}_4]$, которые способны входить в качестве лиганд в разнообразные комплексные соединения с РЗЭ, оказывая существенное влияние на мобильность последних как в сторону её увеличения, так и снижения ([Tropper et al., 2013, 2011](#); [Williams-Jones et al., 2012](#)). Это подтверждается результатами исследований флюидных включений и минералогическими наблюдениями на примере многих карбонатитовых комплексов ([Andersen et al., 2016](#); [Broom-Fendley et al., 2016b](#); [Cooper et al., 2015](#); [Doroshkevich et al., 2010](#); [Duraiswami and Shaikh, 2014](#); [Goodenough et al., 2018](#); [Nadeau et al., 2015](#); [Nikolenko et al., 2018](#); [Prokopyev et al., 2017, 2016, 2019, 2018](#); [Wall, 2013](#)). Выше на основании исследования минеральных парагенезисов были выдвинуты предположения (1) о том, что именно такой концентрированный флюид вызвал формирование редкоземельных карбонатитов

участка Петяйян-Вара и (2) о том, как этот флюид эволюционировал на позднемагматической и гидро(карбо)термальной стадиях формирования карбонатитов (см. раздел 4.4). Результаты исследования флюидных включений подтверждают сделанные предположения и дают дополнительную информацию о составе флюидов, связанных с последовательными стадиями минералообразования, и о температурах их протекания.

Так, было высказано предположение, что богатый серой флюид вызвал разложение бурбанкита из первичных магматических карбонатитов, в результате чего во флюиде произошло накопление Sr, Ba и RЗЭ, которые затем были переотложены в трещины и зоны дробления (см. раздел 4.4). Это стало главной стадией концентрирования RЗЭ в карбонатитах Петяйян-Вары, в ходе которого образовались анкилитовые карбонатиты с барит-стронцианит-анкилитовой минерализацией. Как было показано в работе (Andersen *et al.*, 2019), флюиды, ответственные за преобразование бурбанкита в анкилит, имеют преимущественно магматическую природу. На роль такого магматического флюида, вызвавшего разложение бурбанкита и переотложение RЗЭ в анкилите, подходит высококонцентрированный (>50 масс.%) сульфатный флюид, захваченный минералами в виде ФВ I типа (см. Рисунок 33а). Преобладающая дочерняя фаза во включениях I типа – тенардит (см. Рисунок 34а), реже встречается ангидрит. Следовательно, в состав рассматриваемого флюида входили Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Таким образом, температура на начальном этапе формирования анкилитовых руд составляла не менее 325 ± 25 °С, о чём говорит температура гомогенизации ФВ I типа (см. Рисунок 35).

При формировании анкилитовых руд из-за осаждения стронцианита, анкилита и барита флюид обеднялся RЗЭ, Sr, Ba и S. При этом росла активность кальция ($a_{\text{Ca}^{2+}}$). Именно так, согласно работам (Broom-Fendley *et al.*, 2017b; Dalsin *et al.*, 2015; Ngwenya, 1994; Ruberti *et al.*, 2008; Trofanenko *et al.*, 2016; Zaitsev *et al.*, 1998), может быть проинтерпретировано появление в породах синтаксических сростаний бастнезита-(Ce) с синхизитом-(Ce) (см. Рисунок 18а). На увеличение $a_{\text{Ca}^{2+}}$ также указывает замещение доломита кальцитом вблизи участков пород, обогащённых анкилитом и сопутствующими ему минералами (см. Рисунок 17d). На этом этапе минералообразования сформировались ФВ II типа (см. Рисунок 33b), на что указывает присутствие в них в качестве дочерней фазы всё того же синхизита; другой дочерней фазой в данных включениях является шортит (см. Рисунок 34с). Таким образом, на завершающем этапе формирования анкилитовых руд в среде минералообразования циркулировали концентрированные (40–45 масс.%) карбонатные флюиды состава Ca, Na, RЗЭ, F и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Переход от сульфатного флюида к карбонатному является закономерным следствием снижения концентрации серы из-за осаждения барита. Температуры гомогенизации ФВ II типа говорят о

том, что на завершающем этапе формирования анкилитовых руд температура составляла не менее 250 ± 25 °С (см. [Рисунок 35](#)).

Как было показано ранее, анкилит подвергся замещению бастнезитом и монацитом (см. [Рисунок 24i](#)). Бастнезит отсаждался из флюида в пространстве, оставшемся после кристаллизации минералов анкилитовой ассоциации, вплоть до образования сменившего его синхизита (об этом говорит анатомия сростков, см. [Рисунок 24h](#)). По всей видимости, кристаллизация фторкарбонатов РЗЭ вместо анкилита стала результатом появления дефицита Sr вследствие его фиксации в анкилите и стронцианите. Присутствие во включениях II типа ксеногенных кристаллов монацита указывает на то, что по крайней мере часть кристаллов этого минерала также образовалась ещё до окончательного завершения формирования анкилитовых руд. Совместно с монацитом образовывался торит, концентрировавший тяжелые редкоземельные элементы (см. [Рисунок 24g](#)). В комплексе это указывает на динамичную эволюцию минерального состава анкилитовых руд на завершающем этапе их образования, что, в свою очередь, свидетельствует об активном протекании аутометасоматических процессов под действием остаточных флюидов.

Главным минералом-концентратором РЗЭ в бастнезитовых карбонатитах является не бастнезит *sensu stricto* (с фтором), а гидроксилбастнезит. Это говорит о низкой активности фтора и высокой активности $(OH)^-$ во флюиде, из которого осаждалась кварц-бастнезитовая ассоциация. Кроме того, отсутствие серы в бастнезитовых карбонатитах (см. [Таблицу 5](#)) указывает на то, что сера не играла существенной роли в переносе РЗЭ на поздних стадиях гидротермальных преобразований. Это подтверждает исследование флюидных включений. Стадии кварц-бастнезитовой минерализации отвечает появление ФВ III типа (см. [Рисунок 33c-e](#)), в которых в качестве дочерних фаз присутствуют нахколит, гейлюссит и галит (см. [Рисунок 34d,e](#)). Таким образом, поздние гидротермальные процессы, сформировавшие бастнезитовые карбонатиты, проходили при участии сравнительно низкоконцентрированного (20–30 масс.%) хлорид-гидрокарбонатного флюида состава Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- и H_2O-CO_2 . Исходя из минерального парагенезиса, отложенного данным флюидом, последний был также богат Si и Fe. Температуры гомогенизации ФВ III типа показывают, что гидроксилбастнезит и основной объём кварца в карбонатитах участка Петяйян-Вара сформировались при температуре не менее 220 ± 30 °С (см. [Рисунок 35](#)).

Наиболее поздняя безрудная гидротермальная минерализация сформировалась под воздействием относительно низкоконцентрированных (< 15 масс.% NaCl-экв.) хлоридных NaCl– H_2O-CO_2 флюидов, циркулировавших при температуре 200–150 °С, о чем говорят температуры гомогенизации ФВ IV типа (см. [Рисунок 33f-h](#)), не содержащих дочерние кристаллические фазы (см. [Рисунок 35](#)).

Итак, минералогические исследования и изучение флюидных включений из минералов пород карбонатитовых комплексов показывают, что процессы накопления и перераспределения РЗЭ контролируются активностью флюидов, что справедливо и для карбонатитов Петяйян-Вары. Ортомагматические флюиды, образовавшиеся из карбонатитовых магм, обычно представляют собой Na-K-хлорид-карбонатные/бикарбонатные рассолы и имеют переменную концентрацию солей (Rankin, 2005). В то же время такие флюиды могут быть также богаты сульфатными, фосфатными и фторидными компонентами (Andersen *et al.*, 2016; Broom-Fendley *et al.*, 2016b; Cooper *et al.*, 2015; Doroshkevich *et al.*, 2010; Duraiswami and Shaikh, 2014; Goodenough *et al.*, 2018; Nadeau *et al.*, 2015; Nikolenko *et al.*, 2018; Prokopyev *et al.*, 2017, 2016, 2019, 2018; Wall, 2013). Отмечу, что нахколит является обычной дочерней фазой во флюидных включениях в минералах карбонатитов, также как и некоторые другие сульфатные фазы, такие как арканит, мирабилит, тенардит, гейлюссит, ангидрит, целестин и барит (Andersen *et al.*, 2016; Borisenko *et al.*, 2011; Broom-Fendley *et al.*, 2016b; Cooper *et al.*, 2015; Doroshkevich *et al.*, 2010; Duraiswami and Shaikh, 2014; Goodenough *et al.*, 2018; Nadeau *et al.*, 2015; Nikolenko *et al.*, 2018; Prokopyev *et al.*, 2016, 2019; Rankin, 2005; Xie *et al.*, 2009). Сульфатно-карбонатно-хлоридный состав рудообразующих флюидов установлен, например, для редкоземельных карбонатитов Маонюпин (Maoniuping), Китай (Xie *et al.*, 2009), РЗЭ-Ba-Sr-P-карбонатитов Мушгай-Худаг, Монголия (Nikolenko *et al.*, 2018), Fe-РЗЭ-карбонатитов Центральной Тувы (Prokopyev *et al.*, 2016) и Ba-Sr-карбонатитов Западного Забайкалья (Doroshkevich *et al.*, 2010), а также щелочно-основных, щелочных и лампроитовых комплексов Алданского и Алтайского регионов Сибири (Borisenko *et al.*, 2011; Prokopyev *et al.*, 2017). Следует отметить окисленное состояние таких рудообразующих ортомагматических флюидов (Borisenko *et al.*, 2011). Специфической особенностью состава рудообразующих флюидов карбонатитов участка Петяйян-Вара является преимущественно карбонатно-гидрокарбонатный состав у флюида, связанного с гидротермальной редкоземельной минерализацией поздней стадии. Представленные результаты согласуются с данными по карбонатитовым комплексам мира и дополняют информацию о ТХ-параметрах и механизме формирования РЗЭ-оруденения в карбонатитах участка Петяйян-Вара массива Вуориярви.

Результаты исследования флюидных включений из минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви) позволяют сделать следующее заключение:

Формирование анкилитовых руд Вуориярви протекало под влиянием высококонцентрированного флюида, состав которого эволюционировал от сульфатного до карбонатного на фоне снижения температуры от 350 °С до 250 °С. Образование бастнезитовых руд происходило при температуре 100 °С – 250 °С при участии низкоконцентрированного флюида, состав которого эволюционировал от хлорид-гидрокарбонатного до хлоридного.

Глава 6. ИЗОТОПНЫЕ СИСТЕМЫ (Sm–Nd, Rb–Sr, C, O) В КАРБОНАТИТАХ УЧАСТКОВ ПЕТЯЙЯН-ВАРА И НЕСКЕ-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ)

Обширная международная практика исследования карбонатитов (Broom-Fendley *et al.*, 2017c; Cordeiro *et al.*, 2011; Moore *et al.*, 2015; Nadeau *et al.*, 2018; Pearce *et al.*, 1997; Zaitsev *et al.*, 2002) показала, что одним из наиболее надёжных современных методов изучения процессов минералообразования и рудогенеза в карбонатитах является анализ радиогенных (Sr, Nd) и стабильных (C, O) изотопных систем. В сочетании с прочими геологическими данными изотопное исследование позволяет проследить источники вещества, установить параметры их смешения, а также выяснить условия протекания процессов.

6.1. Rb–Sr и Sm–Nd изотопные характеристики карбонатитов участка Петяйян-Вара и кальциокарбонатитов участка Неске-Вара

Sm–Nd и Rb–Sr анализы были выполнены для 24 проб различных типов карбонатитов участка Петяйян-Вара и для двух проб кальциокарбонатитов участка Неске-Вара, отобранных в ближайшем окружении участка Петяйян-Вара. Результаты анализов приведены в [Таблице ST3](#) в Приложении. На диаграмме в координатах $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ фигуративные точки 12 проб пород Петяйян-Вары и все точки кальциокарбонатитов Неске-Вары легли вдоль единой линии ([Рисунок 36а](#)). Наклон этой линии отвечает возрасту 365 ± 44 млн лет при первичном отношении $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)} = 0.512424 \pm 17$ (MSWD = 0.71), что соответствует значению $\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}} = 5.0$.

Положение рассматриваемых точек на линии, наклон которой отвечает времени формирования интрузии, говорит о закрытости Sm–Nd системы в соответствующих породах с момента образования массива. Прочие точки расположены ниже данной линии. В ходе анализа полученных данных образцы с закрытой Sm–Nd системой (зеленые символы на [Рисунках 36–42](#)), и образцы, чья Sm–Nd система претерпела изменения (красные символы на [Рисунках 36–42](#)), рассматривались по отдельности.

Диаграммы в координатах “концентрация элемента – первичный изотопный состав элемента” позволяют проследить тренды смешения вещества из контрастных по изотопному составу источников. На диаграмме Nd – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ наблюдается чётко выраженный треугольник ([Рисунок 36б](#)). Вблизи вершин (А, В и С) данного треугольника расположены:

1. А – кальциокарбонатиты участка Неске-Вара с низким содержанием Nd (0.02 масс.% при содержании $\Sigma\text{PЗЭ}_2\text{O}_3 = 0.17 \pm 0.02$ масс.%) и высоким значением $\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}}$ (4.9 ± 0.1);

2. В – стронцианитовые карбонаты и одна из точек апатитизированных титанистых карбонатов со средним содержанием Nd (0.9 масс.% при содержании $\Sigma P_3 \Sigma E_2 O_3 = 1.81 \pm 0.43$ масс.%) и низким значением ϵNd_{365Ma} (1.9 ± 0.1);
3. С – анкилитовые карбонаты с высоким содержанием Nd (до 1.19 масс.% при содержании $\Sigma P_3 \Sigma E_2 O_3$ до 13.9 масс.%) и высоким значением ϵNd_{365Ma} (5.1 ± 0.1).

Точки остальных апатитизированных пород расположены вдоль стороны А–В. Между вершинами В и С находится точка бастнезитовых карбонатов. Большинство фигуративных точек прочих пород локализовано вдоль стороны А–С, отвечающей образцам с закрытой Sm–Nd системой.

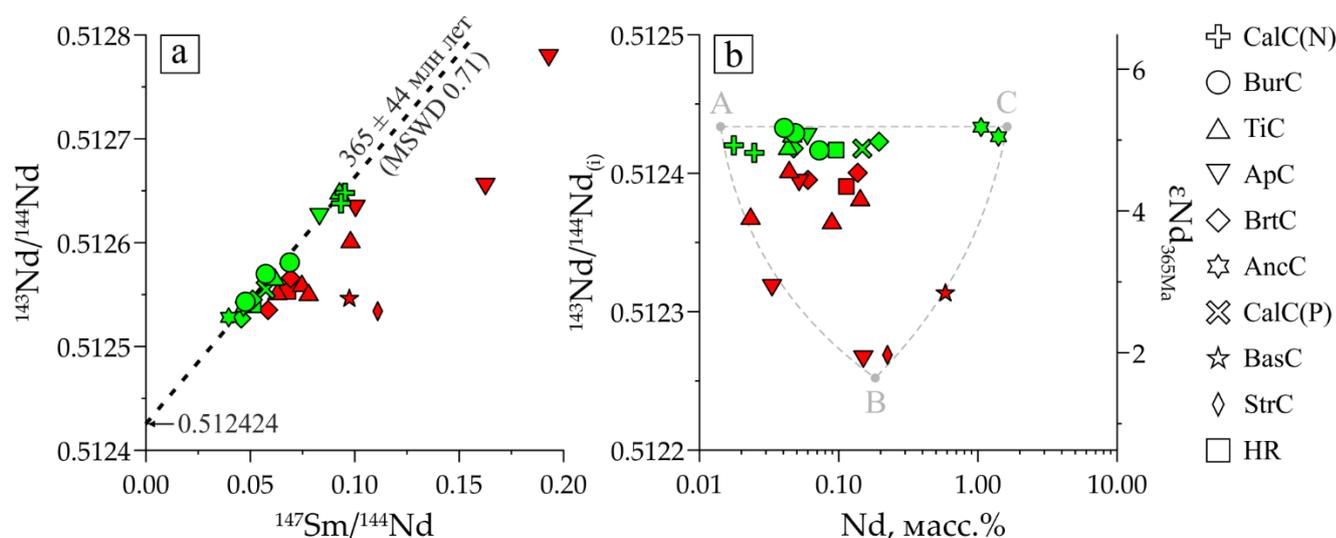


Рисунок 36. Диаграммы отношений (а) $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ к $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и (б) Nd (масс.%) к первичному отношению $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ в карбонатах участка Петяйян-Вара. Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонаты Неске-Вары; BurC – бурбанкитсодержащие магниокарбонаты; TiC – титанистые карбонаты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонаты; BrtC – баритовые карбонаты; AncC – анкилитовые карбонаты; CalC(P) – кальциокарбонаты Петяйян-Вары; BasC – бастнезитовые карбонаты; StrC – стронцианитовые карбонаты; HR – гибридные породы. Зелёные символы – образцы с закрытой Sm–Nd системой, красные – с нарушенной Sm–Nd системой. Описание трендов изложено в тексте. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

В свете специфического размещения точек обогащённых апатитом пород интерес представляют диаграммы, отражающие связь между величиной ϵNd_{365Ma} и содержанием Ti и P.

На диаграмме в координатах содержание Ti– $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ наблюдаются два тренда (Рисунок 37а). Первый тренд проходит через фигуративные точки пород с низким содержанием Ti. Второй тренд охватывает все титанистые карбонаты (как апатитизированные, так и без апатита) с закрытой Sm–Nd системой. Остальные точки расположились в широком секторе между этими двумя трендами.

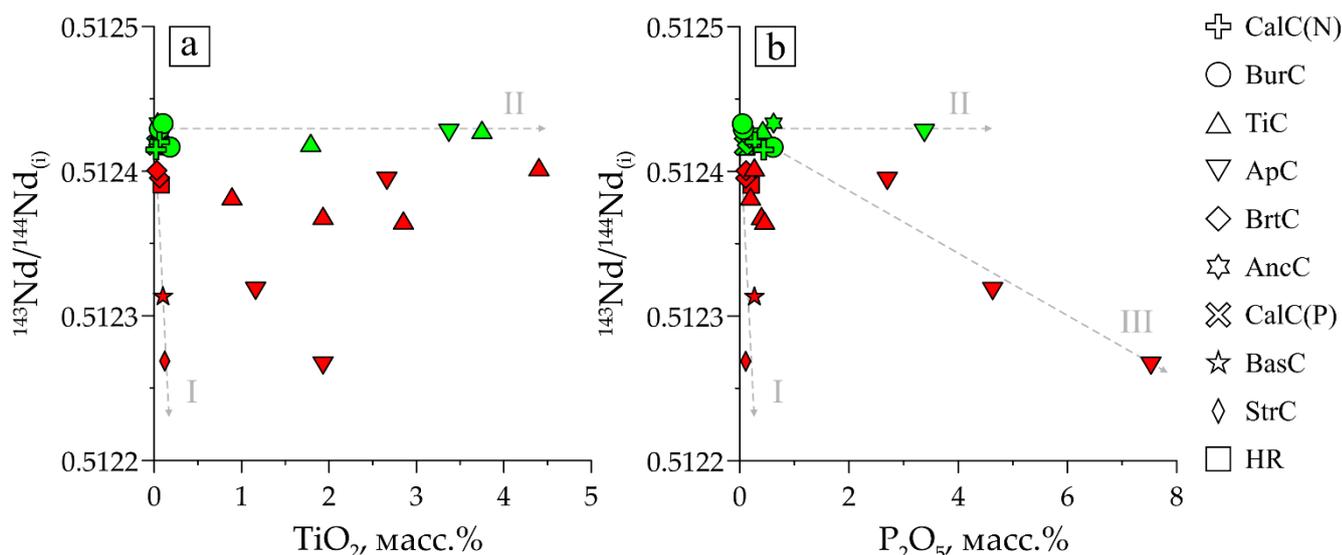


Рисунок 37. Соотношения **(а)** TiO_2 (масс.%) и **(б)** P_2O_5 (масс.%) с первичным $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ составом в карбонатитах Петяйян-Вары. Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонатиты Неске-Вары; BurC – бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты; TiC – титанистые карбонатиты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонатиты; BrtC – баритовые карбонатиты; AncC – анкилитовые карбонатиты; CalC(P) – кальциокарбонатиты Петяйян-Вары; BasC – бастнезитовые карбонатиты; StrC – стронцианитовые карбонатиты; HR – гибридные породы. Зеленые символы – образцы с закрытой Sm–Nd системой, красные – с нарушенной Sm–Nd системой. Описание трендов изложено в тексте. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

При сопоставлении содержания P с отношением $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ вырисовывается три тренда (Рисунок 37b). Первый тренд направлен субпараллельно оси $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$. Он описывает открытие Sm/Nd системы в породах с низким содержанием P. Указанное нарушение Sm/Nd системы наиболее ярко выражено в бастнезитовых и стронцианитовых карбонатитах. Второй тренд ориентирован параллельно оси содержания Ti. Он отображает обогащение пород фосфором на фоне закрытой Sm–Nd системы. Третий, диагональный тренд, соответствует открытию Sm–Nd системы в обогащённых фосфором породах. При этом в породах, чьи фигуративные точки образуют третий тренд, содержится много зёрен монацита, сформировавшегося позднее апатита и прочих минералов титанистых карбонатитов (см. раздел 3.2).

На диаграмме $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Рисунок 38a) большинство точек расположено выше изохрон, полученных ранее при изучении клинопироксенитов и карбонатитов массива Вуориярви (Гоголь и Деленицин, 1999). Данные изохроны ограничивают диапазон первичных отношений стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ от 0.70304 (для клинопироксенитов) до 0.70315 (для карбонатитов). В этот диапазон попали лишь точки кальциокарбонатитов участка Неске-Вара и бурбанкитсодержащих магниокарбонатитов участка Петяйян-Вара (см. Таблицу ST3).

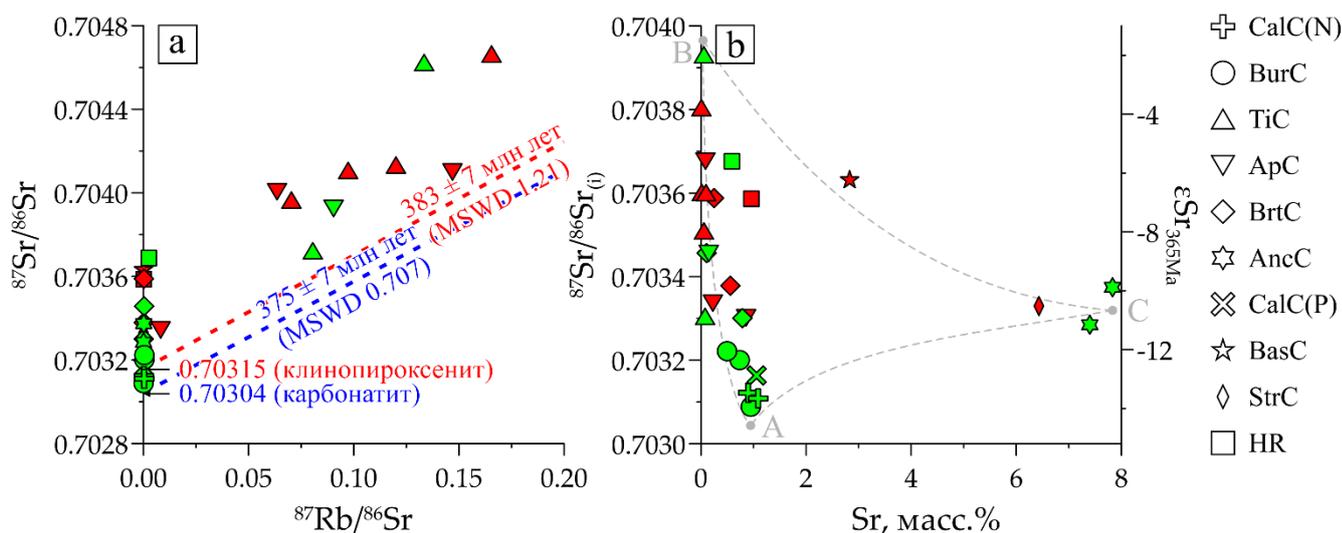


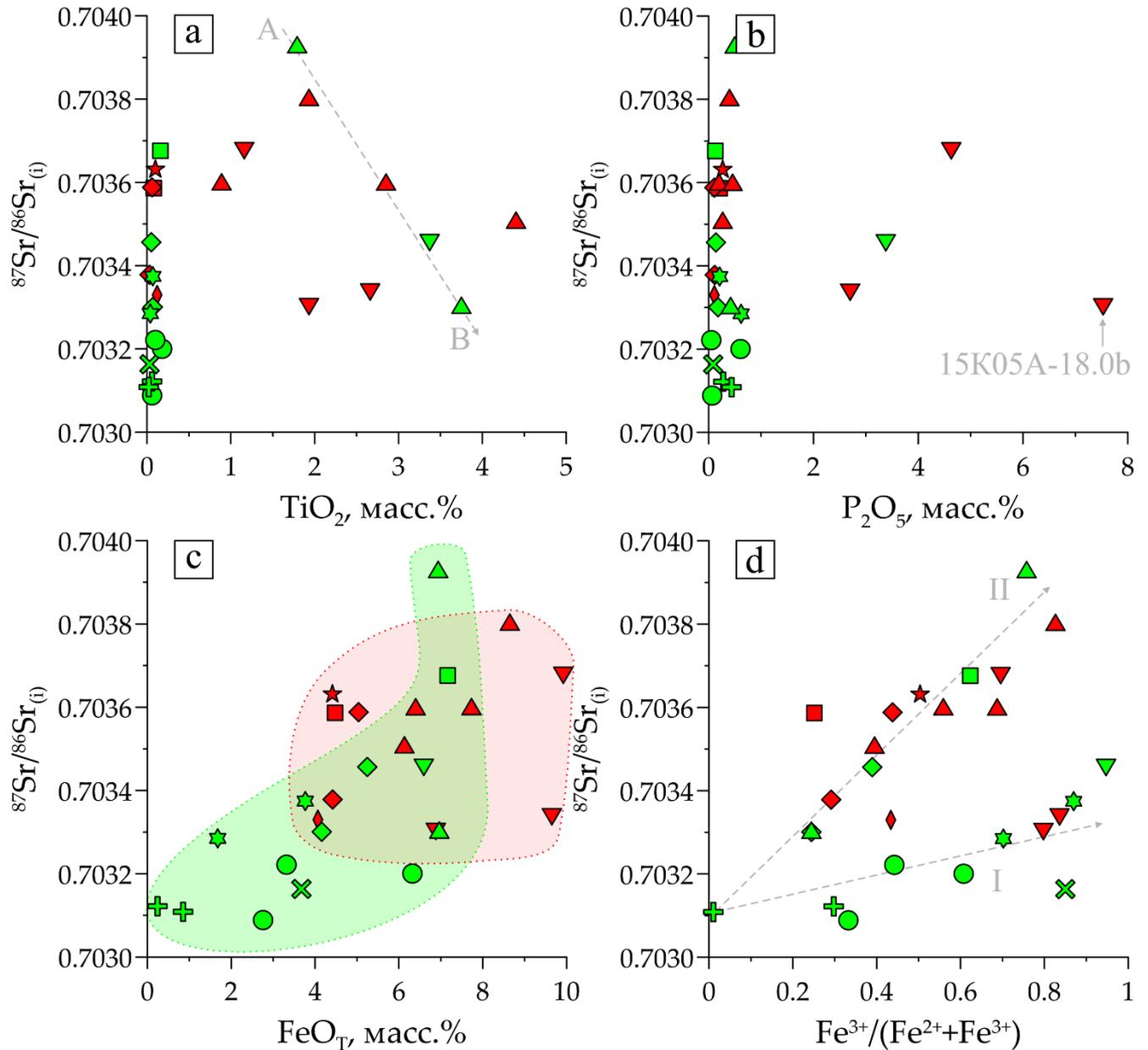
Рисунок 38. Диаграммы отношений (а) $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ к $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и (б) Sr (масс.%) к первичному $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ составу в карбонатах участка Петяйян-Вара. На рисунке (а) показаны изохроны для клинопироксенитов (красная пунктирная линия) и карбонатитов (синяя пунктирная линия) массива Вуориярви, составленные по данным (Гоголь и Деленицин, 1999). Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонатиты Неске-Вары; BurC – бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты; TiC – титанистые карбонатиты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонатиты; BrtC – баритовые карбонатиты; AncC – анкилитовые карбонатиты; CalC(P) – кальциокарбонатиты Петяйян-Вары; BasC – бастнезитовые карбонатиты; StrC – стронцианитовые карбонатиты; HR – гибридные породы. Зеленые символы – образцы с закрытой Sm–Nd системой, красные – с нарушенной Sm–Nd системой. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

На диаграмме Sr– $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$, как и в случае подобной диаграммы для неодима, наблюдается треугольник (Рисунок 38б) с вершинами (А, В и С), вблизи которых сосредоточены:

1. А (среднее содержание Sr = 0.69 ± 0.25 масс.%, низкое значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)} = 0.70316 \pm 7$) – кальциокарбонатиты участка Неске-Вара, а также бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты и кальциокарбонатиты участка Петяйян-Вара;
2. В (низкое содержание Sr = 0.11 масс.%, высокое значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)} = 0.70393$) – одна из точек титанистых карбонатитов с ненарушенной Sm–Nd системой ($\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}} = 4.9$);
3. С (высокое содержание Sr = 7.05 ± 0.75 масс.%, среднее значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)} = 0.70333 \pm 4$) – анкилитовые карбонатиты.

Точки прочих титанистых карбонатитов (включая обогащённые апатитом образцы), а также баритовых карбонатитов и гибридных пород попали на линию смешения А–В. Фигуративные точки стронцианитовых и бастнезитовых карбонатитов распределились вдоль линии В–С.

Содержание Ti в образцах титанистых карбонатитов с ненарушенной Sm–Nd системой отрицательно коррелирует со значением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ (линия А–В на Рисунке 39а). Закономерности в распределении в данной системе остальных образцов титанистых карбонатитов не обнаружено.



⊕ - CalC(N) ○ - BurC △ - TiC ▽ - ApC ◇ - BrtC ☆ - AncC ⊗ - CalC(P) ★ - BasC ◊ - StrC □ - HR

Рисунок 39. Соотношения (а) TiO_2 (масс.%), (б) P_2O_5 (масс.%), (в) FeO_T (масс.%) и (д) $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ с первичным $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ составом в карбонатах Петяйян-Вары. Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонаты Неске-Вары; BurC – бурбанкитсодержащие магнезиокарбонаты; TiC – титанистые карбонаты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонаты; BrtC – баритовые карбонаты; AncC – анкилитовые карбонаты; CalC(P) – кальциокарбонаты Петяйян-Вары; BasC – бастнезитовые карбонаты; StrC – стронцианитовые карбонаты; HR – гибридные породы. Зеленые символы – образцы с закрытой Sm–Nd системой, красные – с нарушенной Sm–Nd системой. Описание трендов изложено в тексте. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

Диаграмма $P-^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ показывает, что для большинства апатитовых карбонатов характерна положительная корреляция между содержанием P и величиной отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ (Рисунок 39b). Эту закономерность нарушает лишь один образец 15K05A-18.0b. При максимальном содержании P этот образец имеет величину $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)} = 0.70330$ (см. Таблицу ST3), что является наименьшим показателем для всех изученных пород за исключением кальциокарбонатов и бурбанкитсодержащих магниокарбонатов. Примечательно, что этот же образец показал наименьшее значение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ ($\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}} = 1.9$), и именно его точка формирует вершину B у треугольника на диаграмме $\text{Nd}-^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ (см. Рисунок 36b).

Помимо того, установлены тенденции согласованного роста отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$, содержания FeO_T и доли Fe^{3+} (Рисунок 39c,d). В целом пробы с ненарушенной $\text{Sm}-\text{Nd}$ системой содержат меньше Fe при менее радиогенном Sr (Рисунок 39c). На диаграмме $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})-^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ намечено два чётко выраженных тренда, I и II (Рисунок 39d).

На диаграмме $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}-^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ фигуративные точки составов пород расположились в секториальном поле (Рисунок 40), верхним ограничением которого служат точки с устойчивым значением $\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}} = 5.0 \pm 0.1$ при варьирующей величине $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$. Вершиной сектора служит точка образца бурбанкитсодержащих магниокарбонатов с наименьшим из определённых значением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)} = 0.70309$.

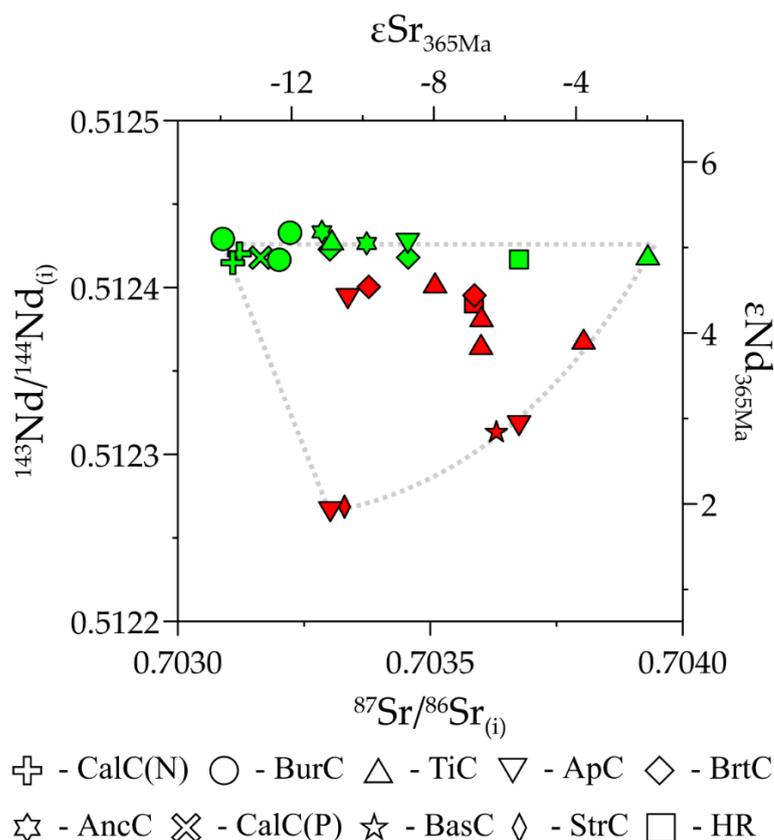


Рисунок 40. Sr–Nd изотопные данные для карбонатов участка Петяйян-Вара. Описание трендов изложено в тексте. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

6.2. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатитов участка Петяйян-Вара и кальциокарбонатитов участка Неске-Вара

Изотопный состав углерода и кислорода был изучен во всех пробах, подвергнутых Sm–Nd и Rb–Sr анализу, а также в 16 дополнительных пробах различных карбонатитов участка Петяйян-вара и в одной дополнительной пробе кальциокарбонатитов участка Неске-Вара (Таблица 11).

Таблица 11. Изотопный состав углерода и кислорода (%о относительно стандартов V-PDB и V-SMOW соответственно) из карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви)

Образец	Порода	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Образец	Порода	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
EK15-001	CalC(N)	–4.1	8.6	15K05-07.0	BrtC	–2.2	14.2
EK15-002	CalC(N)	–4.1	7.2	15K05-08.0	BrtC	–2.7	13.9
EK15-003	CalC(N)	–3.6	7.8	15K05-08.6	BrtC	–2.7	14.6
15K05A-08.0	BurC	–3.6	11.6	15K05-22.0	BrtC	–2.6	12.7
15K05A-19.0	BurC	–3.3	12.3	15K05-23.0	BrtC	–2.5	11.8
15K05A-22.8	BurC	–3.7	9.8	15K05-24.5	BrtC	–3.0	12.0
15K05A-25.5a	BurC	–3.8	9.9	15K05-25.0	BrtC	–2.9	11.4
15K10-00.0	BurC	–3.2	11.6	15K05-27.0	BrtC	–2.3	11.7
15K05-00.0b	TiC	–1.5	21.2	15K05-28.0	BrtC	–2.8	11.7
15K05-02.0	TiC	–3.2	20.2	15K05-30.0	BrtC	–2.2	12.9
15K05-04.0	TiC	–3.5	20.2	15K05A-04.0	AncC	–3.9	16.0
15K05-10.0	TiC	–2.2	18.2	15K05A-09.0	AncC	–3.4	13.1
15K05-11.0	TiC	–1.7	20.5	15K05A-25.5c	AncC	–3.2	15.9
15K05A-16.0	TiC	–2.3	18.3	15K05A-24.0	CalC(P)	–3.2	13.5
15K05A-18.0a	TiC	–4.0	19.8	15K05A-25.5b	CalC(P)	–3.5	12.4
15K05-01.0	ApC	–1.7	19.6	15K10-02.5a	BasC	–1.8	20.5
15K05A-06.5	ApC	–2.5	16.8	15K10-02.5b	BasC	–1.9	16.8
15K05A-17.0a	ApC	–4.6	19.7	15K10-05.0	BasC	–2.6	20.5
15K05A-17.0b	ApC	–4.0	19.6	15K05A-10.0	StrC	–3.6	11.6
15K05A-18.0b	ApC	–3.2	16.7	15K05A-15.0	StrC	–3.2	12.3
15K05-05.0	BrtC	–3.0	15.0	15K05-12.0	HR	–1.3	18.4
15K05-06.0	BrtC	–3.1	14.8	15K05-12.5	HR	–1.0	23.8

* Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонатиты участка Неске-Вара; BurC – бурбанкит-содержащие магнезиокарбонатиты; TiC – титанистые карбонатиты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонатиты; BrtC – баритовые карбонатиты; AncC – анкилитовые карбонатиты; CalC(P) – кальциокарбонатиты участка Петяйян-Вара; BasC – бастнезитовые карбонатиты; StrC – стронцианитовые карбонатиты; HR – гибридные породы.

На диаграмме в координатах $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$ лишь кальциокарбонатиты участка Неске-Вара попали в поле первично-магматических карбонатитов [т.н. поле "*primary magmatic carbonatite*", PIC, (Deines, 1989; Taylor et al., 1967)] (Рисунок 41a).

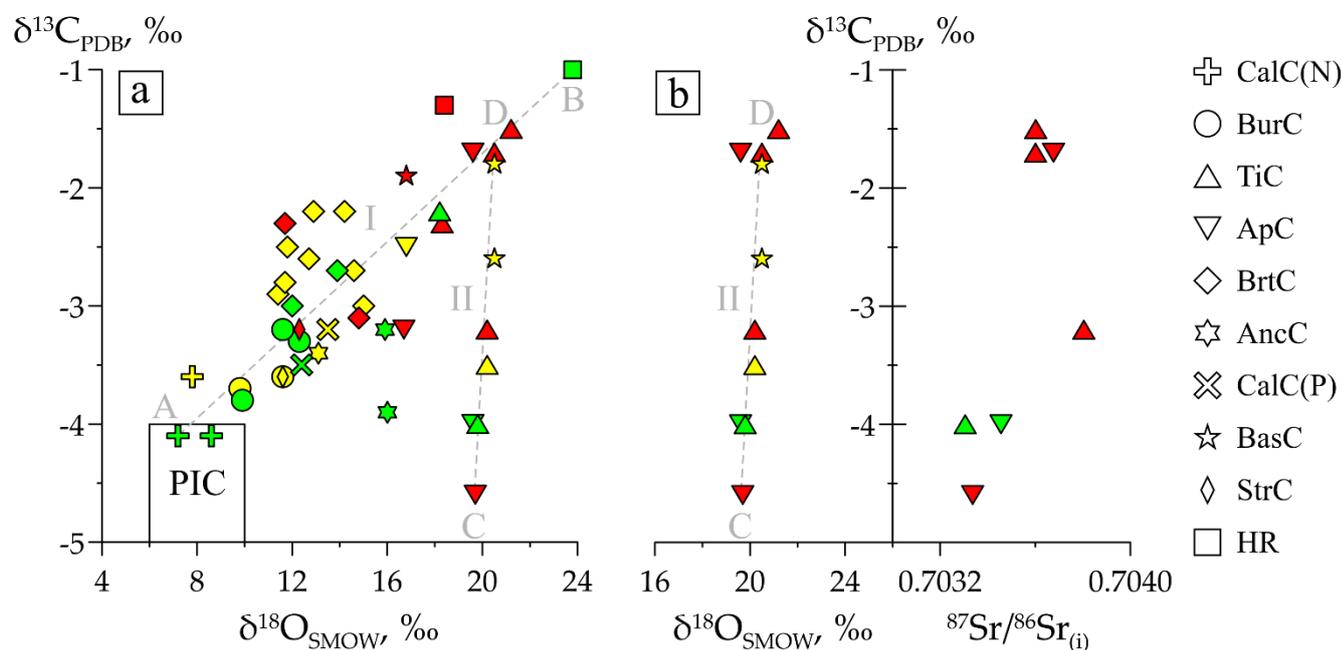
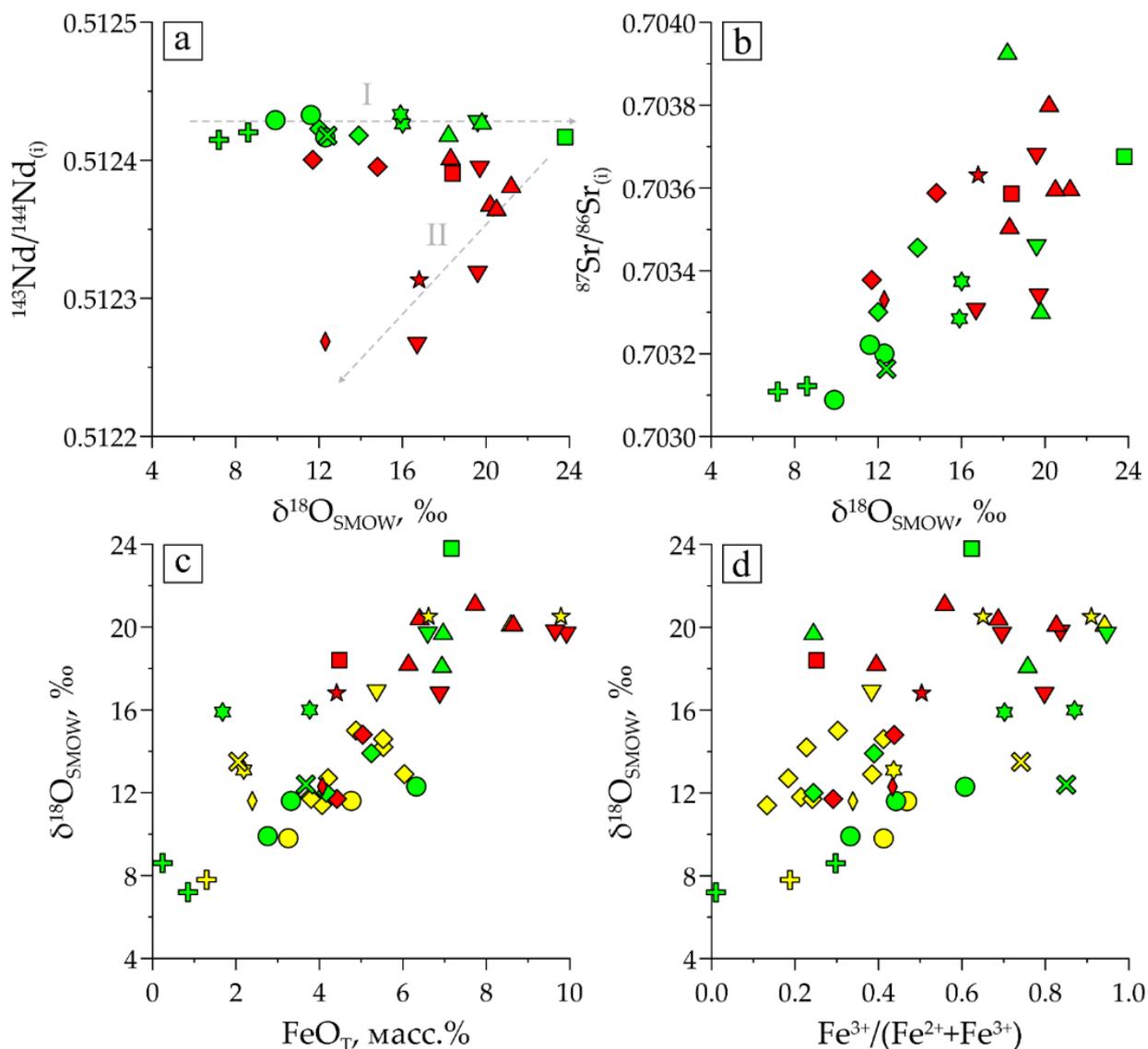


Рисунок 41. (а) Диаграмма в координатах $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ для карбонатитов Петяйян-Вары. Прямоугольником показано поле “первично-магматических карбонатитов” (PIC) в соответствии с данными из работ (Deines, 1989; Taylor et al., 1967). (б) Сопоставление $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ для тренда II. Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонатиты Неске-Вары; BurC – бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты; TiC – титанистые карбонатиты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонатиты; BrtC – баритовые карбонатиты; AncC – анкилитовые карбонатиты; CalC(P) – кальциокарбонатиты Петяйян-Вары; BasC – бастнезитовые карбонатиты; StrC – стронцианитовые карбонатиты; HR – гибридные породы. Зелёными символами обозначены образцы с закрытой Sm–Nd системой, красными – с нарушенной, а жёлтыми – без данных по Sm–Nd. Описание трендов изложено в тексте. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

Точки бурбанкитсодержащих магниокарбонатитов участка Петяйян-Вара попали на периферию поля PIC, а точки всех прочих образцов из этого участка выстроились в две линии. Линия I включает пробы представителей всех изученных типов карбонатитов. Она отражает согласованный рост значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ от кальциокарбонатитов Неске-Вара через бурбанкитсодержащие, баритовые, анкилитовые, стронцианитовые магниокарбонатиты и поздние кальциокарбонатиты к титанистым (включая апатитизированные разновидности), бастнезитовым карбонатитам и гибридным породам участка Петяйян-Вара. Крайние точки линии I: А – $\delta^{13}\text{C} = -4.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 7.2\text{‰}$; В – $\delta^{13}\text{C} = -1.0\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 23.8\text{‰}$. Наклон данной линии равен 0.2. На линии II расположились главным образом титанистые (в том числе апатитизированные) карбонатиты и несколько образцов бастнезитовых карбонатитов. Данная линия отражает

широкие вариации значения $\delta^{13}\text{C}$ при малых вариациях $\delta^{18}\text{O}$. Вследствие этого линия II имеет значительно более крутой наклон (3.6), чем линия I. Крайние точки линии II: С – $\delta^{13}\text{C} = -4.6\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 19.7\text{‰}$; D – $\delta^{13}\text{C} = -1.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 20.5\text{‰}$. Для титанистых карбонатов установлено синхронизированное увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ (Рисунок 41b).

Диаграмма $\delta^{18}\text{O}-\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}}$ показала упорядоченное распределение точек составов пород (Рисунок 42a).



⊕ - CalC(N) ○ - BurC △ - TiC ▽ - ApC ◇ - BrtC ☆ - AncC ⊗ - CalC(P) ☆ - BasC ◇ - StrC □ - HR

Рисунок 42. Соотношения (a) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$, (b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$, (c) FeO_T (масс.%) и (d) $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ с $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ в карбонатах Петяйян-Вары. Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонаты Неске-Вары; BurC – бурбанкитсодержащие магниокарбонаты; TiC – титанистые карбонаты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонаты; BrtC – баритовые карбонаты; AncC – анкилитовые карбонаты; CalC(P) – кальциокарбонаты Петяйян-Вары; BasC – бастнезитовые карбонаты; StrC – стронцианитовые карбонаты; HR – гибридные породы. Зеленые символы – образцы с закрытой Sm–Nd системой, красные – с нарушенной Sm–Nd системой, жёлтые – без данных по Sm–Nd. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

Образцы пород с ненарушенной Sm–Nd системой формируют тренд I роста $\delta^{18}\text{O}$ в следующей последовательности: кальциокарбонатиты (Неске-Вара) → бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты → кальциокарбонатиты (Петяйян-Вара) и баритовые карбонатиты → анкилитовые карбонатиты → титанистые карбонатиты (в т.ч. апатитизированные) и гибридные породы. Точки пород с нарушенной Sm–Nd системой формируют тренд II снижения значения $\delta^{18}\text{O}$ на фоне уменьшения величины $\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}}$. Последовательность, формирующая тренд II, такова: титанистые карбонатиты → бастнезитовые карбонатиты → стронцианитовые карбонатиты. Апатитизированные титанистые карбонатиты распределены по всей длине этого тренда.

Распределение точек на диаграммах $\delta^{18}\text{O}$ – $\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ весьма сходно (сравните [Рисунок 42а](#) и [Рисунок 40](#)), что объясняется скоррелированностью значений $\delta^{18}\text{O}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ ([Рисунок 42b](#)). В связи с этим так же, как и для $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$, между величиной $\delta^{18}\text{O}$, содержанием железа FeO_T ([Рисунок 42c](#)) и долей окисленного железа $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ наблюдается прямая взаимосвязь ([Рисунок 42d](#)).

6.3. Обсуждение результатов изотопного исследования карбонатитов участка Петяйян-Вара и кальциокарбонатитов участка Неске-Вара

6.3.1. Первичный изотопный состав расплавов, родоначальных для карбонатитов участка Петяйян-Вара

Выше показано, что наклон линии, проведённой через половину Sm–Nd точек (см. [Рисунок 36](#)), отвечает возрасту 365 млн лет. Эта оценка согласуется с ранее определённым возрастом формирования массива Вуориярви в диапазоне 361–368 млн лет ([Арзамасцев и Ву, 2014](#)). Пересечение данной линии с осью ординат даёт значение первичного изотопного состава неодима $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)} = 0.512424 \pm 17$. Исходя из этого значения, величина ϵNd , рассчитанная для возраста 365 млн лет, равна +5.0. Подобные оценки $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ были получены для первично-магматических фаз – перовскита, апатита и титанита – из различных комплексов девонской Кольской щелочной провинции ([Арзамасцев и Ву, 2014](#)). Первичное отношение стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ оказалось минимальным у кальциокарбонатитов участка Неске-Вара и бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов участка Петяйян-Вара. Для этих пород $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ соответствует значению 0.7031 ± 0.0001 . Отмечу, что аналогичная оценка была получена при изохронном датировании клинопироксенитов и карбонатитов из других частей массива Вуориярви ([Гоголь и Деленицин, 1999](#)). Кроме того, подобные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ установлены

для многих других карбонатитов Вуориярви, характеризующихся величиной $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$, близкой к +5.0 (Downes *et al.*, 2005). Такие Sr–Nd характеристики присущи деплетированному мантийному источнику. Кальциокарбонатиты участка Неске-Вара имеют мантийные характеристики $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -3.9 \pm 0.2\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 7.9 \pm 0.7\text{‰}$, а бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты смещены на периферию поля PIC за счёт несколько бóльших значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, и $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ($-3.6 \pm 0.2\text{‰}$ и $10.7 \pm 0.9\text{‰}$ соответственно) (см. Рисунок 41а). Во всех образцах крупные кристаллы бурбанкита псевдоморфно замещены анкилит-барит-стронцианит-кальцитовой (\pm кварц) ассоциацией (см. раздел 3.1). Исследование бурбанкита Хибин и Вуориярви (Zaitsev *et al.*, 2002) показало, что такое замещение сопровождается резким увеличением величины $\delta^{18}\text{O}$. Подобное же изменение изотопного состава кислорода установлено для псевдоморфоз по бурбанкиту из массива Бир-Лодж, США (Andersen *et al.*, 2019). Однако в обоих случаях при псевдоморфном замещении бурбанкита изотопный состав углерода оставался постоянным. Таким образом, наложенным воздействием, вызвавшим псевдоморфное замещение бурбанкита, можно объяснить смещение $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, но не $\delta^{13}\text{C}$. С другой стороны, магматический (“пегматитовый”) бурбанкит из карбонатитов других участков Вуориярви имеет в точности такой же Sr–Nd–C–O изотопный состав (Zaitsev *et al.*, 2002), что и бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты Петяйян-Вары. Следовательно, наблюдающееся смещение $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, вероятно, является результатом процессов магматической дифференциации, а не воздействия наложенных процессов. Присутствие в доломите микровключений бурбанкита (см. Рисунок 5d) также указывает на магматическую природу бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатитов (Chakhmouradian *et al.*, 2016; Chakhmouradian and Dahlgren, 2021).

Итак, кальциокарбонатиты участка Неске-Вара и бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты участка Петяйян-Вара, по всей видимости, заключают в себе Sr–Nd–C–O характеристики весьма близкие к таковым у их родительских расплавов. Приведённые во многих работах результаты изучения радиогенных систематик показали широкие вариации исходных соотношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ в карбонатитах, фоскоритах и ассоциирующих с ними силикатных породах девонской Кольской щелочной провинции (Bell and Rukhlov, 2004; Downes *et al.*, 2005; Dunworth and Bell, 2001; Kramm, 1993; Kramm *et al.*, 1993; Kramm and Kogarko, 1994; Lee *et al.*, 2006; Verhulst *et al.*, 2000; Wu *et al.*, 2013; Zaitsev *et al.*, 2002; Zaitsev and Bell, 1995). Эта изменчивость была приписана неоднородности мантии или смешиванию магмы, происходящей из различных мантийных источников (HIMU, EMI, FOZO). В рамках настоящей работы не стояло задачи выдвинуть новую гипотезу о специфическом мантийном источнике. Возможно, при формировании других комплексов Кольской щелочной провинции действительно вовлекалось несколько источников. Однако в случае Вуориярви полученные результаты подтверждают

выводы, сделанные в работах (Balaganskaya *et al.*, 2001; Brassinnes *et al.*, 2003) на основании изучения Sr–Nd изотопных систем различных пород Вуориярви. Согласно указанным работам, и ультрамафические, и щелочные силикатные породы, и карбонатиты массива Вуориярви образовались из единого гомогенного мантийного источника в условиях закрытой системы, что нетипично для других комплексов Кольской провинции. Магнезиокарбонатиты Петяйян-Вары и кальциокарбонатиты Неске-Вары также являются продуктом этого гомогенного источника с изотопными характеристиками деплетированной мантии.

6.3.2. Главная стадия накопления редкоземельных элементов

Исходя из результатов минералого-геохимического изучения (см. раздел 4.4), на главной стадии накопления редкоземельных элементов сформировались баритовые и анкилитовые магнезиокарбонатиты, а также поздние (карботермальные) гигантозернистые кальциокарбонатиты участка Петяйян-Вара. Проведённое изотопное исследование показывает, что все эти породы лежат на линии, наклон которой отвечает времени карбонатитового магматизма (см. Рисунок 36). Следовательно они имеют ненарушенную Sm–Nd изотопную систему. В то же время процесс накопления РЗЭ сопровождался их активным химическим фракционированием (см. Рисунок 26). Это позволяет сделать вывод о том, что главная стадия накопления РЗЭ прошла до того, как в породах успел накопиться радиогенный неодим. В противном случае химическое фракционирование нарушило бы соотношение содержания родительских и уже накопленных *in situ* дочерних изотопов, что открыло бы Sm–Nd систему. Отсюда следует, что главная стадия накопления РЗЭ происходила через короткий промежуток времени после магматического события.

Изотопный состав стронция в породах, сформировавшихся на главной стадии накопления РЗЭ, более радиогенный, чем предполагается для первичных расплавов. Изменение Rb–Sr изотопной системы со смещением точек вверх относительно изохрон (см. Рисунок 38) возможно либо из-за потери материнского рубидия, либо за счёт контаминации радиогенным стронцием. Среди карбонатитов участка Петяйян-Вара лишь титанистые карбонатиты (как апатитизированные, так и бедные апатитом) содержат минералы-концентраторы Rb (калиевый полевой шпат, слюды) и относительно обогащены этим элементом (см. Таблицу 6). В остальных карбонатитах содержание Rb мизерное. Нет оснований полагать, что Rb в этих породах было больше, но он был утерян в ходе каких-то процессов. Значит, нарушение Rb–Sr системы обусловлено привнесением радиогенного стронция. Источником его, с большой долей вероятности, было вещество коры. Инъекция расплавов, сформировавших комплекс Вуориярви, осуществилась в гнейсы архейского Балтийского щита, богатые радиогенным Sr. При этом

контamination карбонатитов участка Петяйян-Вара могла произойти либо за счёт непосредственного взаимодействия карбонатитового расплава с архейскими коровыми породами на глубинных уровнях магматической системы, либо за счёт привноса радиогенного Sr с коровыми флюидами. Второе представляется более вероятным, учитывая характер распределения фигуративных точек составов карбонатитов на диаграмме $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}-^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$ (см. Рисунок 40). Аналогичный тренд привноса радиогенного стронция [увеличения величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$] без изменения Sm–Nd изотопной системы наблюдался, например, в карбонатитах массивов Фен, Норвегия (Andersen, 1987b), и Барра-ду-Итапирапуан (*Barra do Itapirapuã*), Бразилия (Andrade *et al.*, 1999). Появление этого тренда объясняется малой растворимостью в коровых флюидах РЗЭ (включая Nd) и относительно высокой растворимостью Sr. Как следствие, вовлечение корового флюида не сопровождалось привносом в породы корового Nd, но обогащало их коровым Sr.

Породы, сформировавшиеся на главной стадии накопления РЗЭ, имеют более тяжёлые изотопные метки кислорода и углерода, чем у первичных кальцио- и магниокарбонатитов. Они лежат на тренде А–В, отражающем сопряжённое увеличение значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (см. Рисунок 41a). На данном тренде лежат точки большинства исследованных проб. Сходные тренды установлены для карбонатитов многих комплексов мира (Comin-Chiaramonti *et al.*, 2007; Coulson *et al.*, 2003; Cordeiro *et al.*, 2011; Downes *et al.*, 2014; Horstmann and Verwoerd, 1997; Onuonga *et al.*, 1997; Santos and Clayton, 1995; Zhang *et al.*, 2019). Вслед за П. Дайнес (Deines, 1989) и А. Демени с соавторами (Demény *et al.*, 1998) такие тренды обычно описываются как результат либо рэлеевского фракционирования на фоне высокотемпературной переработки, либо ассимиляции осадочных карбонатов. В работе (Demény *et al.*, 2004) на основании изучения изотопных характеристик С и О показано, что ассимиляция осадочных пород является маловероятной для карбонатитов Вуориярви и процесс рэлеевского фракционирования даёт наиболее правдоподобное объяснение наблюдаемого тренда. Имеющиеся геологические данные указывают на следующую модель формирования пород на главной стадии накопления РЗЭ, позволившую реализовать процесс рэлеевского фракционирования.

Согласно проведенным исследованиям (см. раздел 4.4), образование анкилитовых карбонатитов и комплементарных им пород (баритовых карбонатитов и поздних гигантозернистых кальциокарбонатитов участка Петяйян-Вара) произошло за счёт осаждения вещества (главным образом Ba, Sr и РЗЭ), ремобилизованного при растворении первичного бурбанкита из ранее сформированных пород. Подобный процесс формирования богатых РЗЭ карбонатитов рассматривается для множества комплексов мира (Broom-Fendley *et al.*, 2017c; Chakhmouradian *et al.*, 2017a; Chakhmouradian and Zaitsev, 2012; Moore *et al.*, 2015; Smith *et al.*,

2018; Wall *et al.*, 1997; Zaitsev *et al.*, 2002). Согласно приведённым модельным расчётам (см. раздел 4.3), эта ремобилизация затронула значительный объём первичных пород (бурбанкит-содержащих магнезиокарбонатитов). Вновь отмечу, что процесс шёл через малый промежуток времени после внедрения, т. е. на ранней постмагматической стадии. В качестве агента ремобилизации послужил высококонцентрированный (>50 масс.% NaCl-экв.) богатый серой углекислотный флюид, инъецировавшийся при температуре не менее 300 °С (см. раздел 5.2).

Как показало исследование А.Н. Зайцева с соавторами (Zaitsev *et al.*, 2002), растворение бурбанкита в карбонатитах Вуорияри происходило под действием флюида ортомагматической (карбонатитовой) природы, возможно прореагировавшего со щелочными силикатными породами. Взаимодействие данного флюида с силикатными породами могло быть опосредованным за счёт смешения с дренировавшими вмещающие силикатные породы метеорными (коровыми) флюидами. О вовлечении последних говорит исследование состава углерода и кислорода анкилитовых карбонатитов массива Бир-Лодж, США, проведённое А.К. Андерсоном с соавторами (Andersen *et al.*, 2019). Результаты изучения карбонатитов Петяйян-Вары также указывают на влияние коровых флюидов, принёсших радиогенный стронций (см. раздел 6.1). Кроме того, вовлечение коровых флюидов фиксируется по росту величины $\delta^{18}\text{O}$ (см. Рисунок 42b) и увеличению содержания железа (см. Рисунки 39c и 42c) преимущественно в форме Fe^{3+} (см. Рисунки 39d и 42d). Корреляция между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ (см. Рисунок 42b) является надёжным подтверждением вовлечения корового вещества (Taylor, 1980), вызвавшего увеличение значений обоих этих параметров. Универсальность установленного вовлечения коровых флюидов в процесс формирования анкилитовой минерализации для комплекса Вуориярви в целом была показана по результатам изучения изотопного состава Ar и Ne из флюидных включений, захваченных ассоциирующими с анкилитовой минерализацией сульфидами карбонатитов участков Тухта- и Неске-Вара (Kozlov *et al.*, 2021). Наиболее вероятными источниками железа для данного флюида представляются вмещающие карбонатиты щелочные силикатные породы (глиммериты, пироксениты, ийолиты), весьма богатые данным компонентом [см. Table 3 в статье (Fomina and Kozlov, 2021)]. Напомню, что на диаграмме $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ (см. Рисунок 39d) присутствует два тренда. Породы главной стадии накопления РЗЭ лежат на тренде I, отвечающем умеренному привносу радиогенного Sr. Судя по соотношению $\text{Sr} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ (см. Рисунок 38b), привнос радиогенного Sr сопровождался снижением общего содержания Sr, что закономерно в случае смешения богатого стронцием магматического флюида и бедного этим компонентом корового флюида. Сходным образом интерпретируют изотопные данные по карбонатитам Барра-ду-Итапирапуан, Бразилия (Andrade *et al.*, 1999). Данному смешению отвечает линия А–В на Рисунке 38b.

Отдельно от этой линии смешения легли точки анкилитовых карбонатитов с высоким содержанием стронция (С на [Рисунке 38b](#)). В рамках модели “*assimilation–fractional crystallization*” (AFC) ([DePaolo, 1981](#)) сходное смещение демонстрируют остаточные продукты фракционирования расплава, контаминированного за счёт ассимиляции вмещающих пород, при очень низких коэффициентах разделения в системе «кумуляс–расплав» [сравните Fig. 3a,b в статье ([DePaolo, 1981](#)) и [Рисунок 38b](#) в настоящей работе]. Рассматриваемые карбонатиты Петяйян-Вары вполне отвечают модели AFC. Достаточно принять в качестве “расплава” магматический флюид, в качестве “ассимиляции вмещающих пород” – смешение данного флюида с метеорными (коровыми) флюидами и взаимодействие результирующего флюида с бурбанкитсодержащими карбонатитами, а в качестве “кумуляса” – метасоматиты, сформированные прежде анкилитовых карбонатитов. В таком случае смещение составов анкилитовых карбонатитов к точке С говорит о крайне низком коэффициенте разделения в системе “метасоматиты, сформировавшиеся до анкилитовых карбонатитов–флюид”. Этому есть геологические доказательства. Согласно проведённым исследованиям [([Kozlov et al., 2020b](#); [Prokopyev et al., 2020](#)) и главы 3–5 настоящей работы], ремобилизованное при разрушении бурбанкита вещество действительно осаждалось последовательно, с сопутствующей сменой минеральных парагенезисов. Сначала фиксировался Ва в виде барита, и при этом не осаждались ни Sr, ни РЗЭ. На это указывают и минералогические данные ([Kozlov et al., 2020b](#)), и результаты изоконного анализа (см. раздел [4.3](#)). В таком случае прогрессивное обогащение флюида представляется закономерным. Это и объясняет резкое смещение точки С (анкилитовых карбонатитов) вправо от линии А–В.

Кристаллизация барита вела к снижению содержания серы во флюиде, за счёт чего его состав изменился до высококонцентрированного (40–45 масс.% NaCl-экв.) CO₂-флюида (см. раздел [5.2](#)). Подобная эволюция состава флюида от богатого SO₃ до богатого CO₂ была установлена для многих карбонатитовых комплексов ([Redina et al., 2020](#); [Walter et al., 2021, 2020](#)). Сера является одним из важнейших агентов переноса РЗЭ, что показывают экспериментальные исследования ([Migdisov et al., 2016](#); [Migdisov and Williams-Jones, 2014](#)) и изучение природных объектов ([Cangelosi et al., 2020b](#); [Smith et al., 2018](#); [Zheng and Liu, 2019](#)). Постепенное снижение содержания серы уменьшило способность флюида к переносу Sr и РЗЭ. В результате эти компоненты стали осаждаться в составе анкилита, кристаллизовавшегося при температурах не ниже 250 °С (см. раздел [5.2](#)). При этом остаточный флюид насыщался кальцием и фиксировался в трещинах в виде гигантозернистых кальциокарбонатитов. Рассмотрение последних в качестве остаточного продукта объясняет установленные для них низкие содержания РЗЭ при отношении La/Yb даже ниже, чем в первичных бурбанкитсодержащих карбонатитах (см. [Рисунок 26](#)). Такой

механизм последовательного осаждения минеральных ассоциаций подходит под модель рэлеевского фракционирования, вызвавшего согласованный рост значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$.

Остается вопрос об источнике серы в воздействовавшем флюиде. Изучение минералогии и изотопного состава серы карбонатитов Бир-Лодж, США (Chakhmouradian *et al.*, 2017a) позволило авторам сделать предположение о том, что сульфатсодержащий флюид был получен из приповерхностной зоны окисления за счёт разложения сульфидов. Затем флюид мог просачиваться ниже зоны окисления, вызывая коррозию первичного бурбанкита и кальцита. Однако новейшие сведения о флюидных включениях в минералах карбонатитов (Walter *et al.*, 2021, 2020) позволяют предложить альтернативный сценарий. Согласно указанным работам, в ходе подъёма магмы фракционная кристаллизация и жидкостная несмесимость сопровождается многоступенчатым высвобождением флюидов и их вскипанием. В качестве триггера рассматриваются резкий сброс температуры и давления. Совокупность данных процессов позволяет флюидам развиваться до сложных многокомпонентных составов. На начальных этапах карбонатитовые магмы выделяют высококонцентрированный H_2O – NaCl рассол, который затем эволюционирует в Na – K –сульфат–карбонат/бикарбонат–хлоридные рассолы различной степени солёности и слабосоленые флюиды. В минералах карбонатитов участка Петяйян-Вара наблюдается ансамбль различных по составу включений (см. раздел 5.1), полностью удовлетворяющий данной модели. Кроме того, установленные относительно высокие температуры гомогенизации (>250 °С, см. раздел 5.1) плохо согласуются с концепцией нисходящего флюидного потока, предполагающей вовлечение низкотемпературных близповерхностных флюидов. Отмечу, что магнезиокарбонатиты с обилием сульфидов (пирита и пирротина) характерны для участка Неске-Вара (Афанасьев, 2011). Такие карбонатиты вполне могли быть продуктом кристаллизации магм, родоначальных для рассматриваемых богатых серой флюидов.

6.3.3. Стадия позднего перераспределения редкоземельных элементов

Проведённые исследования геологии, минералогии и геохимии карбонатитов участка Петяйян-Вара показали, что поздняя переработка карбонатитов привела к формированию минеральных ассоциаций, в которых главную роль играют бастнезит, стронцианит и монацит. Обогащение данными минералами типично для поздних карбонатитов многих комплексов, а также для продуктов гипергенного преобразования карбонатитов (Broom-Fendley *et al.*, 2020; Guo and Liu, 2019; Marien *et al.*, 2018; Nikiforov *et al.*, 2005; Witt *et al.*, 2019) и представляется закономерным в свете результатов экспериментальных исследований (Anenburg *et al.*, 2020; Szucs *et al.*, 2021). Согласно изотопным данным, породы, обогащённые перечисленными минералами,

действительно являются существенно более поздними, чем породы главной стадии накопления РЗЭ. Об этом говорит нарушение Sm–Nd системы (см. [Рисунок 36а](#)). Учитывая, что контаминация коровым неодимом маловероятна (содержание его в коровых флюидах несопоставимо малó относительно содержания Nd в рассматриваемых карбонатитах), смещение точек бастнезитовых, стронцианитовых карбонатитов и разновидностей пород, содержащих монацит, под изохрону указывает на эпизод химического фракционирования РЗЭ, произошедший уже после того, как был накоплен дочерний ^{143}Nd . Это привело к уменьшению оцененных значений $\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}}$. Одновременно с уменьшением $\epsilon\text{Nd}_{365\text{Ma}}$ падало и содержание Nd (см. [Рисунок 36б](#), линия В–С). Таким образом, рассматриваемые поздние процессы сопровождалась разубоживанием ранее накопленных редкоземельных руд.

Как показано в разделе [4.4.6](#), формирование бастнезита происходило за счёт растворения анкилита при высокой активности Si и Fe. О последнем говорит широкое распространение в бастнезитовых карбонатитах кварца и оксидов/гидроксидов железа. Формирование же стронцианитовых карбонатитов произошло за счёт выноса и осаждения Sr, высвободившегося при разложении анкилита. Подобный механизм был предложен М. Мур с соавторами ([Moore et al., 2015](#)) для редкоземельных карбонатитов Бир-Лодж, США. Монацит, по всей видимости, является продуктом растворения апатита в ходе того же процесса: источником Р стал апатит, а источником РЗЭ – апатит и флюид, обогатившийся РЗЭ при разложении анкилита. На диаграмме $\text{Sr}-^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ все рассматриваемые породы легли на линию смешения между анкилитовыми карбонатитами и гипотетическим коровым флюидом ([Рисунок 38б](#), линия В–С), что согласуется с приведённой моделью минералообразования. Одновременно это указывает на коровую природу воздействовавшей флюидной фазы.

Изучение флюидных включений (см. разделы [5.1](#) и [5.2](#)) показало, что при поздней мобилизации РЗЭ флюид имел гидрокарбонатно-хлоридный состав, был низкоконцентрированным (20–30 масс.% NaCl-экв. и менее) и оказывал воздействие при температуре выше 150 °С. Схожие состав минерализующего флюида и термальный режим кристаллизации бастнезита определены для многих комплексов, например, Китая ([Guo and Liu, 2019](#); [Liu et al., 2019](#); [Shu and Liu, 2019](#); [Zheng and Liu, 2019](#)). Такие оценки температуры делают маловероятной ремобилизацию РЗЭ в ходе гипергенеза. Отмечу, что при бурении на Балтийском щите Кольской сверхглубокой скважины температуры >150 °С были установлены на глубинах порядка 8 км ([Vogt et al., 2014](#)). В работе ([Arzamastsev et al., 2001](#)) глубина эрозионного среза для массива Вуориярви оценивается в 10 км. С учётом этих данных, наиболее правдоподобным представляется воздействие новой порции корового флюида уже после затухания магматической активности, но до денудации пород комплекса.

Воздействовавший флюид был насыщен Fe и Si (источник – щелочные силикатные породы). Воздействие этой второй порции корового флюида запечатлено в тренде II на диаграмме $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})-^{87}Sr/^{86}Sr_{(i)}$ (см. [Рисунок 39d](#)). Судя по этому тренду, рассматриваемый флюид содержал больше радиогенного Sr, чем флюид, воздействовавший на главной стадии накопления РЗЭ. Это может свидетельствовать о смене механизма доставки флюида. Согласно масс-балансовым расчётам, разложение анкилитовых карбонатитов позволяло образовать сопоставимые объёмы бастнезитовых и стронцианитовых карбонатитов (см. раздел 4.3). Таким образом, данный процесс не требовал больших объёмов флюида, мог протекать локально и, исходя из геологических данных, контролировался трещинными системами. Поставка флюида по зонам хрупких деформаций непосредственно в анкилитовые породы без дренирования больших объёмов карбонатитов объясняет более радиогенный состав привнесённого Sr и, как следствие, более крутой наклон тренда II на диаграмме $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})-^{87}Sr/^{86}Sr_{(i)}$ (см. [Рисунок 39d](#)). Следовательно, два тренда на [Рисунке 39d](#) соответствуют двум типам флюидного воздействия. Тренд I связан с переработкой пород под действием смеси магматического (карбонатитового) и метеорного (корового) флюида. Тренд II отвечает изменениям под действием флюида с преобладанием метеорного компонента, поступавшего в область воздействия инфильтрационно (по трещинам). Подобное наложение процессов рассмотрено в работе ([Andrade et al., 1999](#)). Обогащённые рубидием глиммериты [см. таблицу 3 в статье ([Fomina and Kozlov, 2021](#))], окружающие карбонатиты (см. [Рисунок 2b](#)), могли стать дополнительным источником радиогенного Sr.

На диаграмме $\delta^{18}O-\delta^{13}C$ породы поздней стадии ремобилизации РЗЭ попали на основной тренд А–В (см. [Рисунок 41a](#)), связываемый с процессом рэлеевского фракционирования (см. раздел 6.3.2). В то же время сопоставление значений ϵNd_{365Ma} и $\delta^{18}O$ показывает, что по мере протекания процессов поздней ремобилизации РЗЭ оба эти параметра согласованно снижались (см. тренд I на [Рисунке 42a](#)). По-видимому, вовлечение метеорного флюида вызвало резкий рост величины $\delta^{18}O$ в бастнезитовых породах ($\delta^{18}O = 18.7 \pm 1.9\%$). Остаточный флюид, обогащённый стронцием, покинув сферу реакции разложения анкилита, взаимодействовал с изотопно более лёгкими карбонатитами и за счёт переуравновешивания сам становился всё легче. Тогда основной тренд А–В на диаграмме $\delta^{18}O-\delta^{13}C$ (см. [Рисунок 41a](#)), вероятно, является суперпозицией результатов процесса рэлеевского фракционирования и смешения изотопно лёгкого кислорода из карбонатитового источника и тяжёлого кислорода коровых флюидов. Это подтверждает установленная корреляция между $^{87}Sr/^{86}Sr_{(i)}$ и $\delta^{18}O$ (см. [Рисунок 42b](#)). Подчеркну, что охлаждение флюидов и приток метеорных вод обычно рассматриваются в качестве ключевых

факторов, приводящих к гидротермальному накоплению РЗЭ и кристаллизации бастнезита (Shu and Liu, 2019; Zheng and Liu, 2019).

6.3.4. Специфика изотопных характеристик титанистых карбонатитов

Sr-Nd изотопный состав титанистых карбонатитов сочетает в себе черты пород главной стадии накопления РЗЭ и пород стадии их позднего перераспределения. Так, в коллекции титанистых карбонатитов (и апатитизированных, и бедных апатитом) есть образцы как с закрытой, так и с нарушенной Sm–Nd системой (см. Рисунок 37). Величина $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ также варьирует от значений, сопоставимых с таковыми в баритовых и анкилитовых карбонатитах, до максимальной из всех определённых (см. Рисунок 38b). На диаграмме $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ некоторые точки титанистых карбонатитов попали на тренд I, однако большинство их точек расположилось на тренде II, причём одна точка титанистых карбонатитов с ненарушенной Sm–Nd системой замыкает этот тренд (см. Рисунок 39d). На диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$ титанистые карбонатиты не вписались в основной тренд А–В, а сформировали свой собственный тренд С–D (см. Рисунок 41a), отражающий изменение значения $\delta^{13}\text{C}$ при малых вариациях $\delta^{18}\text{O}$. При этом установлен сопряжённый рост значений $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ (см. Рисунок 41b). Отмечу также, что, если не принимать в расчёт гибридные разновидности карбонатитов, среди пород с ненарушенной системой титанистые карбонатиты характеризуются самым изотопно тяжёлым кислородом (см. Рисунок 42a), что является их наиболее специфической изотопной чертой.

Причины утяжеления кислорода могут быть различны. Подробно они рассмотрены у П. Дайнес (Deines, 1989) и, помимо упомянутого выше процесса рэлеевского фракционирования, включают потери части флюида (вместе с ^{16}O) при дегазации (например, при сбросе давления), переуравновешивание изотопного состава из-за обмена кислородом с магматическими и гидротермальными флюидами, а также вовлечение метеорных вод. Например, влиянию метеорных вод приписывают высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ у карбонатитов Африки (Horstmann and Verwoerd, 1997). Воздействие магматического и/или магмато-гидротермального флюида, наряду с фракционной кристаллизацией и сопутствующим рэлеевским исчерпанием, рассматривается в качестве причины утяжеления изотопного состава кислорода во многих комплексах Индии (Ray and Ramesh, 2000, 1999). Переуравновешиванием кислорода с поздними гидротермальными флюидами объясняют изотопно тяжёлый кислород в феррокарбонатитах Амба-Донгар, Индия (Viladkar and Schidlowski, 2000). Так же объясняется и рост $\delta^{18}\text{O}$ без существенного изменения $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатитах Канганкунде (Kangankunde), Малави (Wall et al., 1994). При этом рост $\delta^{18}\text{O}$ с одновременным снижением $\delta^{13}\text{C}$ интерпретируется Ф. Уолл с соавторами (1994) как результат глубокого выветривания. С другой стороны, исследования карбонатитов провинции Гардар

(*Gardar*), Гренландия (*Coulson et al., 2003; Pearce et al., 1997*), показали, что с повышением содержания F в расплаве увеличение значения $\delta^{18}\text{O}$ за счёт фракционирования также может сопровождаться падением $\delta^{13}\text{C}$. Ещё один случай увеличения $\delta^{18}\text{O}$ со снижением $\delta^{13}\text{C}$ приведён в работе (*Cordeiro et al., 2011*), где этот феномен показан на примере карбонатитов комплекса Каталан I, Бразилия, и рассматривается в качестве результата дегазации жил на поздней стадии. Сходным образом интерпретируются изотопные метки гидротермально изменённых карбонатитов Халютинского комплекса, Россия (*Doroshkevich et al., 2010*). У карбонатитов комплекса Мувьель (*Montviel*), Канада, увеличение $\delta^{18}\text{O}$ со снижением $\delta^{13}\text{C}$ приписывается вовлечению корового флюида (*Nadeau et al., 2018*). Кроме того, утяжеление изотопного состава кислорода установлено для многих геологических объектов в продуктах контактового взаимодействия карбонатного и силикатного вещества (*Baumgartner and Valley, 2001; Valley, 1986*). Одна из ведущих причин роста $\delta^{18}\text{O}$ при таком контактовом взаимодействии заключается в предпочтительном переходе $\delta^{16}\text{O}$ в силикаты и оксиды, сокристаллизующиеся с карбонатами (*Chacko et al., 2019*). Итак, причин утяжеления изотопного состава кислорода может быть множество. В связи с этим выбор наиболее правдоподобного механизма формирования титанистых карбонатитов, объясняющего наблюдающуюся изотопную специфику, требует привлечения всей имеющейся информации по геологии этих пород.

Титанистые карбонатиты располагаются в краевых частях карбонатитовых жил на контакте со щелочными алюмосиликатными породами. Они обогащены Fe относительно Mg, содержат высокие концентрации P и специфических для карбонатитов элементов, включая Si, K, Na, Al и Ti (см. раздел 4.1). В ходе полевых работ не было установлено непосредственных контактов титанистых карбонатитов с вышеописанными породами главной стадии накопления РЗЭ и породами стадии их позднего прераспределения. Однако есть минералогические свидетельства образования титанистых карбонатитов до баритовых и анкилитовых разновидностей. Так, по завершении формирования титанистых карбонатитов кристаллизовались идиоморфные кристаллы богатого ниобием брукита (см. раздел 3.2). Аналогичные кристаллы брукита обнаружены в гибридных породах, где они однозначно сформировались до осаждения барита, анкилита и до замещения анкилита бастнезитом (см. раздел 3.6). Nb-брукит в гибридных породах, скорее всего, связан с выносом Ti, Nb и P из титанистых карбонатитов в составе флюидов, о чём свидетельствует наличие в породах, окружающих титанистые карбонатиты, тонких минерализованных прожилков, богатых оксидами Ti, пирохлором и апатитом (см. раздел 3.2). Стоит подчеркнуть факт присутствия двух генераций апатита как в этих прожилках, так и в титанистых карбонатитах. Первая представлена апатитом без РЗЭ. Она наложена на более ранние титанистые карбонатиты и составляет основной объём.

Вторая генерация развивается по первой; она обогащена не только РЗЭ, но и серой. Во всей истории образования карбонатитов участка Петяйян-Вара лишь в ходе эпизода формирования баритовых и анкилитовых карбонатитов (т. е. на главной стадии накопления РЗЭ) участвовал богатый серой флюид. Следовательно, вторая генерация апатита также могла сформироваться на главной редкоземельной стадии под действием этого флюида. Таким образом, по времени титанистые карбонатиты сформировались между первичными бурбанкитсодержащими магнезиокарбонатитами и породами главной стадии накопления РЗЭ.

Совокупности полученных изотопных данных и геологических наблюдений удовлетворяет лишь сценарий происхождения титанистых карбонатитов путём контактового взаимодействия первичного карбонатитового расплава и вмещающих силикатных щелочных пород. При этом последние стали источником Si, Al, Fe, Ti, P, Nb, Zr, т. е. элементов, которыми вмещающие породы гораздо более богаты в сравнении с карбонатитами [см. таблицу 3 в статье (Fomina and Kozlov, 2021)]. К и Na могли быть как мобилизованы из вмещающих силикатных пород, так и привнесены карбонатитовым расплавом. Синмагматическая природа определяет закрытую Sm–Nd систему многих образцов титанистых карбонатитов. Сокристаллизация карбонатов с силикатными минералами и оксидами Fe и Ti, сопровождавшаяся дегазацией, вызвала резкое утяжеление изотопного состава кислорода. При этом титанистые карбонатиты стали буфером между первичными бурбанкитсодержащими магнезиокарбонатитами и консолидированными к моменту внедрения карбонатитового расплава силикатными породами, то есть оказались на фронте поступления корового флюида по зонам трещиноватости через силикатные породы. Такой сценарий объясняет, почему на диаграмме $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+}) - ^{87}Sr/^{86}Sr_{(i)}$ (см. Рисунок 39d) множество точек титанистых карбонатитов легло на тренд II, интерпретируемый как тренд непосредственного воздействия флюида с преобладанием метеорного компонента (см. раздел 6.3.3).

В свете последних экспериментальных исследований (Anenburg *et al.*, 2020) данная концепция образования титанистых карбонатитов хорошо объясняет установленную для них специфику распределения РЗЭ. Напомню, что из всех карбонатитов участка Петяйян-Вара для титанистых карбонатитов при наименьшем содержании РЗЭ установлено и наименьшее значение коэффициента La/Yb (см. Рисунок 26). М. Аненбург с соавторами (Anenburg *et al.*, 2020) убедительно показали связь между присутствием щелочей, содержание которых в титанистых карбонатитах высоко, и фракционированием ЛРЗЭ/ТРЗЭ. Предлагаемый механизм формирования титанистых карбонатитов сходен с механизмом взаимодействия карбонатитовых расплавов и недосыщенных кремнезёмом пород, рассмотренном в работе (Anenburg *et al.*, 2020).

Большой привнос с соединениями щелочей РЗЭ относительно ЛРЗЭ в титанистые карбонатиты способствовал росту La/Yb отношения в расплаве и сформировавшихся из него породах.

На главной стадии накопления РЗЭ титанистые карбонатиты не претерпели значительного изменения изотопных систем. Минералогически это воздействие регистрируется лишь по появлению генерации РЗ-апатита и акцессорных зёрен анкилита, барита и стронцианита.

Как следствие позднего воздействия метеорного (корового) флюида на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$ (см. [Рисунок 41a](#)) фигуративные точки локально подвергшихся этому воздействию титанистых карбонатитов смещены к основному тренду А–В. Данное воздействие выразилось в одновременном росте $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ (см. [Рисунок 41b](#)) и сделало преобразованные титанистые карбонатиты сходными по изотопным характеристикам с бастнезитовыми, что предполагает единство сформировавших их процессов. Как и прочие породы, образовавшиеся на стадии позднего перераспределения РЗЭ, изменённые титанистые карбонатиты испытали открытие Sm–Nd системы. При этом наиболее уязвимыми к изменению Sm–Nd изотопного состава оказались апатизированные титанистые карбонатиты, в которых в ходе поздних процессов растворялся богатый РЗЭ апатит и образовывался монацит.

Проведённое исследование показало, что при изучении редкоземельных карбонатитов различные изотопные инструменты позволяют получать ответы на вопросы, касающиеся разных аспектов генезиса этих пород. Sm–Nd изотопная система позволяет сказать, зафиксировались ли редкие земли в образце на магматической/ранней постмагматической стадии формирования комплекса, или же наблюдающаяся картина является следствием их перераспределения на более поздней стадии. Rb–Sr изотопная система даёт возможность определить, оказывалось ли на образец метасоматическое воздействие в целом, а также позволяет оценить роль коровой контаминации в процессе формирования породы. Исследование фракционирования стабильных изотопов С и О даёт представление о механизмах формирования пород. Интересные петрогенетические результаты также обеспечивает сопоставление данных по радиогенным и стабильным изотопам, равно как и сравнение изотопных и геохимических характеристик.

Результаты исследования Sr–Nd–C–O изотопных характеристик карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви) позволяют сделать следующее заключение:

Карбонатитовый расплав был продуктом изотопно деплетированного мантийного источника и не был контаминирован коровым веществом. Анкилитовые карбонатиты образовались непосредственно после карбонатитового магматизма под воздействием смеси корового и ортомагматического флюидов. Формирование бастнезитовых руд стало следствием поздней переработки анкилитовых карбонатитов флюидом корового происхождения.

Глава 7. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ) И МОДЕЛЬ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Представление о происхождении и эволюции карбонатитов Петяйян-Вары формируют следующие полученные в ходе исследования результаты:

- 1) Показано, что Sm–Nd и Rb–Sr изотопный состав бурбанкитсодержащих карбонатитов говорит о формировании первичных пород Петяйян-Вары из той же партии родительского расплава, что и прочие породы Вуориярви. Этот расплав являлся продуктом деплетированного мантийного источника и сформировался в условиях замкнутой системы. При магматической дифференциации состав карбонатитового расплава менялся от кальциевого до магниевоего. Дифференциация сопровождалась накоплением РЗЭ и увеличением степени их фракционирования. Магматическая дифференциация не сопровождалась вовлечением корового вещества, о чем говорят Rb–Sr и Sm–Nd изотопные данные;
- 2) Согласно полученным данным, первичными магматическими породами Петяйян-Вары являются бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты. Об этом свидетельствуют специфические минералогические признаки (например, присутствие в доломите ламелей кальцита и бурбанкита) и Sr–Nd–С–О изотопные данные, согласно которым бурбанкитсодержащие магнезиокарбонатиты несут в себе неизменённые изотопные характеристики. Такие породы послужили протолитом для всех прочих карбонатитов участка Петяйян-Вара;
- 3) Установлено, что минералогические и геохимические особенности (в том числе высокие содержания РЗЭ) прочих карбонатитов участка Петяйян-Вара являются следствием нескольких стадий гидротермально-метасоматической переработки карбонатитов. При этом Sm–Nd изотопная система большинства образцов карбонатитов Петяйян-Вары осталась сохранной с момента их формирования около 365 млн лет назад. Следовательно, процесс становления большинства разновидностей карбонатитов не был оторван по времени от момента образования прочих пород магматической стадии становления массива Вуориярви. Таким образом, формирование большинства разновидностей карбонатитов Петяйян-Вара происходило либо на магматической, либо на ранней постмагматической стадии формирования массива;
- 4) Выявлено, что наиболее интенсивные метасоматические преобразования были вызваны флюидом, растворявшим бурбанкит первично-магматических карбонатитов, что привело к накоплению во флюидной фазе РЗЭ, Sr и Ba, а также последующему переотложению

данных компонентов в трещинах и зонах дробления. Это стало главной стадией концентрации РЗЭ в Петяйян-Вара, в процессе которой сформировались анкилитовые карбонатиты. Ортомагматический флюид, разрушивший бурбанкит, имел высококонцентрированный (>50 масс.% NaCl-экв.) сульфатный состав. Образование баритовых и начало отложения анкилитовых карбонатитов на инициальном этапе главной стадии рудоотложения произошло при температуре не ниже 325 ± 25 °С;

- 5) Изначально ортомагматический сульфатный флюид характеризовался высокой способностью к транспортировке РЗЭ, вследствие чего редкие земли не осаждались. Позднее из-за охлаждения флюида и интенсивной кристаллизации большого количества барита, который захватывал серу из флюидной фазы, произошло исчерпание серы во флюиде, и способность флюида к дальнейшей транспортировке РЗЭ снизилась. Это запустило кристаллизацию анкилита на затухающей стадии гидро(карбо)термального процесса. Главная стадия рудообразования завершилась при температуре не менее 250 ± 25 °С и на этот момент в породах циркулировал менее концентрированный (40–45 масс.% NaCl-экв.) карбонатный флюид;
- 6) Полученные Rb–Sr изотопные данные указывают на то, что за исключением первичных бурбанкитсодержащих карбонатитов все прочие (включая анкилитовые) карбонатиты Петяйян-Вары были контаминированы коровым веществом. Наиболее вероятным механизмом контаминации является привнос на магматической/ранней постмагматической стадии формирования комплекса радиогенного стронция. Агентом переноса стронция стали метеорные флюиды, поступавшие из обрамляющих комплекс архейских гнейсов. Эти флюиды смешивались с магмотогенными флюидами, ответственными за перераспределение РЗЭ в породах Петяйян-Вары;
- 7) Наибольшие нарушения Sr–Nd системы установлены для стронцианитовых и бастнезитовых карбонатитов, а также обогащённых монацитом апатитизированных пород. Это свидетельствует об их значительно более позднем образовании/преобразовании уже после затухания магматической активности, но, исходя из оценок температур гомогенизации флюидных включений, до денудации пород комплекса;
- 8) Установлено, что в бастнезитовых карбонатитах основным минералом-концентратором РЗЭ является гидроксилбастнезит. Это указывает на то, что вызвавший их образование флюид характеризовался низкой активностью F и высокой активностью (ОН)⁻. Кроме того, отсутствие серы в бастнезитовых карбонатитах указывает на то, что она не внесла существенного вклада в мобильность РЗЭ на поздних стадиях гидротермальных

преобразований. Поздняя гидротермальная переработка, вызвавшая формирование бастнезитовых карбонатитов, проходила при температуре не ниже 220 ± 30 °С под воздействием низкоконцентрированного (20–30 масс.% NaCl-экв.) хлорид-гидрокарбонатного флюида, который к концу процесса приобрёл хлоридный состав, был низкоконцентрированным (< 15 масс.% NaCl-экв.) и имел температуру не ниже 150 °С;

- 9) Формирование бастнезитовых и стронцианитовых карбонатитов стало результатом влияния единого позднего процесса, в результате которого растворялось и переотлагалось вещество анкилитовых карбонатитов. Данный процесс сопровождался разубоживанием достигнутых на предыдущей стадии рудных концентраций;
- 10) Произведённый масс-баланс для модели процессов поздней переработки показал, что из вещества, ремобилизованного при разложении анкилитовых карбонатитов, мог сформироваться сопоставимый объём стронцианитовых и бастнезитовых карбонатитов, что говорит о локальности данного процесса. Агентом массопереноса послужил насыщенный Fe и Si флюид с преобладанием метеорного компонента, поступавший непосредственно в область воздействия инфильтрационно (по трещинам). В качестве источника железа и кремнезёма послужили вмещающие алюмосиликатные породы и гнейсы обрамления, что согласуется с Sm–Nd и Rb–Sr изотопными данными;
- 11) Изучение C–O изотопной системы показало, что большинство фигуративных точек всех разновидностей карбонатитов лежит на линии, обычно интерпретируемой как линия высокотемпературных преобразований и/или рэлеевского исчерпания. Это согласуется с имеющимися геологическими данными. Дополнительный вклад в формирование данного тренда (в уменьшение угла его наклона) внесло поступление ^{18}O с коровым (метеорным) флюидом;
- 12) Изотопная и геохимическая специфика титанистых карбонатитов (в том числе их обогащённость ^{18}O при мантийных метках ^{13}C) связана с образованием этих пород в результате контактового взаимодействия родительского карбонатитового расплава с вмещающими щелочными силикатными породами (глиммеритами, клинопироксенитами, ийолитами).

Полученный комплекс данных (геологических, минералогических, геохимических, термобарогеохимических, изотопных) даёт основание для построения общей модели образования карбонатитов участка Петяйян-Вара массива Вуориярви. Данная модель включает три последовательные стадии (на [Рисунке 43](#) поля a, b и c), каждая из которых состоит из нескольких этапов (на [Рисунке 43](#) отмечены цифрами).

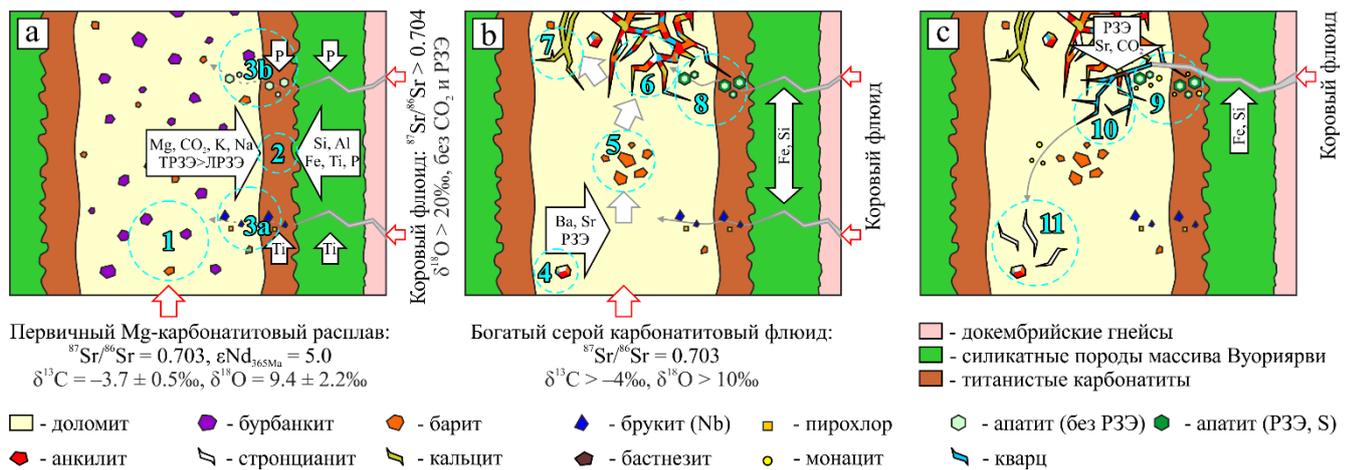


Рисунок 43. Модель формирования карбонатов участка Петяйян-Вара. Пояснения в тексте. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

На магматической стадии (поле а на [Рисунке 43](#)) происходило (1) внедрение карбонатитового расплава в силикатные породы массива Вуориярви. Расплав обладал высокими концентрациями Ва, Sr и PЗЭ, а также изотопными характеристиками, присущими деплетированной мантии. В результате этого внедрения образовались первичные бурбанкитсодержащие магнезиокарбонаты. (2) Контактное взаимодействие карбонатитового расплава с силикатными породами привело к образованию титанистых карбонатов с мантийными метками углерода ($\delta^{13}\text{C}$ около -4‰) и изотопно тяжёлым кислородом ($\delta^{18}\text{O}$ около 20‰). Эти породы унаследовали K, Na, Mg, CO_2 и PЗЭ (в основном тяжёлые) от расплава и захватили Si, Al, Fe, Ti и P из вмещающих пород. С коровыми флюидами из вмещающих пород была привнесена дополнительная порция Ti, Nb и P, что вызвало кристаллизацию (3а) брукитовой, пироклоровой и (3б) безредкоземельной апатитовой минерализации в титанистых карбонатах и прилегающих к ним бурбанкитсодержащих магнезиокарбонатах.

На ранней постмагматической стадии (поле б на [Рисунке 43](#)) первичные бурбанкитсодержащие магнезиокарбонаты (4) были подвергнуты воздействию высококонцентрированного, обогащённого серой карбонатитового флюида с $T > 350^\circ\text{C}$, который растворял бурбанкит и накапливал в себе высвобожденные таким образом Ва, Sr и PЗЭ. Эти ремобилизованные элементы осаждались последовательно. Сначала образовались (5) баритовые магнезиокарбонаты, затем (6) анкилитовые, а вслед за ними – (7) гигантозернистые кальциокарбонаты. Следствием влияния этого флюида также стало (8) формирование эпитаксиальных каём обогащённого PЗЭ и S апатита вокруг безредкоземельного апатита первой генерации. Во всех перечисленных выше породах Sm–Nd система оставалась закрытой с самого начала образования комплекса, что указывает на короткий промежуток времени между интрузией магмы и ранними постмагматическими процессами.

Поздние процессы метасоматического преобразования карбонатитов (поле с на [Рисунке 43](#)) протекали под действием слабосоленого гидрокарбонатно-хлоридного корового флюида, циркулировавшего при $T > 150^{\circ}\text{C}$. Взаимодействие этого флюида с карбонатитами привело к (9) растворению апатита и отложению монацита, (10) кристаллизации кварц-бастнезитовой минеральной ассоциации при разложении анкилита, а также к (11) образованию стронцианитовых карбонатитов за счёт ремобилизованного Sr. Коровый флюид оказал сильное влияние на все изученные изотопные системы и существенно обогатил карбонатиты радиогенным стронцием.

Данная модель охватывает процессы формирования всех разновидностей карбонатитов, выявленных на сегодняшний день в пределах участка Петяйян-Вара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе использован обширный комплекс современных методов. Подобный подход позволил получить надежную интерпретацию условий формирования редкоземельных карбонатитов объекта, основанную на согласованных результатах применения независимых методик, в том числе нескольких оригинальных разработок диссертанта.

Так, благодаря статистическому сопоставлению минералогических и геохимических данных с помощью факторного анализа удалось установить основные минералы-концентраторы различных химических элементов в породах, выделить основные разновидности карбонатитов участка, а также определить главные геохимические тенденции, объясняющие дисперсию петрохимических параметров на статистически значимом уровне. Разработанная для этого методика позволяет получать эти данные и выявлять наиболее представительные образцы каждого типа пород из больших выборок экспрессно, что может быть весьма полезно при проведении масштабных горно-разведочных и исследовательских работ при изучении широкого круга геологических объектов. Эффективность применения данной оригинальной методики была подтверждена результатами исследования метасоматитов Кейв и вулканитов Контозерского щелочно-карбонатитового комплекса, которые были апробированы на международных конференциях и опубликованы в ведущих научных изданиях.

Полученные с помощью ФА сведения были подтверждены и дополнены исследованием минералогических и геохимических характеристик пород. При этом проведенные петрографо-минералогические наблюдения позволили впервые подробно охарактеризовать все петрографические разновидности карбонатитов участка Петяйян-Вара и проследить эволюцию редкоземельной минерализации в общей истории становления карбонатитов комплекса Вуориярви, а также провести обоснованное сопоставление с другими комплексами мира, выявив как сходные черты, так и имеющиеся различия. Химический состав всех изученных минералов, полученных методом EDS, заверялся при помощи WDS, а верификация диагностики минеральных фаз по структурным характеристикам проводилась при помощи рамановской спектроскопии и (в случаях сложных взаимоотношений полиморфных фаз) дополнялась дифракцией отражённых электронов (EBSD). Такой методический подход дал возможность произвести достоверную диагностику минералов и получить надёжные сведения об их составе, а, следовательно, может быть рекомендован для изучения разнообразных пород.

Геохимические и изотопно-геохимические исследования внесли важный вклад в представление об источниках и эволюции карбонатитов объекта. Используемые для этого методики анализа химического состава петрогенных (мокрая химия) и редких (ICP-MS)

элементов, а также анализа радиогенных (Sm–Nd, Rb–Sr) и стабильных (С и О) изотопов являются весьма надёжными и широко используются в современной практике исследования всевозможных геологических объектов. При этом происходил перекрестный контроль получаемых данных. Так, с помощью «мокрой» химии оценивалось общее содержание РЗЭ в образцах и сопоставлялось с результатами ICP-MS. В свою очередь, результаты ICP-MS сравнивались с оценками концентраций редких элементов, полученных при изотопном анализе. Такой подход, основанный на сравнении результатов независимых методик, гарантировал надёжность получаемых результатов и минимизировал возможность аналитических ошибок. Проведенное исследование показало, что при изучении редкоземельных карбонатитов различные изотопные инструменты позволяют получать ответы на вопросы, касающиеся разных аспектов генезиса этих пород. Sm–Nd изотопная система позволяет сказать, зафиксировались ли редкие земли в образце на магматическом/раннем поствагматическом этапах формирования комплекса или наблюдающаяся картина является следствием перераспределения редких земель на более позднем этапе. Rb–Sr изотопная система дает возможность определить, оказывалось ли на образец метасоматическое воздействие в целом, а также позволяет оценить роль коровой контаминации в процессе формирования образца. Исследование фракционирования стабильных изотопов С и О позволяет дать представление о механизмах формирования пород. Интересные петрогенетические результаты также дают сопоставление данных по радиогенным и стабильным изотопам, а также сравнение изотопных и геохимических характеристик.

Произведенный масс-балансовый расчет образования наиболее широко распространенных поздних карбонатитов Петяйян-Вары, также являющийся оригинальной методической разработкой, показал, что формирование анкилитовых и баритовых карбонатитов Вуориярви метасоматическим путем происходило масштабно, с вовлечением большого объема исходных пород (первично-магматических бурбанкитсодержащих карбонатитов), в то время как метасоматическое замещение анкилитовых карбонатитов бастнезитовыми – процесс, происходивший локально, но включавший внешний источник вещества (вмещающие породы). Подобные расчеты для других редкоземельных карбонатитовых комплексов могут способствовать прогнозированию масштабов и локализации РЗЭ-оруденения на объектах.

Изучение флюидных включений в минералах поздних карбонатитов помогло уточнить состав и выяснить температуры флюидов, задействованных в процессах гидротермально-метасоматического изменения карбонатитов Петяйян-Вары. В сочетании с прочими полученными результатами это дало возможность проследить ТХ-эволюцию этих флюидов. Подобные исследования высоко востребованы в современных исследованиях карбонатитов, поскольку накопление новых сведений об источниках и характере флюидов, циркулировавших в

пределах редкоземельных месторождений, дает информацию о роли этих флюидов в транспортировке РЗЭ и рудоконцентрированию на постмагматическом этапе.

Большинство использованных в работе над диссертацией методов успешно используется в частных исследованиях различных карбонатитовых комплексов, однако столь комплексный подход, включающий различные минералогические, геохимические, изотопные, статистические подходы и анализ ФВ, применяется, к сожалению, чрезвычайно редко. По мнению диссертанта, экстраполяция полученных результатов на другие объекты в сочетании с детальными комплексными исследованиями подобных уникальных карбонатитовых образований помогут в будущем детально объяснить природные закономерности, ведущие к концентрированию РЗЭ в поздних карбонатитах, и поспособствуют выработке новых критериев для поиска и разведки месторождений этих элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арзамасцев А. А., Ву Ф.-Я.* U-Pb геохронология и изотопная (Sr, Nd) систематика минералов щелочно-ультраосновных массивов Кольской провинции // *Петрология*. 2014. Т. 22. № 5. С. 496–515. <https://doi.org/10.7868/S0869590314050021>
2. *Арзамасцев А. А., Федотов Ж. А., Арзамасцева Л. В.* Дайковый магматизм северо-восточной части Балтийского щита. СПб: Наука, 2009. 383 с.
3. *Афанасьев Б. В.* Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Роза Ветров, 2011. 224 с.
4. *Афанасьев Б. В., Михаэлис С. А.* Отчёт о проведённых в 1980–1984 гг. технологических исследованиях массивов Вуориярви (участки Тухта-вара и Неске-вара) и Салланлатва. Апатиты: «Севзапгеология», 1984. (геологический отчёт, фондовые материалы Мурманского филиала ТФГИ по СЗФО)
5. *Афанасьев Б. В., Солопов Ю. А., Терновой В. И.* Стадии образования карбонатитов Кольского полуострова и связанные с ними типы оруденения // *Записки Ленинградского горного института*. 1977. № 2. С. 25–33.
6. *Башмакова Е. П.* Экономическая оценка месторождений Тухта-Вара и Неске-Вара по результатам предварительной разведки и поисковых работ 1974–1978 гг. и дополнительных геологоразведочных работ 1980–1984 гг. Апатиты: ИЭП КФАН СССР, 1984. (ТЭО, фондовые материалы Мурманского филиала ТФГИ по СЗФО)
7. *Балаганский В. В., Горбунов И. А., Мудрук С. В.* Палеопротерозойские Лапландско-Кольский и Свекофеннский орогены (Балтийский щит) // *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2016. № 3(26). С. 5–11.
8. *Баянова Т. Б.* Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб: Наука, 2004. 172 с.
9. *Беловицкая Ю. В., Пеков И. В.* Генетическая минералогия группы бербанкита // *Новые данные о минералах*. 2004. № 39. С. 51–65.
10. *Борисенко А. С.* Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // *Геология и геофизика*. 1977. Т. 18. № 8. С. 16–27.
11. *Бородин Л. С.* К петрографии и генезису массива Вуориярви // *Редкие элементы в массивах щелочных пород (Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 9)* / под ред. Л. С. Бородина. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 161–206.
12. *Бородин Л. С.* О типах карбонатитовых месторождений и их связи с массивами ультраосновных щелочных пород // *Известия АН СССР. Серия геологическая*. 1957. № 5. С. 3–16.
13. *Бородин Л. С., Капустин Ю. Л.* Бербанкит – первая находка в СССР // *Доклады АН СССР*. 1962. Т. 147. № 2. С. 462–465.
14. *Булах А. Г., Кондратьева В. В., Баранова Е. Н.* Карбоцернаит – новый редкоземельный карбонат // *Записки Всесоюзного Минералогического Общества*. 1961. № 90. С. 42–49.

15. *Волотовская Н. А.* Магматический комплекс ультраосновных, щелочных и карбонатных пород Вуориярви // Записки Всесоюзного Минералогического Общества. 1958. № 87. С. 290–303.
16. *Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П., Соколова Е. В., Егоров-Тисменко Ю. К.* Комковит – новый водный бариевый цирконосиликат из карбонатитов Вуориярви (Кольский полуостров) // Минералогический журнал. 1990а. Т. 12. № 3. С. 69–73.
17. *Волошин А. В., Субботин В. В., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П., Зайцев А. Н.* Маккельвиит из карбонатитов и гидротермалитов щелочных пород Кольского полуострова (первые находки в СССР) // Записки Всесоюзного Минералогического Общества. 1990б. Т. 119. № 6. С. 76–86.
18. *Волошин А. В., Субботин В. В., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П., Надежина Т. Н., Пуцаровский Д. Ю.* Новые данные об эвальдите // Записки Всероссийского минералогического общества. 1992. Т. 121. № 1. С. 56–67.
19. *Гоголь О. В., Деленицин А. А.* Новые Rb-Sr данные для Кольской щелочной провинции // Материалы X конференции, посвященной памяти члена-корреспондента АН СССР К. О. Кратца. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. С. 43–47.
20. *Дудкин О. Б., Минаков Ф. В., Кравченко М. П., Кравченко Э. В., Кулаков А. Н., Полежаева Л. И., Припачкин В. А., Пушкарев Ю. Д., Рюнгенен Г. И.* Карбонатиты Хибин / под ред. О. Б. Дудкина, Т. Н. Ивановой. Апатиты: Кол. фил. АН СССР, 1984. 98 с.
21. *Капустин Ю. Л.* Минералогия карбонатитов. Л: Наука, 1971. 289 с.
22. *Капустин Ю. Л.* Норсетит – первая находка в СССР // Доклады АН СССР. 1965. Т. 161. № 4. С. 922–924.
23. *Капустин Ю. Л.* Структура карбонатитового комплекса Вуориярви // Советская геология. 1975. № 9. С. 79–90.
24. *Кириллов А. С.* Карбонатиты Карело-Кольской щелочной провинции: диссертация ... кандидата геолого-минералогических наук: 04.00.00; Ленингр. гос. ун-т им. А. А. Жданова. Ленинград, 1968. 622 с.
25. *Кириллов А. С.* Гидроксилбастнезит – новая разновидность бастнезита // Доклады АН СССР. 1964. Т. 159. № 5. С. 1048–1050.
26. *Козырева Л. В., Ильинский Г. А.* К минералогии доломито-кальцитовых карбонатитов массива Вуориярви // Материалы по минералогии Кольского полуострова. 1959. № 1. С. 69–76.
27. *Кривцов Н. Е., Титова Л. С., Фиженко В. В.* Отчет о поисково-разведочных работах Западной партии № 60, проведенных в 1950, 1951 и 1952 гг. (месторождение Вуори-Ярви). Ленинград: 1953 (геологический отчет, фондовые материалы ТФГИ по СЗФО).
28. *Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефедов Е. И., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. Б.* Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Москва: Недра, 1965. 772 с.

29. *Митрофанов Ф. П.* Раннедокембрийская геодинамика, магматизм и металлогения Кольской провинции // Вестник Мурманского Государственного Технического Университета. 2009. Т. 12. № 4. С. 567–570.
30. *Орлова М. П., Рождественский Ю. П., Баранова Е. Н.* К минералогии редкометалльных карбонатитов Салланлатвинского массива (Северная Карелия) // Труды ВСЕГЕИ. 1963. Т. 96. № 3. С. 3–20.
31. *Плиев В. Н., Сараханов М. К.* Отчёт о результатах геолого-поисковых работ на вермикулит-флогопитовые слюды, проведённых на Вуориярвинском массиве ультраосновных, щелочных и карбонатных пород в Кандалакшском р-не Мурманской области в 1962–1964 гг. Ленинград: СЗГУ, 1965. (геологический отчёт, фондовые материалы Мурманского филиала ТФГИ по СЗФО)
32. *Попова В. А., Нефёдов Е. В.* Отчет о геолого-поисковых работах м-ба 1:10000 на редкие земли и редкие металлы, проведенных в Кандалакшском районе Мурманской области в пределах Южно-Кольской зоны интрузий центрального типа (Восточно-Намаварский участок, 1959 г.). Петрозаводск: СЗГУ, 1960. (геологический отчёт, фондовые материалы ТФГИ по СЗФО)
33. *Самойлов В. С.* Геохимия карбонатитов / под ред. В. Д. Козлова. Москва: Наука, 1984. 191 с.
34. *Сорохтина Н. В., Волошин А. В., Пахомовский Я. А.* Гемиморфит из карбонатитов Кольского полуострова // Записки Всероссийского минералогического общества. 2000. Т. 129. № 2. С. 80–85.
35. *Субботин В. В., Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Бахчисарайцев А. Ю.* Кальциобурбанкит и бурбанкит из карбонатитового массива Вуориярви (новые данные) // Записки Всероссийского минералогического общества. 1999. № 1. С. 78–87.
36. *Субботин В. В., Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Бахчисарайцев А. Ю., Пуцаровский Д. Ю., Расцветаева Р. К., Надежина Т. Н.* Вуориярвит $(K,Na)_2(Nb,Ti)_2Si_4O_{12}(O,OH)_2 \cdot 4H_2O$ – новый минерал из карбонатитов массива Вуориярви (Кольский полуостров) // Доклады АН. 1998. Т. 358. № 4. С. 517–519.
37. *Фролов А. А., Толстов А. В., Белов С. В.* Карбонатитовые месторождения России. Москва: НИИ-Природа, 2003. 493 с.
38. *Чуканов Н. В., Субботин В. В., Пеков И. В., Задов А. Е., Цепин А. И., Розенберг К. А., Расцветаева Р. К., Феррарис Д.* Нескевараит-Fe, $NaK_3Fe(Ti,Nb)_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 6H_2O$ – новый минерал группы лабунцовита // Новые данные о минералах. 2003. Т. 38. С. 9–14.
39. *Al-Ani T., Molnár F., Lintinen P., Leinonen S.* Geology and Mineralogy of Rare Earth Elements Deposits and Occurrences in Finland // Minerals. 2018. V. 8. № 8. P. 356. <https://doi.org/10.3390/min8080356>
40. *Al Ani T., Sarapää O.* Geochemistry and mineral phases of REE in Jammi carbonatite veins and fenites, southern end of the Sokli complex, NE Finland // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2013. V. 13. № 3. P. 217–224. <https://doi.org/10.1144/geochem2011-088>
41. *Amores-Casals S., Gonçalves A. O., Melgarejo J.-C., Martí Molist J.* Nb and REE Distribution in the Monte Verde Carbonatite–Alkaline–Aegirite Complex (Angola) // Minerals. 2019. V. 10. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.3390/min10010005>

42. *Andersen A. K., Clark J. G., Larson P. B., Donovan J. J.* REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming, USA // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 89. P. 780–807. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.025>
43. *Andersen A. K., Clark J. G., Larson P. B., Neill O. K.* Mineral chemistry and petrogenesis of a HFSE(+HREE) occurrence, peripheral to carbonatites of the Bear Lodge alkaline complex, Wyoming Wyoming // *American Mineralogist*. 2016. V. 101. № 7. P. 1604–1623. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5532>
44. *Andersen A. K., Larson P. B., Cosca M. A.* C–O stable isotope geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of the Bear Lodge carbonatite stockwork, Wyoming, USA // *Lithos*. 2019. V. 324–325. P. 640–660. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.11.030>
45. *Andersen T.* A model for the evolution of hematite carbonatite, based on whole-rock major and trace element data from the Fen complex, southeast Norway // *Applied Geochemistry*. 1987a. V. 2. № 2. P. 163–180. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(87\)90031-X](https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90031-X)
46. *Andersen T.* Mantle and crustal components in a carbonatite complex, and the evolution of carbonatite magma: REE and isotopic evidence from the Fen complex, southeast Norway // *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*. 1987b. V. 65. № 2. P. 147–166. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(87\)90070-4](https://doi.org/10.1016/0168-9622(87)90070-4)
47. *Andersen T.* Secondary processes in carbonatites: petrology of “rødberg” (hematite-calcite-dolomite carbonatite) in the Fen central complex, Telemark (South Norway) // *Lithos*. 1984. V. 17. P. 227–245. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(84\)90022-7](https://doi.org/10.1016/0024-4937(84)90022-7)
48. *Andrade F. R. D., Möller P., Lüders V., Dulski P., Gilg H.* Hydrothermal rare earth elements mineralization in the Barra do Itapirapuã carbonatite, southern Brazil: behaviour of selected trace elements and stable isotopes (C, O) // *Chemical Geology*. 1999. V. 155. № 1–2. P. 91–113. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00143-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00143-0)
49. *Andrade F. R. D., Möller P., Höhndorf A.* The Effect of Hydrothermal Alteration on the Sr and Nd Isotopic Signatures of the Barra do Itapirapuã Carbonatite, Southern Brazil // *The Journal of Geology*. 1999. V. 107. № 2. P. 177–191. <https://doi.org/10.1086/314339>
50. *Anenburg M., Burnham A. D., Mavrogenes J. A.* REE Redistribution Textures in Altered Fluorapatite: Symplectites, Veins, and Phosphate-Silicate-Carbonate Assemblages from the Nolans Bore P-REE-Th Deposit, Northern Territory, Australia // *The Canadian Mineralogist*. 2018. V. 56. № 3. P. 331–354. <https://doi.org/10.3749/canmin.1700038>
51. *Anenburg M., Mavrogenes J. A.* Carbonatitic versus hydrothermal origin for fluorapatite REE-Th deposits: Experimental study of REE transport and crustal “antiskarn” metasomatism // *American Journal of Science*. 2018. V. 318. № 3. P. 335–366. <https://doi.org/10.2475/03.2018.03>
52. *Anenburg M., Mavrogenes J. A., Frigo C., Wall F.* Rare earth element mobility in and around carbonatites controlled by sodium, potassium, and silica // *Science Advances*. 2020. V. 6. № 41. P. eabb6570. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb6570>
53. *Angeyo K. H., Gari S., Mangala J. M., Mustapha A. O.* Principal component analysis-assisted energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy for non-invasive quality assurance characterization of complex matrix materials // *X-Ray Spectrometry*. 2012. V. 41. № 5. P. 321–327. <https://doi.org/10.1002/xrs.2405>

54. *Artyushkova K., Fulghum J. E.* Identification of chemical components in XPS spectra and images using multivariate statistical analysis methods // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2001. V. 121. № 1–3. P. 33–55. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00325-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00325-5)
55. *Arzamastsev A. A., Arzamastseva L. V.* Geochemical indicators of the evolution of the ultrabasic-alkaline series of Paleozoic massifs of the Fennoscandian shield // *Petrology*. 2013. V. 21. № 3. P. 249–279. <https://doi.org/10.1134/S0869591113020021>
56. *Arzamastsev A. A., Glaznev V. N., Arzamastseva L. V., Bea F., Montero P.* Kola alkaline province in the Paleozoic: evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions // *Russian Journal of Earth Sciences*. 2001. V. 3. № 1. P. 1–32. <https://doi.org/10.2205/2001ES000054>
57. *Assaaoudi H., Ennaciri A., Rulmont A.* Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates // *Vibrational Spectroscopy*. 2001. V. 25. № 1. P. 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(00\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00109-0)
58. *Atencio D., Gieré R., Andrade M. B., Christy A. G., Kartashov P.M.* The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature // *Canadian Mineralogist*. 2010. V. 48. № 3. P. 673–678. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.3.673>
59. *Bai T., Chen W., Jiang S.-Y.* Evolution of the carbonatite Mo-HREE deposits in the Lesser Qinling Orogen: Insights from in situ geochemical investigation of calcite and sulfate // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 113. P. 103069. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103069>
60. *Balaganskaya E., Downes H., Subbotin V., Liferovich R., Beard A.* Kola carbonatites: new insights into their origin as shown by a Sr, Nd and geochemical study of the Vuorijarvi Massif, northeastern Baltic Shield, Russia // *Journal of African Earth Sciences*. 2001. V. 32. № 1. P. A11. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(01\)90026-0](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(01)90026-0)
61. *Balaram V.* Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. 2019. V. 10. № 4. P. 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
62. *Bambi A. C. J. M., Costanzo A., Gonçalves A. O., Melgarejo J. C.* Tracing the chemical evolution of primary pyrochlore from plutonic to volcanic carbonatites: the role of fluorine // *Mineralogical Magazine*. 2012. V. 76. № 2. P. 377–392. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.2.07>
63. *Bambi A. J. C. M., Costanzo A., Melgarejo J. C., Gonçalves A. O., Alfonso P., Neto A. B., Manuel J.* Evolution of Pyrochlore in Carbonatites: the Angola Case // *Revista de la Sociedad Espanola de Mineralogia*. 2008. № 9. P. 43–44.
64. *Barker D. S.* Calculated silica activities in carbonatite liquids // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2001. V. 141. № 6. P. 704–709. <https://doi.org/10.1007/s004100100281>
65. *Baumgartner L.P., Valley J.W.* Stable Isotope Transport and Contact Metamorphic Fluid Flow // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2001. V. 43. № 1. P. 415–467. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.415>
66. *Bell K.* Carbonatites: Relationships to mantle-plume activity // *Mantle Plumes: Their Identification through Time* / R. E. Ernst, K. L. Buchan (Eds.). Geological Society of America, 2001. P. 267–290. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2352-3.267>
67. *Bell K., Rukhlov A. S.* 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 / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 433–468. <https://doi.org/10.1180/MSS.10.13>
68. *Belovitskaya Y. V., Pekov I. V., Gobechiya E. R., Kabalov Y. K., Subbotin V. V.* Crystal structure of calcioburbankite and the characteristic features of the burbankite structure type // *Crystallography Reports*. 2001. V. 46. № 6. P. 927–931. <https://doi.org/10.1134/1.1420820>
69. *Benaouda R., Devey C. W., Badra L., Ennaciri A.* Light rare-earth element mineralization in hydrothermal veins related to the Jbel Boho alkaline igneous complex, AntiAtlas/Morocco: The role of fluid-carbonate interactions in the deposition of synchysite-(Ce) // *Journal of Geochemical Exploration*. 2017. V. 177. P. 28–44. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.02.002>
70. *Berger V. I., Singer D. A., Orris G. J.* Carbonatites of the World, Explored Deposits of Nb and REE-Database and Grade and Tonnage Models. Open-File Report 2009-1139. US Geological Survey, 2009. <https://doi.org/10.3133/OFR20091139>
71. *Bhushan S. K.* Geology of the Kamthai Rare Earth Deposit // *Journal of the Geological Society of India*. 2015. V. 85. № 5. P. 537–546. <https://doi.org/10.1007/s12594-015-0247-y>
72. *Blount C. W.* Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars // *American Mineralogist*. 1977. V. 62. № 9–10. P. 942–957.
73. *Bodeving S., Williams-Jones A. E., Swinden, S.* Carbonate–silicate melt immiscibility, REE mineralising fluids, and the evolution of the Lofdal Intrusive Suite, Namibia // *Lithos*. 2017. V. 268–271. P. 383–398. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.11.024>
74. *Bolonin A. V., Nikiforov A. V., Lykhin D. A., Sugorakova A. M.* The Chailag-Khem fluorite-barium-strontium rare earth carbonatite occurrence, the Western Sayan Range, Russia // *Geology of Ore Deposits*. 2009. V. 51. № 1. P. 17–32. <https://doi.org/10.1134/S1075701509010024>
75. *Bonazzi P., Bindi L., Zoppi M., Capitani G. C., Olmi F.* Single-crystal diffraction and transmission electron microscopy studies of “silicified” pyrochlore from Narssarsuk, Julianehaab district, Greenland // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. № 5–6. P. 794–801. <https://doi.org/10.2138/am.2006.1777>
76. *Boniface N.* Crystal chemistry of pyrochlore from the Mesozoic Panda Hill carbonatite deposit, western Tanzania // *Journal of African Earth Sciences*. 2017. V. 126. P. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.11.026>
77. *Borisenko A. S., Borovikov A. A., Vasyukova E. A., Pavlova G. G., Ragozin A. L., Prokop'ev I. R., Vladykin N. V.* Oxidized magmatogene fluids: metal-bearing capacity and role in ore formation // *Russian Geology and Geophysics*. 2011. V. 52. № 1. P. 144–164. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.12.011>
78. *Borovikov A. A., Vladykin N. V., Tretiakova I. G., Dokuchits E. Y.* Physicochemical conditions of formation of hydrothermal titanium mineralization on the Murunskiy alkaline massif, western Aldan (Russia) // *Ore Geology Reviews*. 2018. V. 95. P. 1066–1075. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.11.007>
79. *Brassinnes S., Balaganskaya E., Demaiffe D.* Magmatic evolution of the differentiated ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion of Vuoriyarvi (Kola Peninsula, Russia). A LA-ICP-MS study of apatite // *Lithos*. 2005. V. 85. № 1–4. P. 76–92. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.03.017>

80. *Brassinnes S., Demaiffe D., Balaganskaya E., Downes H.* New mineralogical and geochemical data on the Vuorijarvi ultramafic, alkaline and carbonatitic complex (Kola Region, NW Russia) // *Periodico di Mineralogia*. 2003. V. 72. Spec. Issue № 1. P. 79–86.
81. *Brøgger W. C.* Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes. IV. Das Fengebiet in Telemark, Norwegen // *Skrifter udgit av Videnskapsselskapet i Kristiania. I. Matematisk-naturvidenskabelig klasse*. 1921. № 9. P. 1–408.
82. *Brooker R. A., Hamilton D. L.* Three-liquid immiscibility and the origin of carbonatites // *Nature*. 1990. V. 346. № 6283. P. 459–462. <https://doi.org/10.1038/346459a0>
83. *Broom-Fendley S., Brady A. E., Horstwood M. S. A., Woolley A. R., Mtegha J., Wall F., Dawes W., Gunn G.* Geology, geochemistry and geochronology of the Songwe Hill carbonatite, Malawi // *Journal of African Earth Sciences*. 2017a. V. 134. P. 10–23. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.05.020>
84. *Broom-Fendley S., Brady A. E., Wall F., Gunn G., Dawes W.* REE minerals at the Songwe Hill carbonatite, Malawi: HREE-enrichment in late-stage apatite // *Ore Geology Reviews*. 2017b. V. 81. P. 23–41. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.019>
85. *Broom-Fendley S., Heaton T., Wall F., Gunn G.* Tracing the fluid source of heavy REE mineralisation in carbonatites using a novel method of oxygen-isotope analysis in apatite: The example of Songwe Hill, Malawi // *Chemical Geology*. 2016a. V. 440. P. 275–287. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.07.023>
86. *Broom-Fendley S., Smith M. P., Andrade M. B., Ray S., Banks D. A., Loye E., Atencio D., Pickles J. R., Wall F.* Sulfur-bearing monazite-(Ce) from the Eureka carbonatite, Namibia: oxidation state, substitution mechanism, and formation conditions // *Mineralogical Magazine*. 2020. V. 84. № 1. P. 35–48. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.79>
87. *Broom-Fendley S., Styles M. T., Appleton J. D., Gunn G., Wall F.* Evidence for dissolution-precipitation of apatite and preferential LREE mobility in carbonatite-derived late-stage hydrothermal processes // *American Mineralogist*. 2016b. V. 101. № 3. P. 596–611. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5502CCBY>
88. *Broom-Fendley S., Wall F., Spiro B., Ullmann C. V.* Deducing the source and composition of rare earth mineralising fluids in carbonatites: insights from isotopic (C, O, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) data from Kangankunde, Malawi // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2017c. V. 172. № 11–12. P. 96. <https://doi.org/10.1007/s00410-017-1412-7>
89. *Bulakh A. G., Ivanikov V. V., Orlova M. P.* Overview of carbonatite-phoscorite complexes of the Kola Alkaline Province in the context of a Scandinavian North Atlantic Alkaline Province // *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province* / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 1–43. <https://doi.org/10.1180/MSS.10.1>
90. *Bulakh A. G., Le Bas M. J., Wall F., Zaitsev A. N.* Ancylyte-bearing carbonatites of the Seblyavr massif, Kola peninsula, Russia // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 1998. № 4. P. 171–192.
91. *Bulakh A. G., Nesterov A. R., Zaitsev A. N., Pilipiuk A., Wall F., Kirillov A. S.* Sulfur-containing monazite-(Ce) from late stage mineral assemblages at the Kandaguba and Vuorijarvi carbonatite complexes, Kola peninsula, Russia // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 2000. V. 5. P. 217–233.

92. *Caliandro R., Di Profio G., Nicolotti O.* Multivariate analysis of quaternary carbamazepine–saccharin mixtures by X-ray diffraction and infrared spectroscopy // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2013. V. 78–79. P. 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.01.042>
93. *Cangelosi D., Broom-Fendley S., Banks D., Morgan D., Yardley B.* Light rare earth element redistribution during hydrothermal alteration at the Okorusu carbonatite complex, Namibia // *Mineralogical Magazine*. 2020a. V. 84. № 1. P. 49–64. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.54>
94. *Cangelosi D., Smith M., Banks D., Yardley B.* The role of sulfate-rich fluids in heavy rare earth enrichment at the Dashigou carbonatite deposit, Huanglongpu, China // *Mineralogical Magazine*. 2020b. V. 84. № 1. P. 65–80. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.78>
95. *Castor S. B.* The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California // *The Canadian Mineralogist*. 2008. V. 46. № 4. P. 779–806. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.779>
96. *Cerva-Alves T., Remus M. V. D., Dani N., Basei M. A. S.* Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Caçapava do Sul alvikite and beforite intrusions: A new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 88. P. 352–369. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.05.017>
97. *Chacko T., Cole D. R., Horita J.* Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Volume 43. *Stable Isotope Geochemistry* / J. W. Valley, D. R. Cole (Eds.). De Gruyter, 2019. P. 1–81. <https://doi.org/10.1515/9781501508745-004>
98. *Chakhmouradian A. R., Cooper M. A., Reguir E. P., Moore M. A.* Carbocernaite from Bear Lodge, Wyoming: Crystal chemistry, paragenesis, and rare-earth fractionation on a microscale // *American Mineralogist*. 2017a. V. 102. № 6. P. 1340–1352. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6046>
99. *Chakhmouradian A. R., Dahlgren S.* Primary inclusions of burbankite in carbonatites from the Fen complex, southern Norway // *Mineralogy and Petrology*. 2021. V. 115. № 2. P. 161–171. <https://doi.org/10.1007/s00710-021-00736-0>
100. *Chakhmouradian A. R., Mitchell R. H.* Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 1998. V. 62. № 6. P. 769–782. <https://doi.org/10.1180/002646198548151>
101. *Chakhmouradian A. R., Reguir E. P., Kressall R. D., Crozier J., Pisiak L. K., Sidhu R., Yang P.* Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada): Mineralogy, geochemistry and petrogenesis // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 64. P. 642–666. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.04.020>
102. *Chakhmouradian A. R., Reguir E. P., Zaitsev A. N.* Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. I. Textural variations // *Mineralogy and Petrology*. 2016. V. 110. № 2–3. P. 333–360. <https://doi.org/10.1007/s00710-015-0390-6>
103. *Chakhmouradian A. R., Reguir E. P., Zaitsev A. N., Couëslan C., Xu C., Kynický J., Mumin A. H., Yang P.* Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance // *Lithos*. 2017b. V. 274–275. P. 188–213. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.12.037>

104. *Chakhmouradian A. R., Wall F.* Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More) // *Elements*. 2012. V. 8. № 5. P. 333–340. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>
105. *Chakhmouradian A. R., Williams C. T.* 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* / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 293–340. <https://doi.org/10.1180/mss.10.9>
106. *Chakhmouradian A. R., Zaitsev A. N.* Rare Earth Mineralization in Igneous Rocks: Sources and Processes // *Elements*. 2012. V. 8. № 5. P. 347–353. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.347>
107. *Chebotarev D. A., Doroshkevich A. G., Klemd R., Karmanov N. S.* Evolution of Nb-mineralization in the Chuktukon carbonatite massif, Chadobets upland (Krasnoyarsk Territory, Russia) // *Periodico di Mineralogia*. 2017. V. 86. № 2. P. 99–118. <https://doi.org/10.2451/2017PM733>
108. *Chen W., Lu J., Jiang S.-Y., Ying Y.-C., Liu Y.-S.* Radiogenic Pb reservoir contributes to the rare earth element (REE) enrichment in South Qinling carbonatites // *Chemical Geology*. 2018. V. 494. P. 80–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.019>
109. *Chen Z. P., Morris J., Martin E., Hammond R. B., Lai X., Ma C., Purba E., Roberts K. J., Bytheway R.* Enhancing the Signal-to-Noise Ratio of X-ray Diffraction Profiles by Smoothed Principal Component Analysis // *Analytical Chemistry*. 2005. V. 77. № 20. P. 6563–6570. <https://doi.org/10.1021/ac050616c>
110. *Cheng Z., Zhang Z., Aibai A., Kong W., Holtz F.* The role of magmatic and post-magmatic hydrothermal processes on rare-earth element mineralization: A study of the Bachu carbonatites from the Tarim Large Igneous Province, NW China // *Lithos*. 2018. V. 314–315. P. 71–87. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.05.023>
111. *Cheng Z., Zhang Z., Hou T., Santosh M., Chen L., Ke S., Xu L.* Decoupling of Mg–C and Sr–Nd–O isotopes traces the role of recycled carbon in magnesiocarbonatites from the Tarim Large Igneous Province // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2017. V. 202. P. 159–178. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.036>
112. *Chikanda F., Otake T., Ohtomo Y., Ito A., Yokoyama T. D., Sato T.* Magmatic-Hydrothermal Processes Associated with Rare Earth Element Enrichment in the Kangankunde Carbonatite Complex, Malawi // *Minerals*. 2019. V. 9. № 7. P. 442. <https://doi.org/10.3390/min9070442>
113. *Clavier N., Mesbah A., Szenknect S., Dacheux N.* Monazite, rhabdophane, xenotime & churchite: Vibrational spectroscopy of gadolinium phosphate polymorphs // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. V. 205. P. 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.07.016>
114. *Coelho J.* GEOISO—A Windows™ program to calculate and plot mass balances and volume changes occurring in a wide variety of geologic processes // *Computers & Geosciences*. 2006. V. 32. № 9. P. 1523–1528. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2006.01.008>
115. *Comin-Chiaramonti P., De Barros Gomes C., Cundari A., Castorina F., Censi P.* A review of carbonatitic magmatism in the Paraná-Angola-Namibia (PAN) system // *Periodico di Mineralogia*. 2007. V. 76. № 3. P. 25–78. <https://doi.org/10.2451/2007PM0016>

116. *Cooper A. F., Collins A. K., Palin J. M., Spratt J.* Mineralogical evolution and REE mobility during crystallisation of ancyllite-bearing ferrocarnatite, Haast River, New Zealand // *Lithos*. 2015. V. 216–217. P. 324–337. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.01.005>
117. *Cordeiro P. F. O., Brod J. A., Santos R. V., Dantas E. L., de Oliveira C. G., Barbosa E. S. R.* Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopes of carbonates as indicators of magmatic and post-magmatic processes of phoscorite-series rocks and carbonatites from Catalão I, central Brazil // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2011. V. 161. № 3. P. 451–464. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0542-y>
118. *Coulson I. M., Goodenough K. M., Pearce N. J. G., Leng M. J.* Carbonatites and lamprophyres of the Gardar Province – a ‘window’ to the sub-Gardar mantle? // *Mineralogical Magazine*. 2003. V. 67. № 5. P. 855–872. <https://doi.org/10.1180/0026461036750148>
119. *Dachille F., Simons P. Y., Roy R.* Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂-II // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1968. V. 53. № 11–12. P. 1929–1939.
120. *Dalsin M. L., Groat L. A., Creighton S., Evans R. J.* The mineralogy and geochemistry of the Wicheeda Carbonatite Complex, British Columbia, Canada // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 64. P. 523–542. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.013>
121. *Dalton J. A., Presnall D. C.* The Continuum of Primary Carbonatitic-Kimberlitic Melt Compositions in Equilibrium with Lherzolite: Data from the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ at 6 GPa // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. № 11–12. P. 1953–1964. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.11-12.1953>
122. *Dalton J. A., Wood B. J.* The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 1993. V. 119. № 4. P. 511–525. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90059-I](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90059-I)
123. *Daly J. S., Balagansky V. V., Timmerman M. J., Whitehouse M. J.* The Lapland-Kola orogen: Palaeoproterozoic collision and accretion of the northern Fennoscandian lithosphere // *Geological Society Memoir*. 2006. Vol. 32. P. 579–598. <https://doi.org/10.1144/GSL.MEM.2006.032.01.35>
124. *Dasgupta R., Hirschmann M. M.* A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2007. V. 154. № 6. P. 647–661. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0214-8>
125. *Dasgupta R., Hirschmann M. M., McDonough W. F., Spiegelman M., Withers A. C.* Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts // *Chemical Geology*. 2009. V. 262. № 1–2. P. 57–77. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.02.004>
126. *Dawson J. B., Bowden P., Clark G. C.* Activity of the carbonatite volcano Oldoinyo Lengai, 1966. // *Geologische Rundschau*. 1968. V. 57. № 3. P. 865–879. <https://doi.org/10.1007/BF01845369>
127. *Dawson J. B., Smith J. V., Steele I. M.* Trace-element distribution between coexisting perovskite, apatite and titanite from Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Chemical Geology*. 1994. V. 117. № 1–4. P. 285–290. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90132-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90132-5)
128. *Deines P.* Stable isotope variations in carbonatites // *Carbonatites – Genesis and Evolution*. K. Bell (Ed.). London: Unwin Hyman, 1989. P. 301–359.

129. *Demény A., Ahijado A., Casillas R., Vennemann T. W.* Crustal contamination and fluid/rock interaction in the carbonatites of Fuerteventura (Canary Islands, Spain): a C, O, H isotope study // *Lithos*. 1998. V. 44. № 3–4. P. 101–115. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(98\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(98)00050-4)
130. *Demény A., Sitnikova M. A., Karchevsky P. I.* Stable C and O isotope compositions of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province: phoscorite-carbonatite relationships and source compositions // *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province* / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 407–431. <https://doi.org/10.1180/MSS.10.12>
131. *Deng M., Xu C., Song W., Tang H., Liu Y., Zhang Q., Zhou Y., Feng M., Wei C.* REE mineralization in the Bayan Obo deposit, China: Evidence from mineral paragenesis // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 91. P. 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.10.018>
132. *DePaolo D. J.* Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization // *Earth and Planetary Science Letters*. 1981. V. 53. № 2. P. 189–202. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(81\)90153-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90153-9)
133. *Doroshkevich A. G., Chebotarev D. A., Sharygin V. V., Prokopyev I. R., Nikolenko A. M.* Petrology of alkaline silicate rocks and carbonatites of the Chuktukon massif, Chadobets upland, Russia: Sources, evolution and relation to the Triassic Siberian LIP // *Lithos*. 2019. V. 332–333. P. 245–260. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.006>
134. *Doroshkevich A. G., Ripp G. S., Moore K. R.* Genesis of the Khaluta alkaline-basic Ba-Sr carbonatite complex (West Transbaikala, Russia) // *Mineralogy and Petrology*. 2010. V. 98. № 1–4. P. 245–268. <https://doi.org/10.1007/s00710-009-0063-4>
135. *Doroshkevich A. G., Veksler I. V., Izbrodin I. A., Ripp G. S., Khromova E. A., Posokhov V. F., Travin A. V., Vladyskin N. V.* Stable isotope composition of minerals in the Belaya Zima plutonic complex, Russia: Implications for the sources of the parental magma and metasomatizing fluids // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2016. V. 116. P. 81–96. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.11.011>
136. *Doroshkevich A. G., Viladkar S. G., Ripp G. S., Burtseva M. V.* Hydrothermal REE mineralization in the Amba Dongar carbonatite complex, Gujarat, India // *The Canadian Mineralogist*. 2009. V. 47. № 5. P. 1105–1116. <https://doi.org/10.3749/canmin.47.5.1105>
137. *Dowman E., Wall F., Treloar P. J. J., Rankin A. H. H.* Rare-earth mobility as a result of multiple phases of fluid activity in fenite around the Chilwa Island Carbonatite, Malawi // *Mineralogical Magazine*. 2017. V. 81. № 6. P. 1367–1395. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.007>
138. *Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaiffe D.* Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: A review // *Lithos*. 2005. V. 85. № 1–4. P. 48–75. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.03.020>
139. *Downes P. J., Demény A., Czuppon G., Jaques A. L., Verrall M., Sweetapple M., Adams D., McNaughton N. J., Gwalani L. G., Griffin B. J.* Stable H–C–O isotope and trace element geochemistry of the Cummins Range Carbonatite Complex, Kimberley region, Western Australia: implications for hydrothermal REE mineralization, carbonatite evolution and mantle source regions // *Mineralium Deposita*. 2014. V. 49. № 8. P. 905–932. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0552-1>

140. *Dunworth E. A., Bell K.* The Turiy Massif, Kola Peninsula, Russia: Isotopic and geochemical evidence for multi-source evolution // *Journal of Petrology*. 2001. V. 42. № 2. P. 377–406. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.2.377>
141. *Duraiswami R., Shaikh T.* Fluid-rock interaction in the Kangankunde Carbonatite Complex, Malawi: SEM based evidence for late stage pervasive hydrothermal mineralization // *Open Geosciences*. 2014. V. 6. № 4. P. 476–491. <https://doi.org/10.2478/s13533-012-0192-x>
142. *von Eckermann H.* The alkaline district of Alnö Island (Alnö alkalina område) // *Sveriges Geologiska Undersökning. Series Ca - Avhandlingar och uppsatser*. 1948. № 36. P. 1–176.
143. *von Eckermann H.* Dikes belonging to the Alnö-formation in the cuttings of the East Coast Railway // *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. 1928. V. 50. № 3. P. 381–412. <https://doi.org/10.1080/11035897.1928.9626343>
144. *Eggler D. H.* The effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in the system Na₂O-CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-CO₂ to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite-H₂O-CO₂ system // *American Journal of Science*. 1978. V. 278. № 3. P. 305–343. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.3.305>
145. *Ernst R. E., Bell K.* Large igneous provinces (LIPs) and carbonatites // *Mineralogy and Petrology*. 2010. V. 98. № 1–4. P. 55–76. <https://doi.org/10.1007/s00710-009-0074-1>
146. *Fan H.-R., Yang K.-F., Hu F.-F., Liu S., Wang K.-Y.* The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis // *Geoscience Frontiers*. 2016. V. 7. № 3. P. 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.005>
147. *Feng M., Song W., Kynicky J., Smith M., Cox C., Kotlanova M., Brtnicky M., Fu W., Wei C.* Primary rare earth element enrichment in carbonatites: Evidence from melt inclusions in Ulgii Khiid carbonatite, Mongolia // *Ore Geology Reviews*. 2020. V. 117. P. 103294. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103294>
148. *Feng M., Xu C., Kynicky J., Zeng L., Song W.* Rare earth element enrichment in Palaeoproterozoic Fengzhen carbonatite from the North China block // *International Geology Review*. 2016. V. 58. № 15. P. 1940–1950. <https://doi.org/10.1080/00206814.2016.1193774>
149. *Ferrero S., Wunder B., Ziemann M. A., Wälle M., O'Brien P. J.* Carbonatitic and granitic melts produced under conditions of primary immiscibility during anatexis in the lower crust // *Earth and Planetary Science Letters*. 2016. V. 454. P. 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.08.043>
150. *Flohr M. J. K.* Titanium, vanadium, and niobium mineralization and alkali metasomatism from the Magnet Cove Complex, Arkansas // *Economic Geology*. 1994. V. 89. № 1. P. 105–130. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.89.1.105>
151. *Fomina E., Kozlov E., Bazai A.* Factor Analysis of XRF and XRPD Data on the Example of the Rocks of the Kontozero Carbonatite Complex (NW Russia). Part I: Algorithm // *Crystals*. 2020. V. 10. № 10. P. 874. <https://doi.org/10.3390/cryst10100874>
152. *Fomina E., Kozlov E., Ivashevskaja S.* Study of diffraction data sets using factor analysis: a new technique for comparing mineralogical and geochemical data and rapid diagnostics of the mineral composition of large collections of rock samples // *Powder Diffraction*. 2019. V. 34. № S1. P. S59–S70. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000435>
153. *Fomina E. N., Kozlov E. N.* Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopic evidence for REE-carbonatite formation processes in Petyayan-Vara (Vuoriyarvi massif, NW Russia) // *Lithos*. 2021. V. 398–399. P. 106282. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106282>

154. *Freestone I. C., Hamilton D. L.* The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites ? An experimental study // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1980. V. 73. № 2. P. 105–117. <https://doi.org/10.1007/BF00371385>
155. *Frost R. L., Dickfos M. J.* Raman spectroscopy of halogen-containing carbonates // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2007. V. 38. № 11. P. 1516–1522. <https://doi.org/10.1002/jrs.1806>
156. *Garson M. S., Coats J. S., Rock N. M. S., Deans T.* Fenites, breccia dykes, albitites, and carbonatitic veins near the Great Glen Fault, Inverness, Scotland // *Journal of the Geological Society*. 1984. V. 141. № 4. P. 711–732. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.141.4.0711>
157. *Gary M., McAfee R. J., Wolf C. L. (Eds.)* Glossary of geology. Washington: American Geological Institute, 1972. 805 p.
158. *Ghosh S., Ohtani E., Litasov K. D., Terasaki H.* Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle // *Chemical Geology*. 2009. V. 262. № 1–2. P. 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.12.030>
159. *Giebel R. J., Gauert C. D. K., Marks M. A. W., Costin G., Markl G.* Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora Carbonatite Complex, South Africa // *American Mineralogist*. 2017. V. 102. № 6. P. 1218–1233. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6004>
160. *Giebel R. J., Parsapoor A., Walter B. F., Braunger S., Marks M. A. W., Wenzel T., Markl G.* Evidence for Magma–Wall Rock Interaction in Carbonatites from the Kaiserstuhl Volcanic Complex (Southwest Germany) // *Journal of Petrology*. 2019. V. 60. № 6. P. 1163–1194. <https://doi.org/10.1093/petrology/egz028>
161. *Giovannini A. L., Bastos Neto A. C., Porto C. G., Pereira V. P., Takehara L., Barbanson L., Bastos P. H. S.* Mineralogy and geochemistry of laterites from the Morro dos Seis Lagos Nb (Ti, REE) deposit (Amazonas, Brazil) // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 88. P. 461–480. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.05.008>
162. *Gittins J.* The origin and evolution of carbonatite // *Carbonatites: Genesis and Evolution* / K. Bell (Ed.). London: Unwin Hyman, 1989. P. 580–599.
163. *Gittins J., Harmer R. E.* What is ferrocarnatite? A revised classification // *Journal of African Earth Sciences*. 1997. V. 25. № 1. P. 159–168. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(97\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(97)00068-7)
164. *Golovin A. V., Sharygin I. S., Kamenetsky V. S., Korsakov A. V., Yaxley G. M.* Alkali-carbonate melts from the base of cratonic lithospheric mantle: Links to kimberlites // *Chemical Geology*. 2018. V. 483. P. 261–274. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.016>
165. *Goodenough K. M., Schilling J., Jonsson E., Kalvig P., Charles N., Tuduri J., Deady E. A., Sadeghi M., Schiellerup H., Müller A., Bertrand G., Arvanitidis N., Eliopoulos D. G., Shaw R. A., Thrane K., Keulen N.* Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting // *Ore Geology Reviews*. 2016. V. 72. P. 838–856 <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.019>
166. *Goodenough K. M., Wall F., Merriman D.* The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations // *Natural Resources Research*. 2018. V. 27. № 2. P. 201–216. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>
167. *Grant J. A.* Isocon analysis: A brief review of the method and applications // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2005. V. 30. № 17–18. P. 997–1004. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.11.003>

168. *Grant J. A.* The isocon diagram; a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration // *Economic Geology*. 1986. V. 81. № 8. P. 1976–1982. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.81.8.1976>
169. *Gresens R. L.* Composition-volume relationships of metasomatism // *Chemical Geology*. 1967. V. 2. P. 47–65. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(67\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(67)90004-6)
170. *Guarino V., Wu F.-Y., Melluso L., de Barros Gomes C., Tassinari C. C. G., Ruberti E., Brilli M.* U–Pb ages, geochemistry, C–O–Nd–Sr–Hf isotopes and petrogenesis of the Catalão II carbonatitic complex (Alto Paranaíba Igneous Province, Brazil): implications for regional-scale heterogeneities in the Brazilian carbonatite associations // *International Journal of Earth Sciences*. 2017. V. 106. № 6. P. 1963–1989. <https://doi.org/10.1007/s00531-016-1402-4>
171. *Guccione P., Palin L., Belviso B. D., Milanese M., Caliandro R.* Principal component analysis for automatic extraction of solid-state kinetics from combined in situ experiments // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. V. 20. № 29. P. 19560–19571. <https://doi.org/10.1039/C8CP02481B>
172. *Gudfinnsson G. H., Presnall D. C.* Continuous Gradations among Primary Carbonatitic, Kimberlitic, Melilititic, Basaltic, Picritic, and Komatiitic Melts in Equilibrium with Garnet Lherzolite at 3–8 GPa // *Journal of Petrology*. 2005. V. 46. № 8. P. 1645–1659. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi029>
173. *Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S.* Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2006. V. 37. № 9. P. 892–899. <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>
174. *Guo D., Liu Y.* Occurrence and geochemistry of bastnäsite in carbonatite-related REE deposits, Mianning–Dechang REE belt, Sichuan Province, SW China // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 107. P. 266–282. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.028>
175. *Guowu L., Guangming Y., Fude L., Ming X., Xiangkun G., Baoming P., de Fourestier J.* Fluorcalciopyrochlore, A New Mineral Species From Bayan Obo, Inner Mongolia, P.R. China // *The Canadian Mineralogist*. 2016. V. 54. № 5. P. 1285–1291. <https://doi.org/10.3749/canmin.1500042>
176. *Guzmics T., Mitchell R. H. H., Szabó C., Berkesi M., Milke R., Ratter K.* Liquid immiscibility between silicate, carbonate and sulfide melts in melt inclusions hosted in co-precipitated minerals from Kerimasi volcano (Tanzania): evolution of carbonated nephelinitic magma // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2012. V. 164. № 1. P. 101–122. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0728-6>
177. *Gysi A. P., Williams-Jones A. E.* The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parasite-(Ce) // *Chemical Geology*. 2015. V. 392. P. 87–101. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.001>
178. *Gysi A. P., Williams-Jones A. E., Harlov D.* The solubility of xenotime-(Y) and other HREE phosphates (DyPO₄, ErPO₄ and YbPO₄) in aqueous solutions from 100 to 250 °C and p_{sat} // *Chemical Geology*. 2015. V. 401. P. 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.023>
179. *Hackman V.* Das Gebiet der Alkaligesteine von Kuolajärvi in Nordfinnland, in: *Bulletin de La Commission Géologique de Finlande*, No. 72. Imprimerie de l'Etat, Helsinki-Helsingfors.

180. *Hackman V., Wilkman W. W.* Geologisk översiktskarta över Finland. Sektionen D 6, Kuolajärvi. Helsinki: Geologiska kommissionen i Finland, 1926. 154 p.
181. *Hagni R. D.* Mineralogy of beneficiation problems involving fluorspar concentrates from carbonatite-related fluorspar deposits // *Mineralogy and Petrology*. 1999. V. 67. № 1–2. P. 33–44. <https://doi.org/10.1007/BF01165114>
182. *Hanaor D. A. H., Sorrell C. C.* Review of the anatase to rutile phase transformation // *Journal of Materials Science*. 2011. V. 46. № 4. P. 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
183. *Harlov D. E.* Apatite: A Fingerprint for Metasomatic Processes // *Elements*. 2015. V. 11. № 3. P. 171–176. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.171>
184. *Harmer R. E., Gittins J.* The Case for Primary, Mantle-derived Carbonatite Magma // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. № 11–12. P. 1895–1903. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.11-12.1895>
185. *Harmer R. E., Nex P. A. M.* Rare Earth Deposits of Africa // *Episodes*. 2016. V. 39. № 2. P. 381–406. <https://doi.org/10.18814/epiiugs/2016/v39i2/95784>
186. *Heinrich E. W., Vian R. W.* Carbonatitic Barites // *American Mineralogist*. 1967. V. 52. № 7–8. P. 1179–1189.
187. *Heuser J., Bukaemskiy A. A., Neumeier S., Neumann A., Bosbach D.* Raman and infrared spectroscopy of monazite-type ceramics used for nuclear waste conditioning // *Progress in Nuclear Energy*. 2014. V. 72. № 2–3. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.09.003>
188. *Högbom A. G.* Ueber das Nephelinsyenitgebiet auf der Insel Alnö // *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. 1895. V. 17. № 2. P. 100–158. <https://doi.org/10.1080/11035899509453263>
189. *Horstmann U. E., Verwoerd W. J.* Carbon and oxygen isotope variations in southern African carbonatites // *Journal of African Earth Sciences*. 1997. V. 25. № 1. P. 115–136. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(97\)00065-1](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(97)00065-1)
190. *Hsu L. C. C.* Synthesis and stability of bastnaesites in a part of the system (Ce,La)-F-H-C-O // *Mineralogy and Petrology*. 1992. V. 47. № 1. P. 87–101. <https://doi.org/10.1007/BF01165299>
191. *Huberty J., Xu H.* Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile // *Journal of Solid State Chemistry*. 2008. V. 181. № 3. P. 508–514. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.12.015>
192. *Hughes J. M., Rakovan J. F.* Structurally Robust, Chemically Diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals // *Elements*. 2015. V. 11. № 3. P. 165–170. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.165>
193. *Ivanikov V. V., Rukhlov A. S., Bell K.* Magmatic Evolution of the Melilitite-Carbonatite-Nephelinite Dyke Series of the Turiy Peninsula (Kandalaksha Bay, White Sea, Russia) // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. № 11–12. P. 2043–2059. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.11-12.2043>
194. *Izenman A. J.* *Modern Multivariate Statistical Techniques*, Springer Texts in Statistics. New York: Springer, 2008. 733 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-78189-1>
195. *Jenkins R., Snyder R. L.* *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 1996. 403 p. <https://doi.org/10.1002/9781118520994>

196. *Jia Y., Liu Y.* REE Enrichment during Magmatic–Hydrothermal Processes in Carbonatite-Related REE Deposits: A Case Study of the Weishan REE Deposit, China // *Minerals*. 2019. V. 10. № 1. P. 25. <https://doi.org/10.3390/min10010025>
197. *Jiao Y., Chen F., Zhang L., Zhou E., Zhang J.* Hydrothermal synthesis of anatase and brookite nanotubes with superior photocatalytic and Li⁺ insertion/extraction performances // *Catalysis Communications*. 2014. V. 47. P. 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.12.017>
198. *Jolliffe I. T.* Principal Component Analysis, Springer Series in Statistics. New York: Springer-Verlag, 2002. 488 p. <https://doi.org/10.1007/b98835>
199. *Jones A. P., Genge M., Carmody L.* Carbonate Melts and Carbonatites // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2013. V. 75. № 1. P. 289–322. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.10>
200. *Jones J. H., Walker D., Pickett D. A., Murrell M. T., Beattie P.* Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa, and U between immiscible carbonate and silicate liquids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59. № 7. P. 1307–1320. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00045-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00045-2)
201. *Kaiser H. F.* The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis // *Psychometrika*. 1958. V. 23. № 3. P. 187–200. <https://doi.org/10.1007/BF02289233>
202. *Kalashnikov A. O., Konopleva N. G., Pakhomovsky Y. A., Ivanyuk G. Y.* Rare earth deposits of the Murmansk Region, Russia – A review // *Economic Geology*. 2016. V. 111. № 7. P. 1529–1559. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.7.1529>
203. *Kamenetsky M. B., Sobolev A. V., Kamenetsky V. S., Maas R., Danyushevsky L. V., Thomas R., Pokhilenko N. P., Sobolev N. V.* Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle // *Geology*. 2004. V. 32. № 10. P. 845–848. <https://doi.org/10.1130/G20821.1>
204. *Karchevsky P. I., Moutte J.* The phoscorite-carbonatite complex of Vuoriyarvi, northern Karelia // *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province* / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 163–199. <https://doi.org/10.1180/MSS.10.06>
205. *Khromova E. A., Doroshkevich A. G., Sharygin V. V., Izbrodin L. A.* Compositional Evolution of Pyrochlore-Group Minerals in Carbonatites of the Belaya Zima Pluton, Eastern Sayan // *Geology of Ore Deposits*. 2017. V. 59. № 8. P. 752–764. <https://doi.org/10.1134/S1075701517080037>
206. *Kirian R. A., White T. A., Holton J. M., Chapman H. N., Fromme P., Barty A., Lomb L., Aquila A., Maia F. R. N. C., Martin A. V., Fromme R., Wang X., Hunter M. S., Schmidt K. E., Spence J. C. H.* Structure-factor analysis of femtosecond microdiffraction patterns from protein nanocrystals // *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 2011. V. 67. № 2. P. 131–140. <https://doi.org/10.1107/S0108767310050981>
207. *Kjarsgaard B. A., Hamilton D. L.* Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites // *Mineralogical Magazine*. 1988. V. 52. № 364. P. 43–55. <https://doi.org/10.11802/minmag.1988.052.364.04>
208. *Klug H. P., Alexander L. E.* X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley & Sons, 1974. 966 p.
209. *Kogarko L. N., Kononova V. A., Orlova M. P., Woolley A. R.* Alkaline rocks and carbonatites of the world. London: Chapman & Hall, 1995. 229 p. <https://doi.org/10.1017/S0016756800008888>

210. *Kogarko L. N., Sorokhtina N. V., Kononkova N. N., Klimovich I. V.* Uranium and thorium in carbonatitic minerals from the Guli massif, Polar Siberia // *Geochemistry International*. 2013. V. 51. № 10. P. 767–776. <https://doi.org/10.1134/S0016702913090036>
211. *Kogarko L. N., Veselovsky R. V.* Geodynamic Regimes of Carbonatite Formation According to the Paleo-Reconstruction Method // *Doklady Earth Sciences*. 2019. V. 484. № 1. P. 25–27. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19010112>
212. *Koster van Groos A. F.* High-pressure DTA study of the upper three-phase region in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ // *American Mineralogist*. 1990. V. 75. № 5–6. P. 667–675.
213. *Koster van Groos A. F., Wyllie P. J.* Liquid immiscibility in the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ // *American Journal of Science*. 1973. V. 273. № 6. P. 465–487. <https://doi.org/10.2475/ajs.273.6.465>
214. *Kotel'nikova Z. A., Kotel'nikov A. R.* Method of synthetic fluid inclusions in quartz in experimental study of the water-sodium sulfate system // *Geology of Ore Deposits*. 2009. V. 51. № 1. P. 68–73. <https://doi.org/10.1134/S107570150901005X>
215. *Kozlov E., Fomina E., Khvorov P.* Factor Analysis of XRF and XRPD Data on the Example of the Rocks of the Kontozero Carbonatite Complex (NW Russia). Part II: Geological Interpretation // *Crystals*. 2020a. V. 10. № 10. P. 873. <https://doi.org/10.3390/cryst10100873>
216. *Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V.* Ti-Nb Mineralization of Late Carbonatites and Role of Fluids in Its Formation: Petyayan-Vara Rare-Earth Carbonatites (Vuoriyarvi Massif, Russia) // *Geosciences*. 2018. V. 8. № 8. P. 281. <https://doi.org/10.3390/geosciences8080281>
217. *Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V., Bocharov V., Chernyavsky A., Huber M.* The Petyayan-Vara Carbonatite-Hosted Rare Earth Deposit (Vuoriyarvi, NW Russia): Mineralogy and Geochemistry // *Minerals*. 2020b. V. 10. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.3390/min10010073>
218. *Kozlov E., Skiba V., Fomina E., Sidorov M.* Noble gas isotopic signatures of sulfides in carbonatites of the Vuoriyarvi alkaline-ultrabasic complex (Kola Region, NW Russia) // *Arabian Journal of Geosciences*. 2021. V. 14. № 17. P. 1725. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-07884-9>
219. *Kozlov E. N., Fomina E. N.* Mass balance of complementary metasomatic processes using isocon analysis // *MethodsX*. 2022. V. 9. P. 101609. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101609>
220. *Kramm U.* Mantle components of carbonatites from the Kola Alkaline Province, Russia and Finland: A Nd–Sr study // *European Journal of Mineralogy*. 1993. V. 5. № 5. P. 985–990. <https://doi.org/10.1127/ejm/5/5/0985>
221. *Kramm U., Kogarko L. N.* Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero apatitic centres, Kola Alkaline province, Russia // *Lithos*. 1994. V. 32. № 3–4. P. 225–242. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(94\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0024-4937(94)90041-8)
222. *Kramm U., Kogarko L. N., Kononova V. A., Vartiainen H.* The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland: Precise Rb–Sr ages define 380–360 Ma age range for all magmatism // *Lithos*. 1993. V. 30. № 1. P. 33–44. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(93\)90004-V](https://doi.org/10.1016/0024-4937(93)90004-V)
223. *Krishnamurthy P.* Carbonatites of India // *Journal of the Geological Society of India*. 2019. V. 94. № 2. P. 117–138. <https://doi.org/10.1007/s12594-019-1281-y>
224. *Kutty T. R. N., Tareen J. A. K., Mohammed I.* Correlation between the stability of carbonates in ternary $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ hydrothermal systems and lanthanide systematics // *Journal of the Less Common Metals*. 1985. V. 105. № 2. P. 197–209. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90407-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90407-2)

225. *Kynicky J., Smith M. P., Song W., Chakhmouradian A. R., Xu C., Kopriva A., Galiova M. V., Brtnicky M.* The role of carbonate–fluoride melt immiscibility in shallow REE deposit evolution // *Geoscience Frontiers*. 2019. V. 10. № 2. P. 527–537. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.005>
226. *Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N.* The power of databases: The RRUFF project // *Highlights in Mineralogical Crystallography* / T. Armbruster, R. M. Danisi (Eds.). Berlin, München, Boston: DE GRUYTER, 2015. P. 1–30. <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>
227. *Lapin A. V., Vartiainen H.* Orbicular and spherulitic carbonatites from Sokli and Vuorijärvi // *Lithos*. 1983. V. 16. № 1. P. 53–60. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(83\)90034-8](https://doi.org/10.1016/0024-4937(83)90034-8)
228. *Lazareva E. V., Zhmodik S. M., Dobretsov N. L., Tolstov A. V., Shcherbov B. L., Karmanov N. S., Gerasimov E. Y., Bryanskaya A. V.* Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia) // *Russian Geology and Geophysics*. 2015. V. 56. № 6. P. 844–873. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.05.003>
229. *Le Bas M. J.* Nephelinites and carbonatites // Geological Society, London, Special Publications. 1987. V. 30. № 1. P. 53–83. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.030.01.05>
230. *Le Bas M. J.* Carbonatite-Nephelinite Volcanism: An African Case History. New York: Wiley, 1977. 347 p.
231. *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., Schmid R., Sørensen H., Woolley A. R.* Igneous rocks: A Classification and Glossary of Terms, 2nd edition. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. / R. W. Le Maitre (Ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 236 p.
232. *Leal J. H., Cantu Y., Gonzalez D. F., Parsons J. G.* Brookite and anatase nanomaterial polymorphs of TiO₂ synthesized from TiCl₃ // *Inorganic Chemistry Communications*. 2017. V. 84. P. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.07.014>
233. *Lee M., Lee J., Hur S., Kim Y., Moutte J., Balaganskaya E.* Sr–Nd–Pb isotopic compositions of the Kovdor phoscorite–carbonatite complex, Kola Peninsula, NW Russia // *Lithos*. 2006. V. 91. № 1–4. P. 250–261. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.020>
234. *Lee M. J., Garcia D., Moutte J., Williams C.T., Wall F.* Carbonatites and phoscorites from the Sokli Complex, Finland // *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province* / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 133–162. <https://doi.org/10.1180/MSS.10.05>
235. *Lee W.-J., Wyllie P. J.* Petrogenesis of Carbonatite Magmas from Mantle to Crust, Constrained by the System CaO-(MgO+FeO*)-(Na₂O+K₂O)-(SiO₂+Al₂O₃+TiO₂)-CO₂ // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. № 3. P. 495–517. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.3.495>
236. *Lee W., Wyllie P. J.* Experimental Data Bearing on Liquid Immiscibility, Crystal Fractionation, and the Origin of Calciocarbonatites and Natrocarbonatites // *International Geology Review*. 1994. V. 36. № 9. P. 797–819. <https://doi.org/10.1080/00206819409465489>
237. *Linnen R. L., Samson I. M., Williams-Jones A. E., Chakhmouradian A. R.* Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* / H. D. Holland, K. K. Turekian, S. D. Scott (Eds.). Elsevier, 2014. P. 543–568. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01124-4>

238. *Litasov K. D., Ohtani E.* Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂–Na₂O–CO₂ to the lower mantle depths // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2009. V. 177. № 1–2. P. 46–58. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.07.008>
239. *Liu Y., Chakhmouradian A. R., Hou Z., Song W., Kynický J.* Development of REE mineralization in the giant Maoniuping deposit (Sichuan, China): insights from mineralogy, fluid inclusions, and trace-element geochemistry // *Mineralium Deposita*. 2019. V. 54. № 5. P. 701–718. <https://doi.org/10.1007/s00126-018-0836-y>
240. *Liu Y., Hou Z.* A synthesis of mineralization styles with an integrated genetic model of carbonatite-syenite-hosted REE deposits in the Cenozoic Mianning-Dechang REE metallogenic belt, the eastern Tibetan Plateau, southwestern China // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2017. V. 137. P. 35–79. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.01.010>
241. *Lottermoser B. G.* Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia // *Lithos*. 1990. V. 24. № 2. P. 151–167. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(90\)90022-S](https://doi.org/10.1016/0024-4937(90)90022-S)
242. *Louvel M., Bordage A., Testemale D., Zhou L., Mavrogenes J.* Hydrothermal controls on the genesis of REE deposits: Insights from an in situ XAS study of Yb solubility and speciation in high temperature fluids (T<400°C) // *Chemical Geology*. 2015. V. 417. P. 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.011>
243. *Lumpkin G. R., Ewing R. C.* Geochemical alteration of pyrochlore group minerals; pyrochlore subgroup // *American Mineralogist*. 1995. V. 80. № 7–8. P. 732–743. <https://doi.org/10.2138/am-1995-7-810>
244. *Mabied A. F., Nozawa S., Hoshino M., Tomita A., Sato T., Adachi S.* Application of singular value decomposition analysis to time-dependent powder diffraction data of an in-situ photodimerization reaction // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2014. V. 21. № 3. P. 554–560. <https://doi.org/10.1107/S1600577514004366>
245. *Manceau A., Marcus M., Lenoir T.* Estimating the number of pure chemical components in a mixture by X-ray absorption spectroscopy // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2014. V. 21. № 5. P. 1140–1147. <https://doi.org/10.1107/S1600577514013526>
246. *Manfredi T. R., Bastos Neto A. C., Pereira V. P., Barbanson L., Schuck C.* The parisite-(Ce) mineralization associated with the Fazenda Varela carbonatite (Correia Pinto, SC) // *Pesquisas em Geociências*. 2013. V. 40. № 3. P. 295–307. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.77831>
247. *Mariano A. N., Mariano A. Jr.* Rare Earth Mining and Exploration in North America // *Elements*. 2012. V. 8. № 5. P. 369–376. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.369>
248. *Marien C., Dijkstra A. H., Wilkins C.* The hydrothermal alteration of carbonatite in the Fen Complex, Norway: mineralogy, geochemistry, and implications for rare-earth element resource formation // *Mineralogical Magazine*. 2018. V. 82. № S1. P. S115–S131. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.070>
249. *Martin L. H. J., Schmidt M. W., Mattsson H. B., Guenther D.* Element Partitioning between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H₂O-bearing Systems at 1–3 GPa // *Journal of Petrology*. 2013. V. 54. № 11. P. 2301–2338. <https://doi.org/10.1093/petrology/egt048>

250. *Matos C. R. S., Xavier M. J., Barreto L. S., Costa N. B., Gimenez, I. F.* Principal Component Analysis of X-ray Diffraction Patterns To Yield Morphological Classification of Brucite Particles // *Analytical Chemistry*. 2007. V. 79. № 5. P. 2091–2095. <https://doi.org/10.1021/ac061991n>
251. *McDonough W. F., Sun S.-s.* The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. V. 120. № 3–4. P. 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
252. *Meinhold G.* Rutile and its applications in earth sciences // *Earth-Science Reviews*. 2010. V. 102. № 1–2. P. 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.06.001>
253. *Melgarejo J. C., Costanzo A., Bambi A. C. J. M., Gonçalves A. O., Neto A. B.* Subsolidus processes as a key factor on the distribution of Nb species in plutonic carbonatites: The Tchivira case, Angola // *Lithos*. 2012. V. 152. P. 187–201. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.06.024>
254. *Migdisov A., Williams-Jones A. E., Brugger J., Caporuscio F. A.* Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations // *Chemical Geology*. 2016. V. 439. P. 13–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>
255. *Migdisov A. A., Williams-Jones A. E.* Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids // *Mineralium Deposita*. 2014. V. 49. № 8. P. 987–997. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0554-z>
256. *Milani L., Bolhar R., Frei D., Harlov D. E., Samuel V. O.* Light rare earth element systematics as a tool for investigating the petrogenesis of phoscorite-carbonatite associations, as exemplified by the Phalaborwa Complex, South Africa // *Mineralium Deposita*. 2017. V. 52. № 8. P. 1105–1125. <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0708-2>
257. *Mitchell R. H.* Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 64. P. 626–641. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.010>
258. *Mitchell R. H.* Carbonatites and carbonatites and carbonatites // *The Canadian Mineralogist*. 2005. V. 43. № 6. P. 2049–2068. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2049>
259. *Mitchell, R. H.* Kimberlites, Orangeites, and Related Rocks. New York: Plenum Press, 1995. 410 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1993-5>
260. *Mitchell R. H., Smith D. L.* Geology and mineralogy of the Ashram Zone carbonatite, Eldor Complex, Québec // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 86. P. 784–806. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.004>
261. *Moore M., Chakhmouradian A. R., Mariano A. N., Sidhu R.* Evolution of rare-earth mineralization in the Bear Lodge carbonatite, Wyoming: Mineralogical and isotopic evidence // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 64. P. 499–521. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.015>
262. *Moore M. D., Cogdill R. P., Wildfong P. L. D.* Evaluation of chemometric algorithms in quantitative X-ray powder diffraction (XRPD) of intact multi-component consolidated samples // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2009. V. 49. № 3. P. 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2008.12.007>
263. *Nadeau O., Cayer A., Pelletier M., Stevenson R., Jébrak M.* The Paleoproterozoic Montviel carbonatite-hosted REE–Nb deposit, Abitibi, Canada: Geology, mineralogy, geochemistry and genesis // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 67. P. 314–335. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.12.017>
264. *Nadeau O., Stevenson R., Jébrak M.* Interaction of mantle magmas and fluids with crustal fluids at the 1894 Ma Montviel alkaline-carbonatite complex, Canada: Insights from metasomatic and

- hydrothermal carbonates // *Lithos*. 2018. V. 296–299. P. 563–579. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.11.027>
265. *Nadeau O., Stevenson R., Jébrak M.* Evolution of Montviel alkaline-carbonatite complex by coupled fractional crystallization, fluid mixing and metasomatism - part I: Petrography and geochemistry of metasomatic aegirine-augite and biotite: Implications for REE-Nb mineralization // *Ore Geology Reviews*. 2016. V. 72. P. 1143–1162. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.022>
266. *Nagabhushanam B., Durai Raju S., Mundra K. L., Rai S. D., Purohit R. K., Verma M. B., Nanda L. K.* LREE–Nb Mineralization in the South Western Part of Ambadongar Carbonatite Complex, Chhota Udepur District, Gujarat, India // *Current Science*. 2018. V. 114. № 08. P. 1608–1610. <https://doi.org/10.18520/cs/v114/i08/1608-1610>
267. *Nelson D. R., Chivas A. R., Chappell B. W., McCulloch M. T.* Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. V. 52. № 1. P. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90051-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90051-8)
268. *Néron A., Bédard L., Gaboury D.* The Saint-Honoré Carbonatite REE Zone, Québec, Canada: Combined Magmatic and Hydrothermal Processes // *Minerals*. 2018. V. 8. № 9. P. 397. <https://doi.org/10.3390/min8090397>
269. *Nguyen Thi T., Wada H., Ishikawa T., Shimano T.* Geochemistry and petrogenesis of carbonatites from South Nam Xe, Lai Chau area, northwest Vietnam // *Mineralogy and Petrology*. 2014. V. 108. № 3. P. 371–390. <https://doi.org/10.1007/s00710-013-0301-7>
270. *Ngwenya B. T.* Hydrothermal rare earth mineralisation in carbonatites of the Tundulu complex, Malawi: Processes at the fluid/rock interface // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. № 9. P. 2061–2072. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90285-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90285-2)
271. *Nikiforov A. V., Bolonin A. V., Sugorakova A. M., Popov V. A., Lykhin D. A.* Carbonatites of central Tuva: Geological structure and mineral and chemical composition // *Geology of Ore Deposits*. 2005. V. 47. № 4. P. 326–345.
272. *Nikolenko A. M., Redina A. A., Doroshkevich A. G., Prokopyev I. R., Ragozin A. L., Vladykin N. V.* The origin of magnetite-apatite rocks of Mushgai-Khudag Complex, South Mongolia: mineral chemistry and studies of melt and fluid inclusions // *Lithos*. 2018. V. 320–321. P. 567–582. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.030>
273. *Nisbet H., Migdisov A., Xu H., Guo X., van Hinsberg V., Williams-Jones A. E., Boukhalfa H., Roback R.* An experimental study of the solubility and speciation of thorium in chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 250 °C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. V. 239. P. 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.001>
274. *Novella D., Keshav S., Gudfinnsson G. H., Ghosh S.* Melting phase relations of model carbonated peridotite from 2 to 3 GPa in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ and further indication of possible unmixing between carbonatite and silicate liquids // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 2014. V. 119. № 4. P. 2780–2800. <https://doi.org/10.1002/2013JB010913>
275. *Onuonga I. O., Fallick A. E., Bowden P.* The recognition of meteoric-hydrothermal and supergene processes in volcanic carbonatites, Nyanza Rift, western Kenya, using carbon and oxygen isotopes // *Journal of African Earth Sciences*. 1997. V. 25. № 1. P. 103–113. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(97\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(97)00064-X)

276. *Palin L., Caliandro R., Viterbo D., Milanesio M.* Chemical selectivity in structure determination by the time dependent analysis of in situ XRPD data: a clear view of Xe thermal behavior inside a MFI zeolite // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. V. 17. № 26. P. 17480–17493. <https://doi.org/10.1039/C5CP02522B>
277. *Palin L., Conterosito E., Caliandro R., Boccaleri E., Croce G., Kumar S., van Beek W., Milanesio M.* Rational design of the solid-state synthesis of materials based on poly-aromatic molecular complexes // *CrystEngComm*. 2016. V. 18. № 31. P. 5930–5939. <https://doi.org/10.1039/C6CE00936K>
278. *Pandur K., Ansdell K. M., Kontak D. J.* Graphic-textured inclusions in apatite: Evidence for pegmatitic growth in a REE-enriched carbonatitic system // *Geology*. 2015. V. 43. № 6. P. 547–550. <https://doi.org/10.1130/G36613.1>
279. *Pearce N. J. G., Leng M. J., Emeleus C. H., Bedford C. M.* The origins of carbonatites and related rocks from the Grønnedal-Íka Nepheline Syenite complex, South Greenland: C-O-Sr isotope evidence // *Mineralogical Magazine*. 1997. V. 61. № 407. P. 515–529. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.407.04>
280. *Peterson T. D.* Petrology and genesis of natrocarbonatite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1990. V. 105. № 2. P. 143–155. <https://doi.org/10.1007/BF00678981>
281. *Petrov S. V.* Economic deposits associated with the alkaline and ultrabasic complexes of the Kola Peninsula // *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province* / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 469–490. <https://doi.org/10.1180/mss.10.14>
282. *Pilipiuk A. N., Ivanikov V. V., Bulakh A. G.* Unusual rocks and mineralisation in a new carbonatite complex at Kandaguba, Kola Peninsula, Russia // *Lithos*. 2001. V. 56. № 4. P. 333–347. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00069-4](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00069-4)
283. *Pirajno F.* Intracontinental anorogenic alkaline magmatism and carbonatites, associated mineral systems and the mantle plume connection // *Gondwana Research*. 2015. V. 27. № 3. P. 1181–1216. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.09.008>
284. *Pirajno F.* *Ore Deposits and Mantle Plumes*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. 556 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-2502-6>
285. *Plavsa D., Reddy S. M., Agangi A., Clark C., Kylander-Clark A., Tiddy C. J.* Microstructural, trace element and geochronological characterization of TiO₂ polymorphs and implications for mineral exploration // *Chemical Geology*. 2018. V. 476. P. 130–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.011>
286. *Prokopyev I., Kozlov E., Fomina E., Doroshkevich A., Dyomkin M.* Mineralogy and Fluid Regime of Formation of the REE-Late-Stage Hydrothermal Mineralization of Petyayan-Vara Carbonatites (Vuoriyarvi, Kola Region, NW Russia) // *Minerals*. 2020. V. 10. № 5. P. 405. <https://doi.org/10.3390/min10050405>
287. *Prokopyev I. R., Borisenko A. S., Borovikov A. A., Pavlova G. G.* Origin of REE-rich ferrocarnatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions // *Mineralogy and Petrology*. 2016. V. 110. № 6. P. 845–859. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0449-z>

288. *Prokopyev I. R., Doroshkevich A. G., Ponomarchuk A. V., Sergeev S. A.* Mineralogy, age and genesis of apatite-dolomite ores at the Seligdar apatite deposit (Central Aldan, Russia) // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 81. P. 296–308. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.012>
289. *Prokopyev I. R., Doroshkevich A. G., Redina A. A., Obukhov A. V.* Magnetite-apatite-dolomitic rocks of Ust-Chulman (Aldan shield, Russia): Seligdar-type carbonatites? // *Mineralogy and Petrology*. 2018. V. 112. № 2. P. 257–266. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0534-y>
290. *Prokopyev I. R., Doroshkevich A. G., Sergeev S. A., Ernst R. E., Ponomarev J. D., Redina A. A., Chebotarev D. A., Nikolenko A. M., Dultsev V. F., Moroz T. N., Minakov A. V.* Petrography, mineralogy and SIMS U-Pb geochronology of 1.9–1.8 Ga carbonatites and associated alkaline rocks of the Central-Aldan magnesiocarbonatite province (South Yakutia, Russia) // *Mineralogy and Petrology*. 2019. V. 113. № 3. P. 329–352. <https://doi.org/10.1007/s00710-019-00661-3>
291. *Pufahl P. K., Groat L. A.* Sedimentary and Igneous Phosphate Deposits: Formation and Exploration: An Invited Paper // *Economic Geology*. 2017. V. 112. № 3. P. 483–516. <https://doi.org/10.2113/econgeo.112.3.483>
292. *Ramsay W., Nyholm E. T.* Cancrinitzenit und einige verwandte Gesteine aus Kuolajarvi // *Bulletin de La Commission Geologique de La Finlande*. 1985. №1. P. 1–12.
293. *Rankin A. H.* Carbonatite-associated rare metal deposits: composition and evolution of ore-forming fluids — the fluid inclusion evidence // *Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits*. GAC Short Course Notes 17 / R. L. Linnen, I. M. Samson (Eds.). Quebec: Geological Association of Canada, 2005. P. 299–314.
294. *Ray J. S.* Radiogenic Isotopic Ratio Variations in Carbonatites and Associated Alkaline Silicate Rocks: Role of Crustal Assimilation // *Journal of Petrology*. 2009. V. 50. № 10. P. 1955–1971. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp063>
295. *Ray J. S.* Trace element and isotope evolution during concurrent assimilation, fractional crystallization, and liquid immiscibility of a carbonated silicate magma // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998. V. 62. № 19–20. P. 3301–3306. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00237-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00237-3)
296. *Ray J. S., Ramesh, R.* Rayleigh fractionation of stable isotopes from a multicomponent source // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. V. 64. № 2. P. 299–306. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00181-7)
297. *Ray J. S., Ramesh R.* Evolution of carbonatite complexes of the Deccan flood basalt province: Stable carbon and oxygen isotopic constraints // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 1999. V. 104. № B12. P. 29471–29483. <https://doi.org/10.1029/1999jb900262>
298. *Redina A. A., Nikolenko A. M., Doroshkevich A. G., Prokopyev I. R., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Vladykin N. V.* Conditions for the crystallization of fluorite in the Mushgai-Khudag complex (Southern Mongolia): Evidence from trace element geochemistry and fluid inclusions // *Chemie der Erde*. 2020. V. 80. № 4. P. 125666. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125666>
299. *Rietveld H. M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. 1969. V. 2. № 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
300. *Roedder E.* Fluid inclusions. REVIEWS in MINERALOGY. Volume 12 / P. H. Ribbe (Ed.). Blacksburg, Virginia, USA: Mineralogical Society of America, 1984. 646 p.

301. *Ruberti E., Enrich G. E. R., Gomes C. B., Comin-Chiaramonti P.* Hydrothermal REE fluorocarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonate, southern Brazil // *Canadian Mineralogist*. 2008. V. 46. № 4. P. 901–914. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.901>
302. *Rukhlov A. S., Bell K.* Geochronology of carbonatites from the Canadian and Baltic Shields, and the Canadian Cordillera: clues to mantle evolution // *Mineralogy and Petrology*. 2010. V. 98. № 1–4. P. 11–54. <https://doi.org/10.1007/s00710-009-0054-5>
303. *Samson I. M., Wood S. A., Finucane K.* Fluid Inclusion Characteristics and Genesis of the Fluorite-Parisite Mineralization in the Snowbird Deposit, Montana // *Economic Geology*. 2004. V. 99. № 8. P. 1727–1744. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.8.1727>
304. *Santos R. V., Clayton R. N.* Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: A study of Brazilian alkaline complexes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59. № 7. P. 1339–1352. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00048-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00048-5)
305. *Sastry M.* Application of principal component analysis to X-ray photoelectron spectroscopy – the role of noise in the spectra // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1997. V. 83. № 2–3. P. 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(96\)03092-7](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(96)03092-7)
306. *Savelyeva V. B., Bazarova E. P., Sharygin V. V., Karmanov N. S., Kanakin S. V.* Altered rocks of the Onguren carbonatite complex in the Western Tansbaikal Region: Geochemistry and composition of accessory minerals // *Geology of Ore Deposits*. 2017. V. 59. № 4. P. 315–340. <https://doi.org/10.1134/S1075701517040055>
307. *Schmidt M., Rajagopal S., Ren Z., Moffat K.* Application of Singular Value Decomposition to the Analysis of Time-Resolved Macromolecular X-Ray Data // *Biophysical Journal*. 2003. V. 84. № 3. P. 2112–2129. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)75018-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)75018-8)
308. *von Seckendorff V., Drüppel K., Okrusch M., Cook N. J., Littmann S.* Oxide-sulphide relationships in sodalite-bearing metasomatites of the Epembe-Swartbooisdrif Alkaline Province, north-west Namibia // *Mineralium Deposita*. 2000. V. 35. № 5. P. 430–450. <https://doi.org/10.1007/s001260050254>
309. *Selivanova E., Lyalina L., Savchenko Y.* Compositional and Textural Variations in Hainite-(Y) and Batiavaite-(Y), Two Rinkite-Group Minerals from the Sakharjok Massif, Keivy Alkaline Province, NW Russia // *Minerals*. 2018. V. 8. № 10. P. 458. <https://doi.org/10.3390/min8100458>
310. *Shand S. J.* *Eruptive Rocks*. New York: John Wiley & Sons, 1943. 444 p.
311. *Sharygin I. S., Golovin A. V., Tarasov A. A., Dymshits A. M., Kovaleva E.* Confocal Raman spectroscopic study of melt inclusions in olivine of mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite pipe (Kimberley cluster, South Africa): Evidence for alkali-rich carbonate melt in the mantle beneath Kaapvaal Craton // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2021. P. jrs.6198. <https://doi.org/10.1002/jrs.6198>
312. *Sharygin V. V., Doroshkevich A. G.* Mineralogy of secondary olivine-hosted inclusions in calcite carbonatites of the Belaya Zima alkaline complex, Eastern Sayan, Russia: Evidence for late-magmatic Na-Ca-rich carbonate composition // *Journal of the Geological Society of India*. 2017. V. 90. № 5. P. 524–530. <https://doi.org/10.1007/s12594-017-0748-y>
313. *Shatskiy A., Podborodnikov I. V., Arefiev A. V., Bekhtenova A., Vinogradova Y. G., Stepanov K. M., Litasov K. D.* Pyroxene-carbonate reactions in the

- CaMgSi₂O₆ ± NaAlSi₂O₆ + MgCO₃ ± Na₂CO₃ ± K₂CO₃ system at 3–6 GPa: Implications for partial melting of carbonated peridotite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2021. V. 176. № 5. P. 34. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01790-9>
314. *Shivaramaiah R., Anderko A., Riman R. E., Navrotsky A.* Thermodynamics of bastnaesite: A major rare earth ore mineral // *American Mineralogist*. 2016. V. 101. № 5. P. 1129–1134. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5565>
315. *Shu X., Liu Y.* Fluid inclusion constraints on the hydrothermal evolution of the Dalucao Carbonatite-related REE deposit, Sichuan Province, China // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 107. P. 41–57. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.014>
316. *Silva E. N., Ayala A. P., Guedes I., Paschoal C. W. A., Moreira R. L., Loong C.-K., Boatner L. A.* Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates // *Optical Materials*. 2006. V. 29. № 2–3. P. 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.001>
317. *Simandl G. J., Paradis S.* Carbonatites: related ore deposits, resources, footprint, and exploration methods // *Applied Earth Science*. 2018. V. 127. № 4. P. 123–152. <https://doi.org/10.1080/25726838.2018.1516935>
318. *Sitnikova M. A., Do Cabo V., Wall F., Goldmann S.* Burbankite and pseudomorphs from the Main Intrusion calcite carbonatite, Lofdal, Namibia: association, mineral composition, Raman spectroscopy // *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85. P. 496–513. <https://doi.org/10.1180/MGM.2021.56>
319. *Sitnikova M. A., Zaitsev A. N., Wall F., Chakhmouradian A. R., Subbotin V. V.* Evolution of chemical composition of rock-forming carbonates in Sallanlatvi carbonatites, Kola Peninsula, Russia // *Journal of African Earth Sciences*. 2001. V. 32. № 1. P. A34. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(01\)90063-6](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(01)90063-6)
320. *Smith M. P., Henderson P., Campbell L. S.* Fractionation of the REE during hydrothermal processes: constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. V. 64. № 18. P. 3141–3160. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00416-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00416-6)
321. *Smith M., Kynicky J., Xu C., Song W., Spratt J., Jeffries T., Brtnicky M., Kopriva A., Cangelosi D.* The origin of secondary heavy rare earth element enrichment in carbonatites: Constraints from the evolution of the Huanglongpu district, China // *Lithos*. 2018. V. 308–309. P. 65–82. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.02.027>
322. *Smith M. P., Campbell L. S., Kynicky J.* A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe–REE–Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 64. P. 459–476. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.007>
323. *Song W., Xu C., Smith M. P., Chakhmouradian A. R., Brenna M., Kynický J., Chen W., Yang Y., Deng M., Tang H.* Genesis of the world’s largest rare earth element deposit, Bayan Obo, China: Protracted mineralization evolution over ~1 b.y. // *Geology*. 2018. V. 46. № 4. P. 323–326. <https://doi.org/10.1130/G39801.1>
324. *Song W., Xu C., Smith M. P., Kynicky J., Huang K., Wei C., Zhou L., Shu Q.* Origin of unusual HREE-Mo-rich carbonatites in the Qinling orogen, China // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 1. P. 37377. <https://doi.org/10.1038/srep37377>

325. *Song W. L., Xu C., Chakhmouradian A. R., Kynicky J., Huang K. J., Zhang Z. L.* Carbonatites of Tarim (NW China): First evidence of crustal contribution in carbonatites from a large igneous province // *Lithos*. 2017. V. 282–283. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.02.018>
326. *Sorokhtina N. V., Chukanov N. V., Voloshin A. V., Pakhomovsky Y. A., Bogdanova A. N., Moiseev M. M.* Cymrite as an indicator of high barium activity in the formation of hydrothermal rocks related to carbonatites of the Kola Peninsula // *Geology of Ore Deposits*. 2008. V. 50. № 7. P. 620–628. <https://doi.org/10.1134/S1075701508070131>
327. *Southwood M., Cairncross B.* The Minerals of Palabora, Limpopo Province, South Africa // *Rocks & Minerals*. 2017. V. 92. № 5. P. 426–453. <https://doi.org/10.1080/00357529.2017.1331398>
328. *Stjernvall H. J.* Nordöstra Kuusamo och sydöstra Kuolajärvi: En blick på förhållandena derstädes och i öfriga delar af Lappmarken // *Vetensk. Medd. Geogr. Fören. Finland*. 1892. V. 1. P. 211–246.
329. *Stoppa F., Pirajno F., Schiazza M., Vladykin N. V.* State of the art: Italian carbonatites and their potential for critical-metal deposits // *Gondwana Research*. 2016. V. 37. P. 152–171. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.07.001>
330. *Stoppa F., Schiazza M., Rosatelli G., Castorina F., Sharygin V. V., Ambrosio F. A., Vicentini N.* Italian carbonatite system: From mantle to ore-deposit // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 114. P. 103041. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103041>
331. *Su J.-H., Zhao X.-F., Li X.-C., Hu W., Chen M., Xiong Y.-L.* Geological and geochemical characteristics of the Miaoya syenite-carbonatite complex, Central China: Implications for the origin of REE-Nb-enriched carbonatite // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 113. P. 103101. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103101>
332. *Subbotin V. V., Merlino S., Pushcharovsky D. Y., Pakhomovsky Y. A., Ferro O., Bogdanova A. N., Voloshin A. V., Sorokhtina N. V., Zubkova N. V.* Tumchaite $\text{Na}_2(\text{Zr},\text{Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – A new mineral from carbonatites of the Vuoriyarvi alkali-ultrabasic massif, Murmansk Region, Russia // *American Mineralogist*. 2000. V. 85. № 10. P. 1516–1520. <https://doi.org/10.2138/am-2000-1024>
333. *Subbotin V. V., Voloshin A. V., Pakhomozskii Y. A., Men'shikov Y. P., Subbotina G. F.* Ternovite, $(\text{Mg},\text{Ca})\text{Nb}_4\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, a new mineral and other hydrous tetranioabates from carbonatites of the Vuoriyarvi massif, Kola Peninsula, Russia // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1997. P. 49–60.
334. *Sweeney R. J.* Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 1994. V. 128. № 3–4. P. 259–270. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90149-X)
335. *Szucs A. M., Stavropoulou A., O'Donnell C., Davis S., Rodriguez-Blanco J. D.* Reaction Pathways toward the Formation of Bastnäsite: Replacement of Calcite by Rare Earth Carbonates // *Crystal Growth and Design*. 2021. V. 21. № 1. P. 512–527. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01313>
336. *Taylor H. P.* The effects of assimilation of country rocks by magmas on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ systematics in igneous rocks // *Earth and Planetary Science Letters*. 1980. V. 47. № 2. P. 243–254. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90040-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90040-0)
337. *Taylor H. P., Frechen J., Degens E. T.* Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1967. V. 31. № 3. P. 407–430. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90051-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90051-8)

338. *Thibault Y., Edgar A. D., Lloyd F. E.* Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite iherzolite: Implications for metasomatism in the continental lithosphere mantle // *American Mineralogist*. 1992. V. 77. P. 784–794.
339. *Timmerman M. J., Daly J. S.* Sm–Nd evidence for late Archaean crust formation in the Lapland-Kola Mobile Belt, Kola Peninsula, Russia and Norway // *Precambrian Research*. 1995. V. 72. № 1–2. P. 97–107. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)00045-S](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)00045-S)
340. *Tolstikhin I. N., Kamensky I. L., Marty B., Nivin V. A., Vetrin V. R., Balaganskaya E. G., Ikorsky S. V., Gannibal M. A., Weiss D., Verhulst A., Demaiffe D.* Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes, Kola Peninsula: Identification of lower mantle plume component // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. V. 66. № 5. P. 881–901. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00807-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00807-9)
341. *Torró L., Villanova C., Castillo M., Campeny M., Gonçalves A. O., Melgarejo J. C.* Niobium and rare earth minerals from the Virulundo carbonatite, Namibe, Angola // *Mineralogical Magazine*. 2012. V. 76. № 2. P. 393–409. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.2.08>
342. *Tremblay J., Bédard L. P., Matton G.* Columbization of fluorcalciopyrochlore by hydrothermalism at the Saint-Honoré alkaline complex, Québec (Canada): New insights on halite in carbonatites // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 91. P. 695–707. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.08.027>
343. *Trofanenko J., Williams-Jones A. E., Simandl G. J., Migdisov A. A.* The Nature and Origin of the REE Mineralization in the Wicheeda Carbonatite, British Columbia, Canada // *Economic Geology*. 2016. V. 111. № 1. P. 199–223. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.1.199>
344. *Tropper P., Manning C. E., Harlov D. E.* Experimental determination of CePO₄ and YPO₄ solubilities in H₂O–NaF at 800°C and 1 GPa: implications for rare earth element transport in high-grade metamorphic fluids // *Geofluids*. 2013. V. 13. № 3. P. 372–380. <https://doi.org/10.1111/gfl.12031>
345. *Tropper P., Manning C. E., Harlov D. E.* Solubility of CePO₄ monazite and YPO₄ xenotime in H₂O and H₂O–NaCl at 800°C and 1GPa: Implications for REE and Y transport during high-grade metamorphism // *Chemical Geology*. 2011. V. 282. № 1–2. P. 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.009>
346. *Tucker R. D., Belkin H. E., Schulz K. J., Peters S. G., Horton F., Buttleman K., Scott E.R.* A major light rare-earth element (LREE) resource in the Khanneshin carbonatite complex, Southern Afghanistan // *Economic Geology*. 2012. V. 107. № 2. P. 197–208. <https://doi.org/10.2113/econgeo.107.2.197>
347. *Tuttle O. F., Gittins J. (Eds.)* Carbonatites. New York: Wiley, 1966. 592 p.
348. *Twyman J. D., Gittins J.* Alkalic carbonatite magmas: parental or derivative? // *Geological Society, London, Special Publications*. 1987. V. 30. № 1. P. 85–94. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.030.01.06>
349. *U.S. Geological Survey.* Mineral Commodity Summaries. Reston, VA, USA: US Geological Survey, 2021. 200 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2021>
350. *Valenzano L., Noël Y., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Ferrero M., Dovesi R.* Ab initio vibrational spectra and dielectric properties of carbonates: magnesite, calcite and dolomite //

- Theoretical Chemistry Accounts. 2007. V. 117. № 5–6. P. 991–1000. <https://doi.org/10.1007/s00214-006-0213-2>
351. *Valley J. W.* Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1986. V. 16. № 1. P. 445–489.
352. *Van Baalen M. R.* Titanium mobility in metamorphic systems: a review // *Chemical Geology*. 1993. V. 110. № 1–3. P. 233–249. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90256-I](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90256-I)
353. *Veizer J., Bell K., Jansen S. L.* Temporal distribution of carbonatites // *Geology*. 1992. V. 20. № 12. P. 1147–1149. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1992\)020<1147:TDOC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<1147:TDOC>2.3.CO;2)
354. *Veksler I. V., Dorfman A. M., Dulski P., Kamenetsky V. S., Danyushevsky L. V., Jeffries T., Dingwell D. B.* Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. V. 79. P. 20–40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.035>
355. *Veksler I. V., Petibon C., Jenner G. A., Dorfman A. M., Dingwell D. B.* Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate-Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. № 11–12. P. 2095–2104. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.11-12.2095>
356. *Verhulst A., Balaganskaya E., Kirnarsky Y., Demaiffe D.* Petrological and geochemical (trace elements and Sr–Nd isotopes) characteristics of the Paleozoic Kovdor ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion (Kola Peninsula, NW Russia) // *Lithos*. 2000. V. 51. № 1–2. P. 1–25. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(99\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(99)00072-9)
357. *Verplanck P. L., Hitzman M. W. (Eds.)* Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits. Reviews in Economic Geology. Volume 18. Society of Economic Geologists, 2016. 365 p. <https://doi.org/10.5382/REV.18>
358. *Verwoerd W. J., Viljoen E. A., Chevallier L.* Rare metal mineralization at the Salpeterkop carbonatite complex, Western Cape Province, South Africa // *Journal of African Earth Sciences*. 1995. V. 21. № 1. P. 171–186. [https://doi.org/10.1016/0899-5362\(95\)00085-8](https://doi.org/10.1016/0899-5362(95)00085-8)
359. *Viladkar S. G.* Ferrocarnatites in the Amba Dongar Diatreme, Gujarat, India // *Journal of the Geological Society of India*. 2018. V. 92. № 2. P. 141–144. <https://doi.org/10.1007/s12594-018-0972-0>
360. *Viladkar S. G., Bismayer U.* U-rich pyrochlore from sevathur carbonatites, Tamil Nadu // *Journal of the Geological Society of India*. 2014. V. 83. № 2. P. 175–182. <https://doi.org/10.1007/s12594-014-0030-5>
361. *Viladkar S. G., Bismayer U., Zietlow P.* Metamict U-rich pyrochlore of Newania carbonatite, Udaipur, Rajasthan // *Journal of the Geological Society of India*. 2017. V. 89. № 2. P. 133–138. <https://doi.org/10.1007/s12594-017-0576-0>
362. *Viladkar S. G., Ghose I.* U-rich pyrochlore in carbonatite of Newania, Rajasthan // *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*. 2002. V. 2002. № 3. P. 97–106. <https://doi.org/10.1127/0028-3649/2002/2002-0097>
363. *Viladkar S. G., Schidlowski M.* Carbon and Oxygen Isotope Geochemistry of the Amba Dongar Carbonatite Complex, Gujarat, India // *Gondwana Research*. 2000. V. 3. № 3. P. 415–424. [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)70299-9](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)70299-9)

364. *Vladykin N. V., Pirajno F.* Types of carbonatites: Geochemistry, genesis and mantle sources // *Lithos*. 2021. V. 386–387. P. 105982. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.105982>
365. *Vogt C., Mottaghy D., Rath V., Marquart G., Dijkshoorn L., Wolf A., Clauser C.* Vertical variation in heat flow on the Kola Peninsula: palaeoclimate or fluid flow? // *Geophysical Journal International*. 2014. V. 199. № 2. P. 829–843. <https://doi.org/10.1093/gji/ggu282>
366. *Vogt J. H. L.* Jernmalm og Jernverk // *Norges Geologiske Undersøgelse*. 1918. № 85. P. 1–181.
367. *Voloshin A. V., Subbotin V. V., Pakhomovskii Y. A., Bakhchisaraitsev A. Y., Yamnova N. A., Pushcharovskii D. Y.* Belkovite – a new barium-niobium silicate from carbonatites of the Vuoriyarvi massif (Kola Peninsula, USSR) // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1991. № 1. P. 23–31.
368. *Voronov A., Urakawa A., van Beek W., Tsakoumis N. E., Emerich H., Rønning M.* Multivariate curve resolution applied to in situ X-ray absorption spectroscopy data: An efficient tool for data processing and analysis // *Analytica Chimica Acta*. 2014. V. 840. P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.06.050>
369. *Wall F.* Rare earth elements // *Critical Metals Handbook* / G. Gunn (Ed.). Oxford: John Wiley & Sons, 2013. P. 312–339. <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch13>
370. *Wall F., Barreiro B. A., Spire B.* Isotopic Evidence for Late-Stage Processes in Carbonatites: Rare Earth Mineralization in Carbonatites and Quartz Rocks at Kangankunde, Malawi // *Mineralogical Magazine*. 1994. V. 58A. № 2. P. 951–952. <https://doi.org/10.1180/minmag.1994.58A.2.230>
371. *Wall F., Niku-Paavola V. N., Storey C., Muller A., Jeffries T.* Xenotime-(y) from carbonatite dykes at Lofdal, Namibia: unusually low LREE:HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon // *The Canadian Mineralogist*. 2008. V. 46. № 4. P. 861–877. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.861>
372. *Wall F., Williams C. T., Woolley A. R., Nasraoui M.* Pyrochlore from Weathered Carbonatite at Lueshe, Zaire // *Mineralogical Magazine*. 1996. V. 60. № 402. P. 731–750. <https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.402.03>
373. *Wall F., Zaitsev A., Jones A. P., Mariano A. N.* Rare-earth rich carbonatites: a review and latest results // *Journal of Geosciences*. 1997. V. 42. № 3. P. 49.
374. *Wall F., Zaitsev A. N.* Rare earth minerals in Kola carbonatites // *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province* / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 341–373. <https://doi.org/10.1180/mss.10.10>
375. *Wallace M. E., Green D. H.* An experimental determination of primary carbonatite magma composition // *Nature*. 1988. V. 335. № 6188. P. 343–346. <https://doi.org/10.1038/335343a0>
376. *Walter B. F., Giebel R. J., Steele-MacInnis M., Marks M. A. W., Kolb J., Markl G.* Fluids associated with carbonatitic magmatism: A critical review and implications for carbonatite magma ascent // *Earth-Science Reviews*. 2021. P. 103509. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103509>
377. *Walter B. F., Steele-MacInnis M., Giebel R. J., Marks M. A. W., Markl G.* Complex carbonate-sulfate brines in fluid inclusions from carbonatites: Estimating compositions in the system H₂O-Na-K-CO₃-SO₄-Cl // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020. V. 277. P. 224–242. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.03.030>

378. Walton J., Fairley N. Noise reduction in X-ray photoelectron spectromicroscopy by a singular value decomposition sorting procedure // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2005. V. 148. № 1. P. 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.02.003>
379. Wang C., Liu J., Zhang H., Zhang X., Zhang D., Xi Z., Wang Z. Geochronology and mineralogy of the Weishan carbonatite in Shandong province, eastern China // *Geoscience Frontiers*. 2019. V. 10. № 2. P. 769–785. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.07.008>
380. Warr L. N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85. № 3. P. 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
381. Watkinson D. H., Wyllie P. J. Experimental Study of the Composition Join NaAlSiO₄-CaCO₃-H₂O and the Genesis of Alkalic Rock – Carbonatite Complexes // *Journal of Petrology*. 1971. V. 12. № 2. P. 357–378. <https://doi.org/10.1093/petrology/12.2.357>
382. Weidendorfer D., Schmidt M. W., Mattsson H. B. Fractional crystallization of Si-undersaturated alkaline magmas leading to unmixing of carbonatites on Brava Island (Cape Verde) and a general model of carbonatite genesis in alkaline magma suites // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2016. V. 171. № 5. P. 43. <https://doi.org/10.1007/s00410-016-1249-5>
383. Weng Z., Jowitt S. M., Mudd G. M., Haque N. A Detailed Assessment of Global Rare Earth Element Resources: Opportunities and Challenges // *Economic Geology*. 2015. V. 110. № 8. P. 1925–1952. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.8.1925>
384. Werner M., Cook N. J. Nb-rich brookite from Gross Brukkaros, Namibia: substitution mechanisms and Fe²⁺/Fe³⁺ ratios // *Mineralogical Magazine*. 2001. V. 65. № 3. P. 437–440. <https://doi.org/10.1180/002646101300119510>
385. Westphal T., Bier T. A., Takahashi K., Wahab M. Using exploratory factor analysis to examine consecutive in-situ X-ray diffraction measurements // *Powder Diffraction*. 2015. V. 30. № 04. P. 340–348. <https://doi.org/10.1017/S0885715615000731>
386. Williams-Jones A. E., Migdisov A. A., Samson I. M. Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements – a Tale of “Ceria” and “Yttria” // *Elements*. 2012. V. 8. № 5. P. 355–360. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.355>
387. Witt W. K., Hammond D. P., Hughes M. Geology of the Ngualla carbonatite complex, Tanzania, and origin of the Weathered Bastnaesite Zone REE ore // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 105. P. 28–54. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.12.002>
388. Wold S., Esbensen K., Geladi P. Principal component analysis // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1987. V. 2. № 1–3. P. 37–52. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(87\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0169-7439(87)80084-9)
389. Woolley A. R. A discussion of carbonatite evolution and nomenclature, and the generation of sodic and potassic fenites // *Mineralogical Magazine*. 1982. V. 46. № 338. P. 13–17. <https://doi.org/10.1180/minmag.1982.046.338.03>
390. Woolley A. R., Bailey D. K. The crucial role of lithospheric structure in the generation and release of carbonatites: geological evidence // *Mineralogical Magazine*. 2012. V. 76. № 2. P. 259–270. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.2.02>
391. Woolley A. R., Kempe D. R. C. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution // *Carbonatites: Genesis and Evolution* / K. Bell (Ed.). London: Unwin Hyman, 1989. P. 1–14.

392. Woolley A. R., Kjarsgaard B. A. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: Evidence from a global database // *The Canadian Mineralogist*. 2008. V. 46. № 4. P. 741–752. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.741>
393. Wu F.-Y., Arzamastsev A.A., Mitchell R.H., Li Q.-L., Sun J., Yang Y.-H., Wang R.-C. Emplacement age and Sr–Nd isotopic compositions of the Afrikanda alkaline ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia // *Chemical Geology*. 2013. V. 353. P. 210–229. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.027>
394. Wyllie P. J., Huang W.-L. Carbonation and melting reactions in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂ at mantle pressures with geophysical and petrological applications // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1976. V. 54. № 2. P. 79–107. <https://doi.org/10.1007/BF00372117>
395. Wyllie P. J., Huang W.-L. Peridotite, kimberlite, and carbonatite explained in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂ // *Geology*. 1975. V. 3. № 11. P. 621–624. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1975\)3<621:PKACEI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1975)3<621:PKACEI>2.0.CO;2)
396. Wyllie P. J., Lee W.-J. Model System Controls on Conditions for Formation of Magnesiocarbonatite and Calcicocarbonatite Magmas from the Mantle // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. № 11–12. P. 1885–1893. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.11-12.1885>
397. Wyllie P. J., Tuttle O. F. The system CaO–CO₂–H₂O and the origin of carbonatites // *Journal of Petrology*. 1960. V. 1. № 1. P. 1–46. <https://doi.org/10.1093/petrology/1.1.1>
398. Xie Y., Hou Z., Yin S., Dominy S. C., Xu J., Tian S., Xu W. Continuous carbonatitic melt–fluid evolution of a REE mineralization system: Evidence from inclusions in the Maoniuping REE Deposit, Western Sichuan, China // *Ore Geology Reviews*. 2009. V. 36. № 1–3. P. 90–105. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.10.006>
399. Xie Y., Li Y., Hou Z., Cooke D.R., Danyushevsky L., Dominy S. C., Yin S. A model for carbonatite hosted REE mineralisation — the Mianning–Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 70. P. 595–612. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.10.027>
400. Xu C., Campbell I. H., Allen C. M., Huang Z., Qi L., Zhang H., Zhang G. Flat rare earth element patterns as an indicator of cumulate processes in the Lesser Qinling carbonatites, China // *Lithos*. 2007. V. 95. № 3–4. P. 267–278. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.07.016>
401. Yang H., Dembowski R. F., Conrad P. G., Downs R. T. Crystal structure and Raman spectrum of hydroxyl-bastnasite-(Ce), CeCO₃(OH) // *American Mineralogist*. 2008. V. 93. № 4. P. 698–701. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2827>
402. Yang X., Lai X., Pirajno F., Liu Y., Mingxing L., Sun W. Genesis of the Bayan Obo Fe–REE–Nb formation in Inner Mongolia, North China Craton: A perspective review // *Precambrian Research*. 2017. V. 288. P. 39–71. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.11.008>
403. Zaitsev A. N., Demény A., Sindern S., Wall F. Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites—source of elements and fluids (evidence from C–O and Sr–Nd isotopic data) // *Lithos*. 2002. V. 62. № 1–2. P. 15–33. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(02\)00084-1](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(02)00084-1)
404. Zaitsev A., Bell K. Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of source, and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1995. V. 121. № 3. P. 324–335. <https://doi.org/10.1007/BF02688247>

405. *Zaitsev A. N., Sitnikova M. A., Subbotin V. V., Fernández-Suárez J., Jeffries T. E.* Sallanlatvi Complex – a rare example of magnesite and siderite carbonatites // *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province* / F. Wall, A. N. Zaitsev (Eds.). London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 201–245. <https://doi.org/10.1180/mss.10.07>
406. *Zaitsev A. N., Terry Williams C., Jeffries T. E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O. V., Spratt J., Petrov S. V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A. P.* 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*. 2015. V. 64. P. 477–498. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.06.004>
407. *Zaitsev A. N., Wall F., Le Bas M. J.* REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis and evolution // *Mineralogical Magazine*. 1998. V. 62. № 2. P. 225–250. <https://doi.org/10.1180/002646198547594>
408. *Zaitsev A. N., Yakovenchuk V. N., Chao G. Y., Gault R. A., Subbotin V. V., Pakhomosky Y. A., Bogdanova A. N.* Kukharenskoite-(Ce), Ba₂Ce(CO₃)₃F, a new mineral from Kola peninsula, Russia, and Quebec, Canada // *European Journal of Mineralogy*. 1997. V. 8. № 6. P. 1327–1336. <https://doi.org/10.1127/ejm/8/6/1327>
409. *Zhang D., Liu Y., Pan J., Dai T., Bayless R. C.* Mineralogical and geochemical characteristics of the Miaoya REE prospect, Qinling orogenic Belt, China: Insights from Sr-Nd-C-O isotopes and LA-ICP-MS mineral chemistry // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 110. P. 102932. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.05.018>
410. *Zheng L., Gu X., Zhang Y.* Pyrochlore Chemistry from the Bonga Carbonatite-type Nb Deposit, Huila Province, Angola: Implications for Magmatic-Hydrothermal Processes of Carbonatite // *Acta Geologica Sinica - English Edition*. 2014. V. 88. № s2. P. 487–488. https://doi.org/10.1111/1755-6724.12373_34
411. *Zheng X., Liu Y.* Mechanisms of element precipitation in carbonatite-related rare-earth element deposits: Evidence from fluid inclusions in the Maoniuping deposit, Sichuan Province, southwestern China // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 107. P. 218–238. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.021>
412. *Zhukova I. A., Stepanov A. S., Jiang S.-Y., Murphy D., Mavrogenes J., Allen C., Chen W., Bottrill R.* Complex REE systematics of carbonatites and weathering products from uniquely rich Mount Weld REE deposit, Western Australia // *Ore Geology Reviews*. 2021. V. 139. P. 104539. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104539>
413. *Zurevinski S. E., Mitchell R. H.* Extreme compositional variation of pyrochlore-group minerals at the Oka carbonatite complex, Quebec: evidence of magma mixing? // *The Canadian Mineralogist*. 2004. V. 42. № 4. P. 1159–1168. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.42.4.1159>

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара

Порода:	BurC¹	BurC	BurC	BurC	BurC	BurC	BurC	BurC	BurC
Минерал:	<i>Anc-Ce²</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>								0.80	
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	0.54	0.44	0.91	0.91	0.25	0.63	0.58	50.89	51.95
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>								0.58	0.53
<i>FeO</i>								0.35	
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	16.59	18.15	15.83	15.64	16.69	16.57	15.56	0.39	
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>	18.46	20.42	20.09	18.92	19.57	18.27	13.27		
<i>Ce₂O₃</i>	25.33	25.76	25.38	24.48	24.94	23.19	25.76		
<i>Pr₂O₃</i>	1.95	2.06	1.65	1.40	2.00	1.50	1.88		
<i>Nd₂O₃</i>	5.69	4.61	4.86	4.46	4.43	3.90	7.37		
<i>Sm₂O₃</i>	0.97								
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	69.53	71.44	68.72	65.81	67.88	64.06	64.42	53.01	52.48

¹ Аббревиатуры пород отвечают принятым в тексте. ² Аббревиатуры минералов по (Warr, 2021).

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BurC	BurC	BurC	BurC	BurC	BurC	BurC	TiC	TiC
Минерал:	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cbc</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Aeg</i>	<i>Aeg</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>				2.23				13.66	13.70
<i>MgO</i>	0.42		1.30		18.78	18.63	16.63	1.20	1.62
<i>Al₂O₃</i>								1.11	1.36
<i>SiO₂</i>								54.18	53.93
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	50.37	49.99	50.15	16.73	28.68	28.75	27.99	0.69	1.12
<i>TiO₂</i>								2.10	1.74
<i>V₂O₃</i>								0.41	0.32
<i>MnO</i>	0.89	1.39			1.06	0.98	3.78		0.30
<i>FeO</i>					2.54	2.70	4.11	25.93	24.78
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>				21.12	0.53	0.53	0.30		
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>				5.60					
<i>La₂O₃</i>				6.99					
<i>Ce₂O₃</i>				8.51					
<i>Pr₂O₃</i>									
<i>Nd₂O₃</i>				1.93					
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	51.68	51.38	51.45	63.11	51.59	51.59	52.81	99.28	98.87

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC
Минерал:	<i>Aeg</i>	<i>Aeg</i>	<i>Aeg</i>	<i>Aeg</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Ap-1</i>	<i>Ap-1</i>	<i>Ap-1</i>	<i>Ap-1</i>
<i>F</i>						2.94	3.96	2.68	3.35
<i>Na₂O</i>	13.20	13.73	12.30	12.71			0.45		
<i>MgO</i>	1.57	0.87	2.13	1.67					
<i>Al₂O₃</i>	0.86	0.49	0.72	1.11					
<i>SiO₂</i>	52.46	52.66	52.45	52.69		0.70		0.80	0.60
<i>P₂O₅</i>						40.82	41.05	39.11	39.38
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	1.79	0.34	2.10	1.46	0.69	54.63	53.56	52.21	50.03
<i>TiO₂</i>	1.87	1.16	1.48	1.70					
<i>V₂O₃</i>	0.31		0.30						
<i>MnO</i>									
<i>FeO</i>	25.35	26.30	23.97	25.12					
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>					16.27	0.77	0.68	0.76	0.74
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>					12.77				
<i>Ce₂O₃</i>					26.44				
<i>Pr₂O₃</i>					2.56				
<i>Nd₂O₃</i>					10.32				
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	97.41	95.55	95.45	96.46	69.05	96.92	95.74	92.88	90.75

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC
Минерал:	<i>Ap-1</i>	<i>Bsn-Ce</i>	<i>Bsn-Ce</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>
<i>F</i>	2.70	5.12	4.95						
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>				2.31	2.80	2.03	2.37	16.56	17.44
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>	0.57								
<i>P₂O₅</i>	39.87								
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	52.19	2.53	2.44	47.44	47.27	48.18	56.15	28.50	29.44
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>				0.99				0.72	0.24
<i>FeO</i>				0.74	0.53	0.52		6.05	7.86
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	0.85	0.74	1.37	0.40			0.29		
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>		16.21	15.39						
<i>Ce₂O₃</i>		32.73	35.72						
<i>Pr₂O₃</i>		3.45	3.19						
<i>Nd₂O₃</i>		13.70	12.32						
<i>Sm₂O₃</i>		1.50							
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	93.48	70.86	70.43	51.88	50.6	50.73	58.81	51.83	54.98

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC
Минерал:	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Mcc</i>	<i>Mcc</i>	<i>Mnz-Ce</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	18.38	15.68	18.57	11.80	19.66	18.30			
<i>Al₂O₃</i>							19.22	18.28	
<i>SiO₂</i>							66.47	65.76	
<i>P₂O₅</i>									24.07
<i>SO₃</i>									1.00
<i>K₂O</i>							16.96	16.10	
<i>CaO</i>	29.82	29.77	30.10	30.03	31.86	29.40			3.03
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>	0.59	0.66	0.50	0.89	0.32	0.97			
<i>FeO</i>	7.80	11.24	6.36	5.88	8.14	1.06		0.67	3.35
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>			0.28						3.18
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									1.54
<i>La₂O₃</i>									12.75
<i>Ce₂O₃</i>									26.66
<i>Pr₂O₃</i>									2.73
<i>Nd₂O₃</i>									8.23
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	56.59	57.35	55.81	48.6	59.98	49.73	102.65	100.81	86.54

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	TiC	TiC	TiC	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC
Минерал:	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Ap-2</i>	<i>Ap-2</i>	<i>Ap-2</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>
<i>F</i>				4.79	5.99	4.76			
<i>Na₂O</i>				2.96	2.59	0.67			
<i>MgO</i>							2.34	1.84	1.96
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>			1.11						
<i>P₂O₅</i>	24.10	20.17	19.11	33.32	32.82	37.54			
<i>SO₃</i>	1.80	4.92	3.22	0.43	0.50	1.31			
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	2.99	3.87	3.27	41.92	42.54	50.75	49.51	49.32	47.10
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>									
<i>FeO</i>	2.41		3.33				0.65	0.26	0.49
<i>As₂O₃</i>		3.11	4.01						
<i>SrO</i>	3.37	4.04	3.71	0.73	1.04	0.93			0.31
<i>Y₂O₃</i>				1.91	1.48				
<i>BaO</i>	1.00								
<i>La₂O₃</i>	12.90	12.73	12.72	1.19	1.66				
<i>Ce₂O₃</i>	26.54	27.28	25.51	2.91	3.79				
<i>Pr₂O₃</i>	2.41	2.67	2.68						
<i>Nd₂O₃</i>	7.01	8.27	8.32	1.99	1.45				
<i>Sm₂O₃</i>				0.32					
<i>Gd₂O₃</i>				0.59					
<i>ThO₂</i>	0.70			0.87	0.04				
<i>Сумма</i>	85.23	87.06	86.99	89.14	87.91	91.2	52.5	51.42	49.86

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC
Минерал:	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Hol</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	1.83	1.84	1.75	0.98	17.48	16.62	19.11	17.52	
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									0.69
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	47.53	45.60	46.65	47.66	28.13	26.73	29.41	27.80	1.34
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>					1.02	1.50	0.82	1.04	57.33
<i>FeO</i>		0.35	0.41	0.33	5.52	3.54	1.07	1.20	0.62
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>		0.41				0.33			0.48
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									15.93
<i>La₂O₃</i>									
<i>Ce₂O₃</i>									
<i>Pr₂O₃</i>									
<i>Nd₂O₃</i>									
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	49.36	48.2	48.81	48.97	52.15	48.72	50.41	47.56	76.39

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC	ApC	BrтC	BrтC	BrтC
Минерал:	<i>Hol</i>	<i>Mcc</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Bsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>
<i>F</i>							3.33		
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>									
<i>Al₂O₃</i>		17.32	0.57			0.64			
<i>SiO₂</i>	0.79	60.76							
<i>P₂O₅</i>			20.44	21.07	23.86	21.99			
<i>SO₃</i>			2.18	5.38	1.12	4.33			
<i>K₂O</i>		15.75							
<i>CaO</i>	2.22		6.41	5.17	2.85	3.04	0.57	0.63	0.76
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>	51.23								
<i>FeO</i>	5.45	0.43		0.67	0.76	1.05			
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>			2.91	4.31	2.93	4.42			
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>	13.08				1.56				
<i>La₂O₃</i>			15.96	16.00	13.18	15.07	20.41	21.58	20.06
<i>Ce₂O₃</i>			25.71	24.98	25.88	24.94	35.87	34.77	35.53
<i>Pr₂O₃</i>			1.16	1.55	2.70	2.33	2.99	2.57	2.85
<i>Nd₂O₃</i>			5.95	5.88	9.66	7.82	8.95	9.20	9.05
<i>Sm₂O₃</i>					1.28	1.12			
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>			2.33	0.76		0.90			
<i>Сумма</i>	72.77	94.26	83.62	85.77	85.78	87.65	68.79	68.75	68.25

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BrtC	BrtC	BrtC	BrtC	BrtC	BrtC	BrtC	BrtC	BrtC
Минерал:	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Brt</i>	<i>Brt</i>	<i>Brt</i>	<i>Brt</i>	<i>Brt</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>								1.64	
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>			34.41	34.33	33.56	34.51	33.85		
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	1.67	0.89			0.59		0.28	51.28	51.04
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>								0.47	0.48
<i>FeO</i>								0.43	0.43
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>							0.63		
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>			68.19	67.97	67.30	68.47	67.52		
<i>La₂O₃</i>	20.20	20.75							
<i>Ce₂O₃</i>	33.03	36.05							
<i>Pr₂O₃</i>	2.82	2.71							
<i>Nd₂O₃</i>	9.63	8.54							
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	67.35	68.94	102.6	102.3	101.45	102.98	102.28	53.82	51.95

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BrтC	BrтC							
Минерал:	<i>Cal</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-1</i>						
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	1.27	1.85	1.74	1.05	0.95	0.91	2.26	17.15	16.22
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	52.20	51.23	51.23	52.35	52.97	53.88	55.85	27.82	29.38
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>								1.88	2.36
<i>FeO</i>		0.27			0.55			3.51	7.45
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>		0.33							
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>									
<i>Ce₂O₃</i>									
<i>Pr₂O₃</i>									
<i>Nd₂O₃</i>									
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	53.47	53.68	52.97	53.4	54.47	54.79	58.11	50.36	55.41

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BrтC								
Минерал:	<i>Dol-1</i>								
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	18.56	16.66	17.08	15.76	18.41	16.96	14.91	16.35	17.44
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	28.93	28.67	28.24	27.53	29.00	29.16	28.64	28.49	29.65
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>	1.17	1.97	2.31	2.20	1.32	2.23	3.30	2.20	2.53
<i>FeO</i>	3.54	5.01	3.76	5.34	3.79	5.25	7.61	5.42	5.63
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>									
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>									
<i>Ce₂O₃</i>									
<i>Pr₂O₃</i>									
<i>Nd₂O₃</i>									
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	52.2	52.31	51.39	50.83	52.52	53.6	54.46	52.46	55.25

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC
Минерал:	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Kut</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Mnz-Ce</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	18.99	18.42	19.99	17.66	18.78	8.35			
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>							26.66	24.70	24.63
<i>SO₃</i>							0.67	1.01	1.24
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	27.58	29.78	30.37	29.25	30.52	30.13	2.05	2.66	2.63
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>	0.68	0.47	1.12	2.40	2.58	15.39			
<i>FeO</i>	0.70	1.08		3.49		2.05	2.77	1.35	1.90
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>							3.07	2.94	2.93
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>							3.31	2.53	1.82
<i>La₂O₃</i>							15.50	14.66	15.11
<i>Ce₂O₃</i>							31.30	29.41	29.13
<i>Pr₂O₃</i>							2.67	1.87	2.79
<i>Nd₂O₃</i>							7.85	6.82	8.64
<i>Sm₂O₃</i>							1.11		1.52
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>							1.03		
<i>Сумма</i>	47.95	49.75	51.48	52.8	51.88	55.92	97.99	87.95	92.34

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BrтС								
Минерал:	<i>Mnz-Ce</i>								
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>									
<i>Al₂O₃</i>									0.30
<i>SiO₂</i>	0.78						0.46		
<i>P₂O₅</i>	23.82	25.23	25.41	24.81	25.34	25.94	25.92	25.14	28.82
<i>SO₃</i>	1.54	1.00	0.74	0.84	0.97	0.51	0.78	1.52	0.87
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	3.10	2.81	2.76	2.42	2.60	2.61	2.17	2.22	2.53
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>									
<i>FeO</i>	2.68	1.02				0.86	0.70	1.13	
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	4.26	3.04	2.57	2.35	2.66	2.67	2.83	3.40	3.84
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>	1.67	2.96		0.91					1.76
<i>La₂O₃</i>	14.86	14.92	17.87	18.63	18.10	17.05	17.09	17.32	15.15
<i>Ce₂O₃</i>	28.93	30.63	31.94	31.41	31.87	32.45	32.11	31.35	35.40
<i>Pr₂O₃</i>	2.54	2.21	2.44	2.30	2.32	3.01	2.60	2.82	2.67
<i>Nd₂O₃</i>	6.79	8.01	7.30	7.03	6.42	7.51	7.91	6.79	9.07
<i>Sm₂O₃</i>						1.17			
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>	1.29	0.65						0.60	
<i>Сумма</i>	92.26	92.48	91.03	90.7	90.28	93.78	92.57	92.29	100.41

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	AncC	AncC
Минерал:	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Nor</i>	<i>Nor</i>	<i>Nor</i>	<i>Thr</i>	<i>Thr</i>	<i>Thr</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>		14.08	13.80	14.84					
<i>Al₂O₃</i>		0.45							
<i>SiO₂</i>					13.51	16.46	16.48		
<i>P₂O₅</i>	28.43				3.56	1.26	2.31		
<i>SO₃</i>	0.99	0.46							
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	2.73	0.39			1.67	0.86	1.40	0.47	0.54
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>			0.53						
<i>FeO</i>		0.49	1.01		4.55	3.60	5.44		
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	3.37							18.01	16.27
<i>Y₂O₃</i>					2.77	1.18	2.22		
<i>BaO</i>	2.22	52.73	51.78	55.82					
<i>La₂O₃</i>	14.82							19.70	18.30
<i>Ce₂O₃</i>	32.77				1.73	1.47	1.09	23.11	24.73
<i>Pr₂O₃</i>	2.80							1.32	1.29
<i>Nd₂O₃</i>	8.57				1.99	1.46	1.47	3.43	4.20
<i>Sm₂O₃</i>					1.68	1.39	1.25		
<i>Gd₂O₃</i>					2.64	2.92	1.78		
<i>ThO₂</i>					51.03	56.78	53.67		
<i>Сумма</i>	96.7	68.6	67.12	70.66	85.13	87.38	87.11	66.04	65.33

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	АncС	АncС	АncС	АncС	АncС	АncС	АncС	АncС	АncС
Минерал:	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Ank</i>	<i>Bsn-Ce</i>	<i>Bsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>
<i>F</i>					3.20	3.59	0.19		1.74
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>				1.52					
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	0.63	0.45	0.46	25.19	1.03	0.98	0.26	0.41	0.27
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>				0.45					
<i>FeO</i>				30.97					
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	15.46	17.06	16.26						0.54
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>	18.56	19.40	18.40		22.83	26.80	24.09	24.90	24.74
<i>Ce₂O₃</i>	24.66	24.39	25.24		26.14	29.60	31.18	33.54	30.88
<i>Pr₂O₃</i>	2.02	1.47	1.64		1.51	2.02	1.97	2.04	2.06
<i>Nd₂O₃</i>	4.80	4.45	5.15		5.84	8.25	7.11	7.02	8.18
<i>Sm₂O₃</i>						0.93			
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	66.13	67.22	67.15	58.13	57.35	68.58	64.61	67.91	66.67

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	АнсС	АнсС	АнсС	АнсС	АнсС	АнсС	АнсС	АнсС	АнсС
Минерал:	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Brt</i>	<i>Brt</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>
<i>F</i>	2.90	2.82							
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>							0.51		0.36
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>					34.97	34.27			
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	1.23	0.57	1.35	0.97	0.44	0.18	50.15	48.92	53.62
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>							0.48	1.25	
<i>FeO</i>									
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>		0.57			0.79		1.07	0.94	0.62
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>					66.28	66.83			
<i>La₂O₃</i>	26.53	25.28	26.25	26.24					
<i>Ce₂O₃</i>	29.14	30.88	29.10	29.35					
<i>Pr₂O₃</i>	2.06	2.22	2.19	2.12					
<i>Nd₂O₃</i>	7.74	6.97	7.12	7.76					
<i>Sm₂O₃</i>				0.80					
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	66.7	66.49	66.01	67.24	102.48	101.28	52.21	51.11	54.6

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	АпсС								
Минерал:	<i>Cal</i>								
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	0.25	0.52		1.41	0.71	0.49	0.70	0.53	0.62
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	48.13	50.86	49.45	46.12	49.01	52.15	52.63	49.99	50.32
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>	0.95		0.66	0.49		0.62	1.12	0.67	0.64
<i>FeO</i>				0.44	0.53				
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	0.96	0.73		2.91		0.35		0.42	0.35
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>									
<i>Ce₂O₃</i>									
<i>Pr₂O₃</i>									
<i>Nd₂O₃</i>									
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	50.29	52.11	50.11	51.37	50.25	53.61	54.45	51.61	51.93

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС
Минерал:	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cbc</i>	<i>Cbc</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-0</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>			2.86	2.88					
<i>MgO</i>	1.02	1.05			18.60	19.54	18.68	18.75	19.35
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	53.23	53.57	14.49	14.64	28.13	28.06	28.14	28.01	26.96
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>					1.26	1.01	1.20	1.04	0.95
<i>FeO</i>					2.86	2.07	2.57	2.41	1.54
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>			17.27	17.17	0.49		0.74	0.70	0.63
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>			6.87	6.98					
<i>La₂O₃</i>			7.59	7.77					
<i>Ce₂O₃</i>			12.27	12.46					
<i>Pr₂O₃</i>			0.97	0.91					
<i>Nd₂O₃</i>			2.19	1.89					
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	54.25	54.62	64.51	64.7	51.34	50.68	51.33	50.91	49.43

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС	АпсС
Минерал:	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Mnz-Ce</i>	<i>Syn-Ce</i>	<i>Syn-Ce</i>	<i>Syn-Ce</i>	<i>Syn-Ce</i>
<i>F</i>						4.63	5.19	4.87	4.63
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	18.52	20.13	18.88						
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>				0.88					
<i>P₂O₅</i>				26.43	26.23				
<i>SO₃</i>				1.28	1.14				
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	27.64	29.21	28.81	3.23	2.71	13.58	9.72	14.76	14.63
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>	1.06	1.27	1.09						
<i>FeO</i>	2.13	1.81	2.78		0.82				
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	1.08	0.49	0.87	3.40	3.23				
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>				1.56	1.57				
<i>La₂O₃</i>				19.74	19.55	21.73	22.84	21.01	21.01
<i>Ce₂O₃</i>				28.08	28.45	21.65	24.36	22.16	21.95
<i>Pr₂O₃</i>				2.29	2.35	1.38	2.20	1.54	1.99
<i>Nd₂O₃</i>				5.85	6.06	6.16	7.39	6.14	6.85
<i>Sm₂O₃</i>					0.86		0.69		0.84
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	50.43	52.91	52.43	92.74	92.97	64.5	67.2	65.61	67.27

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	AncC	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC
Минерал:	<i>Syn-Ce</i>	<i>Bsn-Ce</i>	<i>Bsn-Ce</i>	<i>Bsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>
<i>F</i>	4.55	3.99	4.89	3.87		2.85		1.05	2.20
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>									
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	9.92	0.28	0.34	0.42	1.63	1.04	1.67	0.22	1.42
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>									
<i>FeO</i>									
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	0.24				0.67	0.59	0.77		0.58
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>	21.89	23.47	22.10	19.42	20.45	21.53	21.21	23.69	16.53
<i>Ce₂O₃</i>	23.26	34.32	34.23	33.81	27.92	30.36	28.72	33.38	29.14
<i>Pr₂O₃</i>	1.86	2.81	2.59	2.91	1.98	2.17	2.32	2.56	2.90
<i>Nd₂O₃</i>	6.56	7.26	7.02	8.25	6.66	7.03	7.00	7.11	11.30
<i>Sm₂O₃</i>	0.79								1.38
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>					1.55	1.73	1.81		1.71
<i>Сумма</i>	64.52	68.14	66.28	64.81	60.86	64.45	63.5	66.96	64.96

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC	StrC
Минерал:	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Dol-0</i>
<i>F</i>	1.65	2.64	2.46		2.20				
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>						0.75	0.40	0.85	18.03
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	0.21	0.45	0.73	0.30	0.70	51.78	48.66	49.12	28.41
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>							0.66		1.56
<i>FeO</i>									2.65
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>			0.56			0.65	0.67	0.55	0.44
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>	21.77	22.09	21.81	19.92	20.93				
<i>Ce₂O₃</i>	33.85	32.93	31.89	34.25	32.50				
<i>Pr₂O₃</i>	3.06	2.08	2.07	2.85	2.81				
<i>Nd₂O₃</i>	8.22	7.86	6.76	7.90	7.69				
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	67.11	65.41	63.82	65.22	64.63	53.18	50.39	50.52	51.09

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	StrC								
Минерал:	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-0</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Mnz-Ce</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	17.92	17.41	13.04	16.43	14.41	15.57	15.06	13.67	
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									0.56
<i>P₂O₅</i>									22.89
<i>SO₃</i>									1.34
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	27.22	27.23	27.47	28.21	26.92	26.92	27.02	26.30	3.01
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>	0.89	0.91	1.23	1.87	2.53	2.17	2.42	3.38	
<i>FeO</i>	2.33	2.64	12.25	6.03	7.78	6.36	6.86	8.19	4.46
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	0.51	0.77							3.74
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									1.02
<i>La₂O₃</i>									14.86
<i>Ce₂O₃</i>									26.63
<i>Pr₂O₃</i>									2.20
<i>Nd₂O₃</i>									7.89
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	48.87	48.96	53.99	52.54	51.64	51.02	51.36	51.54	88.6

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BasC	BasC	BasC	BasC	BasC	BasC	BasC	BasC	BasC
Минерал:	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Cal</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>
<i>F</i>		0.39	1.77						
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>					0.96	18.89	17.85	18.71	17.85
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	0.32	0.33	1.30	0.85	51.05	27.85	27.92	29.07	29.96
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>						0.80	0.86	0.55	0.88
<i>FeO</i>					0.35	3.00	4.36	2.43	1.16
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>			0.17	0.39					
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>	20.36	20.36	18.87	19.20					
<i>Ce₂O₃</i>	36.53	36.91	32.11	36.60					
<i>Pr₂O₃</i>	3.25	3.00	2.31	3.06					
<i>Nd₂O₃</i>	9.69	9.00	7.59	9.26					
<i>Sm₂O₃</i>	1.59								
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>				1.84					
<i>Сумма</i>	71.74	69.6	62.35	71.2	52.36	50.54	50.99	50.76	49.85

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	BasC	BasC	BasC	BasC	BasC	BasC	HR	HR	HR
Минерал:	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-3</i>	<i>Dol-3</i>	<i>Dol-3</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>	18.40	19.08	19.75	16.16	18.15	16.11			
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	30.49	28.18	28.70	29.18	29.01	28.69	0.38	0.41	0.48
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>	0.40	0.39	0.23		0.25	0.24			
<i>FeO</i>	0.75	2.50	1.05	5.72	3.09	7.02			
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>							17.07	15.44	14.37
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>							14.79	13.63	14.21
<i>Ce₂O₃</i>							26.83	27.51	27.79
<i>Pr₂O₃</i>							2.06	2.18	2.42
<i>Nd₂O₃</i>							5.21	6.16	5.94
<i>Sm₂O₃</i>									
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	50.04	50.15	49.73	51.06	50.5	52.06	66.34	65.33	65.21

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	HR	HR	HR	HR	HR	HR	HR	HR	HR
Минерал:	<i>Anc-Ce</i>	<i>Anc-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Hbsn-Ce</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>	<i>Dol-1</i>
<i>F</i>									
<i>Na₂O</i>									
<i>MgO</i>							16.25	14.99	16.26
<i>Al₂O₃</i>									
<i>SiO₂</i>									
<i>P₂O₅</i>									
<i>SO₃</i>									
<i>K₂O</i>									
<i>CaO</i>	0.47	0.42	0.24	0.46	0.25	0.31	27.56	27.33	27.33
<i>TiO₂</i>									
<i>V₂O₃</i>									
<i>MnO</i>							1.22	2.07	2.85
<i>FeO</i>							7.16	6.08	5.94
<i>As₂O₃</i>									
<i>SrO</i>	15.16	15.98							
<i>Y₂O₃</i>									
<i>BaO</i>									
<i>La₂O₃</i>	13.10	13.58	18.10	19.01	12.82	18.06			
<i>Ce₂O₃</i>	26.55	25.87	36.68	36.55	35.33	36.71			
<i>Pr₂O₃</i>	1.61	2.32	2.91	2.40	4.16	2.87			
<i>Nd₂O₃</i>	5.61	5.86	8.22	6.71	12.48	8.12			
<i>Sm₂O₃</i>					1.08				
<i>Gd₂O₃</i>									
<i>ThO₂</i>									
<i>Сумма</i>	62.5	64.03	66.15	65.13	66.12	66.07	52.19	50.47	52.38

Таблица ST1. Химический состав минералов карбонатитов участка Петяйян-Вара (продолжение)

Порода:	HR	HR	HR	HR	HR
Минерал:	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>	<i>Dol-2</i>
<i>F</i>					
<i>Na₂O</i>					
<i>MgO</i>	18.91	18.10	19.09	18.62	19.49
<i>Al₂O₃</i>					
<i>SiO₂</i>					
<i>P₂O₅</i>					
<i>SO₃</i>					
<i>K₂O</i>					
<i>CaO</i>	28.32	28.30	28.47	28.95	28.93
<i>TiO₂</i>					
<i>V₂O₃</i>					
<i>MnO</i>	1.10	1.04	1.00	0.76	0.44
<i>FeO</i>	0.54	1.10	0.35	1.03	
<i>As₂O₃</i>					
<i>SrO</i>					
<i>Y₂O₃</i>					
<i>BaO</i>					
<i>La₂O₃</i>					
<i>Ce₂O₃</i>					
<i>Pr₂O₃</i>					
<i>Nd₂O₃</i>					
<i>Sm₂O₃</i>					
<i>Gd₂O₃</i>					
<i>ThO₂</i>					
<i>Сумма</i>	48.87	48.54	48.91	49.36	48.86

Таблица ST2. Содержания петрогенных компонентов (масс.%) и редких элементов (ppm) в карбонатах участка Петяйян-Вара

Образец:	15K05-00.0b	15K05-01.0	15K05-02.0	15K05-04.0	15K05-05.0	15K05-06.0	15K05-07.0	15K05-08.0	15K05-08.6	15K05-10.0
Порода:	TiC	ApC	TiC	TiC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	BrтC	TiC
SiO ₂	17.69	17.72	23.83	35.07	1.03	0.73	2.63	0.01	2.89	23.99
TiO ₂	0.89	1.16	1.93	2.29	0.01	0.06	0.13	0.05	0.08	1.79
Al ₂ O ₃	2.69	3.30	3.53	7.69	0.07	0.05	0.50	0.11	0.02	5.39
Fe ₂ O ₃	4.80	7.67	7.94	8.99	1.64	2.45	1.40	2.27	2.53	5.84
FeO	3.41	3.02	1.50	0.50	3.40	2.83	4.27	3.20	3.25	1.68
MnO	0.81	0.67	0.50	0.70	1.15	1.07	1.09	1.91	1.80	0.53
MgO	11.24	7.13	5.90	1.79	13.66	12.60	13.37	14.04	14.07	6.09
CaO	20.76	24.21	23.49	17.79	29.38	26.21	23.07	30.62	29.74	19.29
Na ₂ O	0.08	0.23	1.53	1.22	0.04	0.04	0.05	0.07	0.04	0.08
K ₂ O	2.72	3.40	3.20	5.24	0.06	0.05	0.03	0.01	0.04	4.84
H ₂ O ⁻	0.24	0.26	0.40	0.56	0.17	0.40	0.30	0.19	0.46	0.59
P ₂ O ₅	0.20	4.63	0.40	0.29	0.08	0.11	0.35	0.14	0.05	0.50
CO ₂	31.29	26.22	25.75	15.45	38.69	34.67	34.30	42.95	40.82	23.08
F	0.03	0.29	0.06	0.06	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.06
SO ₃	0.56	0.04	0.02	0.14	2.22	3.73	3.77	0.49	0.64	0.90
Cl	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
SrO	0.02	0.09	0.01	0.01	0.17	0.25	0.14	0.11	0.10	0.06
BaO	1.86	0.06	0.12	0.20	8.29	13.52	13.32	1.73	2.35	2.79
P3Э ₂ O ₃	0.82	0.23	0.18	0.16	0.54	0.43	1.27	0.53	0.46	0.47
Сумма	100.13	100.35	100.29	98.16	100.63	99.23	100.02	98.45	99.35	97.98
Nb	174	323	577	487	25.6	6.33	38.3	11.7	13.8	434
Ta	6.39	5.11	8.30	7.06	6.74	0.53	1.55	0.47	0.35	6.84
Zr	21.5	139	160	17.7	2.21	4.08	3.45	1.18	1.57	14.0
Hf	0.96	3.40	6.08	1.21	0.17	0.13	0.22	0.13	0.08	0.97
U	1.57	9.85	0.80	0.93	0.31	0.40	0.91	0.20	0.13	1.26
Th	26.4	54.4	15.9	19.3	20.2	22.5	58.5	15.3	16.3	26.1
Sr	889	1500	671	710	2320	3020	2180	1380	1430	1070
Ba	16700	532	1040	1810	74200	121000	119000	15500	21000	25000
Li	15.9	15.6	33.0	46.4	0.85	2.10	2.68	0.38	0.44	32.0
Rb	23.6	22.5	40.0	60.4	0.54	0.29	3.61	0.21	0.23	48.2
Cs	0.001	0.06	0.02	0.11	0.001	0.002	0.01	0.03	0.15	0.05
Y	17.0	201	47.0	48.0	13.3	19.3	26.7	10.5	14.6	43.4
La	1910	282	320	283	1830	1540	4000	1060	1160	900
Ce	3930	594	662	658	3240	2550	7150	2300	2530	2010
Pr	444	77.8	75.4	85.8	299	236	721	192	216	169
Nd	1430	332	233	303	703	601	1930	475	555	433
Sm	119	101	34.6	72.5	73.0	75.2	166	54.6	67.1	73.8
Eu	25.2	33.5	11.1	22.9	23.9	32.2	45.5	10.1	12.3	15.5
Gd	146	98.9	35.9	49.9	77.0	68.6	204	53.1	64.0	63.1
Tb	8.04	14.2	3.78	5.75	4.10	4.62	10.3	3.05	3.75	4.88
Dy	8.18	58.9	18.2	19.1	6.03	6.30	13.6	4.13	5.91	14.9
Ho	0.96	8.59	2.23	2.54	0.70	0.84	1.46	0.54	0.76	1.91
Er	2.10	19.8	6.03	6.11	1.43	1.80	2.51	1.17	1.86	4.37
Tm	0.16	2.27	0.73	0.70	0.15	0.14	0.29	0.13	0.14	0.35
Yb	1.35	11.2	3.67	3.14	0.94	1.14	1.82	0.77	1.16	1.84
Lu	0.13	1.36	0.56	0.45	0.09	0.11	0.17	0.11	0.14	0.19
Ni	57.0	40.2	43.1	20.3	19.2	25.1	24.5	18.9	2.71	40.4
Co	27.3	22.0	28.5	9.38	6.02	6.75	11.1	4.98	3.86	15.1
V	276	232	389	287	140	142	193	105	103	516
Cr	42.6	18.9	100	52.9	9.93	15.0	20.0	33.2	39.1	119
Cu	115	52.0	19.6	152	75.3	82.2	167	29.7	24.2	288
Zn	674	389	489	205	316	254	297	176	179	362
Pb	237	107	110	366	250	131	465	97.7	126	245
Mo	80.3	15.6	11.3	11.8	13.6	12.3	13.6	3.22	4.13	16.8

Таблица ST2. Содержания петрогенных компонентов (масс.%) и редких элементов (ppm) в карбонатах участка Петяйян-Вара (продолжение)

Образец:	15K05-11.0	15K05-12.0	15K05-12.5	15K05-22.0	15K05-23.0	15K05-24.5	15K05-25.0	15K05-27.0	15K05-28.0	15K05-30.0
Порода:	TiC	HR	HR	BrтC						
SiO ₂	19.70	17.95	3.56	3.33	4.21	0.40	0.01	0.60	1.16	1.10
TiO ₂	2.85	0.08	0.16	0.01	0.05	0.07	0.01	0.03	0.01	0.02
Al ₂ O ₃	3.87	0.02	0.51	0.01	0.10	0.02	0.14	0.02	0.12	0.05
Fe ₂ O ₃	4.89	1.25	4.96	0.86	0.90	1.13	0.60	1.43	1.02	2.58
FeO	2.00	3.35	2.70	3.43	2.97	3.14	3.52	3.13	2.88	3.71
MnO	0.60	1.04	1.45	1.80	1.49	1.51	1.65	1.50	1.53	1.40
MgO	9.53	13.50	15.57	14.62	12.36	12.70	14.58	16.63	14.92	14.56
CaO	20.76	21.28	25.22	23.72	21.71	21.73	25.35	27.77	25.85	23.36
Na ₂ O	0.08	0.08	0.08	0.05	0.13	0.05	0.10	0.07	0.14	0.06
K ₂ O	3.45	0.13	0.44	0.21	0.08	0.27	0.01	0.05	0.01	0.05
H ₂ O ⁻	0.39	0.29	0.26	0.23	0.25	0.28	0.13	0.30	0.13	0.34
P ₂ O ₅	0.46	0.21	0.13	0.08	0.16	0.18	0.09	0.12	0.15	0.18
CO ₂	27.75	32.87	37.76	36.70	32.50	32.65	38.64	41.22	38.79	36.42
F	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04
SO ₃	0.38	1.87	1.67	3.19	5.18	5.18	2.86	1.16	2.21	2.82
Cl	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SrO	0.10	0.96	0.59	0.59	0.46	0.79	0.32	0.56	0.41	0.69
BaO	1.20	5.50	5.38	9.93	15.30	17.06	11.00	4.13	7.42	10.29
PЗЭ ₂ O ₃	0.89	1.11	0.86	1.50	1.38	1.70	0.73	1.37	1.02	2.42
Сумма	98.94	101.52	101.36	100.27	99.25	98.88	99.76	100.11	97.78	100.10
Nb	419	14.8	21.8	9.19	617	37.8	5.51	8.87	4.95	3.54
Ta	6.50	0.56	0.56	3.67	1.08	1.31	5.69	0.43	0.37	0.17
Zr	17.2	17.6	25.4	0.87	1.66	2.02	1.18	0.65	1.28	0.75
Hf	0.90	0.43	0.48	0.12	0.23	0.15	0.29	0.08	0.10	0.27
U	1.91	0.73	1.76	0.06	0.14	0.10	0.11	0.09	0.06	0.18
Th	36.7	35.5	45.7	96.2	63.2	43.2	38.1	86.5	67.1	159
Sr	1490	9350	5320	5600	4460	7280	3840	5170	4110	6160
Ba	10800	49300	48200	88900	137000	153000	98500	37000	66400	92100
Li	25.5	2.32	4.26	0.67	7.93	2.02	6.40	1.69	1.05	1.78
Rb	36.2	0.25	4.14	0.18	1.50	0.24	0.38	0.24	0.26	0.57
Cs	0.08	0.04	0.03	0.03	0.15	0.06	0.17	0.05	0.04	0.09
Y	30.1	66.9	47.9	11.9	12.7	15.4	7.73	10.3	10.4	19.1
La	1870	2410	2150	3670	2860	4120	1700	3410	2410	5860
Ce	4010	5040	4280	7480	5680	8290	3840	6200	4400	12100
Pr	340	427	369	628	478	689	352	523	356	1140
Nd	892	1140	958	1860	1210	1950	855	1370	901	3280
Sm	99.3	149	94.6	177	238	283	62.6	162	104	321
Eu	19.2	28.9	24.3	44.7	43.3	50.2	30.2	30.2	28.4	59.1
Gd	107	134	130	220	134	182	88.3	155	125	340
Tb	6.43	8.36	7.47	10.0	7.38	9.7	3.54	8.17	5.65	14.0
Dy	12.7	19.7	16.1	8.63	7.03	9.44	5.95	7.44	5.86	15.2
Ho	1.63	2.71	2.16	0.76	0.72	0.85	0.52	0.70	0.58	1.33
Er	3.35	5.51	4.70	1.36	1.74	4.03	0.70	3.22	1.14	1.88
Tm	0.25	0.55	0.44	0.12	0.12	0.14	0.14	0.11	0.11	0.25
Yb	1.53	2.88	2.28	1.83	1.34	1.21	0.71	1.46	1.29	1.90
Lu	0.14	0.32	0.21	0.16	0.16	0.12	0.14	0.18	0.18	0.23
Ni	63.3	33.1	121	10.6	8.31	8.70	4.03	9.18	9.85	16.4
Co	17.8	17.3	40.6	1.73	1.37	1.19	1.20	1.47	1.28	2.69
V	397	258	244	73.5	91.9	60.0	32.7	34.3	25.4	41.9
Cr	101	68.9	121	18.1	25.1	31.4	27.4	30.7	26.2	33.5
Cu	77.3	35.4	197	6.26	5.85	4.33	4.47	4.77	2.84	12.3
Zn	963	1301	1809	186	194	242	68.1	77.2	38.0	88.3
Pb	280	526	359	37.1	26.3	67.4	29.1	19.6	22.5	14.0
Mo	81.7	63.0	90.0	6.54	3.64	1.82	2.48	3.23	4.07	7.75

Таблица ST2. Содержания петрогенных компонентов (масс.%) и редких элементов (ppm) в карбонатах участка Петяйян-Вара (продолжение)

Образец:	15K05a -04.0	15K05a -06.5	15K05a -08.0	15K05a -09.0	15K05a -10.0	15K05a -15.0	15K05a -16.0	15K05a -17.0a	15K05a -17.0b	15K05a -18.0a
Порода:	AncC	ApC	BurC	AncC	StrC	StrC	TiC	ApC	ApC	TiC
SiO ₂	6.39	7.02	0.37	16.22	0.01	0.96	21.81	22.60	24.78	18.03
TiO ₂	0.07	0.20	0.01	0.02	0.09	0.12	4.40	2.66	3.37	3.75
Al ₂ O ₃	0.36	1.93	0.15	0.10	0.10	0.22	4.95	6.07	6.81	3.87
Fe ₂ O ₃	3.64	2.29	2.48	1.06	0.90	1.96	2.69	8.97	6.94	1.89
FeO	0.49	3.31	2.53	1.23	1.58	2.30	3.71	1.58	0.35	5.26
MnO	0.52	1.14	1.19	0.61	0.79	1.06	0.50	0.52	0.58	0.51
MgO	5.46	10.36	16.14	8.35	11.45	13.84	8.66	7.37	3.33	9.12
CaO	17.73	29.98	28.63	19.48	25.78	26.44	20.00	20.90	23.14	21.57
Na ₂ O	0.09	0.35	0.09	0.07	0.10	0.08	0.21	0.34	0.16	0.18
K ₂ O	0.04	1.55	0.01	0.01	0.01	0.01	4.38	5.08	5.86	3.51
H ₂ O ⁻	0.49	0.33	0.24	0.20	0.04	0.04	0.33	0.40	0.46	0.29
P ₂ O ₅	0.21	6.35	0.06	0.04	0.06	0.11	0.27	2.70	3.38	0.42
CO ₂	26.87	31.80	42.72	29.73	39.60	40.63	27.88	18.35	19.84	31.30
F	0.04	0.44	0.03	0.05	0.07	0.05	0.06	0.87	0.23	0.04
SO ₃	3.79	0.22	0.20	1.63	0.41	0.28	0.09	0.23	0.06	0.08
Cl	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SrO	7.83	0.42	1.24	4.86	8.78	6.43	0.06	0.23	0.15	0.08
BaO	11.72	0.54	0.90	4.88	1.27	0.82	0.21	0.52	0.17	0.09
P3Э ₂ O ₃	12.71	1.03	2.15	9.23	6.29	2.24	0.33	0.34	0.48	0.30
Сумма	98.45	99.27	99.16	97.78	97.34	97.60	100.54	99.74	100.09	100.30
Nb	17.9	62.5	7.14	213	10.2	584	813	619	536	702
Ta	0.66	1.73	1.84	1.63	0.61	18.5	18.2	15.5	12.0	13.8
Zr	2.50	166	2.68	9.37	2.62	10.9	9.5	50.6	23.1	11.0
Hf	0.40	4.38	0.20	0.39	3.00	0.59	1.07	2.16	1.45	0.63
U	0.37	6.83	0.66	0.43	1.01	1.64	1.47	5.55	4.31	0.92
Th	55.8	75.0	31.8	53.2	42.7	36.2	25.1	32.3	55.9	14.5
Sr	84700	5340	12000	50600	97100	76800	1330	1770	1690	1160
Ba	105000	4800	8090	43700	11400	7370	1850	4640	1490	790
Li	11.3	20.2	4.88	8.54	4.22	3.72	46.6	452	34.3	17.2
Rb	2.93	21.3	0.55	0.41	0.43	0.43	49.4	88.4	52.4	33.9
Cs	0.20	0.15	0.11	0.06	0.05	0.05	0.19	0.64	0.32	0.18
Y	37.2	170	16.7	29.7	27.6	23.1	35.1	80.7	91.9	25.8
La	35576	2850	6190	28500	17300	5480	695	704	667	554
Ce	53100	5920	9990	38400	25700	8580	1570	1420	1540	1100
Pr	4750	542	852	3090	2280	756	150	156	159	118
Nd	14000	1400	2720	8170	6300	2240	442	519	596	464
Sm	720	170	173	476	297	142	37.0	72.6	89.9	65.8
Eu	131	45.9	33.7	85.4	54.7	28.3	9.15	20.1	22.5	14.6
Gd	1130	216	282	736	565	188	54.2	75.8	94.3	52.2
Tb	38.1	14.6	10.6	31.1	17.1	7.41	3.25	6.20	9.47	3.90
Dy	33.0	68.8	10.7	18.9	18.2	11.2	13.9	31.1	30.6	10.6
Ho	2.31	7.95	1.05	1.79	1.63	1.12	1.79	4.05	4.22	1.30
Er	2.60	18.1	1.65	2.38	1.82	1.72	2.86	9.10	7.51	2.41
Tm	0.22	2.05	0.15	0.20	0.17	0.20	0.39	1.12	0.69	0.22
Yb	3.18	7.66	1.33	2.29	1.62	1.19	1.71	5.09	3.39	1.25
Lu	0.27	0.93	0.19	0.23	0.17	0.15	0.21	0.70	0.43	0.13
Ni	28.9	19.8	26.7	15.6	7.14	8.87	32.6	46.1	32.1	31.4
Co	16.4	13.2	15.8	11.7	2.90	5.64	32.7	41.9	17.9	20.4
V	49.2	387	66	18.2	11.3	43.2	457	444	420	375
Cr	14.0	39.4	29.7	9.17	7.12	8.49	61.2	61.8	42.2	31.0
Cu	69.5	94.6	28.5	45.1	5.56	615	135	375	55.9	59.1
Zn	501	303	339	970	218	153	545	262	261	197
Pb	48.5	86.2	59.1	200	45.1	53.7	100	182	59.1	57.8
Mo	33.9	23.6	14.6	9.24	4.28	6.05	27.4	10.2	8.40	7.93

Таблица ST2. Содержания петрогенных компонентов (масс.%) и редких элементов (ppm) в карбонатах участка Петяйян-Вара (продолжение)

Образец:	15K05a -18.0b	15K05a -19.0	15K05a -20.5	15K05a -22.0	15K05a -22.8	15K05a- 24.0	15K05a -25.5a	15K05a- 25.5b	15K05a -25.5c	15K10- 00.0
Порода:	ApC	HR	HR	HR	BurC	CalC(P)	BurC	CalC(P)	AncC	BurC
SiO ₂	8.09	1.71	6.32	0.61	8.58	0.37	0.01	2.35	5.92	0.94
TiO ₂	1.93	0.18	0.41	1.12	0.23	0.01	0.06	0.03	0.04	0.10
Al ₂ O ₃	2.64	0.17	0.49	0.24	0.04	0.16	0.04	0.12	0.69	0.11
Fe ₂ O ₃	6.10	4.27	4.31	7.38	1.49	1.69	1.02	3.47	1.31	1.63
FeO	1.39	2.48	2.56	1.14	1.91	0.53	1.84	0.55	0.50	1.85
MnO	0.58	0.68	1.02	1.12	1.03	0.54	1.12	0.54	0.47	1.12
MgO	6.80	14.40	16.53	10.71	16.09	1.97	15.34	2.13	4.18	14.84
CaO	30.89	29.63	25.77	32.59	26.44	49.26	33.54	46.88	26.91	33.52
Na ₂ O	0.37	0.13	0.17	0.17	0.15	0.14	0.14	0.09	0.09	0.10
K ₂ O	2.03	0.03	0.37	0.07	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.05
H ₂ O ⁻	0.28	0.24	0.32	0.48	0.13	0.20	0.20	0.32	0.26	0.24
P ₂ O ₅	7.53	0.61	0.16	0.35	0.07	0.61	0.07	0.09	0.62	0.05
CO ₂	26.49	41.42	40.57	39.86	41.38	41.06	44.82	40.85	31.48	44.63
F	0.51	0.05	0.11	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.09	0.02
SO ₃	0.24	0.09	0.09	0.07	0.28	0.23	0.12	0.22	2.08	0.03
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
SrO	0.86	0.74	0.46	1.21	0.89	0.60	0.95	1.06	7.40	0.50
BaO	0.18	0.12	0.17	0.33	0.98	0.99	0.39	0.90	4.85	0.07
P ₃ Э ₂ O ₃	1.38	0.68	0.71	0.85	1.80	0.68	0.53	1.27	13.92	0.34
Сумма	98.30	97.64	100.55	98.33	101.53	99.09	100.26	100.91	100.84	100.14
Nb	464	44.6	1450	159	73.6	12.2	10.5	28.7	6.56	106
Ta	9.25	0.98	2.80	2.96	1.17	0.33	0.35	0.88	0.34	0.78
Zr	322	24.6	10.4	3.54	3.51	8.37	1.55	2.55	11.8	3.38
Hf	7.55	0.89	0.98	0.37	0.22	0.53	0.15	0.31	0.77	0.26
U	10.0	1.60	1.89	1.71	0.78	2.34	0.13	0.55	0.93	0.37
Th	103	43.1	14.2	26.7	26.8	74.5	5.95	33.8	83.2	10.3
Sr	8140	7170	4530	11500	8420	6310	8920	10500	71800	4770
Ba	1650	1120	1520	2990	8770	8870	3470	8100	43500	627
Li	20.5	3.32	50.6	6.98	1.42	0.93	1.58	0.75	1.87	3.17
Rb	21.6	0.71	9.17	2.44	0.34	0.29	0.16	0.24	0.38	0.48
Cs	0.09	0.03	0.54	0.18	0.05	0.03	0.05	0.07	0.03	0.02
Y	333	47.5	14.7	90.1	12.6	94.4	13.0	48.1	74.0	11.5
La	3110	1740	1670	1940	6030	1720	1770	3560	41200	711
Ce	5140	2870	2520	3480	8670	2850	2540	5480	54000	1800
Pr	451	239	197	305	635	267	188	486	4170	161
Nd	1500	725	541	928	1900	857	485	1480	10500	406
Sm	243	80.0	49.6	102	123	102	39.5	131	640	41.2
Eu	68.7	18.1	10.1	23.5	21.4	26.3	7.26	27.1	109	7.84
Gd	304	108	74.3	125	216	124	61.3	174	1160	57.7
Tb	30.3	7.30	4.06	9.19	8.84	10.3	2.93	9.25	49.9	2.59
Dy	117	18.1	7.38	25.9	6.11	33.4	5.61	16.0	35.4	6.12
Ho	14.7	2.08	0.77	3.65	0.66	4.50	0.57	2.13	3.71	0.63
Er	25.7	3.43	1.49	7.70	1.10	8.83	1.08	5.49	5.70	1.41
Tm	2.41	0.31	0.13	0.80	0.09	0.81	0.11	0.61	0.41	0.13
Yb	13.0	1.68	0.88	3.75	0.89	4.89	0.74	4.83	4.45	0.73
Lu	1.49	0.21	0.09	0.42	0.08	0.59	0.09	0.60	0.36	0.09
Ni	26.5	27.0	21.0	38.9	10.8	18.7	17.3	34.4	15.1	17.1
Co	19.5	20.9	14.6	18.9	3.26	7.29	2.17	50.1	4.43	4.21
V	234	51.7	97.7	512	19.7	58.9	0.001	96.4	31.0	62.0
Cr	36.3	29.7	48.0	34.2	24.5	39.9	32.5	52.3	16.1	14.5
Cu	147	39.8	48.2	21.3	59.8	48.5	2.82	227	20.5	20.0
Zn	292	271	2077	782	191	103	191	284	349	152
Pb	97.5	57.3	135	289	20.2	26.1	8.90	112	58.2	144
Mo	16.8	38.1	8.82	16.8	8.43	4.10	1.02	12.7	10.0	7.16

Таблица ST2. Содержания петрогенных компонентов (масс.%) и редких элементов (ppm) в карбонатах участка Петяйян-Вара (продолжение)

Образец:	15K10-02.5a	15K10-02.5b	15K10-05.0	EK15-001	EK15-002	EK15-002
Порода:	BasC	BasC	BasC	CalC(N)	CalC(N)	CalC(N)
SiO ₂	13.24	19.13	5.93	0.10	0.10	0.10
TiO ₂	0.09	0.10	0.10	0.06	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	0.04	0.07	0.21	0.15	0.03	0.26
Fe ₂ O ₃	4.78	2.47	9.90	0.08	0.01	0.27
FeO	2.31	2.19	0.88	0.17	0.84	1.05
MnO	1.14	1.08	1.07	0.15	0.11	0.10
MgO	13.35	10.52	11.19	1.01	1.05	1.11
CaO	23.79	22.81	29.83	51.99	52.65	52.36
Na ₂ O	0.15	0.10	0.15	0.14	0.10	0.08
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.05	0.07	0.09
H ₂ O ⁻	0.37	0.30	0.29	0.12	0.14	0.18
P ₂ O ₅	0.08	0.27	0.34	0.28	0.44	0.17
CO ₂	37.43	33.18	37.77	43.20	42.11	42.67
F	0.05	0.14	0.01	0.01	0.02	0.01
SO ₃	0.08	0.16	0.15	0.01	0.01	0.01
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SrO	1.07	2.83	0.65	0.90	1.09	0.39
BaO	0.14	0.36	0.42	0.07	0.11	0.06
PЗЭ ₂ O ₃	2.20	4.99	0.81	0.19	0.16	0.10
Сумма	100.34	100.71	99.72	98.70	99.08	99.05
Nb	17.6	14.7	28.2	48.7	41.9	12.1
Ta	0.25	0.50	1.03	0.50	0.30	1.20
Zr	30.8	28.0	51.2	0.95	1.48	1.79
Hf	0.82	1.09	2.76	0.27	0.21	0.19
U	1.18	3.83	1.29	0.06	0.00	0.02
Th	46.3	134	28.4	5.08	4.07	0.26
Sr	9230	22800	5860	8150	9250	4200
Ba	1260	3180	3730	661	1010	572
Li	2.85	4.24	4.00	1.35	0.73	0.58
Rb	0.15	0.27	0.21	0.55	0.97	2.19
Cs	0.03	0.04	0.04	0.03	0.001	0.02
Y	17.1	45.7	41.2	31.9	39.4	21.1
La	3520	12300	1550	194	356	103
Ce	8310	24500	3720	457	671	207
Pr	875	2380	346	53.8	74.9	24.9
Nd	2920	5840	709	176	248	93.6
Sm	307	429	136	27.1	35.9	13.3
Eu	54.7	76.0	30.2	6.93	9.59	3.75
Gd	239	538	119	25.3	36.0	14.1
Tb	12.5	24.7	9.45	2.28	3.29	1.44
Dy	15.1	27.8	26.9	11.6	13.2	6.91
Ho	1.17	2.46	2.41	1.47	1.75	1.01
Er	1.75	4.58	4.04	3.64	4.29	2.63
Tm	0.21	0.61	0.45	0.49	0.57	0.33
Yb	1.59	3.04	2.11	2.55	3.05	1.67
Lu	0.21	0.35	0.28	0.42	0.42	0.19
Ni	91.8	53.7	117	16.4	16.8	18.2
Co	23.4	11.4	27.7	1.04	0.29	2.49
V	344	115	265	4.34	0.001	15.7
Cr	47.3	52.7	35.1	3.60	0.001	0.001
Cu	52.0	47.5	96.4	2.51	2.02	2.45
Zn	718	320	856	18.4	5.79	21.4
Pb	290	142	412	5.67	10.6	5.35
Mo	79.3	33.9	90.3	0.30	0.14	0.20

Таблица ST3. Sm–Nd и Rb–Sr концентрации и изотопные отношения для карбонатитов участка Петяйян-Вара (массив Вуориярви)

Образец	Порода*	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (m)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (365 Ma)	ϵNd (365 Ma)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (m)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (365 Ma)	ϵSr (365 Ma)
EK15-001	CalC(N)	29.68	188.2	0.0953	0.512648 ± 3	0.51242	4.9	0.618	8146	0.00022	0.703123 ± 9	0.70360	-13.5
EK15-002	CalC(N)	31.40	203.3	0.0934	0.512638 ± 3	0.51241	4.8	0.782	9315	0.00024	0.703110 ± 9	0.70368	-13.7
15K05A-19.0	BurC	84.50	742.1	0.0688	0.512581 ± 3	0.51242	4.9	0.756	6664	0.00033	0.703202 ± 9	0.70380	-12.4
15K05A-25.5a	BurC	36.81	466.8	0.0477	0.512543 ± 2	0.51243	5.1	0.117	8055	0.00004	0.703089 ± 9	0.70386	-13.9
15K10-00.0	BurC	44.19	465.6	0.0574	0.512570 ± 3	0.51243	5.2	0.636	4440	0.00041	0.703224 ± 9	0.70359	-12.0
15K05-00.0b	TiC	101.6	821.7	0.0747	0.512561 ± 3	0.51238	4.2	27.14	806	0.0973	0.704107 ± 10	0.70346	-6.7
15K05-02.0	TiC	31.02	191.7	0.0979	0.512603 ± 3	0.51237	3.9	37.67	658	0.1655	0.704664 ± 9	0.70393	-3.8
15K05-10.0	TiC	50.01	490.2	0.0617	0.512567 ± 3	0.51242	4.9	52.62	1140	0.1334	0.704624 ± 9	0.70360	-2.0
15K05-11.0	TiC	82.48	640.2	0.0779	0.512552 ± 2	0.51237	3.9	39.22	1612	0.07029	0.703966 ± 9	0.70359	-6.7
15K05A-16.0	TiC	32.24	309.8	0.0629	0.512553 ± 3	0.51240	4.6	44.73	1077	0.1200	0.704133 ± 11	0.70368	-8.0
15K05A-18.0a	TiC	54.91	358.2	0.0927	0.512650 ± 4	0.51243	5.1	31.71	1138	0.08047	0.703723 ± 9	0.70330	-10.9
15K05-01.0	ApC	93.86	294.3	0.1928	0.512778 ± 3	0.51232	2.9	34.15	1554	0.0635	0.704006 ± 10	0.70338	-5.6
15K05A-17.0a	ApC	66.83	402.9	0.1003	0.512633 ± 2	0.51239	4.4	83.65	1644	0.1469	0.704100 ± 12	0.70337	-10.4
15K05A-17.0b	ApC	75.99	553.0	0.0831	0.512625 ± 2	0.51243	5.0	56.81	1816	0.09039	0.703925 ± 9	0.70333	-8.7
15K05A-18.0b	ApC	233.6	869.1	0.1625	0.512654 ± 3	0.51227	1.9	20.22	7183	0.00813	0.703344 ± 8	0.70351	-10.9
15K05-06.0	BrtC	57.43	593.4	0.0585	0.512535 ± 4	0.51240	4.4	0.255	3394	0.00022	0.703589 ± 9	0.70334	-6.9
15K05-08.0	BrtC	39.88	528.4	0.0456	0.512527 ± 2	0.51242	4.9	0.138	1415	0.00028	0.703458 ± 7	0.70346	-8.7
15K05-24.5	BrtC	196.1	2321	0.0511	0.512545 ± 3	0.51242	5.0	0.242	8203	0.00009	0.703301 ± 7	0.70330	-10.9
15K05-27.0	BrtC	140.0	1222	0.0693	0.512566 ± 4	0.51240	4.5	0.202	4914	0.00012	0.703379 ± 7	0.70330	-9.8
15K05A-04.0	AncC	921.9	11944	0.0467	0.512538 ± 2	0.51243	5.0	3.249	78072	0.00012	0.703375 ± 101	0.70320	-9.9
15K05A-25.5c	AncC	608.3	9280	0.0396	0.512528 ± 2	0.51243	5.2	0.286	62987	0.00001	0.703285 ± 7	0.70309	-11.2
15K05A-25.5b	CalC(P)	120.9	1274	0.0574	0.512555 ± 2	0.51242	4.9	0.204	9429	0.00006	0.703164 ± 11	0.70316	-12.9
15K10-02.5b	BasC	477.5	2963	0.0974	0.512546 ± 4	0.51231	2.8	0.241	24097	0.00003	0.703631 ± 7	0.70328	-6.2
15K05A-15.0	StrC	155.1	844.4	0.1110	0.512534 ± 3	0.51227	2.0	0.193	57915	0.00001	0.703330 ± 10	0.70322	-10.5
15K05-12.0	HR	113.8	1012	0.0680	0.512553 ± 3	0.51239	4.3	0.190	9155	0.00006	0.703587 ± 7	0.70363	-6.9
15K05-12.5	HR	94.06	1105	0.0515	0.512540 ± 3	0.51242	4.9	4.494	5242	0.00248	0.703689 ± 8	0.70312	-5.6

* Аббревиатуры: CalC(N) – кальциокарбонатиты участка Неске-Вара; BurC – бурбанкитсодержащие магниокарбонатиты; TiC – титанистые карбонатиты без апатитизации; ApC – апатитизированные карбонатиты; BrtC – баритовые карбонатиты; AncC – анкилитовые карбонатиты; CalC(P) – кальциокарбонатиты участка Петяйян-Вара; BasC – бастнезитовые карбонатиты; StrC – стронцианитовые карбонатиты; HR – гибридные породы.