

Е. Н. ЛЕПЕХИНА, А. В. АНТОНОВ, Б. В. БЕЛЯЦКИЙ, Н. В. РОДИОНОВ,  
Н. Г. БЕРЕЖНАЯ, С. С. ШЕВЧЕНКО, С. А. СЕРГЕЕВ (ВСЕГЕИ)

### Особенности U-Pb датирования пирохлора из щелочно-ультраосновного полифазного массива Ковдор (Сев. Карелия): изотопно-геохимические характеристики эволюции состава минералов группы пирохлор

Приведены результаты использования разработанного в ЦИИ ВСЕГЕИ метода датирования щелочно-ультраосновных полифазных массивов и карбонатитов и связанной с ними редкометалльной минерализации на основании изучения уран-свинцовой системы минералов группы пирохлор с помощью вторично-ионного масс-спектрометра SHRIMP II. Показаны основные возможности данного метода и способы интерпретации получаемых результатов на примере датирования коллекции пирохлоров из палеозойского щелочно-ультраосновного массива Ковдор (Сев. Карелия).

Ключевые слова: *пирохлор, U-Pb локальное датирование, SHRIMP II, массив Ковдор, редкометалльная минерализация, изотопно-геохимические характеристики, щелочно-ультраосновной массив, карбонатиты.*

E. N. LEPEKHINA, A. V. ANTONOV, B. V. BELYATSKY, N. V. RODIONOV,  
N. G. BEREZHNAJA, S. S. SHEVCHENKO, S. A. SERGEEV (VSEGEI)

### Some features of U-Pb SHRIMP dating of pyrochlore from alkaline-ultramafic polyphase Kovdor massif (North Karelia): isotope-geochemical characteristics of the evolution of pyrochlore-group mineral composition

The results of isotope dating of alkaline-ultramafic polyphase massifs and carbonatites, and related rare-metal mineralization by pyrochlore U-Pb SIMS SHRIMP II method developing within CIR VSEGEI are presented. Some challenges of this dating method and interpretation approaches are discussed on the example of Paleozoic alkaline-ultramafic Kovdor massif (North Karelia) pyrochlore collections.

Keywords: *pyrochlore, U-Pb local dating, SHRIMP II, Kovdor massif, rare-metal mineralization, isotope-geochemical characteristics, alkaline-ultramafic massif, carbonatites.*

**Введение.** Датирование рудной минерализации и процессов рудогенеза часто затруднено отсутствием подходящих для изотопно-геохронологических методов анализа минералов, ассоциирующих с этим процессом. Пирохлор – сложный тантало-ниобат  $A_2B_2X_6Y \times n H_2O$ , где  $A = [Na, Ca, Mn, Fe_2^+, Sr, Sb, Cs, Ba, REE, Pb, Bi, Th, U]$ ,  $B = [Nb, Ta, Ti, Al, Fe_3^+, Zr, Sn, W]$ ,  $X = [O, OH]$  и  $Y = [O, OH, F]$  – является основным рудным компонентом, определяющим Ta-Nb-редкометалльное оруденение в карбонатитах, гранитных пегматитах и щелочных метасоматитах. Как минерал, содержащий высокие концентрации урана и тория, он может выступать как геохронологическая альтернатива циркона в недонасыщенных кремнеземом породах и рудах. Этот минерал начал использоваться в геохронологической практике с 50-х годов XX в., но широкого распространения как геохронометр не получил из-за высокой метамиктности кристаллической структуры [13], разнообразия вторичных изменений и неустойчивости уран-торий-свинцовой системы [16]. В то же время вариации состава пирохлора часто отражают не только стадию кристаллизации конкретной разновидности этого минерала, но и позволяют проследить по зональности отдельных кристаллов пирохлора и смене минеральных разновидностей группы пирохлора (от ранних фаз

внедрения к поздним) эволюцию расплавов щелочных магм [27]. Минералы группы пирохлора стабильны в очень широких пределах P-T условий, от магматических до приповерхностных, гипергенных [10, 13, 15]. Так, формирование минералов группы пирохлора может начинаться при температурах около 600 °C в высокощелочной гидротермальной среде с постепенным повышением активности U, Th, Sr, Ba, а преобразование минерала происходит при понижении pH раствора и его температуры до 100 °C и увеличении активности Si, Fe и Al. Уровень локальности современных методов анализа изотопных систем минералов позволяет не только выбрать подходящий для датирования кристалл пирохлора, но и определить абсолютный возраст каждой разновидности минерала, привязав всю последовательность эволюции расплавов к абсолютным датировкам [15, 21].

Пирохлор, основной концентратор редкометалльных элементов, является сквозным минералом, формирующимся на различных этапах кристаллизации карбонатизированной щелочной магмы и в породах карбонатитовой серии Ковдорского массива, включая фоскориты. Это широко распространенный аксессуарный минерал, ассоциирующий с бадделейтом, цирконом, циркелитом, цирконолитом и др. [1, 3, 8, 25, 26]. В некоторых

случаях его доля в объеме пород достигает значительных количеств (до 5 об.%). Он образует октаэдрические и кубоктаэдрические кристаллы от первых миллиметров до 2–5 см (рис. 1) от светло-бежевого до черного цвета (рис. 2). Минералогические ассоциации и особенности химического состава пироксидов из массива Ковдор подробно описаны ранее [3, 14, 22].

**Материалы и методы анализа.** При локальном U-Pb SIMS SHRIMP II анализе первичный пучок отрицательно заряженных ионов кислорода  $O_2^-$  с энергией 10 кВ фокусировался с помощью 200 мкм диафрагмы Кёлера на поверхности образца пироксидов так, чтобы размер эллиптического кратера пробоотбора составлял  $40 \times 30 \times 2$  мкм. Величина интенсивности пучка ионов кислорода в зависимости от концентрации U в пироксиде устанавливалась 1–4 нА, чтобы величина сигнала вторичной эмиссии  $UO^+$  не превышала 1,5 МГц. Вторичные ионные токи измерялись вторично-электронным множителем в одноколлекторном режиме сканирования по массам. Размер выходной щели ионного источника 80 мкм в сочетании с шириной 100 мкм входной щели коллектора обеспечивал массовое разрешение прибора не менее 5000, исключая изобарные наложения на анализируемых массах. В качестве опорного характеристического пика в области измеряемых масс был выбран пик  $^{202}(Nb_2O)^+$ . В процессе анализа измерялись ионные токи изотопов (в интервале масс от 202 до 254 аеи):  $^{202}Nb_2O - 2$  с (время интегрирования в с),  $^{204}Pb - 20$ , фон  $^{204.5}Pb - 10$ ,  $^{206}Pb - 2$  до 10,  $^{207}Pb - 2$  до 20,  $^{208}Pb - 1$  до 10,  $^{238}U$  от 2 до 10,  $^{248}ThO - 0,1$  до 2,  $^{254}UO - 0,5$  до 4. Выбор времени интегрирования сигнала зависел как от возраста образца, так и от величины концентраций Pb, U и Th. На массах  $^{202}Nb_2O$ ,  $^{206}Pb$ ,  $^{238}U$ ,  $^{248}ThO$ ,  $^{254}UO$  проводилась юстировка центра пика. Каждый единичный анализ состоял из 4–5 циклов сканирования по указанным массам, а полное время одного анализа достигало 10–15 мин.

В качестве внутрилабораторного стандарта использовался пироксид-331 из сёвитов II Вишневогорского массива, который относится к Sr-содержащему типу с 1,5–4,5 мас.% SrO и 1–2,5 мас.% ЛРЗЭ [2]) и представлен октаэдрическими кристаллами и зёрнами светло-бурого, желтого и красно-бурого цвета, характеризуется относительной площадной геохимической гомогенностью с возрастом  $230 \pm 1,3$  млн лет и содержанием U  $1500 \pm 365$  ppm (рис. 3). Регулярный, на протяжении 10 месяцев, масс-спектрометрический анализ пироксидов-331 демонстрирует приемлемый для стандарта разброс получаемых  $^{206}Pb/^{238}U$  отношений при использовании метода калибровки по линейной зависимости  $\ln(Pb/U)$  от  $\ln(UO/U)$  (рис. 4, а). Измеренные  $^{206}Pb/^{238}U$  отношения пироксидов и внутрилабораторного стандарта нормализовались на значение 0,0363, которое соответствует возрасту 230 млн лет (рис. 4, б). Погрешность измерения изотопных отношений при количестве анализов в среднем 10–15 за сессию (8–10 ч) для стандарта варьирует в интервале 1–2 % ( $2\sigma$ ). Концентрация  $^{238}U$  в анализируемых зёрнах пироксидов оценивалась относительно усредненного содержания урана в пироксиде-331 (1500 ppm). Поправка измеренного изотопного состава Pb на Pb<sub>c</sub> вносилась, исходя из модельного состава Pb<sub>c</sub>, на 380 млн лет назад:  $^{207}Pb/^{206}Pb = 0,851$ ,  $^{208}Pb/^{206}Pb = 2,082$

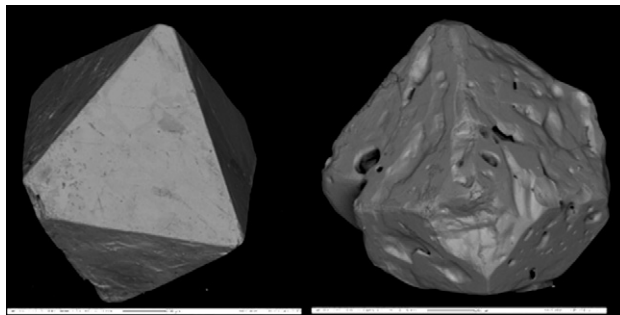


Рис. 1. Внешние формы кристаллов пироксидов (обратно-рассеянные электроны). Пробы 1069/2 и 1066/3 из массива Ковдор (гора Воцу-Вара)

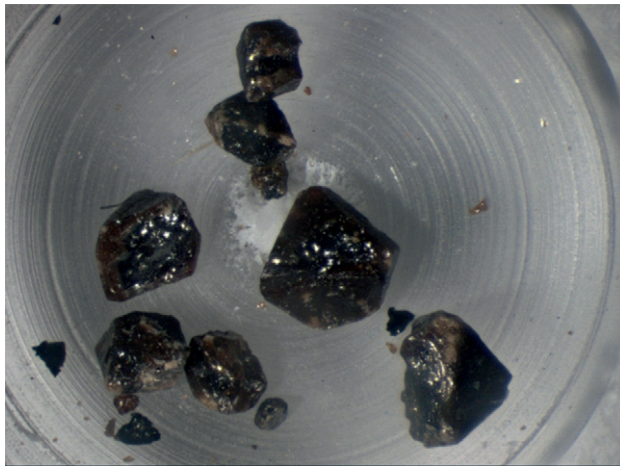


Рис. 2. Темно-коричневая фракция зёрен пироксидов из щелочно-ультраосновного массива Ковдор (пр. 1079/2)

и  $^{206}Pb/^{204}Pb = 18,35$  [19]. Погрешности единичных анализов (отношений и возрастов) рассчитывались на уровне  $1\sigma$ , а погрешности вычисленных конкордантных возрастов приводятся на рисунках на уровне  $2\sigma$ . Обработка первичных данных масс-спектрометрического анализа и построение графиков с конкордией по полученным изотопным отношениям осуществлялись с использованием программ SQUID и ISOPLOT/EX [12].

Было изучено пять проб пироксидов из ранних кальцитовых карбонатитов, поздних кальцит-доломитовых и фоскоритов района горы Воцу-Вара из коллекции, собранной в 1964–1966 гг. сотрудниками кафедры минералогии СПбГУ О. М. Римской-Корсаковой, Б. В. Афанасьевым, А. С. Кирилловым, Н. И. Красновой. Внутренняя структура всех предварительно изученных на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром зёрен пироксидов характеризуется как зональным строением, так и монотонным с краевыми изменениями (рис. 5, д, е). Большинство зёрен пойкилитовые за счет многочисленных включений карбонатов и апатита (рис. 5, а–г). На диаграмме в координатах Nb–Ta–Ti (формульные единицы – ф.е.) видно, что по составу все образцы пироксидов относятся к подгруппе пироксидов (рис. 6, а). На диаграмме в координатах  $(Ca + Na) - (U + Th + Pb) - (Ba + Sr + REE)$  (в ф.е.) часть точек попадает в область уран-пироксидов, Ba-Sr- и редкоземельных пироксидов (рис. 6, б). Общей особенностью состава изученной коллекции

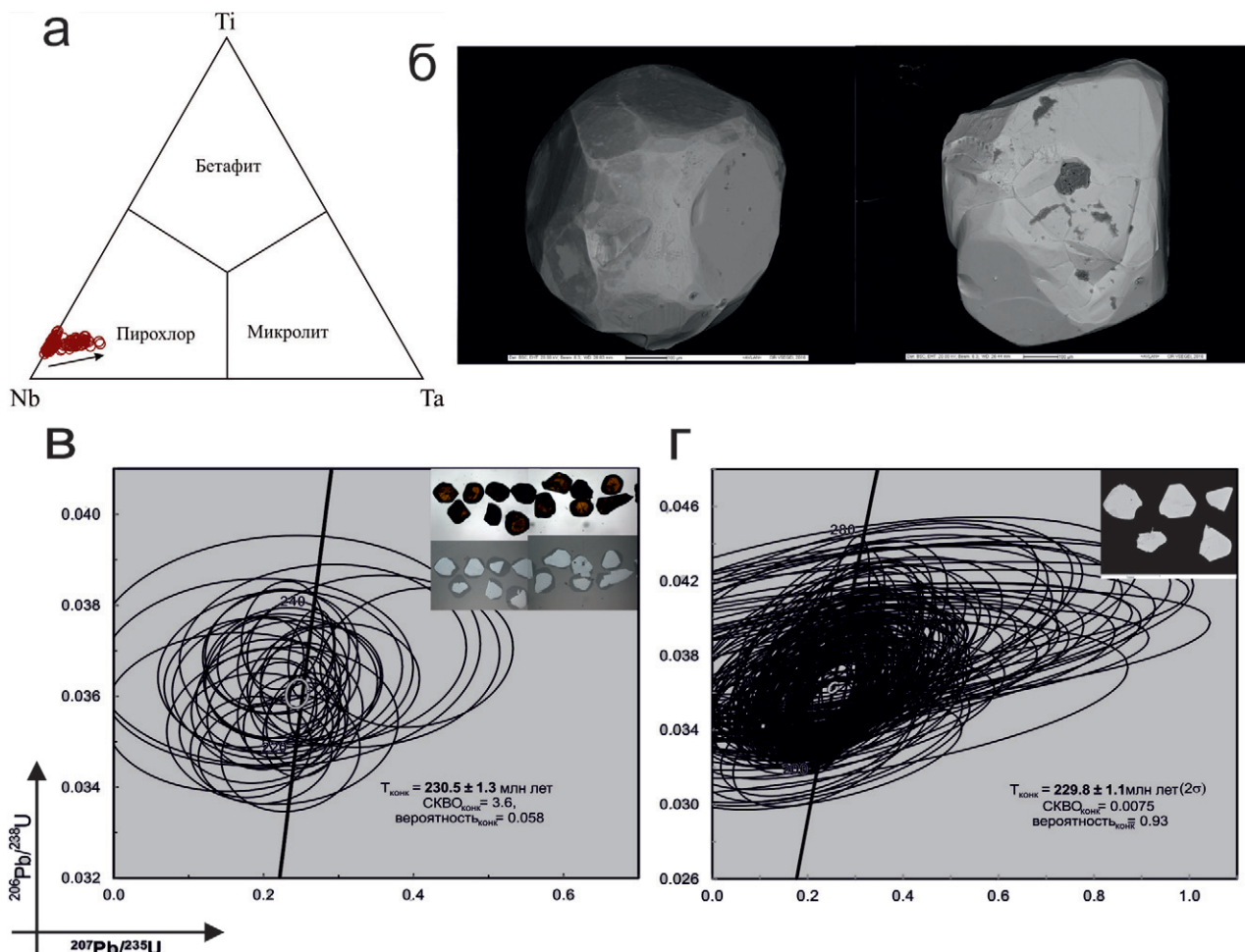


Рис. 3. Минералого-геохимическая характеристика внутрилабораторного стандарта пироклора-331

*a* – вариации состава пироклора на треугольной диаграмме в координатах Nb-Ti-Ta (ф.е.); *б* – типичные внешние формы зерен пироклора-331 (BSE); *в* – U-Pb изотопная диаграмма с конкордией для 30 локальных анализов единичных зерен пироклора-331 SHRIMP II; *г* – U-Pb изотопная диаграмма с конкордией для 109 локальных анализов, выполненных с помощью лазерной абляции и ИСП-МС

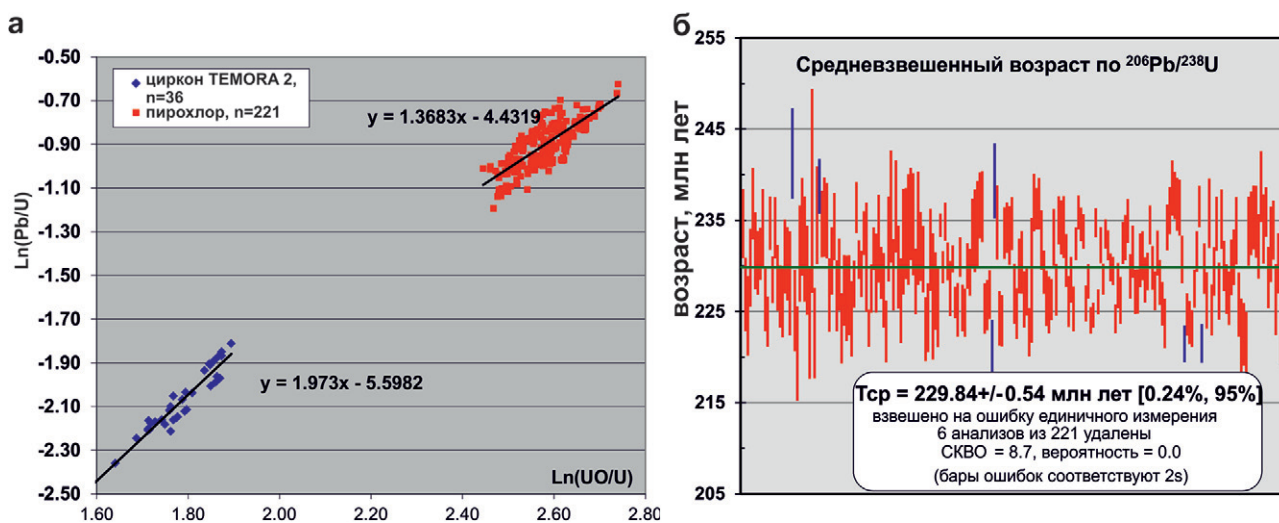


Рис. 4. Характеристика U-Pb изотопного анализа единичных зерен внутрилабораторного стандарта пироклора-331 с помощью вторично-ионного масс-спектрометра SHRIMP II

*a* – линейная зависимость измеренных отношений Pb/U и UO/U в логарифмических координатах Ln(Pb/U) от Ln(UO/U) для стандарта циркона TEMORA-2 и пироклора-331; *б* – долговременная воспроизводимость (10 месяцев) локального SHRIMP II U-Pb анализа пироклора-331



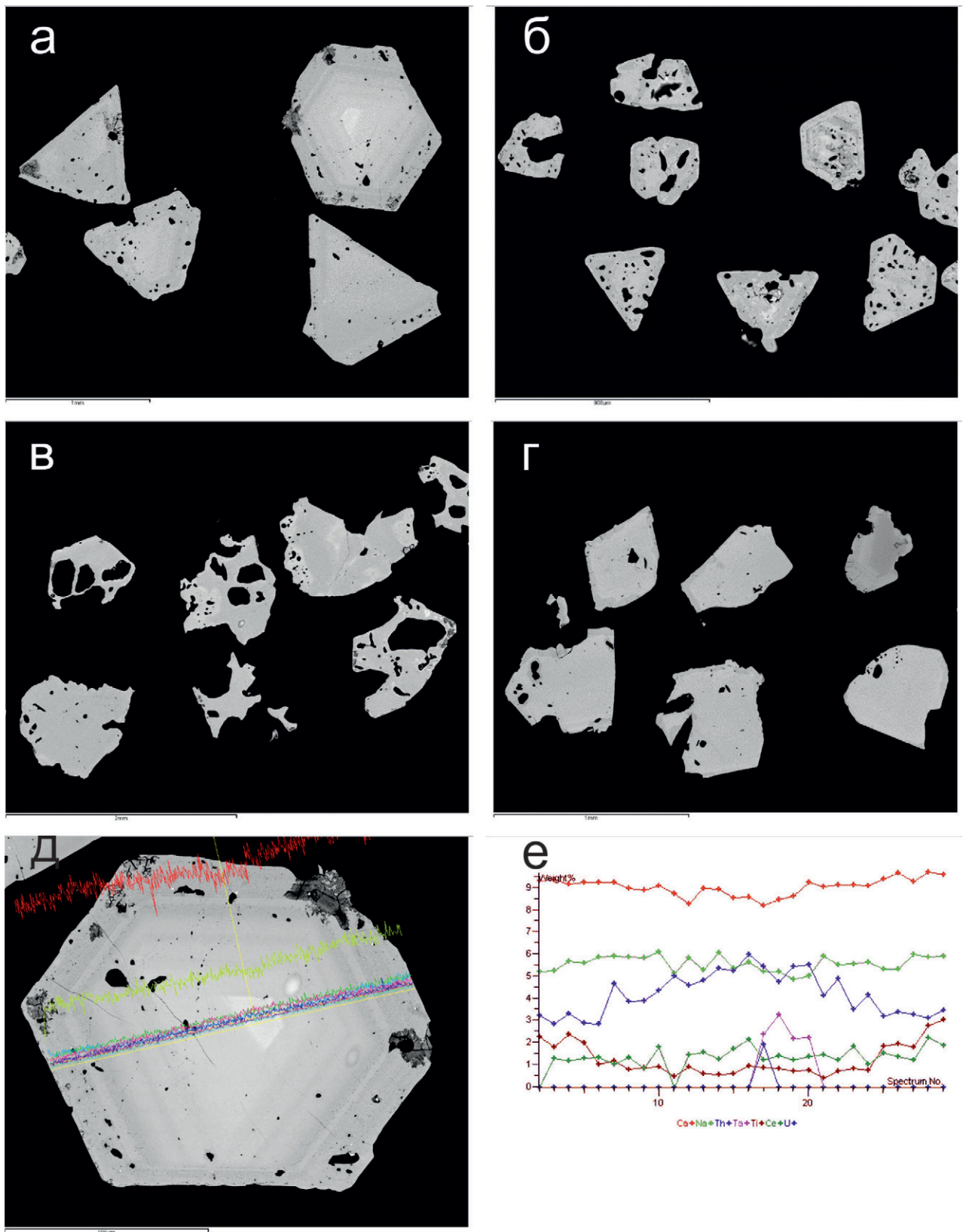


Рис. 5. Внутренняя структура зерен изученных образцов пирохлора массива Ковдор: изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE) – пробы 1079/2 (а), Линза I (б), 1066/3 (в), 1066/2 (г), концентрационный профиль вкост единичного зерна пирохлора (д) и вариограммы химических элементов (е) отражают внутреннюю гетерогенность отдельных зерен пирохлора

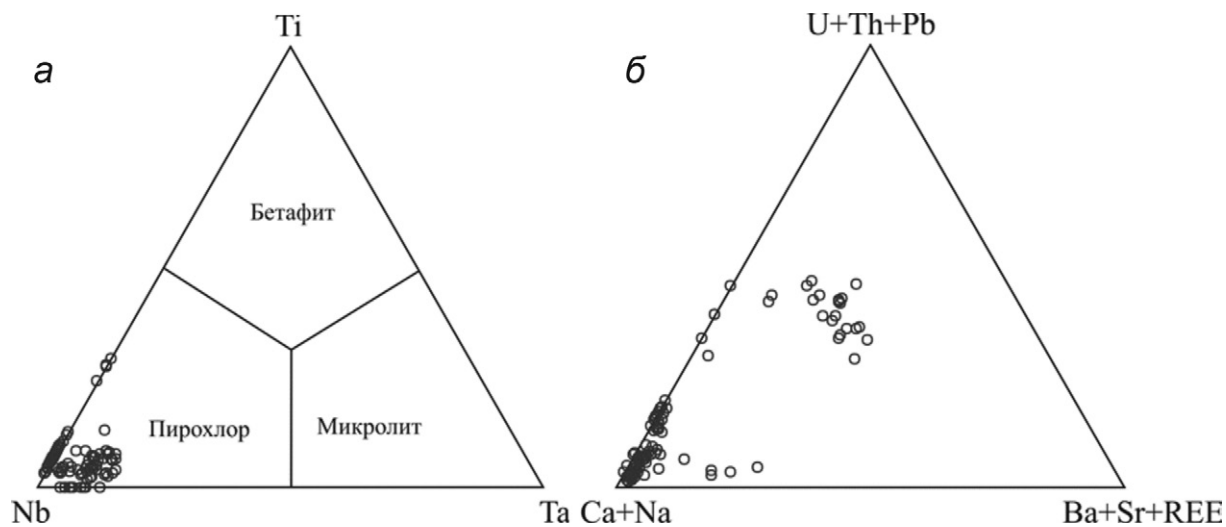


Рис. 6. Вариации химического состава пирохлоров в координатах Nb–Ta–Ti (а) и в координатах катионов позиции В (Ca + Na)–(U + Th + Pb)–(Ba + Sr + REE) (ф.е.) (б)

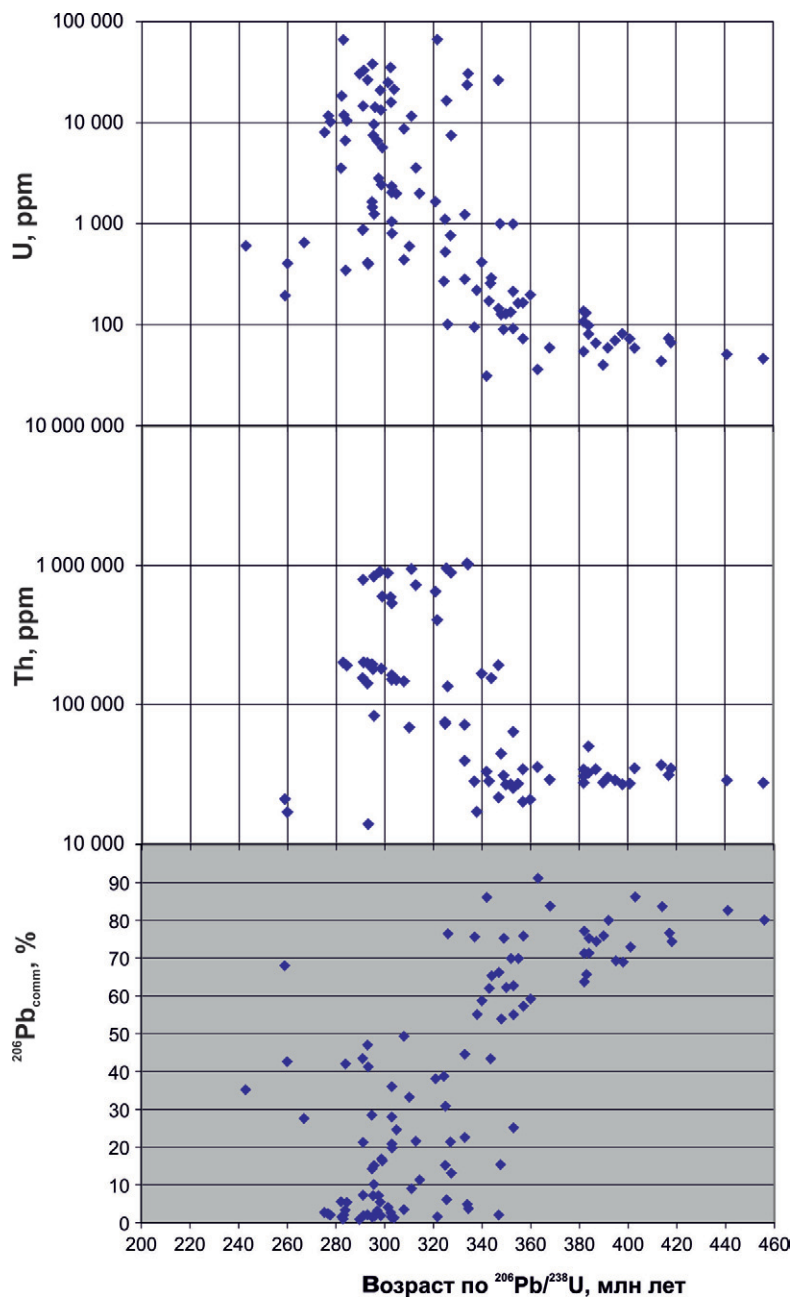


Рис. 7. Зависимость рассчитанного  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  возраста индивидуальных зерен пирохлора от его состава – содержания тория, урана и обычного свинца ( $^{206}\text{Pb}_{\text{com}}$ )

пирохлора из массива Ковдор является устойчиво повышенное содержание урана и тория, поэтому для масс-спектрометрических исследований отбирались зерна, в которых  $UO_2$  не превышало 10 и  $ThO_2$  не более 5–7 мас. %.

**Результаты и выводы.** Выполнено 105 U-Pb SHRIMP II анализов по пяти пробам пирохлора – в среднем по 20 анализов единичных зерен на пробу. Необходимо отметить, что при значительных вариациях как в содержании тория и урана, так и в уран-свинцовых отношениях изученный пирохлор из массива Ковдор в целом отличается повышенным (до 6,5 %) содержанием урана, крайне высоким содержанием тория (до 40 % и более) и высоким отношением Th/U (до 500–700). Отмечается определенная корреляция рассчитанных уран-свинцовых возрастов пирохлора различных проб с вариациями и величинами абсолютного содержания урана, тогда как содержание тория и нерадиогенного свинца мало влияют на величину U-Pb возраста (рис. 7). Так, для наиболее молодого пирохлора пр. 1066-4 с возрастом  $291 \pm 6$  млн лет содержание урана варьирует от 3000 ppm до 3 %, для пр. 1079-2 с возрастом  $295 \pm 9$  млн лет концентрация урана [U] изменяется от 100 ppm до 6,6 %, для пр. Южная с возрастом  $310,0 \pm 4,6$  млн лет вариации урана находятся в пределах 1650 ppm – 6,65 %, для пр. 1066-3 при возрасте  $333,0 \pm 4,7$  млн лет содержание U изменяется от 90 до 2000 ppm, а для пирохлора пр. Линза I от 30 до 400 ppm при возрасте  $363,4 \pm 7,8$  млн лет (рис. 7). Учитывая, что возраст щелочно-ультраосновного массива Ковдор, согласно результатам датирования различными изотопными методами, находится в пределах интервала 360–380 млн лет [4, 5, 7, 9, 17, 18], полученные нами оценки возраста с использованием уран-свинцовой системы пирохлора существенно занижены и могут отражать как влияние матричного эффекта, так и более позднее низкотемпературное закрытие уран-свинцовой системы пирохлора, а также реальные химические и структурные

преобразования кристаллов пирохлора при взаимодействии с поздними карбонатными флюидами.

Результаты локального U-Pb SHRIMP II анализа как отдельных проб пирохлора из пород массива Ковдор, так и суммарных, представленных на рис. 8 и 9, свидетельствуют о принципиальной возможности уран-свинцового датирования горных пород с помощью локального анализа минералов группы пирохлор и уран-пирохлор с высокими содержаниями урана и тория на ионном микрозонде SHRIMP II. Очевидным ограничением применения метода является подобие химического состава и кристаллической матрицы минерала, подобранных в качестве стандарта для аналитических измерений. Для пирохлора карбонатитов и фоскоритов массива Ковдор использованный нами стандарт пирохлора-331 оказался достаточно близким как по возрасту (230 и 380 млн лет), так и по содержанию нерадиогенного свинца и тория.

В то же время содержание урана в стандарте хоть и высокое (1500 ppm), но значительно ниже тех величин, которые были рассчитаны для пирохлора массива Ковдор (до 6,6 %). Можно ожидать, что при высоких содержаниях урана и тория продуцирующийся в результате радиоактивного распада свинец оказывается не в эквивалентной обычному свинцу кристаллохимической позиции и легче теряется кристаллом пирохлора, особенно из частично метамиктной кристаллической решетки. Это будет приводить к относительному занижению рассчитанного U-Pb возраста при увеличении суммарного содержания урана и тория, что и отражается на рис. 7. Вместе с тем эти графики показывают, что прямой зависимости между относительным занижением рассчитанного возраста и повышением содержания урана и тория нет, скорее можно говорить об увеличении разброса значений вычисленного возраста как при повышении суммарного содержания урана и тория, так и при его понижении. При этом наименьший разброс значений возраста отмечается для интервала значений от 340 до 360 млн лет и содержания урана в интервале концентраций от

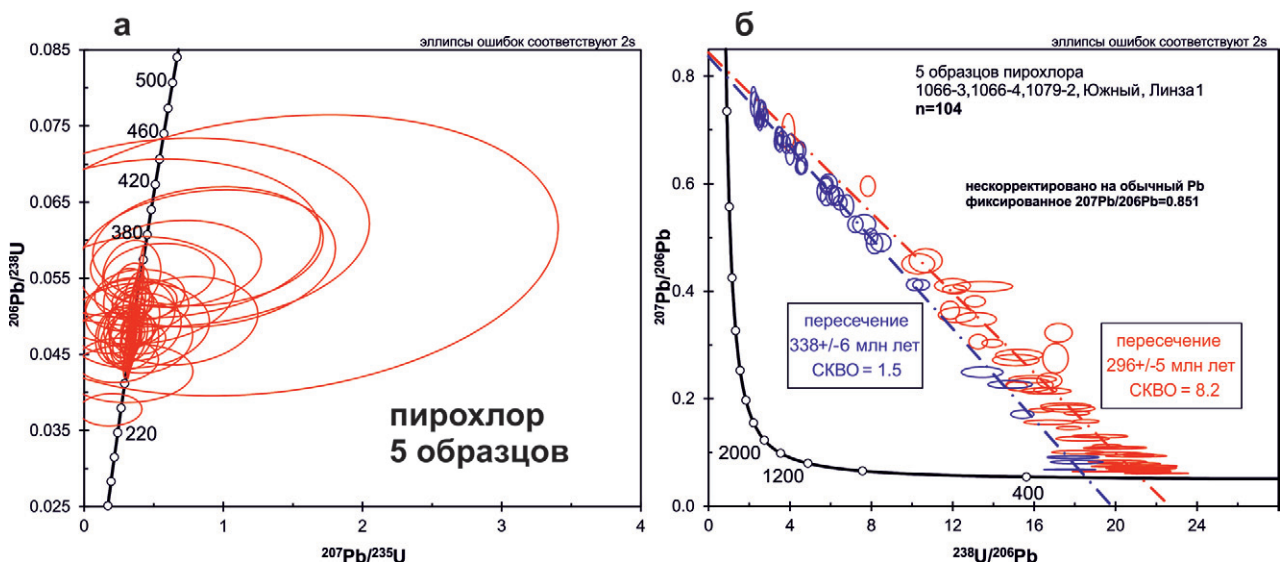


Рис. 8. Суммарные U-Pb диаграммы с конкордией для пяти образцов пирохлора из карбонатитов и фоскоритов массива Ковдор. Хорошо видна избыточная дисперсия возрастов изученных пирохлоров вдоль конкордии от 240 до 400 млн лет (а); в координатах  $^{207}Pb/^{206}Pb$ – $^{238}U/^{206}Pb$  все 104 анализа пирохлора образуют два тренда с закрепленным верхним пересечением с ординатой в 0,851 (модельный состав «обычного» свинца 380 млн лет назад), которые соответствуют возрастам  $296 \pm 5$  и  $338 \pm 6$  млн лет (б)

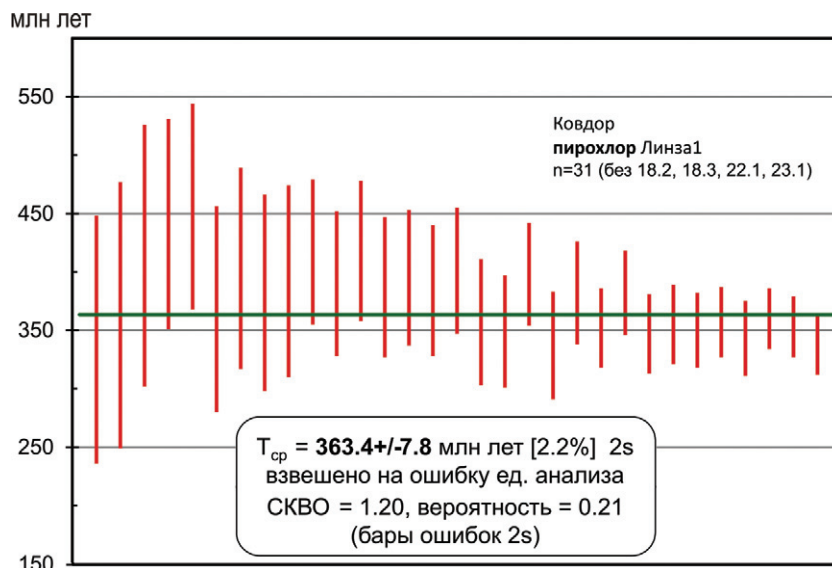


Рис. 9. Средневзвешенный рассчитанный возраст по отношению  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  для единичных зерен пироксидов пр. Линза I

100 до 300 ppm. Таким образом, связать недооценку рассчитанного U-Pb возраста с особенностями кристаллической структуры и состава измеряемой матрицы минерала и отличием этих характеристик от соответствующих для стандарта, а также с техническими особенностями измерения высоких ионных токов изотопов урана и тория в настоящее время вряд ли возможно.

Влияние повышенной доли обыкновенного (нерадиоогенного) свинца на рассчитанном U-Pb возрасте также не может существенно сказываться, так как с одной стороны его относительная доля существенно уменьшается для пироксидов с «молодым» возрастом по сравнению с относительно более «древними» (рис. 7, в), а с другой, использование расчета возраста с помощью 3D графиков [24] и моделей смешения с обыкновенным свинцом [23] приводит к аналогичным результатам. Альтернативным объяснением появления заниженных возрастов могут быть относительно низкие величины температуры закрытия уран-свинцовой системы пироксидов по сравнению с цирконом или повышенной диффузией свинца за счет большей метамагнетности кристаллической решетки, которая напрямую связана с содержанием урана и тория в минерале [6]. Отсутствие экспериментальных данных о диффузии урана и свинца в минералах группы пироксидов не позволяет количественно оценить влияние этого параметра на вычисленные возрасты, в то же время определенная корреляция с составом вмещающих пироксидов пород и их последовательное формирование при внедрении и кристаллизации полифазного щелочно-ультраосновного массива Ковдор не противоречит длительному низкотемпературному преобразованию пироксидов с изменением его химического состава и перекристаллизацией.

Образование и преобразование минералов группы пироксидов в карбонатах и фоскоритах массива Ковдор происходят последовательно в несколько этапов, сопоставимых с изменением уран-свинцовой систематики этих пироксидов. Если ранние пироксиды и уранпироксиды, формирующиеся в фоскоритах и ранних кальцитовых карбонатах, кристаллизовались 364 млн лет назад (рис. 9), то стронциевые и бариевые пироксиды из поздних кальцит-доломитовых карбонатитов 340 млн лет

назад, а их перекристаллизация с формированием поздних оторочек ториевых пироксидов происходила на поздних этапах при взаимодействии с метасоматизирующими флюидами 290 млн лет назад (рис. 8). Подобная эволюция химического состава и преобразования пироксидов известны и на других щелочно-ультраосновных массивах Карело-Кольского региона [1, 27].

Наши исследования производились в рамках работ по госконтракту № К41.2014.014 с Севзапнедра (Роснедра) по двум коллекциям пироксидов: одной – ВСЕГЕИ и другой, любезно предоставленной в наше распоряжение сотрудником кафедры минералогии СПбГУ Н. И. Красновой, которой авторы выражают самую глубокую признательность.

1. Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г. и др. Каледонский комплекс щелочно-ультраосновных и карбонатитовых пород Кольского полуострова и Северной Карелии (геология, петрология, минералогия и геохимия). – М.: Недра, 1965. – 772 с.

2. Недосекова И.Л., Прибавкин С.В. Рудная ниобиевая минерализация редкометалльных месторождений и рудопроявлений Ильмено-Вишневогорского щелочно-карбонатитового комплекса (Южный Урал) // Ежегодник-2014. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2015. Т. 162. – С. 175–183.

3. Субботин В.В., Субботина Г.Ф. Минералы группы пироксидов из фоскоритов и карбонатитов Кольского полуострова // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3(2). – С. 273–284.

4. Amelin Yu., Zaitsev A.N. Precise geochronology of phosphorites and carbonatites: the critical role of U-series disequilibrium in age interpretations // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. Vol. 66. P. 2399–2419.

5. Bell K., Zaitsev A.N., Spratt J. et al. Elemental, lead and sulphur isotopic compositions of galena from Kola carbonatites, Russia – implications for melt and mantle evolution // Mineralogical Magazine. 2015. Vol. 79(2). – P. 219–241.

6. Cherniak D.J. Diffusion in accessory minerals: zircon, titanite, apatite, monazite and xenotime // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2010. Vol. 72. – P. 827–869.

7. Downes H., Balaganskaya E., Beard A. et al. Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review // Lithos. 2005. Vol. 85. – P. 48–75.

8. Krasnova N.I., Balaganskaya E.G., Garcia D. Kovdor – classic phosphorites and carbonatites // Phosphorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola



- Alkaline Province / F. Wall, A.N. Zaitsev. Mineralogical Society Series. Mineralog. Soc. London. 2004. Vol. 10. — P. 99–132.
9. 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 ages for all magmatism // *Lithos*. 1993. Vol. 30. — P. 33–44.
  10. Lee M.J., Lee J.I., Garcia D. et al. Pyrochlore chemistry from the Sokli phoscorite-carbonatite complex, Finland: implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association // *Geochem. J.* 2006. Vol. 40. — P. 1–13.
  11. Lee M.J., Lee J.I., Hur S.D. et al. Sr-Nd-Pb isotopic compositions of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, Kola Peninsula, NW Russia // *Lithos*. 2006. Vol. 91. — P. 250–261.
  12. Ludwig K.R. User's manual for Isoplot/Ex. Version 2.49. A geochronological toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center, Berkeley, CA, USA. Spec. Pub. Vol. 1a. 2003. — 75 p.
  13. Lumpkin G.R., Ewing R.C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: pyrochlore subgroup // *Am. Mineralogist*. 1995. Vol. 80. — P. 732–743.
  14. Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Sokharev V.A. et al. 3D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex (Russia) // *Mineralium Deposita*. 2015. Vol. 51. — P. 131–149.
  15. Millonig L.J., Gerdes A., Groat L.A. The effect of amphibolite facies metamorphism on the U-Th-Pb geochronology of accessory minerals from meta-carbonatites and associated meta-alkaline rocks // *Chem. Geology*. 2013. Vol. 353. — P. 199–209.
  16. Pöml P., Menneken M., Stephan T. et al. Mechanism of hydrothermal alteration of natural self-irradiated and synthetic crystalline titanate-based pyrochlore // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. Vol. 71. — P. 3311–3322.
  17. Rodionov N.V., Belyatsky B.V., Antonov A.V. et al. Comparative in-situ U-Th-Pb geochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia // *Gondwana Research*. 2012. Vol. 21. — P. 728–744.
  18. Rukhlov A.S., Bell K. Geochronology of carbonatites from the Canadian and Baltic Shields, and the Canadian Cordillera: clues to mantle evolution // *Mineralogy and Petrology*. 2010. Vol. 98. — P. 11–54.
  19. Stacey J.S., Kramers J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975. Vol. 26. — P. 207–221.
  20. Verhulst A., Balaganskaya E., Kirmarsky Yu., Demaiffe D. Petrological and geochemical (trace elements and Sr-Nd isotopes) characteristics of the Palaeozoic Kovdor ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion (Kola Peninsula, NW Russia) // *Lithos*. 2000. Vol. 51. — P. 1–25.
  21. Wetzel F., Schmitt A.K., Kronz A., Worner G. In situ  $^{238}\text{U}$ – $^{230}\text{Th}$  disequilibrium dating of pyrochlore at sub-millennial precision // *Amer. Mineralogist*. 2010. Vol. 95. — P. 1353–1356.
  22. Williams C.T. The occurrence of niobian zirconolite, pyrochlore and baddeleyite in the Kovdor carbonatite complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2010. Vol. 60. — P. 639–646.
  23. Wendt I. A three-dimensional U-Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition // *Isotope Geosci.* 1984. Vol. 2. — P. 1–12.
  24. Wendt I. Geometric considerations of the three-dimensional U/Pb data presentation // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1989. Vol. 94(2). — P. 231–235.
  25. Zaitsev A., Polezhaeva L. Dolomite-calcite textures in early carbonatites of the Kovdor ore deposit, Kola Peninsula, Russia: their genesis and application for calcite-dolomite geothermometry // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994. Vol. 115. — P. 339–344.
  26. Zaitsev A., Bell K. Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of the source and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola Peninsula, Russia // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1995. Vol. 121. — P. 324–335.
  27. Zaitsev A.N., Williams C.T., Wall F., Zolotarev A.A. Evolution of chemical composition of pyrochlore group minerals from phoscorites and carbonatites of the Khibina alkaline massif // *Geology of Ore Deposits*. 2012. Vol. 54(7). — P. 503–515.
- 
1. Kukharev A.A., Orlova M.P., Bulakh A.G. et al. Kaledonskij kompleks shchelochno-ul'traosnovnyh i karbonatitovyh porod Kol'skogo poluostrova i Severnoj Karelii (geologiya, petrologiya, mineralogiya i geohimiya) [The Caledonian Complexes of Ultrabasic-Alkaline and Carbonatite Rocks on Kola Peninsula and in Northern Karelia (Geology, Petrology, Mineralogy and Geochemistry)]. Moscow: Nedra. 1965. 772 p.
  2. Nedosekova I.L., Pribavkin S.V. Nb-ore mineralization of rare-metal ore deposits and occurrences within Ilmeny-Vishnevogory alkaline-carbonatite complex (S. Urals). *Yearbook-2014*. Ekaterinburg. IGG Urals Branch of RAS. 2015. Vol. 162, pp. 175–183. (In Russian).
  3. Subbotin V.V., Subbotina G.F. Pyrochlore group minerals from phoscorites and carbonatites of Kola Peninsula. *Vestnik MGTU*. 2000. Vol. 3(2), pp. 273–284. (In Russian).
  4. Amelin, Yu., Zaitsev, A.N. 2002: Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: the critical role of U-series disequilibrium in age interpretations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, 2399–2419.
  5. Bell, K., Zaitsev, A.N., Spratt, J., Frojdo, S., Rukhlov, A.S. 2015: Elemental, lead and sulfur isotopic compositions of galena from Kola carbonatites, Russia – implications for melt and mantle evolution. *Mineralogical Magazine*. vol. 79(2), 219–241.
  6. Cherniak, D.J. 2010: Diffusion in accessory minerals: zircon, titanite, apatite, monazite and xenotime. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 72. 827–869.
  7. Downes, H., Balaganskaya, E., Beard, A., Liferovich, R., Demaiffe, D. 2005: Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review. *Lithos*, vol. 85, 48–75.
  8. Krasnova, N.I., Balaganskaya, E.G., Garcia, D. 2004: Kovdor – classic phoscorites and carbonatites. In Wall, F., Zaitsev, A.N. (eds.): *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province*. *Mineralogical Society Series*. Mineralogical Society, London. vol. 10, 99–132.
  9. Kramm, U., Kogarko, L.N., Kononova, V.A., Vartiainen, H. 1993: The Kola alkaline province of the CIS and Finland: Precise Rb-Sr ages define 380–360 Ma ages for all magmatism. *Lithos*, vol. 30, 33–44.
  10. Lee, M.J., Lee, J.I., Garcia, D., Moutte, J., Williams, C.T., Wall, F., Kim, Y. 2006: Pyrochlore chemistry from the Sokli phoscorite-carbonatite complex, Finland: implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association. *Geochemical Journal*, vol. 40, 1–13.
  11. Lee, M.J., Lee, J.I., Hur, S.D., Kim, J., Moutte, J., Balaganskaya, E. 2006: Sr-Nd-Pb isotopic compositions of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, Kola Peninsula, NW Russia. *Lithos*. vol. 91, 250–261.
  12. Ludwig, K.R. 2003: User's manual for Isoplot/Ex. Version 2.49. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center, Berkeley, CA, USA. Spec. Pub. vol. 1a*, 75.
  13. Lumpkin, G.R., Ewing, R.C. 1995: Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: pyrochlore subgroup. *Am. Mineralogist*, vol. 80, 732–743.
  14. Mikhailova, J.A., Kalashnikov, A.O., Sokharev, V.A., Pakhomovsky, Y.A., Konopleva, N.G., Yakovenchuk, V.N., Bazai, A.V., Goryainov, P.M., Ivanyuk, G.Yu. 2015: 3D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex (Russia). *Mineralium Deposita*, vol. 51, 131–149.
  15. Milloni, L.J., Gerdes, A., Groat, L.A. 2013: The effect of amphibolite facies metamorphism on the U-Th-Pb geochronology of accessory minerals from meta-carbonatites



and associated meta-alkaline rocks. *Chemical Geology*, vol. 353, 99–209.

16. Pöml, P., Menneken, M., Stephan, T. et al. 2013: Mechanism of hydrothermal alteration of natural self-irradiated and synthetic crystalline titanate-based pyrochlore. *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 71, 3311–3322.

17. Rodionov, N.V., Belyatsky, B.V., Antonov, A.V., Kapitono, I.N., Sergeev, S.A. 2012: Comparative in-situ U–Th–Pb geochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline–ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Gondwana Research*, vol. 21, 728–744.

18. Rukhlov, A.S., Bell, K. 2010: Geochronology of carbonatites from the Canadian and Baltic Shields, and the Canadian Cordillera: clues to mantle evolution. *Mineralogy and Petrology*, vol. 98, 11–54.

19. Stacey, J.S., Kramers, J.D. 1975: Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Letters*, vol. 26, 207–221.

20. Verhulst, A., Balaganskaya, E., Kirnarsky, Yu., Demaiffe, D. 2000: Petrological and geochemical (trace elements and Sr–Nd isotopes) characteristics of the Palaeozoic Kovdor ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion (Kola Peninsula, NW Russia). *Lithos*, vol. 51, 1–25.

21. Wetzel, F., Schmitt, A.K., Kronz, A., Worner, G. 2010: In situ 238U–230Th disequilibrium dating of pyrochlore at

sub-millennial precision. *American Mineralogist*, vol. 95, 1353–1356.

22. Williams, C.T. 2010: The occurrence of niobian zirconolite, pyrochlore and baddeleyite in the Kovdor carbonatite complex, Kola Peninsula, Russia. *Mineralogical Magazine*, vol. 60, 639–646.

23. Wendt, I. 1984: A three-dimensional U–Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition. *Isotope Geoscience*, vol. 2, 1–12.

24. Wendt, I. 1989: Geometric considerations of the three-dimensional U/Pb data presentation. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 94(2), 231–235.

25. Zaitsev, A., Polezhaeva, L. 1994: Dolomite-calcite textures in early carbonatites of the Kovdor ore deposit, Kola peninsula, Russia: their genesis and application for calcite-dolomite geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 115, 339–344.

26. Zaitsev, A., Bell, K. 1995: Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of the source and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 121, 324–335.

27. Zaitsev, A.N., Williams, C.T., Wall, F., Zolotarev, A.A. 2012: Evolution of chemical composition of pyrochlore group minerals from phoscorites and carbonatites of the Khibina alkaline massif. *Geology of Ore Deposits*, vol. 54(7), 503–515.

---

*Лепехина Елена Николаевна* – науч. сотрудник, Центр изотопных исследований (ЦИИ) ВСЕГЕИ<sup>1</sup>.

<elena\_lepekhina@vsegei.ru>

*Антонов Антон Владимирович* – зав. сектором, ЦИИ ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <avlan.online@gmail.com>

*Беляцкий Борис Владимирович* – вед. инженер, ЦИИ ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <bbelyatsky@mail.ru>

*Родионов Николай Викторович* – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, ЦИИ ВСЕГЕИ<sup>1</sup>.

<nickolay\_rodionov@vsegei.ru>

*Бережная Наталья Георгиевна* – канд. геол.-минер. наук, зав. сектором, ЦИИ ВСЕГЕИ<sup>1</sup>.

<natalia\_berezhnaya@vsegei.ru>

*Шевченко Сергей Семенович* – канд. геол.-минер. наук, зам. ген. директора, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <sergey\_shevchenko@vsegei.ru>

*Сергеев Сергей Андреевич* – канд. геол.-минер. наук, профессор, зав. отделом, ЦИИ ВСЕГЕИ<sup>1</sup>.

<sergey\_sergeev@vsegei.ru>

*Lepekhina Elena Nickolaevna* – Researcher, Center for Isotope Researches (CIR) VSEGEI<sup>1</sup>. <elena\_lepekhina@vsegei.ru>

*Antonov Anton Vladimirovich* – Head of Sector, CIR VSEGEI<sup>1</sup>. <avlan.online@gmail.com>

*Belyatsky Boris Vladimirovich* – Leading Engineer, CIR VSEGEI<sup>1</sup>. <bbelyatsky@mail.ru>

*Rodionov Nickolay Victorovich* – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, CIR VSEGEI<sup>1</sup>.

<nickolay\_rodionov@vsegei.ru>

*Berezhnaya Natalia Georgievna* – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Head of Sector, CIR VSEGEI<sup>1</sup>.

<natalia\_berezhnaya@vsegei.ru>

*Shevchenko Sergey Semenovich* – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Deputy Director of VSEGEI<sup>1</sup>.

<sergey\_shevchenko@vsegei.ru>

*Sergeev Sergey Andreevich* – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Professor, Head of the entire department, CIR VSEGEI<sup>1</sup>. <sergey\_sergeev@vsegei.ru>

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106, Россия.

A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI). 74 Sredny Prospect, St. Petersburg, 199106, Russia.