

Е. Н. Козлов, Е. Н. Фомина, М. Ю. Сидоров, В. В. Киркин

Генезис апокарбонатитовых титанистых метасоматитов редкоземельного рудопроявления Петяйян-вара (Вуориярви, Кольский регион)

Исследовались титанистые апокарбонатитовые метасоматиты (титанистые карбонатиты), связанные с редкоземельными карбонатитами участка Петяйян-вара комплекса Вуориярви (Кольский регион). В настоящей работе на основании согласованных результатов минералогического и геохимического исследования обосновывается следующий механизм образования этих пород. До начала карбонатитогенеза из нижних горизонтов комплекса по системе многосотметровых трещин глубинного заложения на уровень современного эрозионного среза поступила обогащенная фтором флюидная фаза, привнесшая в пироксениты Al, Fe²⁺, Mg, Ti, P и вынесшая из них Si, Ca и Na, в результате чего пироксениты были преобразованы в гигантозернистые флогопитовые породы – глиммериты. Наиболее вероятным источником этого флюида является щелочная алюмосиликатная магма. Позднее по этим трещинам внедрились карбонатные расплавы. Уже на этапе карбонатитогенеза F-флюид вызвал локальное перераспределение K, Al, Si, Fe, P, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf и HREE из глиммеритов в магматические доломитовые карбонатиты, что и привело к формированию апокарбонатитовых титанистых метасоматитов. Они представляют собой несколько наложенных друг на друга парагенетических ассоциаций, минеральный состав и последовательность образования которых отвечают зонам метасоматической колонки, непосредственно наблюдающейся на контакте "карбонатит – измененный пироксенит". Установленное разделение HFSE и REE контролируется этой же метасоматической колонкой: Ti, Nb и Ta накапливались собственно в титанистых карбонатитах, т. е. в ассоциациях, соответствующих фронтальной и промежуточной зонам, а Zr, Hf и HREE – в апатитизированных участках, отвечающих тыловой зоне колонки. Таким образом, фракционирование указанных элементов происходило за счет взаимодействия "флюид – порода". Впоследствии те же долгоживущие трещины послужили каналом для REE-Sr-Ba-S флюидов, однако вызванная K-Al-Si-Ti-F-метасоматозом перекристаллизация, придавшая титанистым карбонатитам плотную мелкозернистую структуру, в большинстве случаев "уберегла" эти породы от воздействия более поздних процессов.

Ключевые слова: карбонатиты, изоконный анализ, факторный анализ, титан, PЗЭ, Вуориярви.

Введение

Исследовательский интерес к апомагнезиокарбонатитовым титанистым метасоматитам участка Петяйян-вара (Вуориярви, Кольский регион), которые в дальнейшем для простоты будем называть титанистыми карбонатитами, обусловлен их тесной пространственной связью с карбонатитами, содержащими до 14 мас.% оксидов редких земель (REE; La-Lu + Y). Последние известны как редкоземельные карбонатиты и обычно встречаются лишь в самых поздних (наиболее глубоко эволюционировавших) частях карбонатитовых интрузий [1]. Таким образом, они несут в себе информацию о заключительных этапах карбонатитогенеза, в значительной мере сопряженного с гидро(карбо)термальной переработкой. К сожалению, массивы, содержащие REE-карбонатиты, редки, в силу чего имеются существенные пробелы в понимании механизмов их образования. Это породило множество противоречивых гипотез об их генезисе, ярким примером чего служит широко дискутируемая проблема происхождения редкоземельных карбонатитов массива Баян-Обо (Китай) [2; 3]. В связи с этим исследование каждого объекта, содержащего редкоземельные карбонатиты, представляется актуальным для решения фундаментальной проблемы понимания путей эволюции вещества при формировании поздних карбонатитов. Комплекс карбонатитов Петяйян-вара является "новым" представителем таких объектов. В литературных источниках информация о нем ограничена справкой, приведенной в работе [4] и содержащей лишь краткое геологическое описание. Практический аспект исследования определяется тем, что поздние карбонатиты в большинстве своем имеют редкометальную рудную нагрузку и являются одним из главнейших источников таких критически важных металлов, как Nb и REE (например, упомянутый массив Баян-Обо – крупнейшее в мире месторождение редких земель [2; 3]).

Собственно титанистые разновидности, сходные с рассматриваемыми в настоящей работе, установлены в целом ряде карбонатитовых массивов [5–8], что позволяет предполагать воздействие типового процесса(ов), вызвавшего их образование. В таких породах главными концентраторами Ti, как и на участке Петяйян-вара, являются его оксиды (брукит, анатаз, рутил), обогащенные Nb. Упомянем, что при высоких содержаниях указанных минералов титанистые карбонатиты становятся экономически привлекательной альтернативой пироксеновому типу ниобиевых руд, примером чего может служить уникальное по запасам месторождение Морро комплекса Сейс-Лагос (Бразилия) [9]. Образование полиморфов TiO₂ с попутным обогащением пород Ti и Nb зачастую связывают (в том числе и для карбонатитов

Морро) с влиянием гипергенеза при формировании латеритов [10]. Массив Вуориярви, включающий участок Петяйян-вара, расположен в высоких широтах, поэтому подобный механизм не может служить приемлемым объяснением минералого-геохимической специфики рассматриваемых карбонатитов. Древние коры выветривания, возможно существовавшие в прошлом, были удалены ледниковой абразией в ходе четвертичных оледенений, а породы, обнажившиеся на эрозионном срезе, претерпели лишь физическое выветривание. Альтернативная гипотеза, выдвинутая для ряда сходных массивов, состоит в привносе Ti и некоторых сопутствующих ему компонентов метасоматическим путем из внешних источников [5–8], природа которых, как и механизм массопереноса, остались за рамками исследований.

Геология участка Петяйян-вара

Участок Петяйян-вара располагается на восточном фланге щелочно-ультраосновного карбонатитового массива Вуориярви (юго-запад Мурманской области) в пределах его эндоконтактовой зоны (рис. 1). Вмещающими массив породами являются архейские гнейсы и амфиболиты, фенитизированные в результате воздействия интрузии. Вуориярви является одним из массивов девонской щелочной провинции [11] и характеризуется концентрически-зональным строением, что отражает многофазность его образования. В структуре интрузива присутствуют практически все разновидности пород, типичных для подобных объектов [4; 12]. Внедрение геохимически контрастных магм привело к формированию (в возрастной последовательности, см. рис. 1) оливинитов (ядро массива на современном эрозионном срезе), пироксенитов (промежуточное кольцо) и фойдолитов (внешнее кольцо). Следующие этапы внедрения магмы породили нефелиновые сиениты и близкие им по составу породы, сосредоточенные главным образом в Колвикском массиве-сателлите. Наиболее поздними породами Вуориярви являются разнообразные карбонатиты. В большинстве своем это кальциокарбонатиты с рудной специализацией на апатит (P), магнетит (Fe), пироклор и гаттчетолит (Nb, Ta) [4]. Они слагают крупные линзовидные тела и штокверки вблизи возвышенностей Тухта- и Неске-вара в центре и на юге массива (рис. 1).

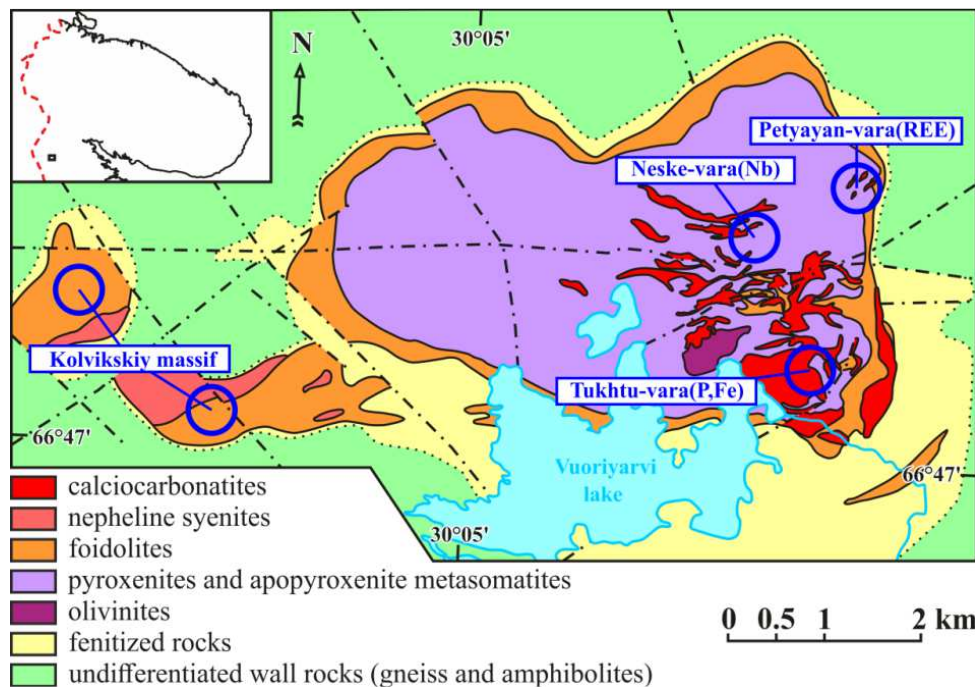


Рис. 1. Схема геологического строения щелочно-ультраосновного карбонатитового комплекса Вуориярви по [4] с упрощениями. На врезке – положение комплекса в пределах Кольского региона

Fig. 1. Geological structure scheme of the Vuoriyarvi alkaline-ultrabasic carbonatite complex, by [4], with simplifications. On the insertion – the position of the complex within the Kola Region

Карбонатиты рудного поля Петяйян-вара имеют иную геохимическую специфику. Это магниокарбонатиты (рис. 2), содержание BaO в которых достигает 17 мас.%, SrO – 9 мас.%, REE₂O₃ – 14 мас.%, что является результатом их обогащения баритом, стронцианитом, анкилитом-(Ce) (Ce, La)Sr(CO₃)₂(OH)·H₂O и/или бастнезитом-(Ce) (Ce, La)(CO₃)(OH, F). Все указанные минералы развиваются по доломитовому субстрату первично магматических карбонатитов метасоматическим путем, слагая в них обширные участки коррозии. Неизменные доломитовые карбонатиты на участке Петяйян-вара редки.

На фоне Ba-Sr-REE-карбонатитов как макроскопически (за счет плотной мелкозернистой структуры и специфической красновато-коричневой окраски), так и по минералого-геохимическим характеристикам выделяются титанистые карбонатиты, являющиеся предметом обсуждения настоящей статьи. Эти породы,

помимо TiO_2 (0,9–4,4 мас.% при медиане Me в 2,3 мас.% для 11 проб), обогащены и другими специфическими для карбонатитов компонентами: SiO_2 (8,1–35,1 [Me 21,8] мас.%), Al_2O_3 (2,6–7,7 [Me 3,9] мас.%), K_2O (2,0–5,9 [Me 3,5] мас.%). На минералогическом уровне это отражено в присутствии, наряду с железистым доломитом и кальцитом, безнатриевого микроклина, флогопита, оксидов титана и, в подчиненных количествах, альбита, титанистого эгирина и кварца. Разновидности, содержащие более 20 мас.% SiO_2 , по актуальной номенклатуре IUGS являются силикокарбонатитами и на участке исследования встречаются исключительно среди титанистых пород, причем основной объем кремнезема содержится в микроклине. Также лишь среди титанистых проб установлены образцы, резко обогащенные апатитом (P_2O_5 до 7,5 мас.%), хотя в большей части этих пород содержание фосфора не столь велико (Me 0,5 мас.%). Относительно Ba-Sr-REE-карбонатитов Петяйян-вара богатые титаном разновидности характеризуются низкими концентрациями BaO (0,1–2,8 [Me 0,2] мас.%), SrO (0,0–0,9 [Me 0,1] мас.%), REE_2O_3 (0,2–1,4 [Me 0,3] мас.%), сходными с таковыми в неизмененных доломитовых карбонатитах. Кроме того, титанистые карбонатиты имеют повышенные относительно прочих карбонатитов Петяйян-вара концентрации железа, сосредоточенного в анкеритовом минале доломита и в оксидах-гидроксидах Fe. Это проявляется в смещении фигуративных точек титанистых карбонатитов на классификационных диаграммах CMF ($\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO}_T + \text{MnO}$) [13; 14] в сторону поля феррокарбонатитов (рис. 2) и придает породам их специфическую окраску.

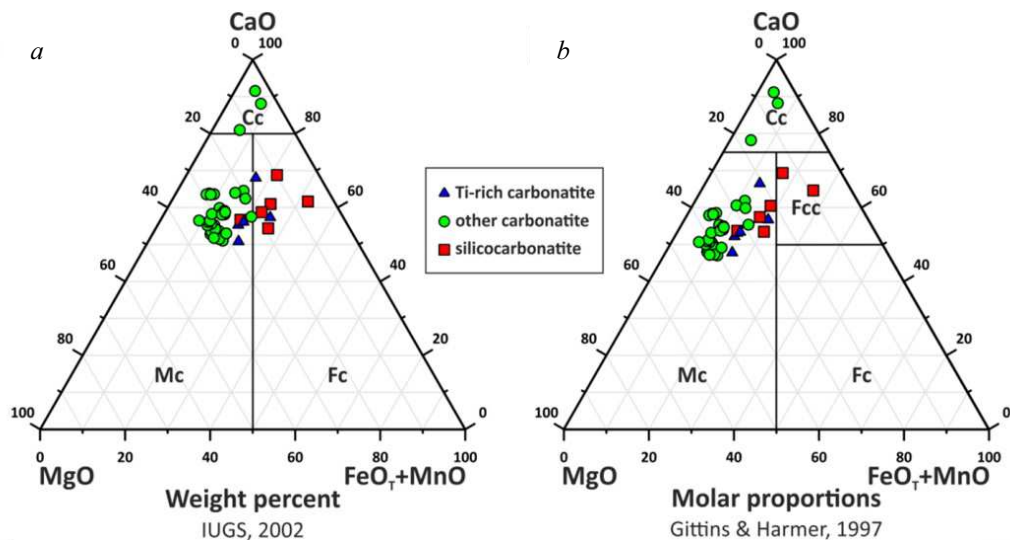


Рис. 2. Точки составов титанистых карбонатитов (синие треугольники) и силикокарбонатитов (красные квадраты), прочих карбонатных пород (зеленые круги) участка Петяйян-вара на классификационных диаграммах CMF, представленных в работах [13] (a) и [14] (b). Обозначение полей: *Cc* – кальциокарбонатиты; *Mc* – магниокарбонатиты; *Fc* – феррокарбонатиты; *Fcc* – железистые кальциокарбонатиты
 Fig. 2. Composition points of the "titanium" carbonatites (blue triangles) and silicocarbonatites (red squares), as well as all other carbonate (green circles) rocks of the Petyayan-vara area on the classification diagrams CMF from (a) [13] and (b) [14]. Symbols of fields: *Cc* – calcicocarbonatites; *Mc* – magnesiocarbonatites; *Fc* – ferrocarbonatites; *Fcc* – ferruginous calcicocarbonatites

Местом локализации титанистых карбонатитов служат как краевые части жил, так и их внутренние области вблизи ксенолитов вмещающих алюмосиликатных пород. Последние представлены фойдолитами (мельтейгитами и ийолитами) и пироксенитами, причем значительный объем пироксенитов был метасоматически преобразован в гигантозернистые флогопитовые слюдиты – глиммериты. Глиммериты слагают крупные линзовидные тела, пространственно связаны с магниокарбонатитами Петяйян-вара и крупно- и гигантозернистыми кальциокарбонатитами (сёвитами) из их ближайшего окружения. Отметим, что эти сёвиты имеют примитивный минералогический и геохимический состав, не несут какой-либо рудной минерализации и сходны по ориентировке и морфологии тел с рассматриваемыми магниокарбонатитами участка Петяйян-вара. Переход между пироксенитами и глиммеритами постепенный и осуществляется через промежуточную зону флогопит-пироксеновых пород. Относительно пироксенитов глиммериты обогащены TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , P_2O_5 . Таким образом, и титанистые карбонатиты, и глиммериты сформировались метасоматическим путем в результате геохимических процессов, отмеченных привнесением сходного набора компонентов. Необходимо подчеркнуть важный для наших дальнейших рассуждений нюанс. При том, что титанистые карбонатиты отчетливо пространственно тяготеют к контактам с вмещающими алюмосиликатными породами, далеко не каждый контакт последних с карбонатитами отмечен присутствием титанистых карбонатных пород. Во многих случаях наблюдались непосредственные контакты фойдолитов, пироксенитов или глиммеритов с магнио-, кальцио- и Ba-Sr-REE-карбонатитами.

Материалы и методы

Образцы для исследования были отобраны по трем разрезам (канавам) в различных частях участка Петяйян-вара. Данные канавы были заложены в крест простирания ориентировки жильных тел карбонатитов и вскрыли 5 жил и линз горизонтальной мощностью от 4 до 13 метров. Пробоотбор осуществлялся с шагом 1 метр со сгущением в участках резкой смены минерального состава и/или структурно-текстурных характеристик. В общей сложности была исследована 51 проба пород, включая 5 представительных проб вмещающих алюмосиликатных пород и 11 проб титанистых карбонатитов.

Концентрации петрогенных и летучих компонентов определялись в химико-аналитической лаборатории ГИ КНЦ РАН атомно-абсорбционным (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , SrO), эмиссионным (K_2O , K_2O , Na_2O , MnO), колориметрическим (TiO_2 , P_2O_5) и весовым (S_T , H_2O^+ , H_2O^-) методами, а также титрованием (CO_2 , FeO) и прямым потенциометрическим определением (F , Cl). Измерения проводили на основе одной навески породы после разложения ее сплавлением с бурой и содой. Погрешность определений составила не более $\pm 1,5\%$ для концентраций $>10\%$ и $\pm 3,5\%$ для концентраций $>1\%$.

Определение концентрации редких элементов в карбонатитах производилось масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (ЦКП ИХТРЭМС КНЦ РАН; аналитик И. Р. Елизарова). Для этого полное переведение пробы в раствор осуществляли после кислотного вскрытия в стеклоглеродных тиглях при последовательном добавлении перегнанных HF (троекратное добавление и выпаривание до влажных солей) и HNO_3 . Полученные растворы проб разбавляли таким образом, чтобы интенсивности аналитических сигналов соответствовали выбранному диапазону градуирования. Погрешность ICP-MS определений составила не ниже $\pm 15\%$ для большинства элементов.

Диагностика минеральных фаз производилась методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа в ГИ КНЦ РАН (сканирующий электронный микроскоп LEO-1450 с ЭДС-приставкой QUANTAX 200, электронно-зондовый микроанализатор Cameca MS-46; аналитик А. В. Базай), Ресурсном центре СПбГУ "Геомодель" (микроскоп Hitachi S-3400N с ЭДС-приставкой AzTec Energy 350; аналитик В. В. Шиловских) и ИГ КарНЦ РАН (микроскоп VEGA II LSH Tescan с ЭДС-приставкой INCA Energy 350; аналитик А. Н. Терновой); методом рамановской спектроскопии в РЦ СПбГУ "Геомодель" (Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800; аналитик В. Н. Бочаров) и ИГ КарНЦ РАН (Thermo Scientific Nicolet DXR Spectrometer; аналитик В. А. Колодей); рентгеновскими методами в ГИ КНЦ РАН (ДРОН-2.0, УРС-55; аналитики Е. А. Селиванова и М. В. Торопова).

Полученные геохимические данные подверглись статистической обработке с помощью программного обеспечения STATISTICA v.12 (StatSoft) методами факторного анализа, с описанием принципов которого можно ознакомиться, например, в работе [15]. Численное моделирование привноса-выноса вещества при метасоматическом замещении осуществлялось по методике изоконного анализа [16; 17], реализованной в программе GeoIso [18]. Данная методика широко применяется для решения подобных задач в мировой практике [19], однако в нашей стране еще не получила должного распространения.

Результаты и обсуждение

Петрографо-минералогическая характеристика титанистых карбонатитов Петяйян-вара

Породообразующие минералы титанистых карбонатитов помимо Ca-Mg-Fe-карбонатов представлены безнатриевым микроклином и (в ряде образцов) флогопитом. Второстепенными минералами являются оксиды титана, а кварц, титанистый эгирин и альбит присутствуют в резко подчиненных количествах. Гломеробластовые скопления зерен оксидов титана пространственно тесно связаны с ксеноморфными обособлениями калиевого полевого шпата (рис. 3, а) и лейстами флогопита при наличии последнего. Рамановская спектроскопия показала, что оксиды Ti представлены сразу тремя полиморфными модификациями: анатазом, рутилом и брукитом. При этом основной модификацией является брукит, анатаз же установлен в подчиненных количествах, а рутил образует параморфозы по обоим указанным минералам. Часто в одном штуде одновременно наблюдается несколько полиморфов. Содержание Nb_2O_5 в этих минералах колеблется от 0,8 до 5,2 мас.% при медиане в 2,2 мас.% ($n = 30$), за счет чего они являются основными концентраторами ниобия в титанистых породах. Кроме того, в ассоциации с оксидами титана в виде единичных идиоморфных зерен хорошей сохранности установлен и пироксид. Его состав пересчитывается на формулу $\text{Ca}_{1,1}\text{Na}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_6\text{F}$, что соответствует фторкальциопироксиду [20]. Необходимо отметить, что на удалении первых метров от титанистых разновидностей в "обычных" доломитовых карбонатитах наблюдаются тонкие анатаз-брукит-кальцитовые прожилки, сформировавшиеся по зонам трещиноватости (рис. 3, б). В единичных случаях эта же трещиноватость контролирует богатую пироксидовую минерализацию.

Состав карбонатов, сосуществующих с перечисленными минералами, разнообразен. Широко распространен кальцит как в тесных сростаниях с доломитом и силикатами в ткани породы, так и в поздних кавернах и трещинах, где он ассоциирует с кварцем (рис. 3, в). В основной массе породы доломит, как и микроклин, оптически замутнен, ксеноморфен и имеет губчатую структуру. Трещины и каверны выщелачивания инкрустированы несколькими генерациями более позднего оптически прозрачного

идiomорфного доломита с плотной структурой. Отметим, что сходный доломит наблюдается и в зальбандах ранее упомянутых анатаз-брукит-кальцитовых прожилков (рис. 3, *b*). И мутный доломит основной ткани породы, и прозрачный доломит из трещин очень неоднородны по химическому составу за счет варьирующего отношения Mg/Fe, что выражается у раннего доломита на BSE-изображениях в пятнистости, а у позднего – в ростовой зональности (рис. 3, *c*). При этом по составу доломит варьирует от химически чистого $CaMg(CO_3)_2$, близкого к доломиту первичных карбонатов, до разновидности, содержащей 30 мол.% анкеритовой молекулы $CaFe(CO_3)_2$. Концентрация кутнагоритового минала $CaMn(CO_3)_2$ во всех случаях не превышает 7 мол.%. Участками доломит содержит множество включений оксидов и гидроксидов железа, в первую очередь гётита и гематита, развивающихся также в виде пленок по границам зерен и трещинам спайности.

Как уже отмечалось, в титанистых карбонатитах обычен апатит, представленный исключительно фтор-апатитом. В ассоциации с кальцитом и в большинстве случаев с эгирином этот минерал образует сеть прожилков, секущих калишпатизированные участки, что говорит об относительно более позднем формировании данной минерализации. Апатит слагает каймы обрастания различных минералов, а также формирует скопления ксеноморфных зерен или радиально-лучистых агрегатов идиоморфных кристаллов. Ксеноморфные зерна практически лишены примесей, а состав каем и в особенности идиоморфных кристаллов очень изменчив. Это наглядно отображается на BSE-изображениях в тонкой осцилляторной зональности (рис. 3, *d*). В таких кристаллах содержание серы колеблется в диапазоне 0,2 – 0,8 мас.%, концентрация Sr достигает 2,5 мас.%, Na – 2,2 мас.%, Th – 0,8 мас.%.

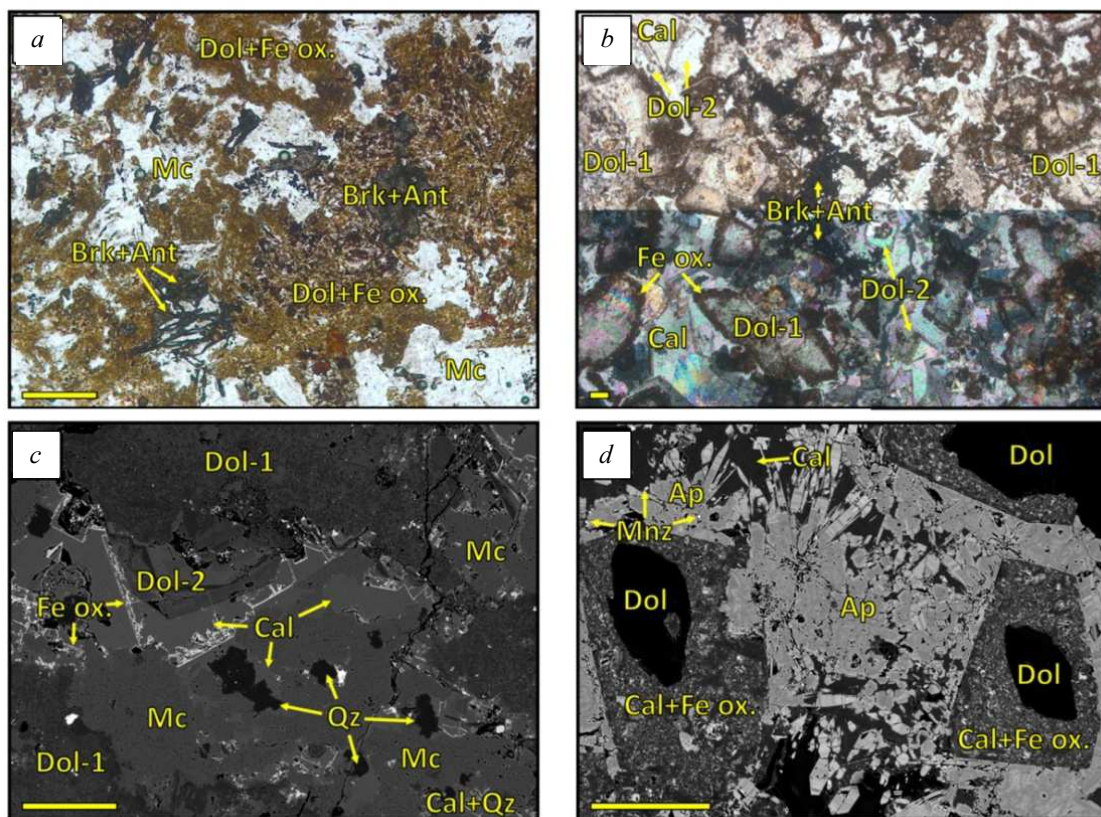


Рис. 3. Типичная структура титанистого карбонатита (*a*), анатаз-брукит-кальцитовые прожилки в доломитовом карбонатите (*b*), позднее кальцит-кварцевое заполнение трещин в титанистом карбонатите (*c*) и структура апатитизированного участка (*d*). Изображения (*a*) и (*b*) – в проходящем свете [фото (*a*) и верхняя часть (*b*) – с одним николем, нижняя (*b*) – с двумя]; (*c*) и (*d*) – в обратно рассеянных электронах (BSE). Обозначения: *Cal* – кальцит; *Dol* – доломит; *Mc* – микроклин; *Qz* – кварц; *Brk* – брукит; *Ant* – анатаз; *Mnz* – монацит; *Fe ox.* – окислы-гидроокислы Fe. Длина масштабных линеек 200 мкм

Fig. 3. Groundmass texture of the typical titanium carbonatite (*a*), anatase-brookite-calcite veinlet in the dolomite carbonatite (*b*), calcite-quartz filling of the cracks in the "titanium" carbonatite (*c*), and the texture of the apatitized sector (*d*). Images (*a*) and (*b*) – in transmitted light [top – with one Nicol, bottom – with two]; (*c*) and (*d*) in backscattered electrons (BSE). Symbols: *Cal* – calcite; *Dol* – dolomite; *Mc* – microcline; *Qz* – quartz; *Brk* – brookite; *Ant* – anatase; *Mnz* – monazite; *Fe ox.* – oxides-hydroxides of Fe. The length of scale rulers are 200 μ m

Суммарное содержание REE в апатите доходит до 7,5 мас.% при обогащении средними и тяжелыми редкими землями (Gd – до 0,5 мас.%, Y – до 1,5 мас.%). При этом содержания Na, REE и Th взаимосвязаны

и находятся в обратной зависимости от содержания Sr. То, что концентрация Si в большинстве анализов не превосходит 0,2 мас.%, указывает на доминирование схемы изоморфизма $REE^{3+} + Na^+ = 2Ca^{2+}$ над $REE^{3+} + Si^{4+} = Ca^{2+} + P^{5+}$. Такие морфология и химизм характерны для гидротермального апатита из сходных геологических обстановок [21; 22]. Ассоциирующий с апатитом кальцит не только выполняет прожилки, но и псевдоморфно замещает доломит (рис. 3, d). В качестве акцессорных минералов, сопутствующих апатиту, установлены циркон и монацит-(Ce). Циркон наблюдается как в виде микровключений в апатите, так и в виде ксеноморфных обособлений, резорбирующих другие минералы или формирующих вокруг них каймы обрастания. Монацит-(Ce) в большинстве случаев является сульфатосодержащим и характеризуется относительно высокими (первые мас.%) концентрациями Ca и Sr, что обычно для карбонатитов массива Вуориярви в целом [23]. Кроме того, вблизи Th-содержащего апатита монацит также обогащен торием (Th – до 2,0 мас.%).

В свете тесной ассоциации апатита с эгирином, их позднего совместного образования относительно флогопита и микроклина, а также безнатриевого состава последнего интерес представляет картина, наблюдаемая при контактовом взаимодействии карбонатитов и ксенолитов апопироксенитовых пород. В случае небольшого размера таких ксенолитов возникшая метасоматическая колонка уместается в петрографическом шлифе (рис. 4, a). Метасоматическая зональность четкая: в тыловой части образуется эгирин-альбитовая зона (рис. 4, b), которая сменяется при удалении от ксенолита промежуточной флогопитовой зоной (рис. 4, c), переходящей на фронте в собственно калишпат-титанистый доломитовый карбонатит (рис. 4, d). Таким образом, в пределах этой зональности видны аналоги всех ассоциаций, свойственных титанистым карбонатитам. Важно отметить, что по структурным взаимоотношениям все прочие минеральные ассоциации, наложенные на доломитовые карбонатиты Петяйян-вара, включая главную рудную (анкилит + стронцианит + барит), являются более поздними, чем ассоциации, рассмотренные в настоящей статье.

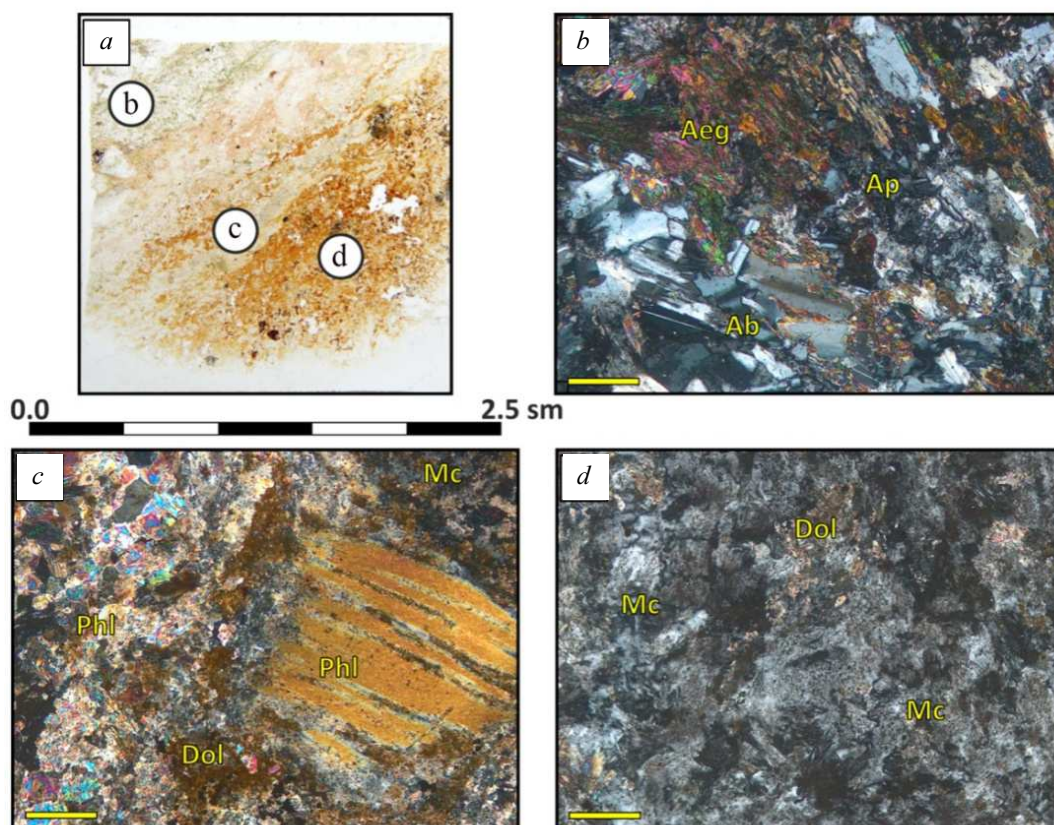


Рис. 4. Метасоматическая зональность, наблюдающаяся на контакте "карбонатит – измененный пироксенит" (a): тыловая альбит-эгириновая (+ апатит) зона (b), промежуточная флогопитовая зона (c) и фронтальная калишпатизированная зона (d). Изображение (a) – фотография общего вида шлифа с отмеченными полями, (b–d) – поля в проходящем свете в скрещенных николях. Обозначения: Ab – альбит; Aeg – эгирин; Ap – апатит; Phl – флогопит; Mc – микроклин; Dol – доломит. Длина масштабных линеек 200 мкм

Fig. 4. Metasomatic zonation observed within the contact "carbonatite – altered pyroxenite" (a): rear albite-aegirine (+ apatite) zone (b), intermediate phlogopite zone (c) and frontal feldspatized zone (d). (a) – photo of the general view of thin section with the marked fields, (b–d) – fields in cross polarized light. Symbols: Ab – albite; Aeg – aegirine; Ap – apatite; Phl – phlogopite; Mc – microcline; Dol – dolomite. The length of scale rulers are 200 μm

Факторный анализ

С целью выявления статистически значимой геохимической специфики процессов, приведших к образованию титанистых разновидностей и содержащихся в них апатитизированных участков, выборка химических анализов всех карбонатитов участка Петяйян-вара (43 пробы), включающая содержания петрогенных и редких элементов, была подвергнута факторному анализу в его R-модификации ("по переменным" [15]). Выделение факторов осуществлялось методом главных компонент без последующего вращения. Все проанализированные элементы разбились на устойчивые группы, единообразно связанные с тем или иным выделенным фактором. Проиллюстрируем это на примере двух первых по весу факторов:

$$F-I_{28} = \frac{C_{66} Mg_{53} Mn_{53} Ba_{52} S_{51} La-Gd_{34-41} Sr_{37}}{K_{80} Rb_{80} Al_{79} U_{78} Dy-Lu_{64-78} Fe_{76}^{3+} V_{75} Fe_{74}^T P_{72} F_{71} Y_{71} Ti_{71} Zr_{71} Hf_{71} Si_{66} Co_{59} Ta_{59} Na_{52} Nb_{51} Li_{50} Cr_{46} Cs_{38}}, \quad (1)$$

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

где нижний индекс при факторе F – доля общей дисперсии, объясненная фактором (в %), а при элементе – его нагрузка на фактор, умноженная на 100. В числителе приведены элементы, имеющие прямую корреляцию с фактором, в знаменателе – с обратной корреляцией. Показаны лишь те элементы, факторные нагрузки которых значимы (исходя из теста Стьюдента для $n = 43$ критические значения $\pm 0,3$). На факторной плоскости, заданной данными факторами, обсуждаемые "устойчивые группы элементов" формируют поля сгущения точек (рис. 5), наблюдающиеся и на прочих факторных плоскостях. Причина их появления и единообразного поведения заключается в следующем.

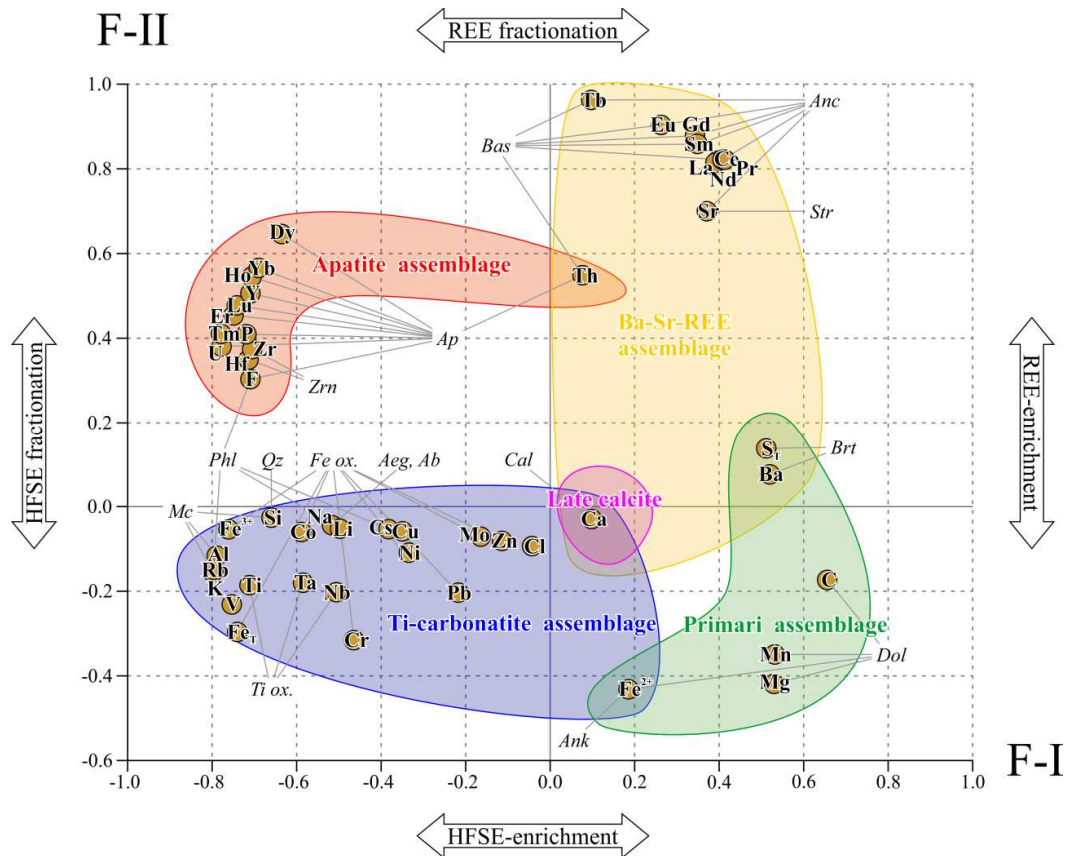


Рис. 5. Положение точек исследованных петрогенных и редких элементов на факторной плоскости, образованной первыми двумя по весу факторами. Аббревиатуры минералов-концентраторов того или иного компонента расшифрованы в тексте. Поля ограничивают группы элементов, связанные с минералами, входящими в одну из выявленных минеральных ассоциаций (пояснения в тексте)

Fig. 5. Positions of the points of studied petrogenic and rare elements on the factor plane formed by the two most "weighty" factors. Abbreviations of minerals-concentrators of any component are deciphered in the text. The fields limit the groups of elements associated with the minerals belonging to one or another of the identified mineral associations. The explanations are given in the text

Для большинства исследованных компонентов основными концентраторами служат 1–2 минерала. Так, главные концентраторы Si – микроклин *Mc* и кварц *Qz*; K, Al и Rb – опять же микроклин и в значительно

меньшей степени флогопит *Phl*; флогопит также отвечает за Li и Cs; практически весь Ti, а также Nb и Ta сосредоточены в оксидах титана *Ti ox.*, устойчиво ассоциирующих с микроклином; Fe^{3+} связано в оксидах-гидроксидах железа *Fe ox.*, а Fe^{2+} – в доломите *Dol* и анкерите *Ank*; концентратор Mn и Mg – доломит, который, как первый по распространенности карбонат, несет в себе и основную долю C; в то же время кальцит *Cal*, являющийся вторым по распространенности минералом, отвечает за распределение в породах Ca; Na сосредоточен в эгирине *Aeg* и альбите *Ab*; Ba и S практически в полном объеме содержатся в барите *Br*; концентратор P и тяжелых редких земель – апатит *Ap*, связывающий, наряду с флогопитом, весь F; с апатитом тесно ассоциирует циркон *Zrn*, несущий в себе Zr и Hf; в распределении Th активное участие принимают апатит и бастнезит *Bas*, в распределении Sr – анкилит *Anc* и стронцианит *Str*, легких редких земель – анкилит и в меньшей мере бастнезит.

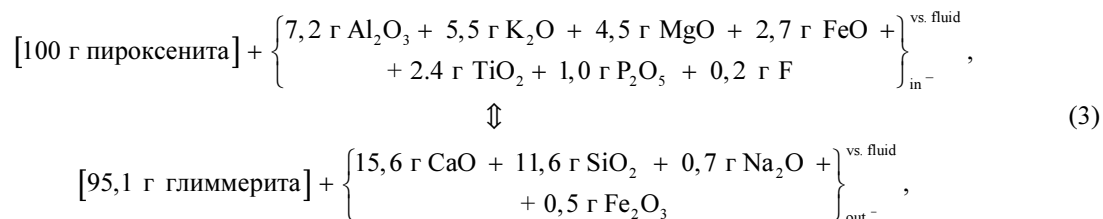
Фазы-концентраты элементов были определены на основании изучения химических составов соответствующих минералов в совокупности с результатами оценки их содержаний в породах и подтверждены путем статистического сопоставления геохимических данных и рентгеновских дифрактограмм валовых проб пород, выполненного по оригинальной методике [24]. Это позволяет интерпретировать наблюдающуюся картину в терминах минеральных ассоциаций, слагающих карбонатиты Петяйя-вара (рис. 5). Рассматриваемые факторы четко разделяют основные минеральные ассоциации, которые в конечном итоге и отвечают за те самые "устойчивые группы элементов". Поля, очерчивающие точки элементов, связанных с минералами той или иной ассоциации, пересекаются лишь в двух случаях: 1) когда в паре ассоциаций присутствует общий минерал, например барит, представленный как в неизменных, так и в Ba-Sr-REE-карбонатитах; 2) если за распределение элемента отвечают сразу несколько минералов, принадлежащих разным ("разделяемым" фактором) ассоциациям, например Th, содержащийся как в апатите, так и в бастнезите (апатитовая и Ba-Sr-REE-ассоциации соответственно). Фигуративные точки таких "общих" компонентов смещены в сторону одной из осей, т. е. фактор, соответствующий ортогональной ей оси, в силу этой "общности" не может "решить", к какой из ассоциаций отнести элемент. Предельный вариант представляет Ca, смещенный к пересечению осей из-за того, что "отвечающий" за него кальцит участвует практически во всех выявленных ассоциациях.

Из рассмотренных факторов первый отделяет собственно титанистые карбонатиты от всех прочих, причем процесс образования титанистых разновидностей сопровождался привнесом (в дополнение к ранее перечисленным "специфическим" элементам Ti, K, Na, Al, Si и др.) всего спектра высокозарядных элементов (HFSE; помимо Ti – Nb, Ta, Zr, Hf). Второй фактор отражает процессы, сопряженные с накоплением редкоземельных элементов (REE). Таких процессов два – апатитизация титанистых карбонатитов и Ba-Sr-REE-метасоматоз неизменных карбонатитов. При этом первый процесс происходил с преимущественным накоплением тяжелых редких земель (Y, Dy-Lu), а второй – легких (La-Gd). Интерес представляет и установленное разделение HFSE, сопровождавшее апатитизацию: Ti-Nb-Ta накапливались собственно в титанистых карбонатитах, а Zr-Hf – в распространенных среди них апатитизированных участках.

Количественная оценка привноса-выноса вещества

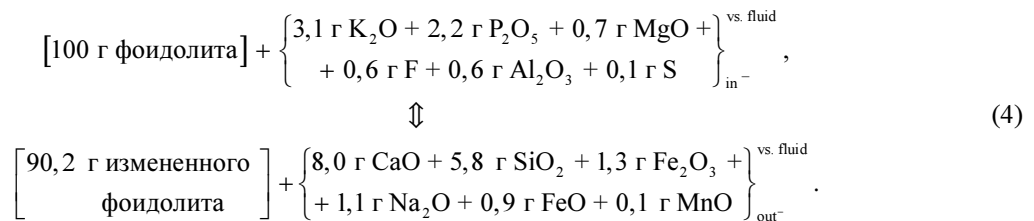
Простое сопоставление содержания компонентов не применимо для оценки массопереноса, произошедшего в ходе метасоматического процесса, так как на результате сказывается изменение удельного веса и пористости в процессе метасоматического преобразования. Вследствие этого эффект привноса-выноса может быть как занижен, так и завышен. Для получения корректного результата был задействован изоконный анализ – специализированная методика численного моделирования миграции вещества при метасоматическом замещении [16–18]. Из коллекции пород Петяйя-вара были отобраны 6 представительных образцов (3 протолита – 3 метасоматита), с помощью которых мы произвели моделирование трех процессов: 1) преобразование пироксенита в глиммерит; 2) изменение жильного флюидолита под действием того же "глиммеритизированного" флюида; 3) преобразование доломитового карбонатита в титанистую калишпатизированную разновидность. Приведены расчеты для условия постоянства объема. Как показал численный эксперимент, даже при допущении об изменении объема на $\pm 15\%$ модели сохраняют устойчивость (направленность миграции компонентов неизменна).

Итак, на основании произведенных расчетов преобразование пироксенита в глиммерит может быть описано следующей схематической реакцией:



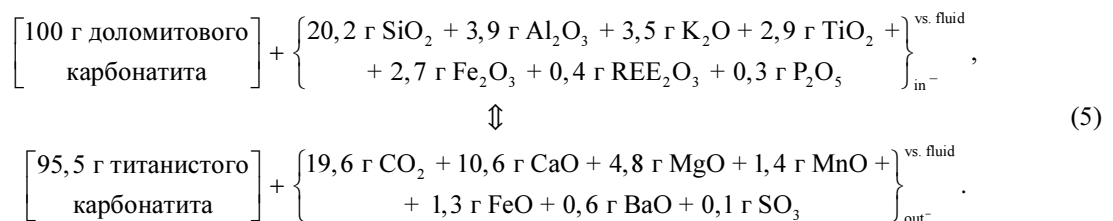
т. е. действовавший флюид помимо калия привнес в породы Al, Fe^{2+} , Mg, Ti, P и вынес Si, Ca, Na.

В случае преобразования тем же флюидом жильного фойдолита (ийолит-порфира) характер преобразования несколько иной:



При общем сходстве уравнений реакций (3) и (4) отличие состоит в инертности поведения алюминия и титана, а также в выносе флюидом железа.

Метасоматическое замещение доломитовых карбонатитов имело ту же геохимическую направленность:



Сходство реакций (3)–(5) очевидно. Изменение направленности движения кремнезема и магния может расцениваться в качестве следствия своеобразия химического состава протолита реакции (5) по отношению к протолитам (3) и (4). Доломитовые карбонатиты практически лишены Si, но богаты Mg. И все же возникает вопрос: являются ли все эти преобразования следствием воздействия единого флюида?

Как было показано, титанистые апокарбонатные метасоматиты по геохимической специфике и пространственному положению тесно связаны с обрамляющими их измененными пироксенитами и глиммеритами, однако, судя по нашим данным, указанные группы пород возникли в ходе метасоматических событий, разделенных во времени. Для доказательства этого мы предлагаем следующее обоснование.

Исходя из численного моделирования, пироксениты в рудном поле Петяйян-вара подверглись интенсивному калиевому метасоматозу. Воздействовавший флюид помимо калия привнес в породы Al, Fe (преимущественно Fe^{2+}), Mg, Ti, P и вынес Si, Ca, Na [уравнение (3)]. Калиевый метасоматоз по различным протолитам, известный как калиевая фенитизация, весьма типичен для карбонатитовых контактовых процессов [25]. Принято считать, что и образование глиммеритов по пироксенитам является результатом воздействия щелочных K-флюидов, отделявшихся от карбонатитовых магм [26]. Однако в нашем случае неизменные первично магматические карбонатиты (и кальциевые, и магниевые) контактируют не только с глиммеритами, но и со слабо- и даже вовсе неизменными пироксенитами. В свою очередь, есть и тела глиммеритов, не имеющие непосредственного контакта с карбонатитами. Данный факт указывает на то, что внедрявшиеся карбонатные магмы не являлись источником флюида. Однако пути транспортировки из корневых частей комплекса и "глиммеритизирующих" флюидов, и, позднее, карбонатных расплавов были едины. Миграционным каналом послужила система долгоживущих трещин глубинного заложения, контролировавшая впоследствии и Ba-Sr-REE-метасоматоз, что и объясняет пространственную связь глиммеритов и карбонатитов.

Наиболее вероятным источником флюида, вызвавшего ослюдование пироксенитов, мы считаем не карбонатные, а алюмосиликатные магмы щелочно-ультраосновного или нефелин-сиенитового состава. На это указывает выявленное численным моделированием обогащение воздействовавшего флюида компонентами, нетипичными для карбонатных расплавов, например Al и Ti. Более того, жильные фойдолиты, оказавшиеся в поле метасоматической переработки, претерпев изменение состава, все же не испытали перераспределения этих компонентов в системе "флюид – порода" [уравнение (4)], т. е. они оказались равновесными с флюидом по перечисленным элементам. На состав летучих компонентов в данном флюиде указывает обогащение глиммеритов фосфором и фтором.

Метасоматический процесс, обусловивший образование титанистых карбонатитов, сопровождался миграцией преимущественно тех же компонентов, что и при ослюдении пироксенитов: в титанистых карбонатитах активно накапливались K, Al, Si, Fe, P, Ti; выносились Ca, Mg и углерод [уравнение (5)]. Принимая во внимание наличие в породах исключительно F-апатита и учитывая набор мигрировавших элементов, включающий помимо титана и все прочие HFSE [уравнение (1)], мы предполагаем, что флюид, воздействовавший при образовании титанистых карбонатитов, также был фторидным. Однако при геохимическом сходстве процессов образования глиммеритов и титанистых карбонатитов не могло происходить одновременно хотя бы потому, что к моменту ослюдения еще не существовало даже протолита титанистых карбонатитов. Вероятно, вещество, привнесенное в протолит (доломитовые карбонатиты), было

ремобилизовано из глиммеритов в ходе флюидной активизации уже на карбонатитовом этапе становления комплекса.

Петрографическое сопоставление показало, что все минеральные ассоциации титанистых карбонатитов являются эквивалентами зон метасоматической колонки, возникшей на контакте карбонатитов и ксенолитов метасоматизированных пироксенитов (рис. 4). По сути титанистые карбонатиты являются продуктом пространственного совмещения фронтальной (калишпатизированной), промежуточной (флогопитовой) и тыловой (эгирин-апатитовой) зон сходной колонки, последовательно "вложенных" друг в друга. В этом свете породы, сложенные исключительно доломитом, микроклином и оксидами титана, – это минимально преобразованные на самом фланге метасоматического замещения доломитовые карбонатиты, появление флогопита в которых – следствие разрастания промежуточной зоны колонки. Апатитизация и эгиринизация были вызваны поступлением в титанистые карбонатиты инфильтрационным путем (т. е. по трещинам, о чем говорит прожилковый характер минерализации) еще не претерпевшего взаимодействия с породами инициального флюида, пересыщенного Na, Si, P, F и Zr. Объемные содержания соответствующих парагенетических ассоциаций варьируют в широких пределах, что и обусловило геохимическую изменчивость титанистых пород. Установленное разделение HFSE и REE контролируется этой же метасоматической колонкой: Ti, Nb и Ta накапливались в общей массе титанистых карбонатитов, а Zr, Hf и HREE – лишь в апатитизированных участках (рис. 5), т. е. фракционирование указанных элементов происходило за счет взаимодействия "флюид – порода". Интерес представляет то, что "малоподвижные" Ti, Nb и Ta вопреки всяким ожиданиям оказались одними из наиболее миграционноспособных компонентов и выносились инфильтрационным путем из сферы влияния K-Al-Si-Fe-Ti-F-метасоматоза остаточным раствором. Это фиксируется по присутствию в ближайшем окружении титанистых разновидностей участков неизменных доломитовых карбонатитов со специфической анатаз-брукитовой прожилковой минерализацией (рис. 4, b).

K-Al-Si-Fe-Ti-F-преобразования прошли локально, превратив доломитовые карбонатиты в титанистые породы. Сопряженная с этой переработкой перекристаллизация, давшая титанистым карбонатитам плотную мелкозернистую структуру, в большинстве случаев "уберегла" эти породы от воздействия более поздних процессов. Как следствие, наложенный Ba-Sr-REE-S-метасоматоз в титанистых карбонатитах, за редким исключением, не проявлен.

Заключение

Имеющиеся данные и результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие выводы:

1) наиболее вероятным источником флюида, вызвавшего ослюденение пироксенитов (образование глиммеритов), представляются не карбонатные, а алюмосиликатные магмы щелочно-ультраосновного или нефелин-сиенитового состава;

2) образование титанистых карбонатитов сопровождалось миграцией преимущественно тех же компонентов, что и при ослюденении пироксенитов. При этом вещество, привнесенное в доломитовые карбонатиты, вероятно, было ремобилизовано из глиммеритов в ходе флюидной активизации уже на карбонатитовом этапе становления комплекса;

3) титанистые карбонатиты представляют собой результат пространственного совмещения продуктов калишпатизации, флогопитизации и апатитизации, являющихся зонами единой метасоматической колонки;

4) установленное разделение HFSE и REE контролируется взаимодействием "флюид – порода" при формировании этой колонки: Ti, Nb и Ta накапливались в общей массе титанистых карбонатитов, а Zr, Hf и HREE – лишь в апатитизированных участках;

5) "малоподвижные" Ti, Nb и Ta в существовавших условиях были в числе наиболее миграционноспособных компонентов и инфильтрационным путем выносились из сферы влияния K-Al-Si-Fe-Ti-F-метасоматоза остаточным раствором.

В заключение необходимо отметить, что ввиду своей неординарности вышеуказанные выводы требуют дополнительной проверки независимыми методами, поэтому на данном этапе их следует считать предварительными.

Благодарности

Сбор образцов, рассмотренных в настоящей работе, производился при участии Д. Д. Мыцы, С. В. Петрова (ИНЗ СПбГУ) и О. В. Казанова (ВИМС). Авторы благодарны им за сотрудничество. Кроме того, авторы выражают глубокую признательность своим коллегам Л. И. Константиновой, Е. А. Селивановой, А. В. Базай (ГИ КНЦ РАН), И. Р. Елизаровой (ИХТРЭМС КНЦ РАН), В. В. Шиловских, В. Н. Бочарову (РЦ СПбГУ "Геомодель"), активно способствовавшим проведению настоящего исследования. Аналитические мероприятия выполнялись в лабораториях Геологического института и Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН (г. Апатиты), а также в Ресурсном центре СПбГУ "Геомодель" (Санкт-Петербург).

Работа выполнена в Геологическом институте Кольского научного центра РАН в рамках государственного заказа № 0231-2015-0009 при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-35-00132).

Библиографический список

1. Goodenough K. M., Wall F., Merriman D. The rare Earth elements: Demand, global resources, and challenges for resourcing future generations // *Natural Resources Research*. 2017. April. P. 1–16.
2. Chao E. C. T., Back J. M., Minkin J. A., Yinchen R. Host-rock controlled epigenetic, hydrothermal metasomatic origin of the Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit, Inner Mongolia, P.R.C. // *Applied Geochemistry*. 1992. V. 7, N 5. P. 443–458.
3. 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, Iss. 3. P. 335–344.
4. Афанасьев Б. В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб. : Роза ветров, 2011. 224 с.
5. Flohr M. J. K. Titanium, vanadium, and niobium mineralization and alkali metasomatism from the Magnet Cove complex, Arkansas // *Economic Geology*. 1994. V. 89, Iss. 1. P. 105–130.
6. 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, Iss. 1. P. 171–186.
7. Werner M., Cook N. J. Nb-rich brookite from Gross Brukkaros, Namibia: Substitution mechanisms and Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios // *Mineralogical Magazine*. 2001. V. 65, Iss. 3. P. 437–440. DOI: <https://doi.org/10.1180/002646101300119510>.
8. Капустин Ю. Л. Минералогия карбонатитов. М. : Наука, 1971. 288 с.
9. Giovannini A. L., Bastos Neto A. C., Porto C. G., Pereira V. P., Takehara L. [et al.]. 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.
10. Mitchell R. H. Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 64. P. 626–641.
11. 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, Iss. 1–4. P. 48–75.
12. Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М. [и др.]. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М. : Недра, 1965. 772 с.
13. Le Maitre R. W., Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M. J., Bonin B. [et al.]. *Igneous rocks: A classification and glossary of terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the systematics of igneous rocks / ed. R. W. Le Maitre. Cambridge : Cambridge University Press, 2002. 256 p.*
14. Gittins J., Harmer R. E. What is ferrocarnatite? A revised classification // *Journal of African Earth Sciences*. 1997. V. 25, Iss. 1. P. 159–168.
15. Le Maitre R. W. *Numerical petrology: Statistical interpretation of geochemical data. Amsterdam : Elsevier Scientific Pub. Co, 1982. 281 p.*
16. Grant J. A. The isocon diagram; a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration // *Economic Geology*. 1986. V. 81, Iss. 8. P. 1976–1982. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.81.8.1976>.
17. Gresens R. L. Composition-volume relationships of metasomatism // *Chemical Geology*. 1967. V. 2. P. 47–65.
18. 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, Iss. 9. P. 1523–1528.
19. 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, N 17–18. P. 997–1004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.11.003>.
20. Atencio D., Gieré R., Andrade M. B., Christy A. G., Kartashov P. M. The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature // *Canadian Mineralogist*. 2010. V. 48, Iss. 3. P. 673–678.
21. Chakhmouradian A. R., Reguir E. P., Zaitsev A. N., Couëslan C., Xu C. [et al.]. Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance // *Lithos*. 2017. V. 274–275. P. 188–213.
22. 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*. 2016. V. 101, Iss. 3. P. 596–611.

23. Bulakh A. G., Nesterov A. R., Zaitsev A. N., Pilipiuk A. N., Wall F. [et al.]. Sulfur-containing monazite-(Ce) from late-stage mineral assemblages at the Kandaguba and Vuoriyarvi carbonatite complexes, Kola Peninsula, Russia // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 2000. V. 5, Iss. 5. P. 217–233.
24. Kozlov E. N., Fomina E. N., Mytsa D. D., Kirkin V. V. Rare-earth carbonatites of the Vuori-Yarvi (Kola Region): First results of the study // *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits : Proceedings of XXXIV International Conference*. Miass, 4–9 August, 2017 / eds. V. A. Zaitsev, V. N. Ermolaeva. M. : GEOKHI RAS, 2017. P. 117–120.
25. Le Bas M. J. Fenites associated with carbonatites // *Canadian Mineralogist*. 2008. V. 46, Iss. 4. P. 15–932.
26. Gittins J., Allen C. R., Cooper A. F. Phlogopitization of pyroxenite; its bearing on the composition of carbonatite magmas // *Geological Magazine*. 1975. V. 112, Iss. 5. P. 503.

References

1. Goodenough K. M., Wall F., Merriman D. The rare Earth elements: Demand, global resources, and challenges for resourcing future generations // *Natural Resources Research*. 2017. April. P. 1–16.
2. Chao E. C. T., Back J. M., Minkin J. A., Yinchen R. Host-rock controlled epigenetic, hydrothermal metasomatic origin of the Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit, Inner Mongolia, P.R.C. // *Applied Geochemistry*. 1992. V. 7, N 5. P. 443–458.
3. 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, Iss. 3. P. 335–344.
4. Afanasev B. V. Mineralnye resursy schelochno-ultraosnovnyh massivov Kolskogo poluostrova [Mineral resources of alkaline-ultrabasic massifs of the Kola Peninsula]. SPb. : Roza vetrov, 2011. 224 p.
5. Flohr M. J. K. Titanium, vanadium, and niobium mineralization and alkali metasomatism from the Magnet Cove complex, Arkansas // *Economic Geology*. 1994. V. 89, Iss. 1. P. 105–130.
6. 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, Iss. 1. P. 171–186.
7. Werner M., Cook N. J. Nb-rich brookite from Gross Brukkaros, Namibia: Substitution mechanisms and Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios // *Mineralogical Magazine*. 2001. V. 65, Iss. 3. P. 437–440. DOI: <https://doi.org/10.1180/002646101300119510>.
8. Kapustin Yu. L. Mineralogiya karbonatitov [Mineralogy of carbonatites]. M. : Nauka, 1971. 288 p.
9. Giovannini A. L., Bastos Neto A. C., Porto C. G., Pereira V. P., Takehara L. [et al.]. 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.
10. Mitchell R. H. Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 64. P. 626–641.
11. 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, Iss. 1–4. P. 48–75.
12. Kuharenko A. A., Orlova M. P., Bulakh A. G., Bagdasarov E. A., Rimskaya-Korsakova O. M. [i dr.]. Kaledonskiy kompleks ultraosnovnyh, schelochnyh porod i karbonatitov Kolskogo poluostrova i Severnoy Karelii [The Caledonian complex of ultrabasic, alkaline rocks and carbonatites of the Kola Peninsula and North Karelia]. M. : Nedra, 1965. 772 p.
13. Le Maitre R. W., Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M. J., Bonin B. [et al.]. *Igneous rocks: A classification and glossary of terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the systematics of igneous rocks* / ed. R. W. Le Maitre. Cambridge : Cambridge University Press, 2002. 256 p.
14. Gittins J., Harmer R. E. What is ferrocarnatite? A revised classification // *Journal of African Earth Sciences*. 1997. V. 25, Iss. 1. P. 159–168.
15. Le Maitre R. W. *Numerical petrology: Statistical interpretation of geochemical data*. Amsterdam : Elsevier Scientific Pub. Co, 1982. 281 p.
16. Grant J. A. The isocon diagram; a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration // *Economic Geology*. 1986. V. 81, Iss. 8. P. 1976–1982. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.81.8.1976>.
17. Gresens R. L. Composition-volume relationships of metasomatism // *Chemical Geology*. 1967. V. 2. P. 47–65.
18. 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, Iss. 9. P. 1523–1528.
19. 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, N 17–18. P. 997–1004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.11.003>.

20. Atencio D., Gieré R., Andrade M. B., Christy A. G., Kartashov P. M. The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature // *Canadian Mineralogist*. 2010. V. 48, Iss. 3. P. 673–678.
21. Chakhmouradian A. R., Reguir E. P., Zaitsev A. N., Couëslan C., Xu C. [et al.]. Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance // *Lithos*. 2017. V. 274–275. P. 188–213.
22. Broom-Fendley S., Styles M. T., Appleton J. D., Gunn G., Wall F. Evidence for dissolution-reprecipitation of apatite and preferential LREE mobility in carbonatite-derived late-stage hydrothermal processes // *American Mineralogist*. 2016. V. 101, Iss. 3. P. 596–611.
23. Bulakh A. G., Nesterov A. R., Zaitsev A. N., Pilipiuk A. N., Wall F. [et al.]. Sulfur-containing monazite-(Ce) from late-stage mineral assemblages at the Kandaguba and Vuoriyarvi carbonatite complexes, Kola Peninsula, Russia // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 2000. V. 5, Iss. 5. P. 217–233.
24. Kozlov E. N., Fomina E. N., Mytsa D. D., Kirkin V. V. Rare-earth carbonatites of the Vuori-Yarvi (Kola Region): First results of the study // *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits : Proceedings of XXXIV International Conference. Miass, 4–9 August, 2017 / eds. V. A. Zaitsev, V. N. Ermolaeva. M. : GEOKHI RAS, 2017. P. 117–120.*
25. Le Bas M. J. Fenites associated with carbonatites // *Canadian Mineralogist*. 2008. V. 46, Iss. 4. P. 15–932.
26. Gittins J., Allen C. R., Cooper A. F. Phlogopitization of pyroxenite; its bearing on the composition of carbonatite magmas // *Geological Magazine*. 1975. V. 112, Iss. 5. P. 503.

Сведения об авторах

Козлов Евгений Николаевич – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-минерал. наук, науч. сотрудник; e-mail: kozlov_e.n@mail.ru;

ул. Ферсмана, 50а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, ст. преподаватель

Kozlov E. N. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Researcher; e-mail: kozlov_e.n@mail.ru; 50a, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Senior Lecturer

Фомина Екатерина Николаевна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник; e-mail: fomina_e.n@mail.ru

Fomina E. N. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Junior Researcher; e-mail: fomina_e.n@mail.ru

Сидоров Михаил Юрьевич – ул. Ферсмана, 14; г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник; e-mail: sidorov@geoksc.apatity.ru

Sidorov M. Yu. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Junior Researcher; e-mail: sidorov@geoksc.apatity.ru

Киркин Валерий Васильевич – ул. Ферсмана, 50а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, бакалавр; e-mail: kirkin_v.v@mail.ru

Kirkin V. V. – 50a, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Bachelor; e-mail: kirkin_v.v@mail.ru

E. N. Kozlov, E. N. Fomina, M. Yu. Sidorov, V. V. Kirkin

**Genesis of apocarbonatitic titanium metasomatites
of the Petyayan-vara rare-earth occurrence
(Vuoriarvi, the Kola Region)**

The objects of the study are apocarbonatitic titanium metasomatites ("titanium carbonatites") associated with the rare earth carbonatites of the Petyayan-Vara area of the Vuoriarvi complex (the Kola region). In this paper, the following mechanism for the formation of these rocks has been substantiated based on the agreed results of mineralogical and geochemical studies. Prior to the onset of carbonatite genesis, a fluorine-enriched fluid phase originated in the lower horizons of the complex passed along the deep-permeating fracture system of several hundred meters length up to the level of the modern erosion surface. It transported Al, Fe²⁺, Mg, Ti, P into the pyroxenites and Si, Ca and Na out of them, as a result of which the pyroxenites were transformed into giant-grained phlogopite rocks – glimmerites. The most probable source of this fluid is alkaline aluminosilicate magma. Then carbonate melts intruded along the same fractures. In the course of carbonatite genesis, F-fluid caused a local migration of K, Al, Si, Fe, P, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf and HREE out of glimmerites into igneous dolomite carbonatites, which led to the formation of apocarbonatitic titanium metasomatites. They represent several paragenetic associations superimposed on each other, the mineral composition and the formation sequence of which correspond to the metasomatic column zones directly observed within the contact "carbonatite – altered pyroxenite". The separation of HFSE and REE is controlled by the same metasomatic column: Ti, Nb and Ta were accumulated in titanium carbonatites, i. e. in associations of the frontal and intermediate zones, and Zr, Hf and HREE – in apatitized fields corresponding to the rear zone of the column. Accordingly, the fractionation of these elements occurred due to the "fluid – rock" interaction. Subsequently, the same long-lived fractures served as a channel for REE-Sr-Ba-S fluids, but the recrystallization caused by K-Al-Si-Ti-F-metasomatism made titanium carbonatites dense and fine-grained in texture, what, in most cases, "protected" these rocks from the influences of later processes.

Key words: carbonatites, isocon analysis, factor analysis, titanium, REE, Vuoriarvi.