

Экспериментальная оценка коэффициентов распределения мелилит–расплав TR, Ni, Mn

А. М. Асавин, Д. А. Тюрин, В. Г. Сенин

Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского, Москва

aalex06@inbox.ru

Измерены коэффициенты распределения пироксен-расплав, мелилит-расплав редких элементов полученные при экспериментальном плавлении мелилит-содержащих расплавов. Полученные данные по распределению Zr, Hf, TR, Ni, Co Mn сопоставляются с оценками коэффициентов распределения в природных порфиридных мелилит-содержащих вулканитах. Сопоставление полученных данных и анализ литературных источников показывают возможность изменения соотношений Zr/Hf, Th/U, Ni/Co при фракционировании мелилита и пироксена в высококальциевых расплавах за счет выявленной значительной разницы в величине их коэффициентов распределения.

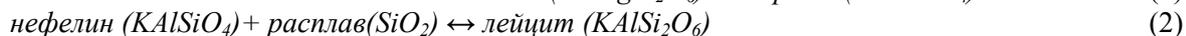
Ключевые слова: коэффициент распределения редких элементов, мелилит, дифференциация щелочных расплавов.

Ссылка: Асавин, А.М., Д. А. Тюрин, В. Г. Сенин (2012), Экспериментальная оценка коэффициентов распределения мелилит–расплав TR, Ni, Mn, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG

Одной из фундаментальных проблем геохимии является генезис и условия формирования ларнит нормативных расплавов. Интерес к этому типу магм обусловлен тем, что с ними связан ряд крупных редкоэлементных месторождений (Ковдор, Гулинская интрузия, Африканда). В парагенезисе с ними наблюдаются карбонатитовые комплексы. Вулканиты такого состава довольно редкие породы, наиболее известные регионы где они широко распространены это Африканская провинция центральных рифтов [Герасимовский & Поляков, 1974; Bailey et al., 2005] и Маймеча Котуйская провинция [Жук-Почекутов и др., 1975; Бутакова & Егоров, 1962; Егоров, 1969; Rass, 2008], Кольская провинция [Ivanikov et al., 1998; Beard et al., 1998; Dunworth & Bell, 2001; Арзамасцев и др., 2009], Рейнский грабен [Hegner et al., 1996; Wilson et al., 1995; Dunworth & Wilson, 1998; Ulianov et al., 2007]. Эти же породы относятся к фойдитовому типу первичных магм океанических островов. Они представлены на о-вах Триндади, Зеленого Мыса, Фернандо де Норонья, Гавайи, Гран Канария. Оценка коэффициенты распределения редких элементов (Кр) для этих расплавов представляет значительный интерес как для понимания процессов фракционирования редких элементов, так и для оценки влияния высокой щелочности расплава на вариации Кр.

Мы исследовали несколько природных образцов порфиридных мелилитов (с порфирированными вкраплениями пироксена и мелилита) и кроме того провели несколько изотермических опытов с расплавом близким к турьяиту из Маймечы Котуйской провинции и мелилитовому нефелиниту из Африканской провинции (обр. 11073).

Сложность оценки трендов фракционирования мелилитовых расплавов объясняется наличием перетектических реакций [Schairer et al., 1962; Yoder, 1967; Gee & Sack, 1988] в фазовой системе описывающей кристаллизацию высококальциевых недосыщенных кремнеземом магм:



Кроме того главные фазы кристаллизующиеся – мелилит и пироксен, характеризуются переменным составом, широкой смесимостью компонентов, что увеличивает неопределенность в оценке состава остаточных расплавов при фракционировании (табл.2).

АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

Таблица 1. Составы пород (val), основных масс (om) и стекол из микровключений (Liq) порфиридных вкрапленников

Образец	фаза	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма
87_50	val	36.52	1.77	12.07	10.14	0.143	8.65	20.57	5.24	2.09	0.44	98.96
87_51	val	34.97	2.47	8.78	10.31	0.234	25.86	11.17	3.83	0.349	0.416	99.08
87_51	om	36.24	2.46	9.75	10.77	0.27	24.68	10.68	2.485	0.92	0.045	98.58
87_51	om	35.85	2.92	9.06	10.43	0.265	26.78	11.78	1.25	0.87	0.028	99.51
87_49	val	39	1.94	11.94	8.696	0.11	9.19	16.61	5.58	1.526	0.178	98.43
87_49	om	38.07	2.18	11.49	9.42	0.114	9.4	21.16	4.52	1.37	0.084	99.26
87_49	Liq	36.2	3.5	2.62	23.41	0.085	0.64	33.5	0.011	0.018		99.83
87_49	Liq	33.5	8.76	2.71	20.18	0.069	1.39	33.3	0.0237	0.007		101.42
87_48	val	37.25	2.24	10.88	10.29	0.13	8.65	20.37	4.18	1.55	0.13	101.42
87_48	om	44.11	0.015	8.716	2.564	0.1	7.66	33.32	3.426	0.081		98.98
87_48	om	43.93	0.018	8.283	2.46	0.099	8.13	33.89	3.04	0.089		100.39
87_48	Liq	40.62	5.237	16.05	6.31	0.009	16.74	9.72	1.928	2.87		100.21
87_48	Liq	40.73	5.202	15.58	6.69	0.04	15.44	12.32	1.914	1.66		101.49
87_48	Liq	40.89	5.015	15.33	6.51	0.044	15.93	12.48	1.94	1.56		99.43
87_48	Liq	51.96	0.415	7.75	4.86	0.11	17.23	16.3	0.986	0.077		100
0014	om	41.18	3.16	6.94	12.7	0.167	12.15	10.94	3.4	2.17	0.56	98.07
0014	val	39.08	1.896	6.82	12.49	0.146	15.6	15.2	3.48	2.05	0.67	99.93
0014	val	38.88	1.857	6.69	12.46	0.156	15.75	15.12	3.47	2.02	0.656	99.56
турьяит	val	41.84	3.18	7.4	13.03	0.21	14.64	15.34	2.25	2.07		99.96
11073	val	41.14	9.697	3.25	10.93	0.132	9.88	11.44	1.93	4.901	0.96	97.93
11073	om	39.22	8.54	1.79	13.58	0.18	16.11	14.54	2.24	1.82		98.02
11512	val	34.86	7.05	4.034	12.3	0.191	15.07	16.12	1.44	4.07	1.028	98.78
11512	om	40.53	9.21	3.41	11.32	0.141	9.89	11.81	2.24	5.345	1.147	97.83
11511	val	35.8	6.87	4.079	12.13	0.187	14.32	16.5	1.5	3.5	1.014	99.31
11515	val	36.31	7.25	3.827	11.84	0.183	15.53	15.59	1.27	3.76	0.986	100.07
M6538	val	40.58	9.72	2.59	0.057	11.6	0.126	10.39	14.61	3.74	1.186	98.66

Таблица 2. Составы (вес. %) минералов-вкрапленников в мелилититах

Минерал	Клинопироксен (Срх)				Мелилит (Mell)				
	11073	87_48							
SiO ₂	51.5	39.04	38.49	37.87	38.96	44.97	45.06	44.23	44.59
TiO ₂	1.5	0.06	0.09	0.04	0.10	0.00	0.03	0.01	0.00
Al ₂ O ₃	3.5	14.85	11.71	16.98	16.59	8.34	8.35	8.59	8.08
FeO	4.51	5.70	13.71	3.91	4.37	1.66	2.60	2.69	2.37
MnO	0.1	0.01	0.12	0.07	0.07	0.06	0.04	0.05	0.04
MgO	15.5	3.74	0.21	3.84	3.47	8.27	7.61	7.70	7.98
CaO	23.5	36.48	35.56	37.00	36.38	33.25	32.91	33.31	33.61
Na ₂ O	0.5	0.04	0.04	0.08	0.06	3.39	3.33	3.34	3.27
K ₂ O		0.03	0.03	0.18	0.00	0.04	0.08	0.09	0.07
NiO		0.026	0.028	0.041	0	0.03	0	0	0
Total	100.6	100.57	101.35	100.33	100.41	100.09	100.25	100.24	100.22
xAk						59.9	55.5	54.9	58.5
xGe						8.5	8.9	9.6	8.3
xNaGe						34.3	34.1	33.8	32.9
xFeAk						7.3	11.5	11.8	10.3
Summ cation						5.2	5.2	5.2	5.2

Состав мелилита рассчитывался на 5 катионов и 7 кислорода. Обозначение миналов: xAk – акерманит xGe – геленит, xNaGe – Na-мелилит, xFeAk –железистый акерманит)

На диаграмме Ln–Fo–An составы исследованных нами природных вулканитов располагаются вблизи от линий перетектической реакции (1) и котектик Ol–Mell и Срх–Ol (рис.1).

В точке С расплав насыщенный мелилитом и оливином начинает реагировать с образованием пироксена и в процессе исчерпывания оливина движется в направлении к точки

АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

D. В районе точки C проходит температурный барьер (Ab–Di перетектика) разделяющий мелилит-пироксеновые расплавы от нефелин-пироксеновых. Положение этой точки пока не очень определено (примерные температуры в модельных системах 1140С). Принципиально важно, что в зависимости от условий и первичного состава расплава дифференциация может пойти по разным направлениям в сторону более высококальциевых и калиевых расплавов с воластонитом и мелилитом (точка D), или в сторону менее щелочных фонолитовых дериватов с полевошпатовым окончанием. Интересно отметить, что исследованные африканские образцы располагаются справа от точки и следовательно фракционируют к фонолитовой эвтектике, тогда как образцы Маймеча Котуйской провинции дают более щелочной и недосыщенный тренд.

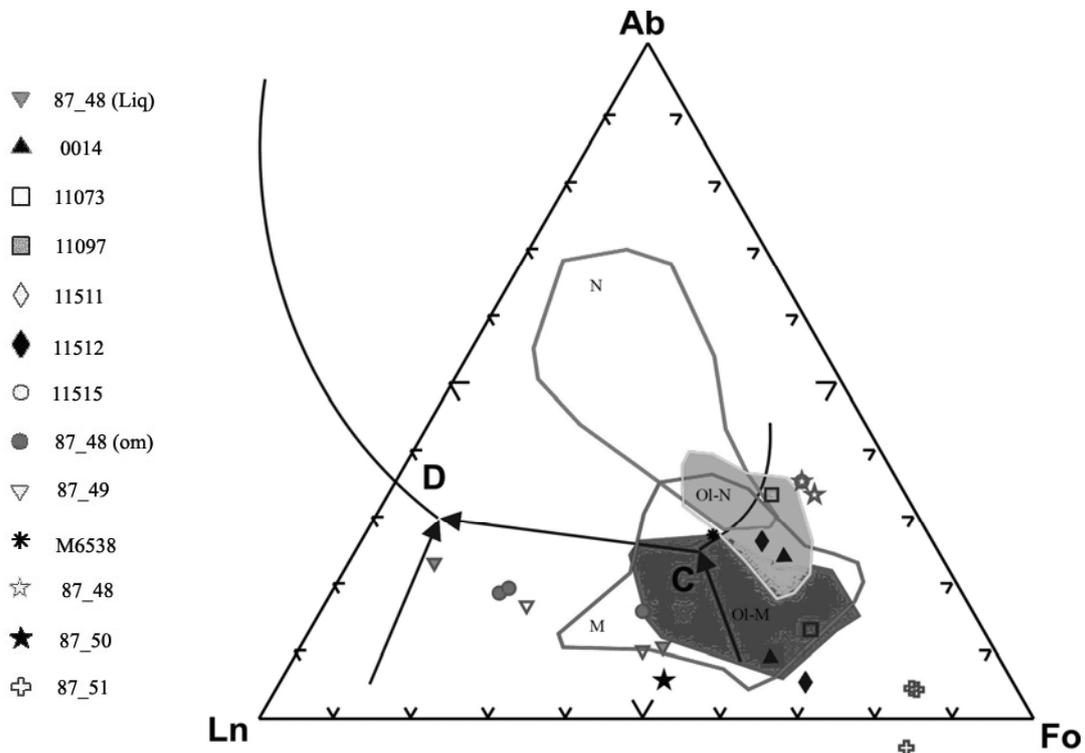


Рис. 1. Составы исследованных мелилититов на диаграмме La–Ab–Fo [Peterson 1989] Линии ограничивают поля: M – мелилититы; Ol-N (светло-серое поле) – оливиновые нефелиниты (меланефелиниты); Ol-M (темно-серое поле) – оливиновые мелилититы. Наши составы см легенду. Черные линии показаны псевдо котектические линии и перетектическая линия реакции: D-C (1)

Мы провели опыты с расплавом мелилитового нефелинита (образец 11073) и турьяита. Для опытов использовалась трубчатая изотермическая печь конструкции Л. Д. Кригмана. Порошки образцов помещали в платиновые капсулы диаметром 0.05 мм. Полный вес смеси в капсуле составлял около 200мг. Длительность выдержки при заданной температуре равновесия опыта составляла от 24 до 57 часов в зависимости от температуры. После чего проводилась закалка в воду. Так как опыты проводились при неконтролируемой фугитивности кислорода – на воздухе, мы оцениваем ее на уровне буфера $NNO+1$ (буфер $Ni+O_2=NiO$). В мелилитовый нефелинит добавлялись Zr и Hf в виде водных растворов заданной концентрации. Концентрации редких элементов меняли от 0.002 до 5 вес.%. Эти смеси плавил при температурах выше ликвидусных до полного расплавления шихты (выдерживали в течение часа) после чего опускали температуру до температуры исследованного изотермального сечения и выдерживали для получения равновесия минерал-расплав. Время выдержки было достаточным для достижения равновесной концентрации между минералами и жидкостью. Измерения профилей концентрации Zr, Hf, Ca, Si, Al, Mg, Fe в стеклах показали гомогенное распределение вокруг кристаллов вкрапленников. В продуктах опыта для анализа были доступны клинопироксен (Cpx), магнетит (Mgt) и стекло (Liq), в турьяите кроме того мелилит (Mell), бадделейт (Bd). В турьяите проводился расчет доли остаточного расплава на каждом из

АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

изотермальных сечений, для чего использовались решения по методу наименьших квадратов системы линейных уравнений построенных по содержаниям основных компонентов в минеральных фазах опыта и стекле. В мелилитовом нефелините количества стекла было достаточно велико даже при низкотемпературных опытах.

Результаты опытов анализировались на микрозонде, в том числе использовалась специально разработанная нами методика для анализа при низких содержаниях Zr и Hf [Сенин и др., 1989]. Для анализа на TR продуктов опытов с турьяитом использовалась лазерная и искровая масс-спектрометрия (SMS) [Рамендик и др., 1989]. Опыты показали, что в сухих окислительных условиях мелилит в нефелинитовых расплавах не кристаллизуется. Только в более недосыщенных расплавах, таких как турьяит появляется мелилит. При понижении температуры расплав попадает в область перетектической реакции – мелилит исчезает, остается пироксен. Как будут меняться величины K_p в этих условиях? Это должны были показать наши исследования.

Равновесия пироксен-расплав

Мы выявили очень высокие значения K_p для Zr и особенно для Hf в равновесиях пироксен-расплав в опытах с нефелинитом (рис.2).

Таблица 3. Условия и продукты экспериментов по плавлению

№ опыта	Время выдержки (часы)	T°С	Фазовый состав	% доля стекла в продукте закалки
Мелилитовый нефелинит (образец 11073)				
06	88	1260	Liq-Ol-Mgt	
05	92	1230	Liq-Ol-Mgt	
02	48	1212	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd	
04	94	1180	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd	
08	111	1165	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd	
03	157	1150	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd	
Турьяит				
7,8	24	1250	Liq-Ol-Mgt	90
13,16	48-72	1220	Liq-Ol-Mell-Mgt	40
5,6	24	1212	Liq-Ol-Cpx-Mell-Mgt	30
12,17,18	48-72	1204	Liq-Ol-Cpx-Mell-Mgt	40
20	48	1180	Liq-Ol-Cpx-Mell-Mgt	10
3	120	1150	Liq-Ol-Cpx-Mgt-?Ne	0

(Mgt– магнетит; Bd –бадделлит; Ne – нефелин)

Экспериментально K_p пироксена в мелилититовых расплавах практически не исследовались. Из экспериментальных данных можно упомянуть работы [Gaetani & Grove, 1995; Hill et al., 2000] в которых показано возрастание K_p редкоземельных элементов при росте содержания в пироксене минала Чермака в высоко кальциевых расплавах. Величины Zr и Hf полученные в работе [Hill et al., 2000] также очень велики, сохраняется и большая разница в значениях (почти на порядок величин) между ними. Кроме того опубликовано несколько работ по исследованию равновесий в недосыщенных кремнеземом расплавах. Например, в работах [Green et al., 1992; Sweeney et al., 1995; Klemme et al., 1995; Blundy & Dalton, 2000; Adam & Green, 2001] проводилось исследование распределение редких элементов пироксена с карбонатитовыми расплавами которые также можно рассматривать как некий аналог высоко кальциевых щелочных магм. В работе [Hill et al., 2000] исследован модельный кимберлитовый расплав. За исключением работы [Klemme et al., 1995] в этих равновесиях также наблюдается большая разница между K_p Zr и Hf и значения K_p выше чем в расплавах нормальной щелочности.

Также очень мало данных по K_p пироксена в природных мелилитовых расплавах. Мы определили K_p для пироксена в природном мелилитовом-нефелините обр.11073. На рис.3.

АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

приведены наши данные по Кр и литературные данные в аналогичных высоко кальциевых расплавах с мелилитом. Видно, что величины Кр колеблются в широких пределах.

Кроме этого есть еще ряд данных по Кр в лампроитовых высококальциевых расплавах в том числе и природных [Foley, 1996; Foley & Jenner, 2004]. Хотя последние расплавы обычно имеют специфический состав - достаточно высокие содержания кремнезема и щелочей при низком кальции.

Данные по природным вулканитам достаточно сильно отличаются от величин полученных в экспериментальных условиях.

Во-первых, оцененные Кр TR имеют самые низкие величины из имеющихся в литературе. Во-вторых, Кр тяжелых редких земель относительно легких монотонно повышается (наклон кривой на график Кр постоянен) в отличие от литературных данных где от La к Sm Кр повышается а затем наклон исчезает, а для Er-Lu возможно уменьшение величины Кр.

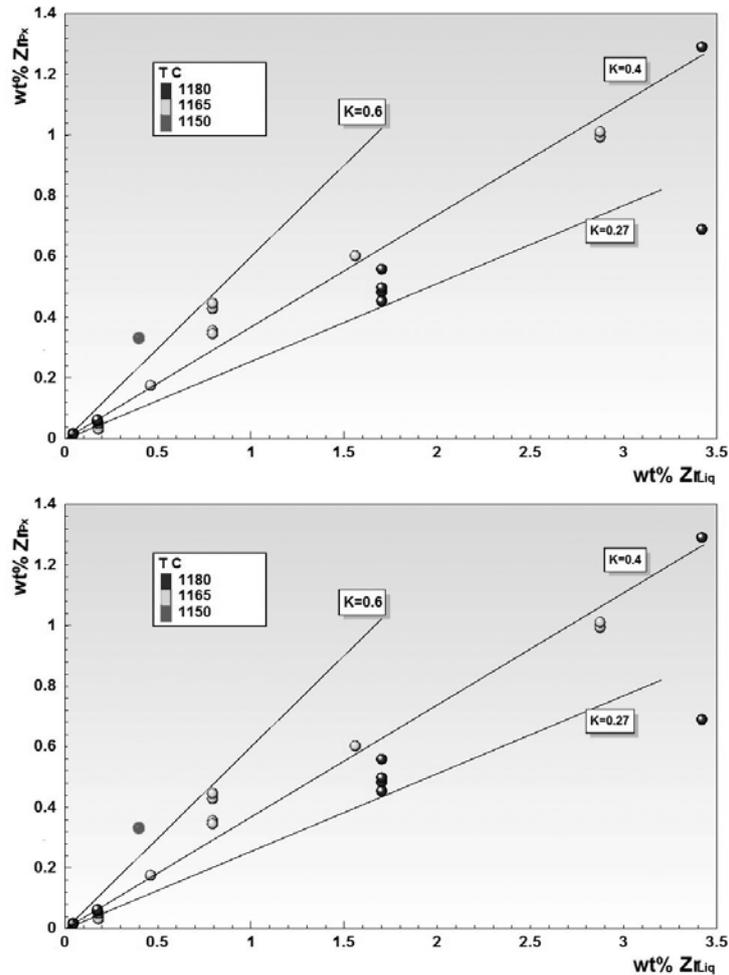


Рис. 2. Коэффициенты распределения (цифры в квадратах) Zr и Hf пироксен–расплав при разных температурах

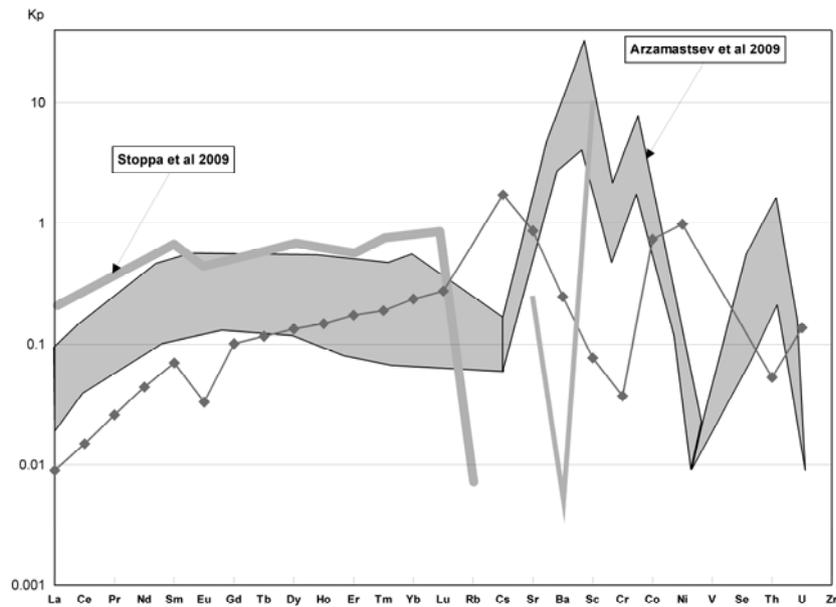
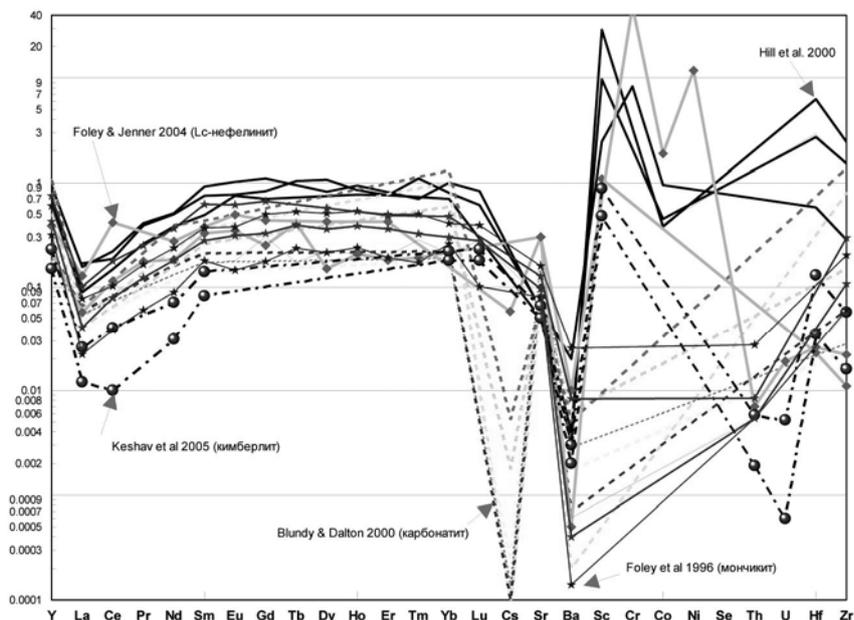


Рис. 3. Кр пироксена измеренные нами в обр.11073 (линия с точками ромбов) и литературные данные: [Stoppa et al., 2009] – широкая серая линия- интервал значений для мелилитовых нефелинитов; [Arzamastsev et al., 2009] – серая область, для образцов турьяита из Турьего мыса и мелилитита из Кайзерштуль

В-третьих, для нашего образца весьма характерен минимум для Кр европия. Наиболее близки к полученным результатам Кр из кимберлита полученные при высоком давлении (6 GPa) [Hill et al., 2000]. Однако эти эксперименты проводились при высоких температурах (понижение величины Кр), а судя по оцененным нами температурам равновесия в нашем случае следовало бы ожидать более высоких величин Кр редкоземельных элементов.

Необычно высокий Кр цезия скорее всего можно отнести случайной ошибке поскольку данные [Blundy & Dalton, 2000] указывают, что Кр этого элемента одни из самых низких для клинопироксена, что разумно с точки зрения изоморфизма.

Величина Кр стронция очень близкая к 1 по-видимому соответствует действительности, аналогичные значения получены [Arzamastsev et al., 2009], а более низкие величины по данным [Stoppa et al., 2009] попадают в интервал значений на графике 3.17. Резкое превышение Кр Sr над Ba (по-видимому, для этого элемента величина Кр пироксена одна из самых низких) подтверждается и экспериментами и данными [Stoppa et al., 2009].



АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

Рис. 4. Кр пироксена по литературным данным: [Blundy & Dalton, 2000] тонкие серые штриховые линии - карбонатиты; черные сплошные линии - пироксены с высоким содержанием минала Чермака [Hill et al., 2000]; черные штрих пунктирные линии с шариками маркерами - эксперимент с аналогом кимберлитового расплава при давлении 6 GPa [Keshav et al., 2005]; линии с маркерами звездочками - природный лейцитовый нефеленит [Foley & Jenner, 2004].

Противоречивая информация получена для скандия. Эксперименты показывают, что Кр для него может значительно превышать 1, а наши данные имеют значения порядка 0.1.

Также очень противоречивы данные по Кр Sr, Co, Ni. Наши величины меньше 1, а в литературе имеются как аналогичные, так и значительно превышающие 1 значения.

Редкие литофильные элементы также характеризуются очень широким интервалом значений, причем весьма часто выявляется большая разница между Кр парных элементов. В основном $Kr\ Hf > Zr \gg Nb, Th > U$. Все это создает большие возможности для изменения отношений парных редких элементов при фракционировании. Интересно подчеркнуть, что в экспериментах [Gaetani & Grove, 1995; Hill et al., 2000] с пироксенами, содержащими высокую долю Чермакового минала, получены высокие величины Кр цирконии и гафния, даже превышающие 1. При таких условиях возможно даже обеднение расплава литофильными редкими элементами.

Равновесия мелилит–расплав

Большой интерес представляют собой полученные данные по Кр мелилита, поскольку информации по величинам Кр этого минерала в природных расплавах крайне мало. На рис.5 показаны, измеренные нами, Кр в турьяите и ряд экспериментальных литературных данных.

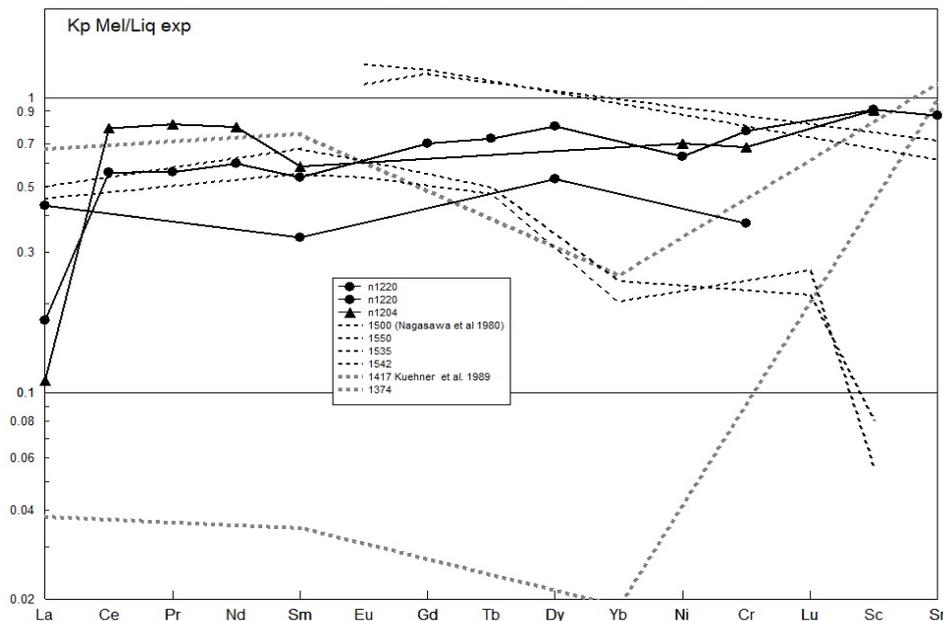


Рис. 5. Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (черные линии) по данным SMS анализа. Литературные экспериментальные данные штриховые линии [Nagasawa et al., 1980, Kuehner et al., 1989]

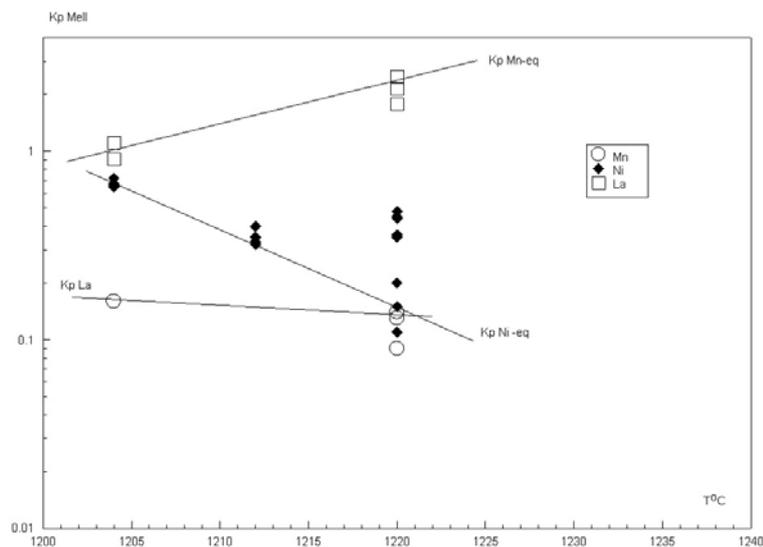


Рис. 6. Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды изменения величины Кр) по данным микрозондового анализа

Полученные нами данные по Кр мелилита в природном турьяите (обр. 87_48) и имеющиеся литературные величины расплавах представлены на рис.7. Наши данные соответствуют самым большим величинам Кр. Они сопоставимы с Кр редкоземельных элементов из угандита [Onuma et al., 1981] и к ним приближаются величина Кр из мелилититовых лаппилей [Stoppa et al., 2009]. Интересно также наличие отрицательной аномалии Eu и положительной Rb. Высокий уровень величин Кр изученного образца проявляется в значительно превышающем 1 Кр Sr и высоким Кр Pb. По этим характеристикам наш образец близок турьяиту изученному в работе [Arzamastsev et al., 2009]. Интересно отметить достаточно высокие (хотя и <1) величины Кр Co, Ni, Zr, велика разница между Кр Th и U.

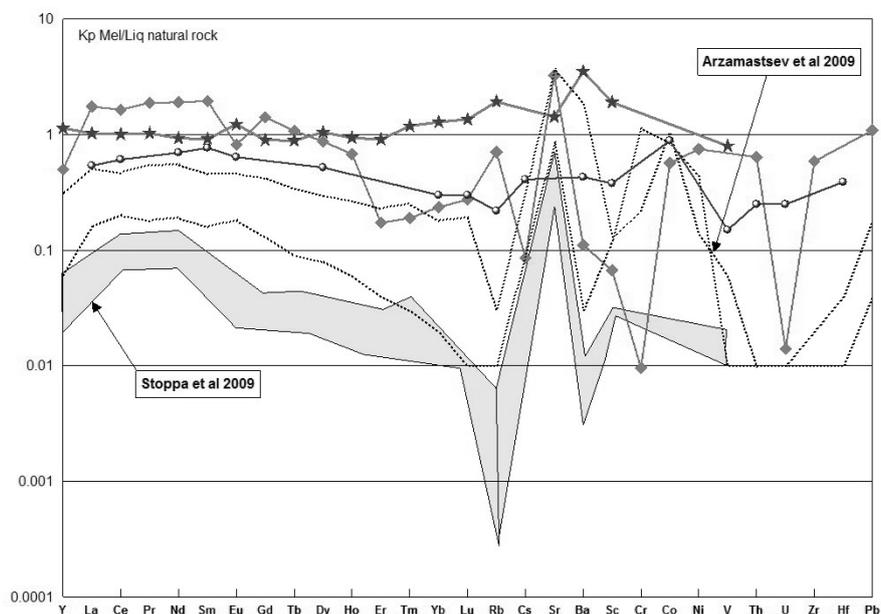


Рис. 7. Кр мелилита оцененные нами для турьяита (обр.87_48) – черная линия с точками ромбов. Литературные данные: [Stoppa et al., 2009] серое поле - интервал значений Кр для – лаппилей с карбонатом; [Arzamastsev et al., 2009] точечные тонкие черные линии - два состава для турьяита из Турьего мыса и мелилитита из Кайзерштуль; [Onuma et al., 1981] линия с круглыми точками – Кр в угандите из Заира.

Косвенное подтверждение возможности высоких Кр мелилита для редких элементов группы железа и некоторых литофильных элементов являются данные [Petibon, 1999]. В работе для равновесия мелилит–карбонатитовый расплав получены высокие Кр Th 0.52, Hf 0.11 Y 0.37.

АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

Выводы

Полученные нами единичные оценки Кр пироксена и мелилита в высококальциевых расплавах и анализ литературных данных, прежде всего, дает картину слабой изученности закономерностей распределения редких элементов в равновесиях расплав-кристалл.

К достаточно определенным установленным закономерностям можно отнести – небольшое различие между Кр LTR и HTR для клинопироксена и обратное соотношение для мелилита.

Высокие Кр редкоземельных элементов мелилита и вероятно высокие Кр клинопироксена (из-за повышенного содержания Чермаковского компонента) в целом снижают темпы накопления некогерентных элементов при эволюции таких магм.

Очень важной особенностью является существенное различие Кр парных литофильных элементов. Для мелилита и пироксена установлена большая разница между Th и U, Zr и Hf.

Особенностью эволюции данных расплавов является наличие сложных перетектических реакций (особенно при участии летучих) между кристаллизующимися фазами, кинетические факторы по видимому приводят к распространенности в природных магмах неравновесных ассоциаций. При этом относительно невысокие температуры равновесий и небольшая разница между температурами перетектических и эвтектических точек делают малозначимым для вариаций Кр температурный фактор. Наибольшее значение приобретает влияние состава расплава и изменение состава кристаллизующихся фаз (мелилита, пироксена).

Следует подчеркнуть, что эволюция мелилитовых и нефелинитовых расплавов приводит к формированию пересыщенных щелочами агпайтовых расплавов, что в свою очередь обуславливает сильное изменение величин Кр.

Литература

Бутакова, Е. Л., Л. С. Егоров (1962). Маймеч-Котуйский комплекс формаций щелочных и ультраосновных пород. В кн.: *Петрография Восточной Сибири. Сибирская платформа и ее северное обрамление.*, М. Изд-во АН СССР Т. 1. с. 417–587.

Герасимовский, В. И., А. И. Поляков (1974). Геохимия вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки. в кн. *Восточно-африканская рифтовая система.*, М., Наука, т.3 с.5–194.

Егоров, Л.С. (1969). Мелилитовые породы Маймеч-Котуйской провинции. *труды НИИИГА*, 1969, т.169, 247 с.

Жук-Почекутов, К. А., В. С. Гладких, Л. Н. Леонтьев (1975). Ассоциация щелочных базальтоидов Маймеч-Котуйской вулканоплутонической формации. в кн. *"Петрология и геохимические особенности комплексов ультраосновных и щелочных пород"*, М. Наука, стр. 50–90.

Рамендик, Г. И., Б. М. Манзон, Д. А. Тюрин (1989). Квазиравновесная модель образования ионов в искровой и лазерной масс-спектрометрии. *Журнал Аналитической Химии.*, т.44, с. 996–1007

Сенин, В. Г., А. М. Асавин, Л. Н. Лазуткина, Н. В. Корсакова (1989). Определение циркония и гафния в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа. *Журн. аналит. Химии.*, № 9. С. 1671–1680.

Adam, J., T. Green (2001). Experimentally determined partition coefficients for minor and trace elements in peridotite minerals and carbonatitic melt, and their relevance to natural carbonatites, *European Journal of Mineralogy*, v.13 (5), pp.815–827.

Arzamastsev, A. A., L. V. Arzamastseva, Bea, F., Montero (2009). Trace elements in minerals as indicators of the evolution of alkaline ultrabasic dike series: LA-ICP-MS data for the magmatic provinces of northeastern Fennoscandia and Germany, *Petrologiya*, v.17, N.1, pp.51–78.

Bailey, K., F. Lloyd, S. Kearns, F. Stoppa, N. Eby, A. Woolley (2005). Melilitite at Fort Portal, Uganda: Another dimension to the carbonate volcanism, *Lithos*, v.85 (1–4 SPEC. ISS.), pp. 15–25.

Beard, A. D., H. Downes, E. Hegner, S. M. Sablukov and V. R. Vetrin, et al. (1998). Mineralogy and geochemistry of Devonian ultramafic minor intrusions of the southern Kola Peninsula, Russia: implications for the petrogenesis of kimberlites and melilitites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*. v.130, N.3–4, pp.288–303

Blundy, J. and J. Dalton (2000). Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.139: pp.356–371.

АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

Dunworth, E. A. and K. Bell (2003). The Turiy Massif, Kola Peninsula, Russia: mineral chemistry of an ultramafic–alkaline–carbonatite intrusion, *Mineralogical Magazine*, v. 67(3), pp. 423–451.

Dunworth, E. A., M. Wilson (1998). Olivine melilitites of the SW German Tertiary volcanic province: Mineralogy and petrogenesis, *Journal of Petrology*, v.39 (10), pp. 1805–1836.

Foley, S. and G. Jenner (2004). Trace element partitioning in lamproitic magmas – the Gausberg olivine leucitite. *Lithos*, v.75: 19–38.

Foley, S. F., S. E. Jackson, B. J. Fryer, J. D. Greenough, and G. A. Jenner (1996). Trace element partition coefficients for clinopyroxene and phlogopite in an alkaline lamprophyre from Newfoundland by LAM–ICP–MS *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.60 (4), pp. 629–638.

Gaetani, G. A. and T. L. Grove (1995). Partitioning of rare earth elements between clinopyroxene and silicate melt Crystal–chemical controls, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59 (10), pp. 1951–1962.

Gee Lauren L. and Richard O. Sack (1988). Experimental Petrology of Melilite Nephelinites, *Journal of Petrology*, v. 29, Pin 6, pp 1233–1255.

Green, T.H., Adam, J., S.H. Siel (1992). Trace element partitioning between silicate minerals and carbonatite at 25 kbar and application to mantle metasomatism, *Mineralogy and Petrology*, v.46 (3), pp. 179–184.

Hegner, E., H. J. Walter, M. Satir, (1996). Pb–Sr–Nd isotopic compositions and trace element geochemistry of megacrysts and melilitites from the Tertiary Urach volcanic field: Source composition of small volume melts under SW Germany, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.122 (3), pp. 322–335

Hill, E., B. Wood and J. Blundy (2000). The effect of Ca–Tschermaks component on trace element partitioning between clinopyroxene and silicate melt, *Lithos.*, 53 (3–4), pp. 203–215.

Ivanikov, V. V., A. S Rukhlov, K. Bell, (1998). Magmatic evolution of the melilitite–carbonatite–nephelinite dyke series of the Turiy Peninsula (Kandalaksha Bay, White Sea, Russia), *Journal of Petrology.*, 39 (11–12), pp. 2043–2059.

Shantanu, K. A. Corgne, G. H. Gudfinnsson, M. Bizimis, W. F. McDonough. and Y. Fei (2005). Kimberlite petrogenesis: Insights from clinopyroxene–melt partitioning experiments at 6GPa in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ system *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, v.69, No. 11, pp. 2829–2845.

Klemme, S., S. R. van der Laan, S. F. Foley, D. Günther (1995). Experimentally Determined Trace and Minor Element Partitioning between Clinopyroxene and Carbonatite Melt under Upper–Mantle Conditions, *Earth and Planetary Science Letters*, v.133 (3–4), pp. 439–448

Nagasawa H., H. D. Schreiber, V. M. Richard (1980). Experimental mineral/liquid partition coefficients of the rare earth elements (REE), Sc and Sr for perovskite, spinel and melilite *Earth and Planetary Science Letters*, v.46, Issue 3 pp.431–437

Onuma, N., N. Shuji and N. Hiroshi (1981). Mineral/groundmass partition coefficients for nepheline, melilite, clinopyroxene and perovskite in melilite–nepheline basalt, Nyiragongo, Zaire *Geochemical Journal*, v.15, pp.221–228

Peterson, T. D. (1989). Peralkaline nephelinites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.102, N.3, pp.336–346

Petibon, C. M. (1999). The genesis of natrocarbonates: constraints from experimental petrology and trase element partitioning, *A dissertation of Ph.D. of Science. Mernorial University of Newfoundland*, 200 pp.

Rass, I. T. (2008). Melilite–bearing and melilite–free rock series in carbonatite complexes: derivatives from separate primitive melts, *Canadian Mineralogist*, v.46, pp.951–969

Schairer, I. F., K. Yagi and H. S.Yoder, Jr., (1962). The System Nepheline–Diopside, *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, v.61, pp.96–98.

Stoppa, F., A. P.Jones, V. V. Sharygin (2009). Nyerereite from carbonatite rocks at Vulture volcano: implications for mantle metasomatism and petrogenesis of alkali carbonate melts, *Cent. Eur. J. Geosci*, v.1 (2) pp.131–151.

Sweeney, R. J., V. Prozesky, W Przybylowicz,. (1995). Selected trace and minor element partitioning between peridotite minerals and carbonatite melts at 18–46 kb pressure, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59 (18), pp. 3671–3683.

АСАВИН И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ

Ulianov, A., O. Muntener, P. Ulmer and T. Pettke (2007). Entrained macrocryst minerals as a Key to the source region of Olivine Nephelinites: Humberg, Kaiserstuhl, Germany, *Journal of Petrology*, v.48, N.6, pp.1079–1118.

Wilson, M., J. M. Rosenbaum and E. A. Dunworth (1995). Melilitites: partial melts of the thermal boundary layer? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.119, N.2–3, pp.181–196.

Yoder, H. S., Jr (1967). Akermanite and related melilite-bearing assemblages, *Carnegie Institution of Washington, Yearbook*, v.66, pp.471–477.