

ГЕОХИМИЯ

УДК 550.42

ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ  
СИЛИКАТ–КАРБОНАТ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОРОД  
МАССИВА КОВДОР (КОЛЬСКИЙ П-ОВ)

© 2023 г. Член-корреспондент РАН Е. О. Дубинина<sup>1,\*</sup>, А. С. Морозова<sup>1</sup>, И. Т. Расс<sup>1</sup>, А. С. Авдеенко<sup>1</sup>

Поступило 03.07.2023 г.

После доработки 04.07.2023 г.

Принято к публикации 04.07.2023 г.

Впервые проведено изучение соотношений величин  $\delta^{18}\text{O}$  как в карбонатной, так и в силикатной (Ol, Phl, Mt) составляющих пород (кальцитовые карбонатиты, фоскориты, ийолиты, турьииты) Ковдорского массива, с целью прояснения роли процессов контаминации, ретроградного обмена и высокотемпературного фракционирования в магматической системе. Установлено, что процессы корровой контаминации не фиксируются в изотопных характеристиках силикатной части пород, а величины  $\delta^{18}\text{O}$  оливина, флогопита и магнетита занижены по сравнению с составами, характерными для равновесия с мантийным перидотитом. В то же время карбонатная составляющая пород показывает комплементарное обогащение изотопом  $^{18}\text{O}$  по отношению к составу производных мантийных расплавов. Оценки температуры закрытия изотопной системы кислорода оливина и скоростей остывания пород не поддерживают гипотезу о ретроградном изотопном обмене. Предложена гипотеза о наличии стадии перераспределения изотопов кислорода между силикатной и карбонатной составляющими расплавов в магматической системе, которое имело место до начала становления массива Ковдор и его остывания. Согласно кислородным изотопным данным, в этот момент карбонатная составляющая могла резко преобладать (в 1.5–4.5 раза) над силикатной.

**Ключевые слова:** изотопы кислорода, фракционирование, изотопы углерода, карбонатиты, оливин, температура закрытия, скорость остывания пород, массив Ковдор

**DOI:** 10.31857/S268673972360145X, **EDN:** FOTBMA

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия стабильных изотопов легких элементов имеет высокую информативность в установлении истории формирования магматических комплексов, в том числе – карбонатитов. Основная часть опубликованных данных по геохимии стабильных изотопов для карбонатитов относится к  $\delta^{18}\text{O}$ - и  $\delta^{13}\text{C}$ -характеристикам карбонатной части пород, которые рассматриваются в координатах  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  относительно полей первичного магматического карбоната (PIC, [1]) или состава мантийных карбонатитов – производных мантийных расплавов (PMC) ([2] и др.). Отклонения измеренных составов карбонатов от этих полей рассматриваются в рамках известных процессов: смешения с карбонатами корового источника, частичного разложения карбонатов с отделением  $\text{CO}_2$ , воздействия флюида или гидротермальных

растворов. Этот подход известен с конца прошлого века [3], и за тридцать последних лет накоплен большой массив данных по изотопному составу O и C в карбонатных минералах карбонатитов. Работы, посвященные изучению изотопного состава кислорода силикатной части карбонатитов, можно считать единичными. Кроме небольшого количества данных, приведенных в [4] и [5], где была проведена оценка температуры закрытия изотопной системы кислорода (Tc) биотита (440–560°C) и магнетита (700–770°C) для отдельных карбонатитовых комплексов США, Канады и Бразилии, данных об изотопном составе кислорода в силикатах карбонатитов практически не известно. Диапазон величин Tc, полученный [5], привел авторов к выводу о протекании процессов ретроградного изотопного обмена на стадии остывания карбонатитовых тел, при котором в роли диффузионной среды, по мнению авторов, выступала карбонатная фаза.

Для карбонатитовых комплексов нередко возникает ситуация, когда изотопные данные в координатах  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  оказываются смещеными от поля PIC в сторону обогащения тяжелыми изо-

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: elenadelta@gmail.com

топами  $^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}$ , что можно рассматривать либо как участие осадочного карбонатного вещества, либо как результат изотопного фракционирования в условиях мантии [2, 6], во время которого происходит перераспределение изотопов кислорода и углерода между силикатным и карбонатным расплавами. Часто такое смещение проявляется в карбонатитовых комплексах, для которых геологическая ситуация исключает вклад корового карбонатного вещества, что характерно и для Ковдора [7]. Если принять гипотезу о формировании изотопных параметров карбонатов Ковдора в процессе высокотемпературного фракционирования карбонат-силикатной системы, стоит ожидать, что этот процесс должен проявиться и в изотопных характеристиках силикатных минералов. Чтобы проследить этот процесс, требуется, как минимум, его дифференциация от ретроградного изотопного обмена, на возможность которого указывалось в [5]. С целью установления взаимоотношений в карбонат-силикатной системе при формировании массива Ковдор нами проведено изучение изотопного состава кислорода силикатной (оливин, флогопит, пироксены, магнетит) и карбонатной составляющих пород данного массива.

### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАССИВА КОВДОР

Ковдорский массив ( $378.6 \pm 0.4$  млн лет) [8], расположенный на Кольском полуострове среди гнейсов позднего архея–раннего протерозоя, хорошо изучен, его строению посвящена обширная литература ([7, 9] и многие другие). Массив щелочно-ультраосновных пород имеет типичное кольцевое строение: центральную позицию занимают оливиниты, а последовательно внедрявшаяся нефелиновые пироксениты, мелилитодержащие породы, мельтейгиты и ийолиты окольцовывают оливиновое ядро. Все эти породы прорываются карбонатитами, внедрение которых предваряется и сопровождается сопутствующими флюидами, метасоматически изменяющими ранее образованные породы. В северной внутренней части массива кальцитовые карбонатиты образуют крупные жилы (так называемый флогопитовый комплекс) [10], где проявлены флогопитизированные и пироксенизированные оливиниты и карбонатизированные пироксен-флогопитовые породы. В юго-западной части Ковдорского массива, в зоне меридиональных разломов на контакте пироксенитов и ийолитов присутствует обособленный карбонатитовый комплекс, тесно ассоциированный с фоскоритами<sup>1</sup> [11], который состоит

из сопряженных крутопадающих жильных тел, выклинивающихся на глубине 2.5 км [9, 12].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

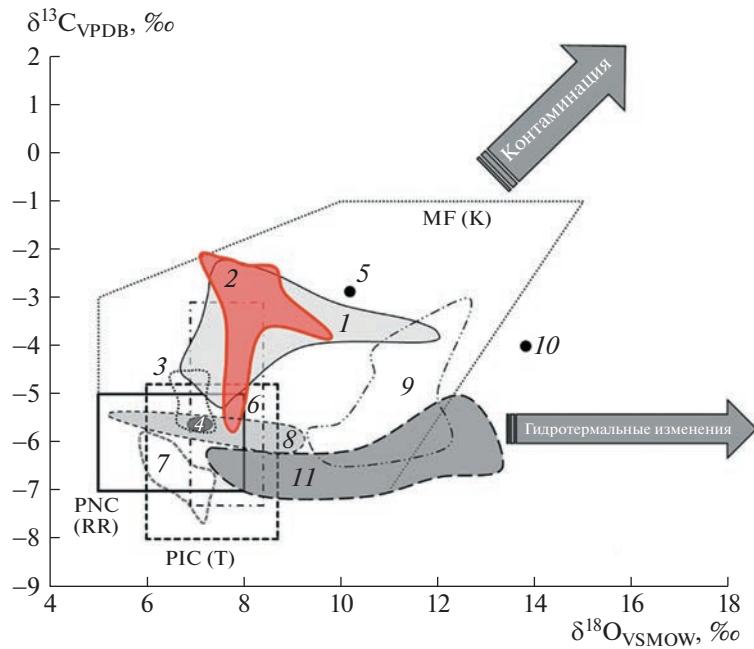
Для исследований мы использовали представительные образцы магматических пород фоскорит-карбонатитового комплекса (кальцитовый карбонатит, фоскорит, ийолит), флогопитового комплекса (кальцитовый карбонатит) и турият (г. Высокая). Кроме изотопных параметров карбонатной составляющей, определенных в валовых пробах, изотопный состав кислорода был изучен в оливине, магнетите, флогопите, пироксene и нефелине одних и тех же образцов. Для этого представительные фрагменты пород ( $\approx 100$  г) были измельчены и просеяны через сита разной размерности. Тонкозернистая часть образца использовалась для изотопного анализа кислорода и углерода карбонатной составляющей. Более крупные фракции были обработаны раствором HCl до полного удаления карбонатного материала, промыты дистиллированной водой и высушены. После этого силикатная часть, содержащая оксиды, была разобрана под бинокулярным микроскопом на мономинеральные фракции. Правильность отбора минералов контролировалась путем измерения состава выборочных зерен на сканирующем электронном микроскопе “JSM”-5610LV (ИГЕМ РАН).

Изотопный анализ карбонатной части валовых проб и отдельных зерен кальцита проведен на масс-спектрометре DeltaV+, сопряженном с комплексом GasBenchII работающем в режиме постоянного потока гелия (CF IRMS). Разложение карбонатов проводилось ортофосфорной кислотой при  $70^\circ\text{C}$ . Все образцы были измерены 2–3 раза, точность измерений величин  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  составила  $\pm 0.1\text{\%}$ . Анализ изотопного состава кислорода силикатных минералов и оксидов был проведен методом фторирования с применением лазерного нагрева. Измерения проводились в режиме двойного напуска на масс-спектрометре Delta<sup>plus</sup> (“Thermo, Finnigan”). Точность измерения величин  $\delta^{18}\text{O}$  составила  $\pm 0.1\text{\%}$  или лучше.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

*Карбонатная составляющая.* Величины  $\delta^{18}\text{O}$  в валовых пробах карбонатов варьируют от 7.8 до  $9.6\text{\%}$ , величины  $\delta^{13}\text{C}$  – от  $-5.8$  до  $-2.7\text{\%}$ . Более узкий диапазон данных величин установлен для единичных кристаллов чистого кальцита, отобранных вручную из штуфных образцов ( $\delta^{18}\text{O} = 7.2\ldots 8.2\text{\%}$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -3.6\ldots -2.4\text{\%}$ ). По отношению к составу первичного магматического карбоната (PIC) и мантийных карбонатитов (PMC) эти диапазоны занимают позицию на

<sup>1</sup> Фоскориты – магматические породы, состоящие из тех же минералов – карбоната, апатита, магнетита и силиката – оливина и (или) флогопита, что и карбонатиты, но карбоната в них значительно меньше (30–5%).



**Рис. 1.** Величины  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатной части пород Ковдора в сравнении с данными для некоторых карбонатитов мира: 1 – карбонатиты Кольского п-ова: Турой Мыс, Вуориярви, Сокли (D-04); 2 – Ковдор (настоящая работа); 3 – Канада (Ока, H-03); 4 – США (Магнет Коу, H-03); 5 – Канада (Эссонвиль, H-03); 6 – Швеция (Альне, T-67); 7 – Танзания (Олдоно Ленгган, KZ-06); 8 – Забайкалье (Халюта, D-10); 9 – Китай (Miaoya, C-18); 10 – Индия (Чхота Удайпур, RR-06); 11 – Бразилия (Араша, Каталао, Тапира – SC-95; Якупиранга – H-03). PIC – первично-магматический карбонат (T-67), PNC – первичный карбонатит мантийного происхождения (RR-06), поле MF – составы карбонатов, формирующиеся за счет изотопного фракционирования в мантийных условиях (Kyser, 1990). Сокращения: D-04 – [13]; H-03 – [5]; T-67 – [1]; KZ-06 – [14]; C-18 – [15]; D-10 – [16]; RR-06 – [2]; SC-95 – [4].

уровне верхних границ значений  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  и выходят за пределы данных полей на изотопной “карбонатной” диаграмме (рис. 1).

**Силикаты и окислы.** Изотопный состав кислорода силикатных минералов и магнетита в образцах ийолита из фоскорит-карбонатитового комплекса показывает закономерное обеднение изотопом  $^{18}\text{O}$  по сравнению со значениями, характерными для оливина мантийных перidotитов ( $5.18 \pm 0.28\text{\%}$ ) [17] и равновесных с ним минералов. Величины  $\delta^{18}\text{O}$  магнетита составляют интервал  $1.2\text{--}2.2\text{\%}$ , оливина  $3.9\text{--}4.8\text{\%}$ , флогопита  $4.3\text{--}5.4\text{\%}$ , пироксена  $4.9\text{--}5.1\text{\%}$ , и нефелина  $4.6\text{--}5.3\text{\%}$ . На рис. 2 а, б приведены данные по изотопному составу кислорода магнетита и флогопита относительно изотопного состава кислорода карбонатной части пород. Для сравнения на этих рисунках показаны имеющиеся данные для карбонатитов США, Канады и Бразилии [4, 5]. Результаты, полученные для массива Ковдор, находятся в общей последовательности положительной связи величин  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов и силикатов, что указывает как на их общий источник кислорода, так и на процесс активного взаимодействия их изотопных систем.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее для карбонатов массива Ковдор [13] были установлены узкие пределы вариаций  $\delta^{18}\text{O}$  ( $7.4 \pm 0.1\text{\%}$ ) при более широких вариациях величин  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-5.2\text{...}-2.6\text{\%}$ ). Нами получены более значительные вариации изотопного состава кислорода при примерно тех же вариациях изотопного состава углерода. Все полученные значения для карбонатов находятся на верхнем пределе боксов PIC и PNC, но большей частью выходят за их рамки (рис. 1). Тем не менее, как и для многих классических карбонатитов, изотопные параметры Ковдора находятся в так называемом поле мантийного высокотемпературного фракционирования [6], в пределах которого могут находиться составы карбонатитов, не испытавших приноса изотопно-“тяжелого” осадочного карбонатного вещества. Действительно, геологическая позиция Ковдорского массива не предполагает контаминацию осадочным карбонатом. Об этом свидетельствуют и пониженные величины  $\delta^{18}\text{O}$  силикатных минералов и окислов, которые в случае контаминации изотопно-“тяжелым” веществом осадочного происхождения должны иметь повышенные значения.

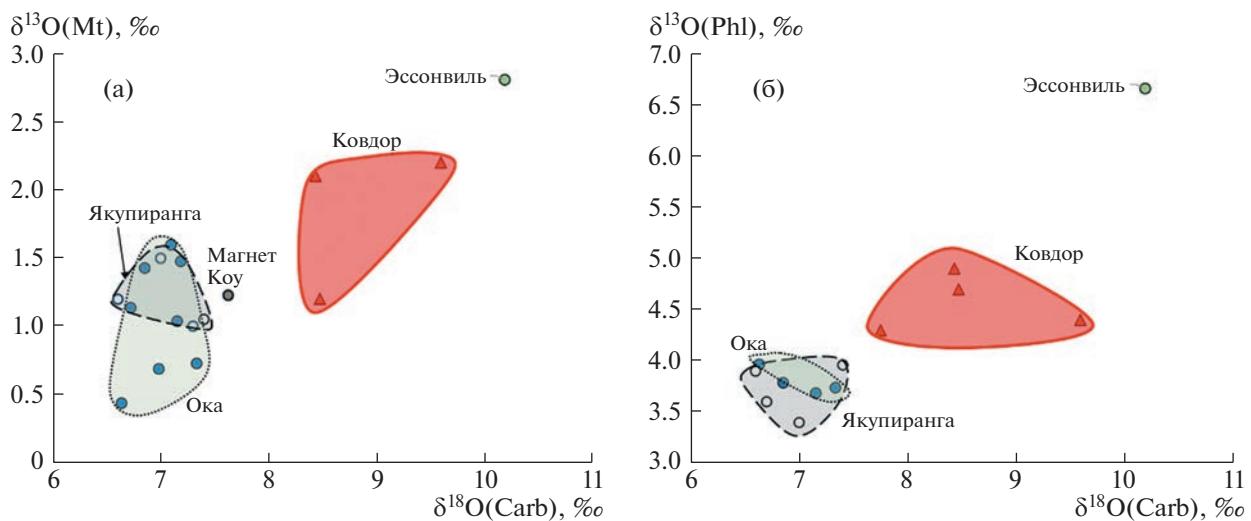


Рис. 2. Изотопный состав кислорода магнетита (а) и флогопита (б) относительно величин  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатной части образцов карбонатитов. Данные для карбонатитов Канады, США и Бразилии приведены согласно [4, 5].

Взаимоотношения величин  $\delta^{18}\text{O}$  между силикатной и карбонатной фазами карбонатитов Kovdora можно назвать комплементарными: если в карбонатной составляющей наблюдаются повышенные значения этих величин относительно поля мантийных карбонатитов (PMC) (рис. 1), то в силикатной части величины  $\delta^{18}\text{O}$  понижены относительно величин, характерных для “мантийных” равновесий. Например, для оливина получен интервал значений от  $3.9 \pm 0.1$  до  $4.8 \pm 0.2\text{‰}$ , что заметно ниже, чем диапазон величин  $\delta^{18}\text{O}$ , характеризующих оливин мантийных перidotитов ( $5.18 \pm 0.28\text{‰}$ ) [17]. Ранее [5] было выска-

зано предположение, что пониженные величины  $\delta^{18}\text{O}$  силикатных минералов карбонатитов являются результатом ретроградного обмена, протекающего при остывании массивов. Однако в этой работе не изучался оливин, который имеет низкие скорости диффузии кислорода [18] и надежно фиксирует температуру закрытия своей изотопной системы кислорода ( $T_c$ ). Используя величины  $\delta^{18}\text{O}$  для оливинов и других минералов изученных пород, мы оценили  $T_c$  оливинов по уравнению, которое учитывает количественные соотношения минералов в остывающей породе [19]:

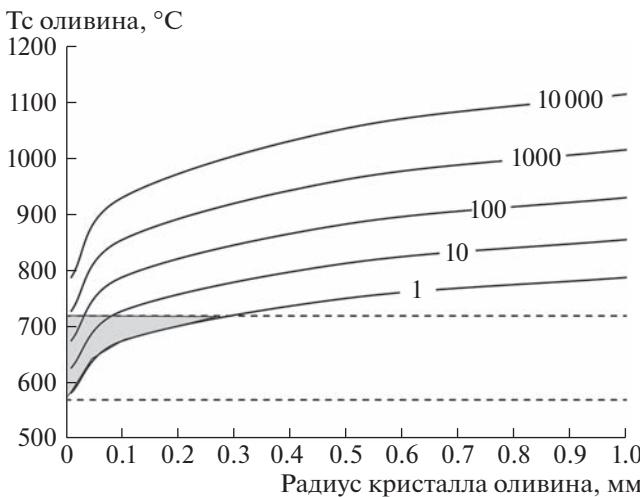
$$T_{\text{Ol}} (\text{°C}) = \sqrt{\frac{A_{\text{Ol}-\text{Cc}} \times 10^6 (X_{\text{Cc}} + X_{\text{Mt}} (1 + A_{\text{Cc-Mt}}/A_{\text{Ol-Cc}})))}{(\delta_{\text{Ol}} - \delta_{\text{R}})}} - 273,$$

где  $T_{\text{Ol}}$  (°C) –  $T_c$  оливинов,  $A_{\text{Ol}-\text{Cc}}$ ,  $A_{\text{Cc-Mt}}$  – коэффициенты термометрических уравнений для минеральных пар оливин–кальцит и кальцит–магнетит [20],  $X_{\text{Cc}}$ ,  $X_{\text{Mt}}$  – доля кислорода, приходящаяся на кальцит и магнетит в породе соответственно,  $\delta_{\text{Ol}}$  – величина, соответствующая измеренной величине  $\delta^{18}\text{O}$  (Ol),  $\delta_{\text{R}} = X_{\text{Ol}}\delta_{\text{Ol}} + X_{\text{Mt}}\delta_{\text{Mt}} + X_{\text{Cc}}\delta_{\text{Cc}}$  – баланс масс для породы.

В расчете полагалось, что изотопная система кислорода оливинов испытывала влияние, главным образом, магнетита и кальцита, поскольку в изученных образцах содержание флогопита крайне мало. Для карбонатитов и фоскоритов из фоскорит–карбонатитового комплекса полученные оценки  $T_c$  оливинов составили 720 и 570°C соответственно, а для карбонатитов из флогопитового карьера мы получили оценку 700°C. Эти величи-

ны близки к опубликованным [5] для карбонатитовых массивов Бразилии, Канады и США, полученные без учета взаимного влияния минералов, по простым соотношениям величин  $\delta^{18}\text{O}$  в минеральных парах Cc–Mt и Cc–Bt. Однако для температуры равновесия в паре Cc–Bt авторы получили реальные оценки скорости остывания пород ( $10^3$ – $10^4$  °C/млн. лет), в то время как для минеральной пары Cc–Mt рассчитанные скорости остывания оказались нереальными. На наш взгляд, это может указывать на несостоятельность версии о ретроградном изотопном обмене на стадии становления карбонатитовых комплексов.

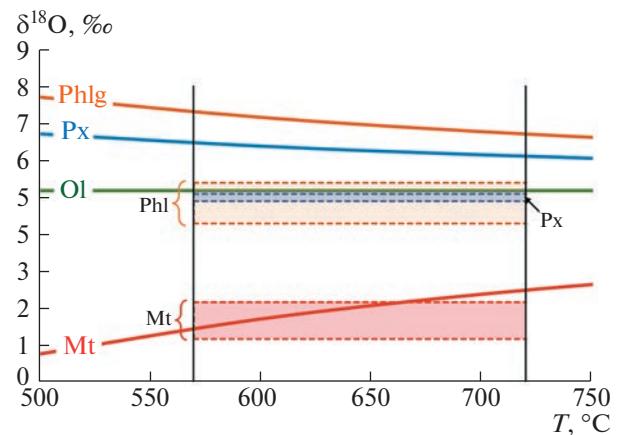
Полученные нами величины  $T_c$  оливинов не поддерживают версию ретроградного обмена, поскольку они приводят к нереально низким оценкам скоростей остывания массива. На рис. 3 по-



**Рис. 3.** Температура закрытия ( $T_c$ ) оливина в зависимости от радиуса кристалла при разных скоростях остывания породы (цифры на линиях – скорость остывания,  $^{\circ}\text{C}/\text{млн лет}$ ). Залитое поле соответствует интервалу оценок  $T_c$  оливина, полученных в настоящей работе.

казаны расчетные линии изменения  $T_c$  оливина в зависимости от размера кристалла при разных скоростях остывания породы, построенные с использованием диффузионных характеристик форстерита [18]. Ясно, что для получения разумных скоростей остывания кристаллической породы при реальных размерах кристаллов (первые мм)  $T_c$  оливина должна быть существенно более высокой, чем полученная для пород Ковдора. Таким образом, имеющиеся низкие оценки  $T_c$  оливина не совместимы с версией ретроградного обмена, несмотря на то, что изотопное взаимодействие между силикатной и карбонатной составляющими карбонатитов является очевидным (рис. 2).

Это противоречие можно разрешить, если предположить, что взаимодействие карбонатной и силикатной составляющих карбонатитового комплекса имело место до начала кристаллизации и остывания пород массива. С этим предложением согласуются данные по изотопному составу кислорода всех остальных силикатных минералов в породах Ковдора. Для них наблюдается общее обеднение тяжелым изотопом кислорода относительно составов, которые должны быть равновесны с мантийным оливином (рис. 4). На рис. 4 сплошными линиями показана зависимость от температуры величин  $\delta^{18}\text{O}$  флогопита, пироксена и магнетита, находящихся в равновесии с оливином мантийного перidotита (наименование значение  $5.18\text{\textperthousand}$ , [17]). Расчет проведен с помощью уравнений изотопного фракционирования кислорода при повышенных ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) температурах [20]. Пунктиром на рис. 4 показаны интервалы измеренных составов флогопита, пироксена



**Рис. 4.** Расчетные линии составов Phlg, Px, Mt (сплошные линии), равновесных с оливином мантийных перidotитов. Ограниченные пунктиром залипые поля – составы Phlg, Px и Mt, полученные в настоящей работе. Вертикальные линии – крайние значения  $T_c$  оливина, рассчитанные в данной работе.

и магнетита в породах Ковдора. Вертикальные линии ограничивают интервал оценок  $T_c$  оливина, полученный в настоящей работе. Видно, что в широком интервале температуры практически все величины  $\delta^{18}\text{O}$  силикатных минералов пород Ковдора являются существенно более низкими, чем требуется для равновесия с оливином мантийных перidotитов.

Это означает, что не только оливин, но и вся силикатная составляющая пород Ковдора, по-видимому, испытала обеднение тяжелым изотопом  $^{18}\text{O}$  при высоких температурах, которое сопровождалось комплементарным обогащением данным изотопом карбонатной составляющей. Это перераспределение изотопов кислорода могло иметь место после обособления карбонат-силикатного расплава, но до момента становления и кристаллизации пород массива. Если принять, что наблюдаемые изотопные сдвиги в карбонатной и силикатной части пород Ковдора – результат комплементарного перераспределения изотопов кислорода между несмесимыми расплавами, можно в первом приближении оценить соотношение масс силикатной и карбонатной составляющих, находившихся в изотопном равновесии друг с другом. Отрицательный изотопный сдвиг оливина на  $0.4\text{--}1.2\text{\textperthousand}$ , сопровождаемый положительным сдвигом в карбонате на  $1.5\text{\textperthousand}$ , соответствует соотношению масс карбонатного и силикатного расплава от 1.5 до 4.5, указывая на резкое преобладание карбонатной части расплава над силикатной в исходной магматической системе.

Если наше предположение верно, то аналогичные соотношения величин  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов и силикатов могут являться атрибутом других кар-

бонатитовых комплексов. Вероятно, что изотопное облегчение кислорода в силикатных минералах будет проявлено наиболее отчетливо для объектов, в истории которых не было процессов контаминации или существенного воздействия внешних флюидов, способных искажить картину первичного перераспределения изотопов кислорода между силикатным и карбонатным расплавами. К сожалению, к настоящему времени крайне мало данных, чтобы надежно подтвердить эту гипотезу, но те, что имеются, ее поддерживают.

## ВЫВОДЫ

Впервые представлены данные об изотопном составе кислорода силикатных минералов и оксидов пород Ковдорского массива и проведено их сравнение с результатами, полученными для карбонатной части тех же пород. Величины  $\delta^{18}\text{O}$  силикатных минералов, и, прежде всего, оливина, указывают на отсутствие вклада изотопно-тяжелого корового компонента в формирование карбонатитовых расплавов. Полученные нами оценки Тс оливина не поддерживают гипотезу о ретроградном изотопном обмене, поскольку для его реализации требуются нереально низкие скорости остывания пород. Установлено, что карбонатная и силикатная части пород массива связаны комплементарными соотношениями величин  $\delta^{18}\text{O}$ . Это указывает на их общий источник кислорода и наличие в истории массива стадии перераспределения изотопов кислорода между силикатной и карбонатной составляющими, которое могло реализоваться после обособления карбонатитового расплава, но до начала кристаллизации пород массива и их остывания. Балансовый расчет указывает на резкое преобладание карбонатной части над силикатной в магматической системе, явившейся источником расплавов, формировавших карбонатитовый комплекс Ковдор.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проведена в рамках государственного задания ИГЕМ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taylor Jr.P., Frechen J., Degens E.T.* Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden // *Geochim Cosmochim Acta*. 1967. V. 31. P. 407–430.
2. *Ray J.S., Ramesh R.* Stable carbon and oxygen isotopic compositions of Indian carbonatites// *Int Geol Rev*. 2006. V. 48. P. 17–45.
3. *Deines P.* Stable isotope variations in carbonatites / In Bell K. (ed.) *Carbonatites: Genesis and evolution*: London, UK, Unwin Hyman, 1989. P. 301–359.
4. *Santos R.V., Clayton R.N.* Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: A study of Brazilian alkaline complexes// *Geochim Cosmochim Acta*. 1995. V. 59. № 7. P.1339–1352.
5. *Haynes E.A., Moeller D.P., Spicuzza M.J.* Oxygen isotope composition of carbonates, silicates and oxides in selected carbonatites: constraints on crystallization temperatures of carbonatite magmas // *Chemical Geology*. 2003. V. 193. P. 43–57.
6. *Kyser T.K.* Stable isotopes in the continental lithospheric mantle// In: Menzies M.A. (ed) *The Continental Lithosphere*. Oxford University Press, Oxford. 1990. P. 127–156.
7. *Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г. и др.* Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и северной Карелии. М.: “Недра”, 1965. С. 770.
8. *Amelin Y., Zaitsev A.N.* Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: the critical role of U-series disequilibrium in age interpretations // *Geochim Cosmochim Acta*. 2002. V. 66. P. 2399–2419.
9. *Римская-Корсакова О.М., Краснова Н.И.* Геология месторождений Ковдорского массива. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2002. С. 146.
10. *Терновой В.И., Афанасьев Б.В., Сулимов Б.И.* Геология и разведка Ковдорского вермикулito-флогопитового месторождения. Ленинград: “Недра”, 1969. С. 287.
11. *Krasnova N.I., Balaganskaya E.G., Garcia D.* Kovdor-classic phoscorites and carbonatites / In Wall F., Zaitsev A.N. (eds.) *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Mineralogical Society Series*. 2004. № 10. P. 99–132.
12. *Краснова Н.И., Копылова Л.Н.* О качестве геологической основы для проведения минералогического картирования (Ковдорское месторождение) // *Известия АН СССР. Серия геологическая*. 1988. № 5. С. 81–92.
13. *Demeny A., Sitnikova M.F., Karchevsky P.I.* Stable C and O compositions of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province: phoscorite-carbonatite relationships and source compositions / In Wall F., Zaitsev A.N. (eds.) *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Mineralogical Society Series*. 2004. № 10. P. 407–431.
14. *Keller J., Zaitsev A.N.* Calciocarbonatite dykes at Oldoinyo Lengai, Tanzania: the fate of natrocarbonatite // *Canad. Mineral.* 2006. V. 44. P. 857–876.
15. *Cimen O., Kuebler C., Monaco B., Simonetti S.S., et al.* Boron, carbon, oxygen and radiogenic isotope investigation of carbonatite from the Miaoya complex, central China: Evidences for late-stage REE hydrothermal event and mantle source heterogeneity // *Lithos*. 2018. V. 322. P. 225–237.
16. *Doroshkevich A.G., Ripp German S., Moore Kathryn R.* Genesis of the Khaluta alkaline-basic Ba-Sr carbonatite complex (West Transbaikalia, Russia) // *Miner Petrol*. 2010. V. 98. P. 245–268.
17. *Mattey D., Lowry D., Macpherson C.* Oxygen Isotope Composition of Mantle Peridotite // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1994. V. 128. P. 231–241.

18. Reddy K.P.R., Oh S.M., Major L.D. Jr., Cooper A.R. Oxygen diffusion in forsterite // *J. Geophys. Res.* 1980. V. 85. P. 322–326.
19. Дубинина Е.О., Авдеенко А.С., Волков В.Н., Коссова С.А., Ковальчук Е.В. Высокофракционированные граниты массива Раумид (Южный Памир): изотопное ( $\delta^{18}\text{O}$ ) и геохимическое изучение // *Петрология*. 2023. Т. 31. № 4. С. 349–375.
20. Chacko T., Cole D.R., Horita J. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geological systems // *Stable isotope geochemistry. Rev. Mineral. Geochem.* 2001. V. 43. P. 1–81.

## OXYGEN ISOTOPE FRACTIONATION IN THE SILICATE-CARBONATE SYSTEM DURING THE ROCK FORMATION OF THE KOVDOR MASSIF (KOLA PENINSULA)

**Corresponding Member of the RAS E. O. Dubinina<sup>a, #</sup>, A. S. Morozova<sup>a</sup>, I. T. Rass<sup>a</sup>, and A. S. Avdeenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: elenadelta@gmail.com*

For the first time the  $\delta^{18}\text{O}$  values both in carbonate and non-carbonate (Ol, Phl, Mt) components of the rocks (calcite carbonatites, phoscorites, ijolites, turyaites) of the Kovdor massif were studied to clarify the role of contamination processes, retrograde exchange, and high-temperature fractionation in the igneous system. It has been established that the processes of crustal contamination are not recorded in the isotopic characteristics of the silicate part of the rocks, and the  $\delta^{18}\text{O}$  values of olivine, phlogopite, and magnetite are lowered compare to the compositions attributed to equilibrium with mantle peridotite. At the same time, the carbonate component of the rocks shows complementary enrichment in the  $^{18}\text{O}$  isotope with respect to the composition of derivatives of mantle melts. Estimates of the  $\delta^{18}\text{O}$  closure temperature of the olivine and the rates of rock cooling do not support the hypothesis of retrograde isotopic exchange. A hypothesis is proposed about the presence of a stage of redistribution of oxygen isotopes between the silicate and carbonate components of melts in the magmatic system, which took place before the formation of the Kovdor massif and its cooling. According to oxygen isotope data, the carbonate component could sharply predominate (1.5–4.5 times) over the silicate component during the equilibration.

**Keywords:** oxygen isotopes, fractionation, carbon isotopes, carbonatites, olivine, closure temperature, rock cooling rate, Kovdor massif