

УДК 543.427.4+546.65+549.752/.753+552.33

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СТРОНЦИЯ В АПАТИТЕ ИЗ ПОРОД КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА ВУОРИЯРВИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ (TXRF): ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Е.Н. Козлов¹, А.С. Мальцев², Е.Н. Фомина¹, М.Ю. Сидоров¹, А.Н. Жиличева²,
С.В. Пантеева², А.А. Компанченко¹, А.В. Чернявский¹

¹Геологический институт Кольского научного центра РАН, 184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 14, Россия

²Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

Исследован редкоземельный состав апатита из нескольких разновидностей карбонатитов и связанных с ними апатитовых руд щелочно-ультраосновного карбонатитового комплекса Вуориярви (Кольский регион, СЗ России), вмещающего ряд промышленно значимых месторождений апатит-магнетитовых и пироклоровых руд, а также масштабные неразведанные рудопроявления редкоземельной минерализации. Анализ состава апатита был выполнен с помощью методики рентгенофлуоресцентной спектроскопии с полным внешним отражением («total-reflection X-ray fluorescence spectrometry» или TXRF). Верификация полученных результатов осуществлялась путем анализа навесок монофракций апатита методом ICP-MS. Показано, что в ходе эволюции карбонатитов и связанных с ними апатит-магнетитовых руд Вуориярви в апатите увеличивалось как содержание Sr и редкоземельных элементов (РЗЭ), так и степень фракционирования последних. Полученные результаты применения TXRF при изучении состава апатита в карбонатитовом комплексе позволяют говорить об эффективности данной методики и ее высоком потенциале в прикладных, а также в фундаментальных изысканиях, связанных с исследованием состава апатита в разнообразных геологических объектах.

Апатит, TXRF, редкоземельные элементы, карбонатит, Вуориярви, Кольская щелочная провинция

STUDY OF THE DISTRIBUTION OF RARE-EARTH ELEMENTS AND STRONTIUM IN APATITE FROM ROCKS OF THE VUORIYARVI CARBONATITE COMPLEX BY TOTAL-REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY (TXRF): FIRST RESULTS AND PROSPECTS

E.N. Kozlov, A.S. Maltsev, E.N. Fomina, M.Yu. Sidorov, A.N. Zhilicheva,
S.V. Panteeva, A.A. Kompanchenko, A.V. Chernyavskiy

We have studied the trace element composition of apatite from several varieties of carbonatites and associated apatite ores of the Vuoriyarvi alkaline-ultrabasic carbonatite complex (Kola region, northwestern Russia), which hosts several commercial deposits of apatite–magnetite and pyrochlore ores and large-scale unexplored rare-earth mineral occurrences. The composition of apatite was analyzed by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry (hereafter, TXRF). Verification of the obtained results was carried out by ICP-MS analysis of weighed portions of apatite monomineral samples. It is shown that during the evolution of the Vuoriyarvi carbonatites and associated apatite–magnetite ores, the contents of Sr and rare-earth elements (REE) and the degree of REE fractionation in apatite synchronously increased. The obtained TXRF data on the composition of apatite in the carbonatite complex demonstrate the efficiency of TXRF and its high potential in both applied and fundamental research concerned with apatite of various geologic objects.

Apatite, TXRF, rare-earth elements, carbonatite, Vuoriyarvi, Kola alkaline province

ВВЕДЕНИЕ

Апатит является минералом, широко распространенным в разнообразных геологических обстановках, однако у исследователей щелочного и связанного с ним карбонатитового магматизма апатит вызывает особый интерес. Это во многом обусловлено практическим аспектом, так как именно со щелочными и карбонатитовыми комплексами связаны крупнейшие разрабатываемые месторождения упомянутого минерала, как, например, всемирно известные месторождения массивов Хибин и Ковдора в Кольской щелочной провинции, находящейся в фокусе настоящего исследования. Значимость апатита

© Козлов Е.Н., Мальцев А.С., Фомина Е.Н., Сидоров М.Ю., Жиличева А.Н., Пантеева С.В., Компанченко А.А., Чернявский А.В., 2023

✉e-mail: kozlov_e.n@mail.ru

как петрогенетического индикатора сложно переоценить. Пристальное внимание исследователей карбонатитов апатит привлекает по целому ряду причин. Во-первых, апатит — «сквозной» минерал карбонатитов, кристаллизующийся от раннего магматического этапа до поздней гидро(карбо)термальной переработки этих пород [Chakhmouradian et al., 2017]. Во-вторых, в структуру апатита в качестве примесных компонентов могут входить многие элементы (Na, Si, Mn, Sr, Th, U, РЗЭ и др.), что позволяет рассматривать состав этого минерала в качестве «химического отпечатка пальца» сформировавшего его процесса [Harlov, 2015]. В-третьих, несмотря на то, что в структуре апатита легкие и тяжелые редкоземельные элементы (ЛРЗЭ (от La до Gd) и ТРЗЭ (от Tb до Lu и Y) занимают разные позиции [Hughes, Rakovan, 2015], при вхождении РЗЭ в апатит не происходит селективного обогащения ЛРЗЭ или ТРЗЭ, и их распределение в апатитовых зернах отражает таковое в среде минералообразования [Fleet, Pan, 1995]. По этим причинам распределение редких элементов (в том числе РЗЭ) в апатите является надежным монитором, отражающим геохимическую специфику среды минералообразования на разных этапах становления карбонатитовых комплексов. Примеров эффективного использования данного свойства апатита в петрологических исследованиях множество [Broom-Fendley et al., 2016; Decrée et al., 2020; Ying et al., 2020; Lu et al., 2021; Su et al., 2021]. Анализ этих и других работ показал, что основным методом исследования содержания РЗЭ и прочих редких элементов в апатите является LA-ICP-MS. Однако есть и альтернативные методики исследования редкоэлементного состава минералов, например рентгенофлуоресцентная спектроскопия с полным внешним отражением (TXRF). Данный метод хоть и не является локальным, однако позволяет анализировать чрезвычайно малую (<10 мг) навеску вещества. В работах [Maltsev et al., 2020, 2021] представлены методики многоэлементного анализа апатита методом TXRF, характеризующиеся быстротой, экономичностью и хорошей точностью. В отличие от LA-ICP-MS, где для количественного анализа необходимы подходящие калибровочные образцы, в методе TXRF количественный анализ проводится с помощью способа внутреннего стандарта. Немаловажным преимуществом TXRF перед LA-ICP-MS являются низкая стоимость оборудования и относительно невысокие эксплуатационные затраты.

В настоящей работе представлены первые результаты изучения с помощью методики TXRF апатита из карбонатитов и связанных с ними апатит-магнетитовых руд щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви (Кольский регион). Цель работы состояла в оценке применимости рассматриваемой методики для проведения запланированного масштабного опробования редкоэлементного состава апатита как из данного комплекса, так и из других объектов Кольской щелочной провинции. Достоверность TXRF подтверждена сравнением с ICP-MS. Выявленные закономерности (увеличение как содержания Sr и РЗЭ, так и степени фракционирования последних в апатите от ранних пород к поздним) отвечают современным геологическим представлениям о геохимической эволюции комплекса Вуориярви в частности и подобных объектов в целом. Полученные данные позволили дополнить и отчасти пересмотреть выводы, сделанные ранее по итогам исследования методом LA-ICP-MS состава апатита карбонатитов массива Вуориярви, представленного в статье [Brassinnes et al., 2005]. Результаты выполненной работы обнадеживают и свидетельствуют о высоком потенциале применения метода TXRF при анализе малых количеств минералов.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Щелочно-ультраосновной карбонатитовый комплекс Вуориярви входит в состав Кольской щелочной провинции, включающей более 20 комплексов [Downes et al., 2005]. Все эти комплексы образовались в девоне приблизительно 380—360 млн л. н. [Kramm et al., 1993]. Комплекс Вуориярви представляет собой многофазную интрузию, сложенную (в последовательности формирования) оливинитами, пироксенитами, фойдолитами (мельтейгитами и ийолитами), нефелиновыми сиенитами, фоскоритами и карбонатитами, а также связанными с двумя последними группами пород апатит-магнетитовыми рудами переменного минерального и химического составов [Афанасьев, 2011]. Карбонатиты и фоскориты (и связанные с ними руды) встречаются в виде крупных (до нескольких сотен метров в длину) тел различной морфологии (преимущественно даек и штокверков) в пределах трех участков с разной рудной специализацией. Они слагают так называемые «карбонатитовые поля» (месторождения) Тухта-Вара (Fe, P, Zr), Неске-Вара (Nb) и Петяйян-Вара (РЗЭ, Ba, Sr) [Афанасьев, 2011; Kozlov et al., 2020]. В настоящей статье рассматривается апатит из нескольких разновозрастных разновидностей апатит-магнетитовых руд и апатитосодержащих карбонатитов месторождения Неске-Вара. На данном месторождении преобладают кальциокарбонатиты, содержащие пироксенол, но присутствуют и другие разновидности пород, в том числе различные карбонатиты, богатые магнием, железом, кремнием, фосфором и РЗЭ [Афанасьев, 2011].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований послужили монофракции апатита, выделенные из четырех образцов керна трех скважин (435, 438 и 447), пробуренных в пределах участка Неске-Вара карбонатитового

комплекса Вуориярви. Согласно первичной документации керна, образцы 438-158.5, 447-173.0 и 447-286.5 являются измененными магнетитовыми рудами с гумитом и «гатчеттолитом» (уран-пирохлором), а обр. 435-146.5 — более поздний рихтерит-кальцитовый карбонатит с тетраферрифлогопитом и нерадиоактивным пирохлором; все образцы охарактеризованы как «рядовые Nb-Ta руды» [Афанасьев, 2011].

Концентрации петрогенных и летучих компонентов в породах были определены в ГИ КНЦ РАН (г. Апатиты) классическими методами «мокрой» химии, подробно описанными в работе [Kozlov et al., 2020].

Химические составы породообразующих и акцессорных минералов определялись с помощью электронного микроскопа ZEISS EVO 25 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Германия), совмещенного с энергодисперсионной приставкой для количественного анализа Ultim MAX 100 Silicon Drift Detectors (SDD) (Oxford Instruments NanoAnalysis, Великобритания) в ЦКП ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты) при следующих параметрах: напряжение 20 кВ, сила тока 1 нА, время накопления сигнала 30 с. Диагностика ряда минералов была проведена методом рамановской спектроскопии в ГоИ КНЦ РАН (г. Апатиты) с использованием рамановского спектрометра EnSpectr R532 (ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, г. Черноголовка), совмещенного с оптическим микроскопом Olympus BX-43 (Olympus, Япония). Мощность лазера с длиной волны 532 нм составляла 18 мВт, спектральное разрешение $5\text{--}8\text{ см}^{-1}$, объектив микроскопа $20\times$ (NA 0.4), время экспозиции 500 мс, число повторений 20, точность определения волновых чисел не превышала $\pm 1\text{ см}^{-1}$, диаметр лазерного луча около 2 мкм. При исследовании было задействовано программное обеспечение CrystalSleuth с интегрированной базой данных RRUFF [Lafuente et al., 2015].

Для исследования состава апатита, выполненного в ИЗК СО РАН (г. Иркутск) методом TXRF, навеску монофракции минерала массой 10 мг помещали в тефлоновый сосуд и добавляли 100 мкл HNO_3 . Закрытый сосуд оставляли на электрической плите при $160\text{ }^\circ\text{C}$ на 30 мин. После охлаждения сосуда к раствору добавляли 800 мкл H_2O и 100 мкл внутреннего стандарта, в качестве которого был использован моноэлементный стандартный раствор Ga ($C = 1000\text{ мг/л}$, Merck). При описанном кислотном выщелачивании применяли сверхчистую азотную кислоту (Merck) и сверхчистую деионизированную воду (18.2 MW , Elga Labwater). После выполнения указанных процедур 10 мкл раствора помещали на кварцевую подложку и высушивали на электрической плите при $50\text{ }^\circ\text{C}$. TXRF анализ был выполнен на настольном спектрометре S2 Picofox (Bruker Nano, Германия), оснащенном рентгеновской трубкой с молибденовым анодом, многослойным монохроматором и кремниевым дрейфовым детектором (эффективная площадь 30 мм^2) с энергетическим разрешением $< 150\text{ эВ}$ по линии MnK_α . Измерение одной пробы составляло 500 с. Для обработки спектров применялось программное обеспечение Spectra 7.8.2. Более подробно данная методика изложена в работе [Maltsev et al., 2020].

Редкоэлементный состав апатита также был определен методом ICP-MS в ИЗК СО РАН (г. Иркутск), для чего навеску монофракции минерала массой 50 мг помещали в тефлоновый стакан объемом 35 мл и добавляли 5 мл HF , 2 мл HNO_3 и 1 мл HClO_4 . Стаканы нагревали в течение 3 ч при $110\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч при $140\text{ }^\circ\text{C}$ и 3 ч при $180\text{ }^\circ\text{C}$. Затем к сухому остатку проб добавляли по 1 мл H_2O и HNO_3 и снова выпаривали досуха. Далее добавляли по 10 мл 10 об. % HNO_3 , и стаканы нагревали в течение нескольких минут до тех пор, пока растворы не становились прозрачными. Затем растворы переносили в мерные колбы на 50 мл и доводили до объема H_2O . Затем отбирали аликвоту 1 мл, помещали в полистироловую пробирку на 15 мл и разбавляли 4 мл 2 об. % HNO_3 . Конечный коэффициент разбавления составлял 5000. Перед анализом ко всем растворам добавляли по 10 нг/мл In и Bi в качестве внутренних стандартов. При пробоподготовке использовались сверхчистые реагенты. ICP-MS анализ проводили на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7900ce (Agilent Technologies Inc., США) в стандартных условиях. Система ввода пробы включала распылитель MicroMist, оснащенный распылительной камерой Скотта, охлаждаемой элементом Пельтье. Применяли стандартный никелевый скиммер и конусы для образцов. Для построения калибровочных кривых и проверки точности использовались стандартные образцы основных горных пород [Panteeva et al., 2003].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Содержания петрогенных и летучих компонентов в изученных породах обобщены в табл. 1. Приведенные данные показывают, что образцы существенно различаются по химическому составу. Различны они и на петрографо-минералогическом уровне (рис. 1).

Образец 438-158.5 представляет собой меланократовую неравномерно-зернистую мелкокристальную породу (рис. 1, а-1). В данной породе выделяются крупные (до первых сантиметров в поперечнике) вкрапленники магнетита и клиногумита (диагностика по рамановскому спектру [Frost et al., 2006]: выраженные пики на позициях 587, 606, 785, 832, 843, 861, 962 см^{-1}). Клиногумит, по-видимому, заместил оливин и имеет более низкую степень идиоморфизма по отношению к магнетиту (см. рис. 1, а-2). Оба минерала пойкилитово включают шестоватые кристаллы апатита, часто собранные в радиаль-

Таблица 1. Содержание петрогенных и летучих компонентов (мас. %) в исследованных образцах апатитовых руд и карбонатов Вуориярви

Компонент	438-158.5	447-173.0	447-286.5	435-146.5
SiO ₂	4.28	4.88	7.02	5.34
TiO ₂	1.23	1.66	0.94	0.32
Al ₂ O ₃	<0.01	<0.01	0.22	0.49
Fe ₂ O ₃	32.95	24.83	44.73	0.92
FeO	20.51	20.16	11.72	1.75
MnO	0.40	0.46	0.12	0.17
MgO	5.98	6.33	5.26	3.81
CaO	15.98	18.21	5.99	44.22
Na ₂ O	0.20	0.62	0.49	0.79
K ₂ O	0.23	0.20	1.80	0.20
H ₂ O ⁺	1.47	1.23	1.65	1.74
H ₂ O ⁻	0.19	0.16	0.14	0.26
P ₂ O ₅	7.92	8.12	4.21	4.94
CO ₂	6.56	10.51	3.75	31.04
SO ₃	2.86	1.81	22.83	0.62
F	0.33	0.52	0.26	0.38
Cl	0.005	0.005	0.005	0.004
SrO	0.27	0.33	0.12	0.97
REE ₂ O ₃	0.16	0.47	0.075	0.25
Сумма (промежуточная)	101.53	100.50	111.33	98.21
-O≡F ₂	-0.14	-0.22	-0.11	-0.16
-O≡Cl ₂	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001
-O≡S	-1.43	-0.90	-11.39	-0.31
Сумма	99.96	99.38	99.83	97.74

но-лучистые агрегаты (см. рис. 1, *a-2, a-3*). Интерстиционное пространство между перечисленными минералами заполнено субмиллиметровыми ксеноморфными зернами кальцита. Все указанные выше фазы являются породообразующими. В качестве второстепенных и аксессуарных фаз выступают ассоциирующие с гумитом доломит, амфибол и флогопит; рассеянный в породе пироклор, представленный двумя генерациями; богатый марганцем ильменит (Mn = 7—9 мас.%, Mg = 3 мас. %, Nb = 0.3—0.6 мас. %); бадделеит (Hf = 1.5—1.9 мас. %), обрастающий апатит; кальциобурбанкит, присутствующий в виде микровключений в кальците вместе с ламеллями доломита. Пироклор первой генерации (Pcl-1) слагает отдельные зерна диаметром первые миллиметры со степенью идиоморфизма выше, чем у магнетита, но ниже, чем у апатита (прекрасно ограненные кристаллы последнего формируют в Pcl-1 множество пойкилитовых включений); пироклор второй генерации (Pcl-2) залечивает поздние трещины и слагает участки замещения в Pcl-1. Данные генерации пироклора различаются и по составу. Первая представлена пироклором, богатым F, Ca и Na и содержащим не более 0.5 мас. % Ba. Вторая — пироклором без F, с низким содержанием Ca и Na, но высоким — Ba (до 15 мас. %) и Sr (до 5 мас. %). Обе генерации богаты Ta (3—6 мас. %), Th (до 4.5 мас. %) и U (до 6 мас. %; в зернах пироклора первой генерации к краям концентрация U снижается), а содержание Ce составляет около 1 мас. %. Таким образом, пироклор в данном образце отвечает составу так называемого «гатчеттолита».

Образцы 447-173.0 и 447-286.5 также являются меланократовыми породами. Несмотря на геохимические (см. табл. 1) и текстурно-структурные различия (оба образца неравномерно-зернистые, мелко-крупнозернистые с такситовой текстурой, но у первого текстура пятнистая, а у второго — шпировая, что определяется разным распределением рудных минералов, см. рис. 1, *b-1* и *в-1* соответственно), они близки по минеральному составу. Отличия состоят в пропорциях содержания слагающих их минералов. В обоих образцах основная ткань породы сложена изометричными зернами и удлиненными полигональными кристаллами апатита (модальный размер 0.2-0.5 мм по максимальному удлинению), интерстиции которых заполнены мелкими зернами доломита и карбонатов сидерит-магнезитовой серии (карбонаты в данных образцах присутствуют в резко подчиненных количествах). На фоне основной ткани выделяются вкрапленники магнетита (обр. 447-173.0) и шпирсы сульфидов (обр. 447-286.5). Сульфиды представлены главным образом пиритом и пирротинном; в качестве аксессуарных фаз присутствуют так-

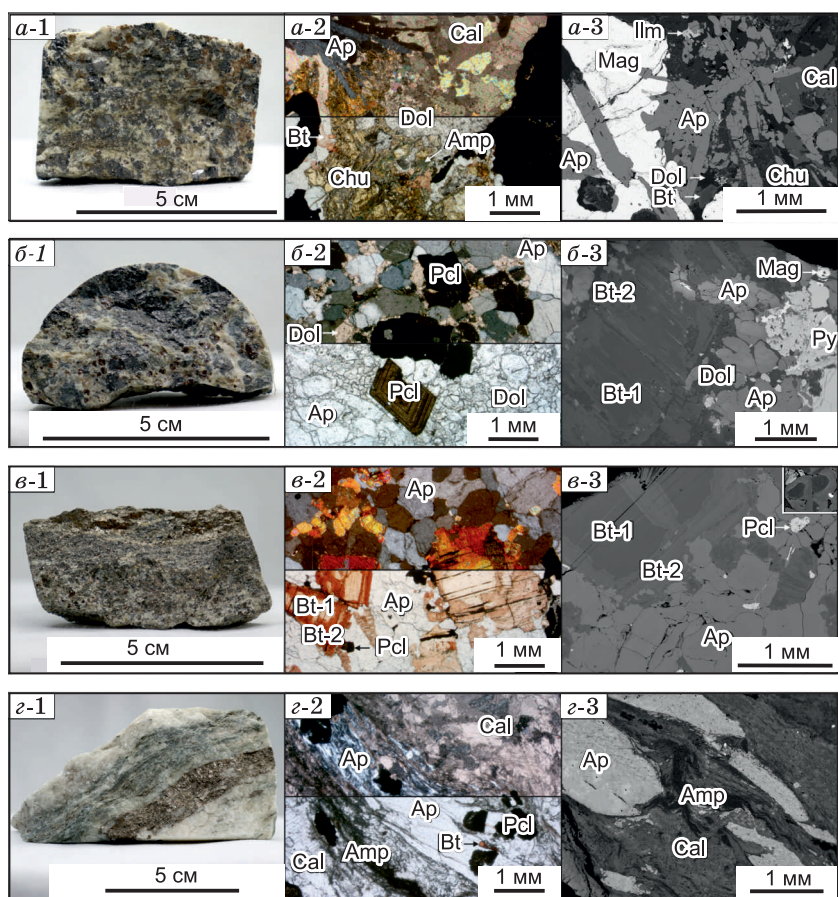


Рис. 1. Исследованные образцы:

a — 438-158.5, *б* — 447-173.0, *в* — 447-286.5, *г* — 435-146.5. На рисунках (1) — макрофото образцов, (2) — фотографии препаратов в поляризованном проходящем свете (верх — со скрещенными николями, низ — с одним николем), (3) — изображения в обратнорассеянных электронах (BSE) (врезка на рисунке *в-3* — BSE с высоким контрастом). Аббревиатуры минералов: Amp — амфибол, Ap — апатит, Bt — биотит, Cal — кальцит, Chu — клиногумит, Dol — доломит, Ilm — ильменит, Mag — магнетит, Pcl — пироксид, Py — пирит.

же халькопирит и сфалерит. Еще одной специфической чертой обр. 447-286.5 является его обогащенность слюдой, и обилие сульфидов и слюды в данном образце коррелирует с повышенным содержанием S и K (см. табл. 1). При этом слюда в обоих образцах зональная, что хорошо заметно как при оптическом (см. рис. 1, *в-2*), так и при электронно-микроскопическом (см. рис. 1, *б-3*, *в-3*) исследовании. На химическом уровне зональность проявляется в снижении от центра к краю содержания Al, пропорциональном росте Fe и исчезновении F. В результате центральные зоны лейст слюды отвечают по составу флогопиту, а краевые — тетраферрифлогопиту (Bt-1 и Bt-2 соответственно на рис. 1, *б-3*, *в-2* и *в-3*). В породах наблюдаются ксеноморфные кристаллы ильменита с низким содержанием марганца (Mn — 1.7—2.5, Mg — 0.5—1.0, Nb — 0.8—1.0 мас. %), замещенные по краям оксидами титана, обогащенными ниобием (от 2 до 12 мас. %). На основании известных рамановских характеристик оксидов титана [Tompson et al., 1995] было установлено, что таковые представлены преимущественно рутилом (пики на позициях 246—263, 415—435, 611, 818—830 cm^{-1}) с подчиненным количеством брукита (пики 208, 277, 319, 362, 402, 454, 494 и 634 cm^{-1}). Отметим, что большинство перечисленных пиков смещено относительно своего положения на спектрах химически чистых оксидов титана. Это, вероятнее всего, обусловлено влиянием Nb, которое было продемонстрировано на примере синтетических образцов [Gardecka et al., 2015]. В обоих образцах широко распространен пироксид. В образце 447-173.0 он представлен преимущественно единичными кристаллами, в степени идиоморфизма уступающими лишь апатиту. В образце 447-286.5 большее распространение имеют ксеноморфные сегрегации зерен пироксидов, тяготеющие к скоплениям сульфидов, а также нитевидная пироксидовая минерализация в трещинах и микровключения в ильмените. Гипидиоморфные кристаллы пироксидов богаты F, Ca и Na, т. е. подобны

описанному ранее Pcl-1. В прочих морфотипах пирохлора есть участки, сходные как с Pcl-1, так и с Pcl-2 (с Ba, но почти без Ca и Na и без F). При этом все проанализированные зерна пирохлора оказались богаты Th (1—6 мас. %), но не содержали ни U, ни Ta.

Образец 435-146.5 — лейкокротовая мелкосреднезернистая порода с полосчатой текстурой (см. рис. 1, z-1). Полосчатость обусловлена присутствием в анхимономинеральном кальцитовом матриксе, содержащем лишь единичные кристаллы тетраферрифлогопита и пирохлора, шлиров сульфидов (главным образом пирротина и пирита). Эти шлиры структурно повторяют зоны, обогащенные апатитом, амфиболом и пирохлором. В данных зонах скопления ксеноморфных кристаллов апатита обособлены в линзы и струи, содержащие помимо апатита мелкие (0.5—1.0 мм в диаметре) порфиробласты пирохлора (см. рис. 1, z-2). Последние переполнены пойкилитовыми включениями апатита. Волокнистые скопления амфибола рихтеритового состава облекают апатитовые скопления (см. рис. 1, z-3). Именно наличие амфибола придает полосчатости голубовато-зеленый оттенок (см. рис. 1, z-1). Пирохлор в данном образце представлен единственной разновидностью, сходной с Pcl-1 (богат F, Ca и Na), но почти без примесей (содержания Th, U, Ta и Ba ниже пределов обнаружения, Ce до 0.9 мас. %, Sr до 0.5 мас. %). В апатитовых линзах также присутствуют единичные идиоморфные таблитчатые кристаллы ильменита с относительно низким содержанием марганца (Mn = 2.2—2.6, Mg = до 0.5, Nb = 1.0—1.5 мас. %), интенсивно замещенного брукитом (2.6—3.3 мас. % Nb).

Во всех исследованных образцах содержание апатита превышает 10 об. %. Как следует из приведенного описания, этот минерал представлен тремя морфотипами зерен: шестоватыми кристаллами, собранными в радиально-лучистые агрегаты в обр. 438-158.5; полигональными зернами в образцах 447-173.0 и 447-286.5; ксеноморфными кристаллами, слагающими линзовидные и струйчатые обособления в обр. 435-146.5. Первые два морфотипа (исходя из структурных взаимоотношений) в перечисленных образцах — наиболее ранние минералы, в то время как линзовидные и струйчатые обособления обр. № 435-146.5 являются наложенными (впрочем, в минеральных ассоциациях самих обособлений апатит представлен ранней фазой). В каждом из образцов выявлено лишь по одной генерации минерала. При этом все перечисленные разновидности апатита, судя по результатам электронно-микроскопического исследования, достаточно однородны по химическому составу. Слабая зональность, заметная на BSE изображениях лишь при сильном контрасте (см. врезку на рис. 1, в-3), наблюдалась только в апатите второго морфотипа (в полигональных зернах). Зональность обусловлена снижением содержания Sr от центра к краю кристаллов (разница составляет до 0.5 мас. %). В целом микрозондовое исследование показало,

Таблица 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа химического состава апатита (мас. %) из изученных образцов и его кристаллохимические формулы

Компонент	435-146.5		438-158.5		447-286.5		447-173.0	
	Среднее содержание (n = 4)	SD	Среднее содержание (n = 10)	SD	Среднее содержание (n = 9)	SD	Среднее содержание (n = 3)	SD
Na ₂ O	Ниже п.о.	—	0.11	0.11	0.12	0.10	0.39	0.35
P ₂ O ₅	40.91	0.90	41.44	1.39	40.62	0.34	41.42	0.52
CaO	56.16	1.16	56.23	1.63	56.74	0.71	54.20	0.91
SrO	0.34	0.39	0.13	0.11	0.47	0.42	0.71	0.21
Y ₂ O ₃	Ниже п.о.	—	Ниже п.о.	—	0.23	0.45	0.31	0.54
Ce ₂ O ₃	0.16	0.33	0.10	0.10	Ниже п.о.	—	0.38	0.35
F	3.25	0.20	2.36	0.58	2.44	0.11	3.23	0.47
—O≡F ₂	–1.37	—	–0.99	—	–1.03	—	–1.36	—
Сумма	99.45		99.39		99.59		99.29	
Кристаллохимическая формула, расчет производился на 12.5 атомов O								
Na	—	—	0.017	0.016	0.020	0.016	0.065	0.057
P	2.944	0.046	2.943	0.049	2.917	0.013	2.982	0.016
Ca	5.115	0.119	5.121	0.120	5.158	0.047	4.938	0.050
Sr	0.017	0.020	0.007	0.005	0.023	0.021	0.035	0.011
Y	—	—	—	—	0.010	0.021	0.014	0.024
Ce	0.005	0.011	0.003	0.003	—	—	0.012	0.011
F	0.875	0.047	0.571	0.118	0.654	0.031	0.868	0.132
ОН	0.125	—	0.429	—	0.346	—	0.132	—

Примечание. Здесь и в табл. 3: ниже п.о. — ниже порога обнаружения.

что состав всех разновидностей апатита довольно единообразен и отвечает фторапатиту с низкими содержаниями примесных компонентов, большая часть которых близка к пределам обнаружения (табл. 2).

Однако согласно результатам изучения химического состава минерала, выполненного методами TXRF и ICP-MS, выделенные разновидности апатита отчетливо различаются по содержанию редкоземельных элементов и стронция (табл. 3). При этом методом TXRF удалось определить содержания Sr, Y и LPЗЭ. Другие РЗЭ в образцах не были количественно определены обсуждаемым методом из-за низких содержаний. Отметим, что результаты TXRF и ICP-MS весьма сходны.

Хондрит-нормализованные спектры редкоземельных элементов у всех разновидностей исследованного апатита имеют одинаковую форму, отличаясь от спектров РЗЭ апатита из работы [Brassinnes et al., 2005] более выраженным иттриевым минимумом (рис. 2, а). Диаграммы в координатах $(La/Nd)_{cn}$ —РЗЭ и $(La/Y)_{cn}$ —РЗЭ (см. рис. 2, б и в соответственно) отражают взаимосвязь степени фракционирования РЗЭ и их содержания. На данных диаграммах наблюдается тенденция к согласованному увеличению обоих параметров. Сходный, но более выраженный тренд наблюдается на диаграмме в координатах Sr—РЗЭ (см. рис. 2, г).

ОБСУЖДЕНИЕ

Показана хорошая сходимость результатов анализа содержаний Sr, Y и ряда LPЗЭ в апатите, выполненного методами TXRF и ICP-MS (см. табл. 3). Отсутствие в результатах TXRF данных по большинству TPЗЭ (за исключением Y), обусловленное их низким содержанием и порогом чувствительности метода, компенсируется тем, что полученной информации вполне достаточно для нанесения на большинство классификационных диаграмм, используемых при изучении апатита из карбонатов [Chakhmouradian et al., 2017]. Максимальная разница между содержаниями Sr, Σ РЗЭ и оценками отношений $(La/Nd)_{cn}$ и $(La/Y)_{cn}$, определенными методами TXRF и ICP-MS, составила 370 г/т, 190 г/т, 0.31 и 7.6 соответственно. В то же время при изучении апатита из карбонатов Вуориярви методом LA-ICP-MS [Brassinnes et al., 2005] диапазон вариаций содержаний Sr, Σ РЗЭ и оценок отношений $(La/Nd)_{cn}$ и $(La/Y)_{cn}$ для выборки анализов минерала из одного образца был существенно шире и составлял 1020 г/т для Sr, 1630 г/т для суммы РЗЭ, 0.41 для $(La/Nd)_{cn}$, 10.6 для $(La/Y)_{cn}$. Таким образом, наблюдающиеся различия в результатах TXRF и ICP-MS могут быть следствием неоднородности химического состава исследованного апатита. Важно, что результаты, полученные обоими методами, формируют на классификационных диаграммах сходные тенденции, которые можно описать едиными трендами (см. рис. 2, б-г), что говорит об их достоверности. Проследим, какую информацию они несут.

Петрографо-минералогическое исследование показало присутствие признаков изменения изученных образцов: псевдоморфозы клиногумита по оливину в обр. № 438-158.5; замещение ильменита оксидами титана в образцах 447-173.0, 447-286.5 и 435-146.5; наложенный характер пироклор-апатит-рихте-

Таблица 3. Содержания РЗЭ и Sr (г/т) в апатите из проанализированных образцов, определенные методами TXRF и ICP-MS

Элемент	438-158.5		447-173.0		447-286.5		435-146.5	
	TXRF	ICP-MS	TXRF	ICP-MS	TXRF	ICP-MS	TXRF	ICP-MS
Sr	4540	4350	6600	6230	5360	5090	7000	6790
Y	71.0	68.0	134	113	98.8	87.9	169	152
La	335	374	556	619	429	499	1120	970
Ce	1120	1040	1700	1680	1390	1400	1860	1900
Pr	139	122	241	191	185	165	367	299
Nd	506	460	777	709	657	617	1200	1090
Sm	72.8	120	132	186	103	162	168	267
Eu	28.7	30.4	56.5	48.4	33.8	42.0	40.7	67.0
Gd	65.1	79.9	104	128	78.1	108	111	159
Tb	Ниже п.о.	9.16	Ниже п.о.	14.7	Ниже п.о.	12.6	Ниже п.о.	19.5
Dy	»	35.6	»	58.1	»	49.5	»	77.0
Ho	»	4.41	»	7.28	»	6.04	»	9.38
Er	»	7.61	»	12.7	»	10.2	»	16.6
Tm	»	0.75	»	1.25	»	0.99	»	1.59
Yb	»	3.54	»	6.08	»	4.74	»	7.62
Lu	»	0.37	»	0.63	»	0.51	»	0.80

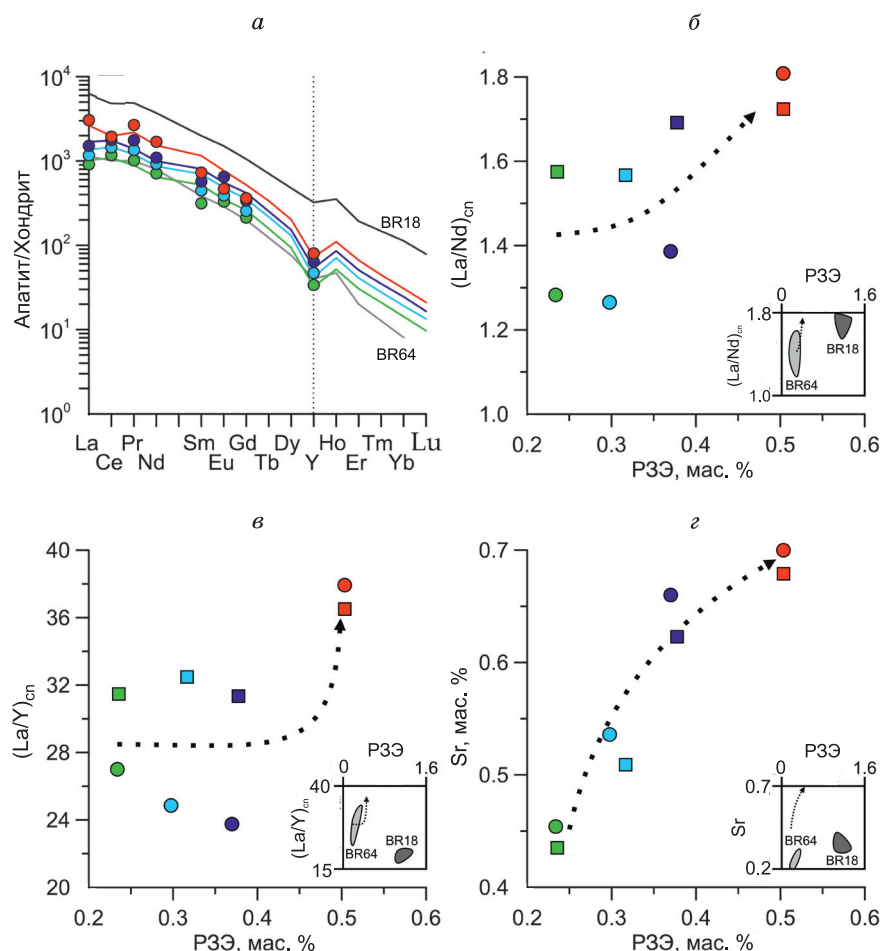


Рис. 2. Геохимические характеристики, определенные методом TXRF (цветные кружки) у исследованного апатита:

a — хондрит-нормализованные, по [Taylor, McLennan, 1985], спектры распределения ПЗЭ и диаграммы в координатах: *б* — $(\text{La}/\text{Nd})_{\text{cn}}$ —ПЗЭ, *в* — $(\text{La}/\text{Y})_{\text{cn}}$ —ПЗЭ, *г* — Sr— ПЗЭ. Для сравнения приведены результаты исследования состава того же апатита методом ICP-MS (цветные линии на рис. 2, *a* и квадраты на рис. 2, *б–г*), а также данные изучения состава апатита методом LA-ICP-MS из работы [Brassinnes et al., 2005] (серые линии на рис. 2, *a* и поля — на врезках на рис. 2, *б–г*). Пунктирные стрелки показывают тренды изменения состава апатита (на врезках — они же в сравнении с результатами LA-ICP-MS). Зеленым цветом показаны данные для обр. 438-158.5, синим — 447-173.0, голубым — 447-286.5, красным — 435-146.5, темно- и светло-серым — для образцов BR18 и BR64 соответственно [Brassinnes et al., 2005].

ритовой минерализации в обр. 435-146.5; присутствие второй генерации пироклора (с Ba и Sr), формирующей прожилковую минерализацию и замещающей пироклор первой генерации (с Ca, Na и F). В свете этого представляется важным, что в кальците обр. 438-158.5 выявлены микровключения кальциобурбанкита, а оксиды титана представлены богатыми ниобием, рутилом и брукитом. Микровключения кальциобурбанкита в кальците (вместе с ламеллями доломита) указывают на то, что последний является магматическим [Chakhmouradian, Dahlgren, 2021]. Этот признак утрачивается при малейшей перекристаллизации кальцита, в результате чего вместо бурбанкита в породе появляются иные карбонаты ПЗЭ (карбоцернаит, анкилит, бастнезит и др.). Следовательно, рассматриваемый кальцит (минерал малоустойчивый к наложенному воздействию) не претерпел никакой перекристаллизации, что предполагает сохранность и прочих фаз, более устойчивых к наложенным процессам (в том числе апатита). Образование в породах рутила (в отсутствие анатаза), кристаллизовавшегося в богатой ниобием среде минералообразования, свидетельствует о высокотемпературном характере наложенной переработки [Pinto et al., 2020]. Об этом говорят и результаты экспериментальных исследований [Gardecka et al., 2015 и ссылки там], показывающие, что Nb стабилизирует анатаз и препятствует росту рутила. Таким образом, изученные породы подверглись вторичным изменениям, но не масштабным и только высокотемпературным (в том числе аутометасоматическим). Отметим, что рассмотренные оксиды титана, вероятнее всего, являются продуктом того же процесса, в ходе которого был сформирован пироклор, на что ука-

зывает их аномальное (до 12 мас. %) обогащение ниобием, в то время как содержание Nb в ильмените, выступающем для оксидов титана прекурсором, не превышает 2 мас. %.

Апатит, судя по структурным взаимоотношениям, является наиболее ранней фазой в рассмотренных ассоциациях (а для обр. № 435-146.5 — самой ранней фазой из пироклор-апатит-рихтеритовой ассоциации, наложенной на кальцитовый карбонатит). С учетом сказанного выше можно предполагать, что данный минерал не претерпел значимой переработки в ходе поздних процессов и его геохимические метки отражают условия минералообразования на магматической и ранней постмагматической стадиях формирования комплекса.

Исходя из приведенного минерального состава и петрографических характеристик, изученные образцы соответствуют следующим разновидностям пород (в последовательности формирования, приведенной в работе [Афанасьев, 2011]):

1) 438-158.5 — измененная кальцит-апатит-форстерит-магнетитовая руда (где форстерит замещен клиногумитом) с бадделеитом и гатчеттолитом;

2) 447-173.0 и 447-286.5 — апатит-тетраферрифлогопит-магнетитовые ($\pm$ сульфиды) руды с тантал-ниобатами;

3) 435-146.5 — рихтерит-кальцитовый карбонатит с тетраферрифлогопитом и неактивным пироклором.

Эта хронологическая последовательность подтверждается минералогическими индикаторами, установленными предшественниками [Афанасьев, 2011]: в данном ряду флогопит уступает место тетраферрифлогопиту; гатчеттолит, богатый U, Th и Ta, сменяется пироклором, обогащенным лишь Th, а следом — нерадиоактивным пироклором с низким содержанием U, Th, и Ta; в самых ранних породах присутствует бадделеит, а в поздних — рихтерит. Еще одним свидетельством омоложения пород в представленном ряду является снижение содержания Mn и Mg при одновременном увеличении содержания Nb в ильмените [Lee et al., 2005]. Указанная последовательность формирования пород трассирует выявленные тренды изменения химического состава апатита (см. пунктирные стрелки на рис. 2, б—г). Таким образом, рассматриваемые тренды отражают эволюцию химического состава апатита во времени. Привлекает внимание, что данные тренды являются органичным продолжением полей, очерчивающих фигуративные точки частных определений состава апатита из обр. BR64 [Brassinnes et al., 2005] (светло-серые поля на врезках на рис. 2, б—г). Согласно описанию авторов, данный карбонатит является кальциокарбонатитом с тетраферрифлогопитом, апатитом и магнетитом, отобранным в пределах того же поля Неске-Вара, а содержащийся в нем апатит отчетливо зонален. По всей видимости, эта зональность отражает тот же процесс эволюции карбонатитов, что и апатит исследованной нами выборки. В то же время фигуративные точки состава апатита из обр. BR18 (кальциокарбонатита с оливином, флогопитом, магнетитом, диопсидом и апатитом), отобранного в карбонатитовом поле Тухта-Вара [Brassinnes et al., 2005], во всех случаях отстоят от рассматриваемых трендов (темно-серые поля на врезках на рис. 2, б—г). Следовательно, либо процессы, в ходе которых формировался апатит Тухта-Вары (и вмещающие его карбонатиты), геохимически отличались от тех, которые протекали в Неске-Варе, либо для полноты картины не хватает каких-то переходных членов единого ряда. Для ответа на этот вопрос требуется дополнительное систематическое исследование апатита из представительных образцов различных разновидностей пород и Тухта-, и Неске-Вары.

Рассматриваемые тренды показывают согласованный рост как содержания Sr и PЗЭ, так и степени фракционирования последних. Косвенно увеличение значимости роли Sr подтверждается установленным повышением концентрации этого элемента к краям зерен апатита, а также появлением поздней генерации пироклора, богатой Sr и Ba. Согласованное изменение рассматриваемых геохимических параметров установлено для апатита из многих карбонатитовых комплексов мира [Chakhmouradian et al., 2017, см. fig. 11], хотя направленность этих изменений остается дискуссионной. Согласно указанной работе, обычно содержание PЗЭ и Sr в гидротермальном апатите понижено относительно его магматического прекурсора, однако в некоторых (например, доломитсодержащих) карбонатитах наблюдается противоположная тенденция. В случае исследованного нами апатита Вуориярви выявленные тренды, вероятнее всего, являются не результатом магматического фракционирования, а итогом воздействия наложенных процессов. На это косвенно указывает присутствие пироклора, богатого Sr и Ba. Как было продемонстрировано на примере карбонатитов Чивира (Ангола) [Melgarejo et al., 2012], появление такого пироклора является надежным индикатором наложенного воздействия, а его состав отражает геохимическую специфику условий протекания поздней переработки. При этом в карбонатитах Чивира, как и в изученных образцах из Вуориярви, появление богатого Sr и Ba пироклора сопровождалось кристаллизацией рутила с высоким содержанием Nb. В заключение обсуждения природы выявленных трендов отметим, что сходные геохимические тенденции были обнаружены и при изучении редкоземельных карбонатитов поля Петяйян-Вара в комплексе Вуориярви [Fomina, Kozlov, 2021]. В указанной работе продемонстрировано, что рассматриваемая геохимическая специфика карбонатитов поля Петяйян-Вара

обусловлена наложенным высокотемпературным метасоматозом, преобразовавшим породы на ранней постмагматической стадии формирования комплекса. Тем самым полученные результаты изучения апатита в очередной раз подтверждают его надежность в качестве монитора геохимической эволюции среды минералообразования.

С учетом высокой производительности TXRF, малого объема навесок, необходимого для исследования и относительной простоты пробоподготовки, проведенное исследование свидетельствует о перспективности его применения для изучения апатита, богатого РЗЭ и Sr. Таковым является апатит из большинства карбонатитовых комплексов [Chakhmouradian et al., 2017]. Естественным ограничением, которое необходимо учитывать (как и в случае других нелокальных методов), является наличие нескольких генераций минерала карбонатитового комплекса Вуориярви.

ВЫВОДЫ

В рамках настоящего исследования были получены следующие основные результаты:

1. Продемонстрировано, что определение в апатите содержания Sr, Y и ЛРЗЭ методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с полным внешним отражением (TXRF) не уступает по качеству ICP-MS.

2. Полученные данные показали присутствие трендов, свидетельствующих, что в процессе эволюции комплекса Вуориярви происходил согласованный рост как содержания Sr и РЗЭ, так и степени фракционирования последних.

3. Результаты исследования апатита и несущих его пород указывают на то, что геохимические метки данного минерала отражают условия его образования на магматической и ранней постмагматической стадиях формирования комплекса. Выявленные тренды, вероятнее всего, отражают геохимическую эволюцию в ходе высокотемпературных наложенных процессов.

Подобные результаты вселяют оптимизм по поводу возможности применения методики TXRF при изучении как карбонатитов, так и других пород (в первую очередь богатых апатитом), для которых получение навесок для исследования не представляет сложности. Это может обеспечить возможность опробовать состав апатита в обширных коллекциях проб, причем делать это, ввиду простоты пробоподготовки и самого анализа, экспрессно. С учетом того, что редкоземельный состав апатита является чувствительным индикатором геохимии процессов, происходивших при его формировании, такой подход может представлять интерес при изучении как собственно апатитовых месторождений, так и любых других объектов, в которых поведение РЗЭ представляет петрологический или(и) прикладной интерес. Дальнейшее исследование будет направлено на верификацию полученных результатов как путем увеличения количества наблюдений (на дополнительных образцах), так и через проверку результатов независимыми методами (в том числе локальным методом LA-ICP-MS).

Авторы выражают благодарность двум анонимным рецензентам, чьи конструктивные замечания способствовали улучшению работы.

Исследование геологии объектов выполнено при поддержке проекта РНФ № 19-77-10039П. Первичное исследование вещества осуществлено в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0053. Методическое обеспечение и анализ редкоэлементного состава апатита произведены при поддержке проекта РНФ № 22-77-00035.

ЛИТЕРАТУРА

Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб, Изд-во «Роза ветров», 2011, 224 с.

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, doi: 10.1016/j.lithos.2005.03.017.

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 // *Am. Mineral.*, 2016, v. 101 (3), p. 596—611, doi: 10.2138/am-2016-5502ccby.

Chakhmouradian A.R., Dahlgren S. Primary inclusions of burbankite in carbonatites from the Fen complex, southern Norway // *Mineral. Petrol.*, 2021, v. 115 (2), p. 161—171, doi: 10.1007/s00710-021-00736-0.

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*, 2017, v. 274—275, p. 188—213, doi: 10.1016/j.lithos.2016.12.037.

Decrée S., Savolainen M., Mercadier J., Debaille V., Höhn S., Frimmel H., Baele J.-M. Geochemical and spectroscopic investigation of apatite in the Siilinjärvi carbonatite complex: Keys to understanding apatite forming processes and assessing potential for rare earth elements // *Appl. Geochem.*, 2020, v. 123, p. 104778, doi: 10.1016/j.apgeochem.2020.104778.

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, doi: 10.1016/j.lithos.2005.03.020.

Fleet M.E., Pan Y. Site preference of rare earth elements in fluorapatite // *Am. Mineral.*, 1995, v. 80 (3—4), p. 329—335, doi: 10.2138/am-1995-3-414.

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, doi: 10.1016/j.lithos.2021.106282.

Frost R.L., Palmer S.J., Bouzaid J.M., Reddy B.J. A Raman spectroscopic study of humite minerals // *J. Raman Spectrosc.*, 2007, v. 38 (1), p. 68—77, doi: 10.1002/jrs.1601.

Gardecka A.J., Goh G.K.L., Sankar G., Parkin I.P. On the nature of niobium substitution in niobium doped titania thin films by AACVD and its impact on electrical and optical properties // *J. Mater. Chem. A*, 2015, v. 3 (34), p. 17755—17762, doi: 10.1039/c5ta03772g.

Harlov D.E. Apatite: a fingerprint for metasomatic processes // *Elements*, 2015, v. 11 (3), p. 171—176, doi: 10.2113/gselements.11.3.171.

Hughes J.M., Rakovan J.F. Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals // *Elements*, 2015, v. 11 (3), p. 165—170, doi: 10.2113/gselements.11.3.165.

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*, 2020, v. 10 (1), p. 73, doi: 10.3390/min10010073.

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, doi: 10.1016/0024-4937(93)90004-v.

Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. I. The power of databases: The RRUFF project // *Highlights in mineralogical crystallography* / Eds. T. Armbruster, R.M. Danisi. Berlin, München, Boston, De Gruyter (O), 2015, p. 1—30, doi: 10.1515/9783110417104-003.

Lee M.J., Lee J.I., Moutte J. Compositional variation of Fe-Ti oxides from the Sokli complex, north-eastern Finland // *Geosci. J.*, 2005, v. 9 (1), p. 1—13, doi: 10.1007/bf02910549.

Lu J., Chen W., Ying Y., Jiang S., Zhao K. Apatite texture and trace element chemistry of carbonatite-related REE deposits in China: Implications for petrogenesis // *Lithos*, 2021, v. 398—399, p. 106276, doi: 10.1016/j.lithos.2021.106276.

Maltsev A.S., Ivanov A.V., Chubarov V.M., Pashkova G.V., Panteeva S.V., Reznitskii L.Z. Development and validation of a method for multielement analysis of apatite by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Talanta*, 2020, v. 214, p. 120870, doi: 10.1016/j.talanta.2020.120870.

Maltsev A.S., Ivanov A.V., Pashkova G.V., Marfin A.E., Bishaev Yu.A. New prospects to the multi-elemental analysis of single microcrystal of apatite by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B*, 2021, v. 184, p. 106281, doi: 10.1016/j.sab.2021.106281.

Melgarejo J.C., Costanzo A., Bambi A.C.J.M., Gonçalves A.O., Neto A.B. Subsolvus 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, doi: 10.1016/j.lithos.2012.06.024.

Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion // *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, v. 58 (2), p. 341—350, doi: 10.1016/s0584-8547(02)00151-9.

Pinto A.J., Sanchez-Pastor N., Callegari I., Pracejus B., Scharf A. Challenges to rutile-based geoscientific tools: low-temperature polymorphic TiO₂ transformations and corresponding reactive pathways // *Sci. Rep.*, 2020, v. 10 (1), p. 7445, doi: 10.1038/s41598-020-64392-8.

Su J.-H., Zhao X.-F., Li X.-C., Su Z.-K., Liu R., Qin Z.-J., Chen M. Fingerprinting REE mineralization and hydrothermal remobilization history of the carbonatite-alkaline complexes, Central China: Constraints from in situ elemental and isotopic analyses of phosphate minerals // *Am. Mineral.*, 2021, v. 106 (10), p. 1545—1558, doi: 10.2138/am-2021-7746.

Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne, Blackwell Scientific, 1985, 312 p.

Tompsett G.A., Bowmaker G.A., Cooney R.P., Metson J.B., Rodgers K.A., Seakins J.M. The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (*Pbca*, *Z* = 8) // *J. Raman Spectrosc.*, 1995, v. 26 (1), p. 57—62, doi: 10.1002/jrs.1250260110.

Ying Y.-C., Chen W., Simonetti A., Jiang S.-Y., Zhao K.-D. Significance of hydrothermal reworking for REE mineralization associated with carbonatite: Constraints from in situ trace element and C-Sr isotope study of calcite and apatite from the Miaoya carbonatite complex (China) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2020, v. 280, p. 340—359, doi: 10.1016/j.gca.2020.04.028.