

## МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ С БИТУМИНОЗНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ПЕГМАТИТАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА: НОВЫЕ ДАННЫЕ

В.Н. Ермолаева

*Институт Геохимии и Аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, Москва, cvera@mail.ru*

Н.В. Чуканов

*Институт Проблем химической физики (ИПХФ) РАН, Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru*

И.В. Пеков

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, mineral@geol.msu.ru*

З.В. Шлюкова

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва*

Обнаружены новые проявления твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) в аптаитовых щелочных пегматитах Хибинского массива (Кольский п-ов, Россия). Описаны минеральные ассоциации, содержащие округлые и каплевидные обособления ТБВ, размером от 1 до 10 мм. В большинстве случаев ТБВ врастают в зёрна микропористых Ti-, Nb- и Zr-силикатов, иногда — нарастают на их поверхность. Часто внутри обособлений ТБВ встречаются микровключения минералов Th и REE. Новые находки подтверждают гипотезу о каталитической роли цеолитоподобных Ti-, Nb- и Zr-силикатов в формировании ТБВ, а также о ключевой роли органических веществ в переносе и аккумуляции тория и редкоземельных элементов на гидротермальной стадии пегматитообразования. На заключительной стадии большая часть тория и часть REE обособляются в виде минеральных фаз, насыщающих ТБВ, а кальций (иногда совместно с частью Th и REE) остаётся в составе органической фазы в виде карбоксилатных солей и/или металлорганических комплексов.

В статье 2 таблицы, 5 рисунков и список литературы из 20 наименований.

### Введение

Присутствие твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) многократно отмечалось для пегматитовых тел Хибино-Ловозёрского щелочного комплекса на Кольском полуострове (Россия). Здесь ТБВ являются характерными компонентами поздних гидротермальных парагенезисов, имеют явно эндогенное происхождение и нередко образуют скопления, достигающие в размерах нескольких сантиметров (Антонов и др., 1933; Лабунцов, 1937; Соколова, 1965; Зезин, Соколова, 1967; Лоскутов, Полежаева, 1968; Флоровская и др., 1968; Костылёва-Лабунцова и др., 1972; Пеков, 1998, 2001; Kartashov *et al.*, 2006). Обычно органические соединения находятся здесь в тесной ассоциации с микропористыми силикатами, содержащими в составе гетерополиэдрических каркасов атомы Ti, Nb и Zr: обособления ТБВ врастают в агрегаты этих минералов и нарастают на их поверхность. Эта связь проявляется настолько устойчиво и отчётливо, что нами была высказана гипотеза о том, что цеолитоподобные титано-, ниобо- и цирконосиликаты играли роль катализаторов синтеза битуминозных веществ (Чуканов и др., 2005а, б; 2006), тем более что аналогичные синтетические Ti-, Nb- и Zr-силикатные цеолитные (в широком смысле слова) материалы известны как сорбенты

малых молекул и эффективные катализаторы многих реакций с участием органических соединений (см. обзорную работу Чуканова с соавторами (2004)). При этом немаловажно, что аптаитовые щелочные пегматиты, а особенно их гидротермальные парагенезисы, являются уникальными объектами по обилию и разнообразию микропористых минеральных фаз с гетерополиэдрическими каркасами, построенными на основе тетраэдров SiO<sub>4</sub> и октаэдрически координированных атомов переходных элементов, в первую очередь Ti, Nb и Zr (Chukanov, Pekov, 2005; Pekov, Chukanov, 2005).

Как показано в цитированных выше работах, ТБВ из пегматитов Хибинского массива, как правило, низкосернистые и обогащены производными полициклических ароматических углеводородов, содержащими гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и карбоксилатные группы, а также водой. На гидротермальной стадии минералообразования они являются концентраторами тория, а также щелочноземельных и редкоземельных элементов. В частности, макроскопические скопления окисленных битуминозных веществ в пегматитах Хибинского массива обычно сопровождаются ториевой и/или редкоземельной минерализацией. Окисленные ТБВ с редкими высоковалентными (Th, U, REE, Nb, Zr, Ti) и щелочноземельными эле-

ментами являются сложными микрогетерогенными системами, содержащими минеральные (чаще всего силикаты тория, кальцит), металлоорганические (с *REE*, Ca, Sr, Ba) и органические фазы, образование которых, предположительно, происходило в результате распада исходного металлоорганического субстрата при понижении температуры. С другой стороны, минералы тория и редкоземельных элементов, образовавшиеся в агпаитовых пегматитах на гидротермальной стадии, обычно содержат обильные включения ТБВ (в отличие от ассоциирующих с ними минералов, не содержащих Th и *REE*). В связи с этим нами была высказана вторая гипотеза — о том, что окисленные производные полиядерных аренов, установленные в ТБВ, являются комплексообразователями для Th, *REE*, Ba, Sr, Ca и способствуют переносу и концентрированию этих элементов при низких температурах.

Описываемые в настоящей статье новые находки ТБВ в пегматитах Хибинского массива дали дополнительный материал для проверки обеих этих гипотез.

## Объекты исследования

**Пегматит г. Хибинпахкчорр (Хбп-1).** Эгирин-полевошпатовая пегматитовая жила была обнаружена З.В. Шлюковой среди хибинитов горы Хибинпахкчорр в 1959 г. Выходы жилы прослежены с запада на восток на протяжении 8 м, мощность — 0.5–1.2 м. Западный её участок сложен микроклином, арфведсонитом, эгирином, эвдиалитом, энигматитом и аксессуарным лопаритом, а средняя и восточная части — преимущественно минералами гидротермальной стадии: анальцитом, натролитом, катаплеитом и другими. Наиболее разнообразны члены группы лабунцовита: бесцветные кристаллы цепинита-Na и парацепинита-Na, неоднородные по составу (с зонами, резко обогащёнными Ca или Sr), нарастают (иногда эпитаксически) на оранжевые кристаллы более ранних лабунцовита-Mn и леммлейнита-Ba. Обогащённые ТБВ микрогетерогенные образования приурочены в основном к кристаллам лабунцовита, реже — цепинита и катаплеита. Чаще всего они образуют сферолиты чёрного цвета, диаметром до 1 мм, растущие в кристаллы лабунцовита или нарастающие на их поверхность.

**Пегматит г. Коашва (Коа-2),** вскрытый карьером на г. Коашва (Хибины) летом 2005 г., представляет собой субгоризонтальную линзу протяженностью около 3 м и мощностью до 0.5 м, залегающую непосредственно на

контакте уртитов с рудным телом нефелин-апатитовой породы. В пегматите можно чётко выделить минеральные ассоциации трёх стадий. В первую из них образовались калиевый полевой шпат, нефелин, тёмно-серый содалит, щелочные пироксен и чёрный амфибол, эвдиалит, лампрофилит и ринкит. Вторая стадия — «сухая ультраагпаитовая» — породила зелёный игольчатый эгирин в виде крупных сферолитов, сиреневый содалит, шестоватый пектолит, виллиомит, ломоносовит, минерал группы ловозерита (цирсиналит?), чкаловит, фторкафит, сфалерит, незначительные количества галенита и флогопита. К продуктам третьей стадии — ультраагпаитовой гидротермальной — относятся минералы, замещающие более ранние фазы, а также кристаллизующиеся в полостях. Это натролит (слагает большую часть ядра пегматита), катаплеит (образует полные псевдоморфозы по ловозеритоподобному минералу), ситинакит, леммлейнит-К, виноградовит (эти три титаносиликата нацело замещают ломоносовит, а также кристаллизуются в кавернах), сиреневый фторапатит (эпитаксия на фторкафите в полостях и самостоятельные мелкие кристаллы), астрофилит, тонковолокнистый пектолит, умбит (в псевдоморфозах по эвдиалиту), сазыкинаит-(Y), амичит, альпасолит и недиагностированные пластинчатые водные (Cu,Fe)-сульфиды. Среди натролита и в кавернах очень много крупных (до 1 см) каплевидных обособлений чёрного твёрдого битуминозного вещества, очевидно, возникшего в третью стадию. Сплошные каймы, а также цепочки сферул этого битуминозного вещества часто окружают вросшие в натролит псевдоморфозы катаплеита по минералу группы ловозерита.

**Пегматит г. Кукисвумчорр (Кук-3).** Жильное тело, мощностью до 10 см, сложенное преимущественно натролитом с подчинёнными количествами эгирина и аксессуарным макинавитом, было вскрыто подземной выработкой Кировского рудника (г. Кукисвумчорр). Жила сечёт уртит недалеко от контакта с телом апатит-нефелиновой породы. В ней встречаются небольшие гнёзда, сложенные тонкозернистыми агрегатами пирохлора и комаровитоподобного (Na,Ca)-ниобосиликата, имеющими жёлтый цвет и, скорее всего, представляющими собой псевдоморфозы по какому-то раннему щелочному ниобосиликату (возможно, вуоннемиту). Именно к ним и приурочено твёрдое битуминозное вещество чёрного цвета с сильным смолистым до металловидного блеском. Его обособлениями

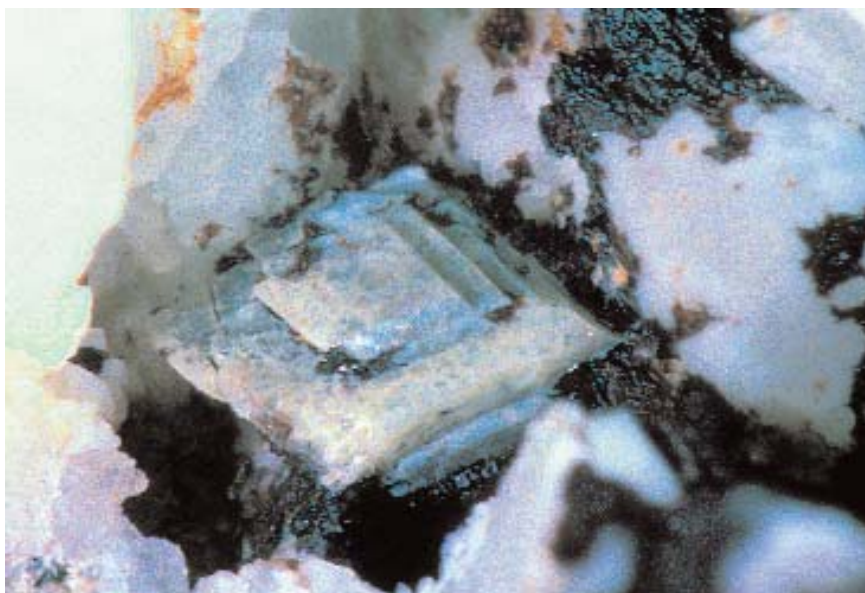


Рис. 1. Образец из пегматита г. Кукисвумчорр (Кук-4): Битуминозное вещество (тёмное), нарастающее на кристалл пятенкошта-(Y).  
Фото: Н.А. Пекова

Таблица 1. Содержания элементов с атомными номерами > 10 в органических фазах, мас. %.

| Номер анализа                  | 1                                | 2      | 3      | 4      | 5                          | 6      | 7                                | 8      | 9                                |
|--------------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|----------------------------|--------|----------------------------------|--------|----------------------------------|
|                                | Пегматит г. Хибинпахчорр (Хбп-1) |        |        |        | Пегматит г. Коашва (Коа-2) |        | Пегматит г. Кукисвумчорр (Кук-3) |        | Пегматит г. Кукисвумчорр (Кук-4) |
| Na <sub>2</sub> O              | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | 1.65                       | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | 5.62                             |
| K <sub>2</sub> O               | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | 0.56                       | н.п.о. | 0.28                             | 1.31   | 0.96                             |
| CaO                            | 3.41                             | 3.54   | 3.89   | 3.71   | 0.69                       | 0.44   | н.п.о.                           | н.п.о. | 1.56                             |
| SrO                            | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | 0.23                             |
| MgO                            | н.п.о.                           | н.п.о. | 0.79   | н.п.о. | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | 0.21                             |
| FeO                            | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | 0.44                             |
| ZnO                            | 1.50                             | 1.42   | 1.48   | 1.81   | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о.                           |
| PbO                            | н.п.о.                           | н.п.о. | 0.83   | н.п.о. | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о.                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.85                             | 0.90   | 0.67   | 1.39   | 0.51                       | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | 0.27                             |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.08                             | 6.66   | 6.15   | 6.21   | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о.                           |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.16                             | 0.44   | 0.37   | 0.27   | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о.                           |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.09                             | 0.66   | 0.67   | 0.58   | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о.                           |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.74                             | 2.59   | 2.70   | 2.50   | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о.                           |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.62                             | 0.09   | 0.16   | н.п.о. | н.п.о.                     | н.п.о. | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о.                           |
| ThO <sub>2</sub>               | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | 3.84                       | 3.67   | н.п.о.                           | н.п.о. | 6.23                             |
| SiO <sub>2</sub>               | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о. | 1.15   | 1.88                       | 1.50   | н.п.о.                           | н.п.о. | 13.07                            |
| S                              | 0.58                             | 0.49   | 0.43   | 0.45   | 1.91                       | 0.41   | 1.61                             | 2.40   | 0.38                             |
| Cl                             | н.п.о.                           | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | 0.66                       | 0.14   | н.п.о.                           | н.п.о. | 0.12                             |
| -O=S                           | -0.29                            | -0.24  | -0.21  | -0.22  | -0.95                      | -0.20  | -0.80                            | -1.20  | -0.19                            |
| -O=Cl <sub>2</sub>             | —                                | —      | —      | —      | -0.15                      | -0.03  | —                                | —      | -0.03                            |
| Сумма                          | 16.74                            | 16.55  | 17.93  | 17.85  | 10.60                      | 5.93   | 1.09                             | 2.51   | 28.86                            |

Примечание: н.п.о. — ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом

неправильной формы, не превышающими в размерах нескольких миллиметров, густо «нафаршированы» агрегаты пирохлора и (Na,Ca)-ниобосиликата.

Материал **пегматита г. Кукисвумчорр (Кук-4)** представлен фрагментом керна разведочной скважины, пробуренной в подземной выработке горизонта +252 Кировского рудника. Скважина пересекает пегматитовый прожилок, сложенный микроклином с небольшим количеством чёрного игольчатого эгирина; краевые части прожилка богаче эгирином, содержат нефелин и ринкит. Осевая зона прожилка сложена белым до бесцветного микроклином с небольшим количеством чёрного игольчатого эгирина. На стенки полостей в осевой зоне прожилка нарастают ромбоздрические кристаллы пятенкоита-(Y)  $\text{Na}_5(\text{Y}, \text{HREE})\text{TiSi}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до 1,5 мм в поперечнике. Интересны соотношения редкоземельных элементов в кукисвумчоррском пятенкоите-(Y): в спектре лантаноидов здесь преобладает эрбий (Пеков и др., 2003), что является редкостью для минералов апайтовых массивов. Эти кристаллы, а также микроклины вокруг них покрыты корочками бурого (до чёрного) твёрдого битуминозного вещества (рис. 1). Здесь встречаются и округлые, каплевидные его обособления до 5 мм в диаметре; в них обнаружены многочисленные мелкие (< 0.1 мм) включения стисиита  $\text{Th}(\text{Na,Ca})_2\text{K}_{1-x}\text{Si}_8\text{O}_{20}$ .

#### Исследование образцов методом локального рентгеноспектрального анализа

Анализ, включающий получение изображения исследуемого объекта во вторичных и отражённых электронах и характеристическом рентгеновском излучении отдельных химических элементов, выполнялся на цифровом сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300, оснащённом YAG-детектором вторичных и отражённых электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым (Si-Li) детектором Link INCA Energy. При сканировании по анализируемой площадке диаметр электронного пучка на поверхности образца составлял 0.157 мкм при времени накопления сигнала в каждой точке 0.5 мс. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 0.52–0.56 нА. Аналитик А.Н. Некрасов (ИЭМ РАН).

В настоящей работе исследованы битуминозные вещества, образующие включения в лабунцовите-Mn (пегматит Хбп-1, г. Хибинпахчорр), и макрообособления ТВВ из пегматитов гор Коашва (пегматит Коа-2) и Кукисвумчорр (пегматиты Кук-3 и Кук-4). Все эти образования, как и те, что изучались ранее Чукановым с соавторами (2005, 2006), представляют собой микрогетерогенные сращения, включающие два типа фаз: существенно органические и минеральные (рис. 2, 3, 4). Первые характеризуются однородностью в обратно-рассеянных электронах, низкими суммами анализов (как правило, не выше 20%), постоянным присутствием серы (0.4–2.4 %), а также кальция и/или калия

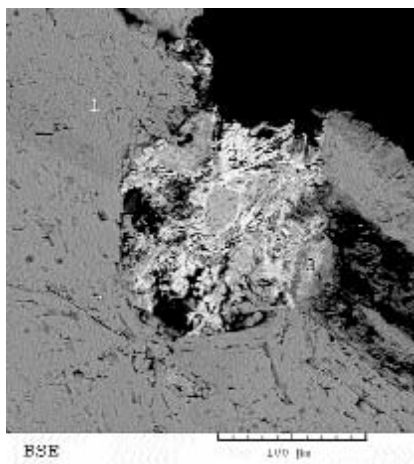


Рис. 2. Образец из пегматита г. Хибинпахчорр (Хбп-1): 1 – лабунцовит-Mn, 2 – «силикооксид Mn и REE», 3 – рансееит

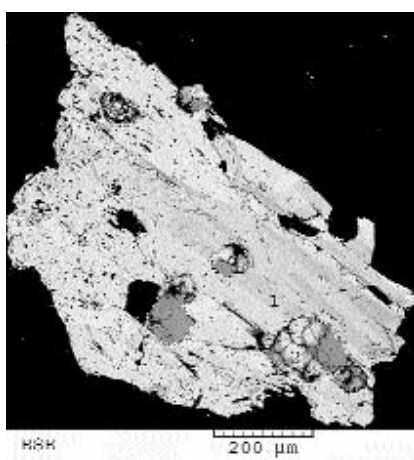


Рис. 3. Образец из пегматита г. Хибинпахчорр (Хбп-1): 1 – лабунцовит-Mn, 2 – «силикооксид Mn и REE», 3 – Ti,Th-силикат

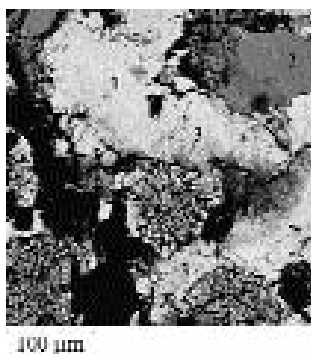


Рис. 4. Образец из пегматита г. Коашва (Коа-2): 1 – ториевый титаносиликат, 2 – леммлейнит-K, 3 – биотит. Чёрное – органическое вещество



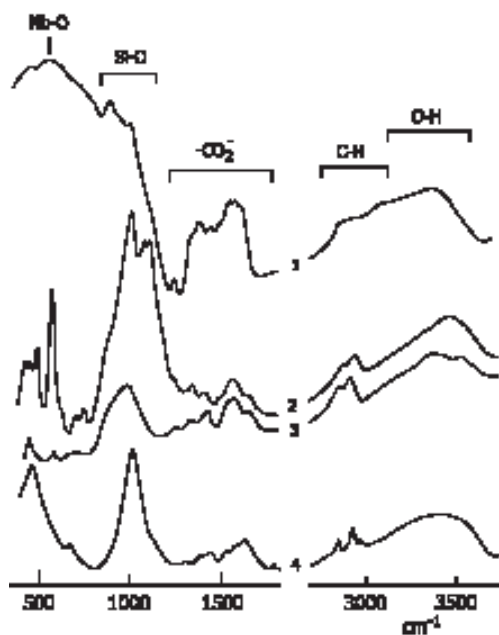


Рис. 5. ИК-спектры микрогетерогенных агрегатов с ТБВ из пегматитов гг. Кукуисвумчорр (Кук-3 (1), Кук-4 (2)), Коашва (Коа-2 (3)) и Хибинпахчорр (Хбп-1 (4))

(табл. 1). Минеральные фазы, находящиеся в сростаниях с ТБВ, разнообразны по химическому составу (табл. 2). Наиболее характерными компонентами в них являются Si, Mn, REE, Th, щелочные (Na, K) и щелочноземельные (Ca, Sr, Ba) элементы.

В отличие от хибинского «карбоцера» и большинства других образцов ТБВ, изучавшихся нами ранее, высокие концентрации тория и редкоземельных элементов обнаружены не только в минеральных фазах, но в ряде случаев и в составе существенно органической матрицы. Органическая фаза ТБВ из пегматита Хбп-1 концентрирует REE и не содержит Th, причём среди REE доминирует La (6.1–6.7 мас. %), а Nd (2.5–2.7 мас. %) и Pr (0.6–1.1 мас. %) резко преобладают над Ce, содержания которого находятся в пределах 0.2–0.4 мас. %. ТБВ из пегматитов Коа-2 и Кук-4 концентрируют Th и не содержат REE. В органическом веществе из пегматита Кук-3 редкие элементы отсутствуют (табл. 1).

Результаты микронзондовых анализов минеральных фаз, тесно ассоциирующихся с ТБВ, даны в таблице 2. По составу (и частично по данным ИКС) среди этих минералов диагностированы лабунцовит-Mn  $\text{Na}_4\text{K}_4\text{Mn}_2\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4(\text{OH},\text{O})_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , леммлейнит-K  $\text{Na}_4\text{K}_8(\text{Ti},\text{Nb})_8[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4(\text{OH},\text{O})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , рансьейт  $(\text{Ca},\text{Mn}^{2+})\text{Mn}_4^+\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , умбит или костылевит

$\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и стисиит  $(\text{Na},\text{Ca})_2\text{K}_{1-x}\text{ThSi}_8\text{O}_{20}$  (здесь и далее даны идеализированные формулы). Эти минералы, а также образующие микрофазы высокониобиевый силикат  $(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_3(\text{Nb},\text{Ti})_2\text{Si}_{1-x}(\text{O},\text{OH})_x\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ториевые титаносиликаты  $(\text{K},\text{Ba})_{1.5}(\text{Ca},\text{Na})(\text{Th},\text{REE})(\text{Ti},\text{Nb})_3(\text{Si},\text{Al})_8(\text{O},\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCaK}_{0.5}\text{MnTh}_4\text{REE}_{1-x}(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{Si}_8(\text{O},\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и силикат цинка и тория  $(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_2(\text{Zn},\text{Ti})_2\text{Th}_4\text{REE}(\text{Si},\text{Al})_8(\text{O},\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  обладают стехиометричными составами, которые рассчитываются на формулы с коэффициентами, близкими к целочисленным. Составы так называемого «силикооксида Mn и REE» (ан. 4–6 в табл. 2), наоборот, характеризуются непостоянством и низкими суммами и, возможно, относятся к криптокристаллическим смесям.

В минералах из пегматита Хбп-1 присутствуют вместе Th и REE. Последние, как и REE в сростающихся с ними органических фазах, характеризуются лантановым максимумом. В составе минеральных фаз пегматитов Коа-2 и Кук-4, как и в составе ТБВ из этих объектов, среди редких элементов преобладает торий (30.7–46.8 мас. %), но в образце из пегматита Коа-2 также присутствуют и REE (4.6–6.9 мас. %) с цериевым максимумом. В минеральных фазах из пегматита Кук-3 торий отсутствует, но отмечено небольшое количество REE (2.55–3.19 мас. %) с преобладанием церия.

Анализируя состав органических веществ и сравнивая их с составом тесно ассоциирующих с ними минералов из тех же объектов, можно сказать, что редкие элементы обнаруживают тенденцию к формированию собственных минеральных фаз. Однако такого чёткого фракционирования редких элементов между различными минеральными и органической фазами, как это имеет место в «карбоцере» и некоторых других микрогетерогенных образованиях с ТБВ (Чуканов и др., 2005a, b; 2006), не наблюдается.

### Исследование образцов методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры образцов, запрессованных в таблетки с KBr, получены с помощью двухлучевого спектрофотометра Sperecord 75 IR. При записи спектра в пучок сравнения помещалась таблетка из чистого KBr.

Наиболее надёжным диагностическим признаком углеводородных групп является наличие в спектре относительно узких полос C-H-валентных колебаний в диапазоне

Таблица 2. Химический состав (мас. %) минеральных фаз, находящихся в сростании с ТБВ (по данным локального рентгеноспектрального анализа)

| Номер анализа                  | 1       | 2       | 3           | Пегматит<br>г. Хибинпахкчорр (Хбп-1) |        |        |                    |
|--------------------------------|---------|---------|-------------|--------------------------------------|--------|--------|--------------------|
|                                |         |         |             | 4                                    | 5      | 6      | 7                  |
| Na <sub>2</sub> O              | 5.64    | 4.73    | 0.88        | н.п.о.                               | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.             |
| K <sub>2</sub> O               | 7.07    | 6.74    | 3.19        | н.п.о.                               | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.             |
| CaO                            | н.п.о.  | н.п.о.  | 2.12        | 0.39                                 | 0.52   | 0.54   | 3.87               |
| BaO                            | 10.19   | 12.17   | 4.04        | 1.64                                 | 1.25   | 0.68   | 3.20               |
| MnO                            | 2.50    | 2.37    | 1.18        | 30.56                                | 28.74  | 29.62  | 64.20              |
| FeO                            | 0.59    | 0.78    | 0.58        | 8.65                                 | 10.90  | 11.01  | 0.64               |
| ZnO                            | н.п.о.  | н.п.о.  | н.п.о.      | 0.87                                 | 0.71   | 0.84   | 0.60               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о.  | н.п.о.  | 0.72        | 2.99                                 | 3.64   | 3.60   | н.п.о.             |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о.  | н.п.о.  | 2.03        | 3.92                                 | 4.27   | 3.71   | н.п.о.             |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о.  | н.п.о.  | 1.66        | 1.18                                 | 1.42   | 1.60   | н.п.о.             |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о.  | н.п.о.  | 0.35        | 1.05                                 | 0.65   | 1.32   | н.п.о.             |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о.  | н.п.о.  | 1.46        | 3.55                                 | 2.83   | 3.54   | н.п.о.             |
| ThO <sub>2</sub>               | н.п.о.  | н.п.о.  | 8.49        | н.п.о.                               | 0.56   | н.п.о. | н.п.о.             |
| SiO <sub>2</sub>               | 40.56   | 38.94   | 30.51       | 4.32                                 | 6.51   | 6.20   | н.п.о.             |
| TiO <sub>2</sub>               | 26.37   | 23.98   | 11.15       | 0.83                                 | 0.59   | 0.57   | н.п.о.             |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1.03    | 3.54    | 5.37        | н.п.о.                               | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.             |
| Сумма                          | 94.27   | 93.57   | 73.73       | 60.37                                | 63.32  | 64.00  | 74.59              |
| <b>Формульные коэффициенты</b> |         |         |             |                                      |        |        |                    |
| Na                             | 4.32    | 3.77    | 0.43        | —                                    | —      | —      | —                  |
| K                              | 3.56    | 3.52    | 1.04        | —                                    | —      | —      | —                  |
| Ca                             | —       | —       | 0.57        | 0.38                                 | 0.34   | 0.38   | 0.66               |
| Ba                             | 1.58    | 1.97    | 0.40        | 0.60                                 | 0.29   | 0.17   | 0.09               |
| Mn                             | 0.83    | 0.83    | 0.26        | 24.02                                | 14.94  | 16.16  | 4.04               |
| Fe                             | 0.21    | 0.28    | 0.13        | 6.70                                 | 5.60   | 5.93   | 0.04               |
| Zn                             | —       | —       | —           | 0.60                                 | 0.33   | 0.40   | 0.03               |
| Al                             | —       | —       | 0.22        | 3.26                                 | 2.63   | 2.72   | —                  |
| La                             | —       | —       | 0.19        | 1.34                                 | 0.96   | 0.88   | —                  |
| Ce                             | —       | —       | 0.15        | 0.40                                 | 0.31   | 0.38   | —                  |
| Pr                             | —       | —       | 0.03        | 0.36                                 | 0.15   | 0.31   | —                  |
| Nd                             | —       | —       | 0.13        | 1.18                                 | 0.62   | 0.81   | —                  |
| Th                             | —       | —       | 0.50        | —                                    | 0.08   | —      | —                  |
| Si                             | 16.00   | 16.00   | 7.78        | 4.00                                 | 4.00   | 4.00   | —                  |
| Ti                             | 7.83    | 7.41    | 2.14        | 0.58                                 | 0.28   | 0.28   | —                  |
| Nb                             | 0.18    | 0.65    | 0.62        | —                                    | —      | —      | —                  |
| Способ расчёта                 | Si = 16 | Si = 16 | Si + Al = 8 | Si = 4                               | Si = 4 | Si = 4 | Сумма катионов = 5 |

Примечание: 1, 2 – лабунцовит-Мп; 3 – Ti,Th-силикат; 4–6 – водный силикооксид?; 7 – рансьеит; 8 – леммлейнит-К; 9 – умбит или костылевит; 10–12 – Ti,Th-силикаты; 13 – Zn,Th-силикат; 14–16 – высоконикобиевый силикат, 17 – стисит. В состав входят также: SrO (7 – 1.23, 14 – 5.22, 15 – 3.49); MgO (1 – 0.23, 2 – 0.32, 7 – 0.85, 11 – 0.72); ZrO<sub>2</sub> (9 – 24.10); Cl (4 – 0.54, 5 – 0.94, 6 – 1.00); -O=Cl<sub>2</sub> (4 – 0.12, 5 – 0.21, 6 – 0.23); F (14 – 5.59, 16 – 4.57); -O=F<sub>2</sub> (14 – 2.35, 16 – 1.92). Ф. к.: Sr (7 – 0.05, 14 – 0.20, 15 – 0.14); Mg (1 – 0.18, 2 – 0.21, 7 – 0.09, 11 – 0.35); Zr (9 – 3.23); Cl (4 – 0.85; 5 – 0.98; 6 – 1.09); F (14 – 1.13, 16 – 1.13). н.п.о. – ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

| Номер анализа                  | 8      | 9      | 10                         | 11          | 12          | 13          | 14                               | 15          | 16          | 17                               |
|--------------------------------|--------|--------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|-------------|-------------|----------------------------------|
|                                |        |        | Пегматит г. Коашва (Коа-2) |             |             |             | Пегматит г. Кукисвумчорр (Кук-3) |             |             | Пегматит г. Кукисвумчорр (Кук-4) |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.49   | 1.19   | 2.12                       | 2.42        | 1.57        | 1.54        | 10.44                            | 9.42        | 9.56        | 4.41                             |
| K <sub>2</sub> O               | 14.67  | 19.66  | 1.05                       | 2.09        | 1.03        | 0.77        | 1.57                             | 1.90        | 1.83        | 3.93                             |
| CaO                            | н.п.о. | н.п.о. | 1.25                       | 1.90        | 2.24        | 1.52        | 10.56                            | 10.93       | 11.55       | 5.41                             |
| BaO                            | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.                     | н.п.о.      | н.п.о.      | н.п.о.      | н.п.о.                           | н.п.о.      | н.п.о.      | н.п.о.                           |
| MnO                            | н.п.о. | н.п.о. | 2.54                       | 6.37        | 2.95        | н.п.о.      | н.п.о.                           | н.п.о.      | н.п.о.      | н.п.о.                           |
| FeO                            | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.                     | н.п.о.      | н.п.о.      | н.п.о.      | 0.78                             | 1.41        | 0.91        | 0.77                             |
| ZnO                            | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.                     | н.п.о.      | н.п.о.      | 4.83        | н.п.о.                           | н.п.о.      | н.п.о.      | н.п.о.                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о. | н.п.о. | 0.58                       | н.п.о.      | н.п.о.      | 0.84        | н.п.о.                           | н.п.о.      | н.п.о.      | н.п.о.                           |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о. | н.п.о. | 0.99                       | 1.44        | 0.68        | 1.70        | н.п.о.                           | 1.19        | 0.58        | н.п.о.                           |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о. | н.п.о. | 2.62                       | 3.36        | 3.09        | 3.81        | н.п.о.                           | 2.00        | 1.72        | н.п.о.                           |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.                     | 0.40        | 0.75        | 0.15        | н.п.о.                           | н.п.о.      | 0.25        | н.п.о.                           |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.п.о. | н.п.о. | 0.95                       | 0.87        | 1.48        | 1.26        | н.п.о.                           | н.п.о.      | н.п.о.      | н.п.о.                           |
| ThO <sub>2</sub>               | н.п.о. | н.п.о. | 40.46                      | 35.06       | 46.83       | 45.02       | н.п.о.                           | н.п.о.      | н.п.о.      | 30.69                            |
| SiO <sub>2</sub>               | 39.29  | 43.63  | 19.82                      | 24.02       | 22.39       | 19.07       | 3.67                             | 9.85        | 11.80       | 53.62                            |
| TiO <sub>2</sub>               | 16.81  | 3.57   | 3.05                       | 8.22        | 5.67        | 1.32        | 5.59                             | 6.88        | 6.27        | н.п.о.                           |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 17.80  | 2.93   | 1.47                       | 4.24        | 2.37        | н.п.о.      | 59.55                            | 54.60       | 46.00       | н.п.о.                           |
| Сумма                          | 93.06  | 95.08  | 76.92                      | 91.11       | 91.05       | 81.83       | 100.62                           | 101.67      | 93.12       | 99.79                            |
| <b>Формульные коэффициенты</b> |        |        |                            |             |             |             |                                  |             |             |                                  |
| Na                             | 3.55   | 0.16   | 1.60                       | 1.57        | 1.09        | 1.19        | 1.30                             | 1.23        | 1.45        | 1.28                             |
| K                              | 7.62   | 1.73   | 0.52                       | 0.89        | 0.47        | 0.39        | 0.13                             | 0.16        | 0.18        | 0.74                             |
| Ca                             | —      | —      | 0.52                       | 0.68        | 0.87        | 0.65        | 0.73                             | 0.79        | 0.97        | 0.86                             |
| Ba                             | —      | —      | —                          | —           | —           | —           | —                                | —           | —           | —                                |
| Mn                             | —      | —      | 0.84                       | 1.80        | 0.89        | —           | —                                | —           | —           | —                                |
| Fe                             | —      | —      | —                          | —           | —           | —           | 0.04                             | 0.08        | 0.06        | 0.09                             |
| Zn                             | —      | —      | —                          | —           | —           | 1.43        | —                                | —           | —           | —                                |
| Al                             | —      | —      | 0.27                       | —           | —           | 0.39        | —                                | —           | —           | —                                |
| La                             | —      | —      | 0.15                       | 0.18        | 0.09        | 0.25        | —                                | 0.03        | 0.02        | —                                |
| Ce                             | —      | —      | 0.37                       | 0.41        | 0.40        | 0.55        | —                                | 0.05        | 0.05        | —                                |
| Pr                             | —      | —      | —                          | 0.05        | 0.09        | 0.03        | —                                | —           | 0.01        | —                                |
| Nd                             | —      | —      | 0.14                       | 0.11        | 0.19        | 0.18        | —                                | —           | —           | —                                |
| Th                             | —      | —      | 3.59                       | 2.66        | 3.81        | 4.09        | —                                | —           | —           | 1.04                             |
| Si                             | 16.00  | 3.00   | 7.73                       | 8.00        | 8.00        | 7.61        | 0.56                             | 0.66        | 0.93        | 8.00                             |
| Ti                             | 5.14   | 0.19   | 0.90                       | 2.06        | 1.53        | 0.39        | 0.27                             | 0.35        | 0.37        | —                                |
| Nb                             | 3.27   | 0.09   | 0.26                       | 0.64        | 0.39        | —           | 1.73                             | 1.65        | 1.63        | —                                |
| Способ расчёта                 | Si=16  | Si=3   | Si+<br>Al=8                | Si+<br>Al=8 | Si+<br>Al=8 | Si+<br>Al=8 | Ti+<br>Nb=2                      | Ti+<br>Nb=2 | Ti+<br>Nb=2 | Si=8                             |

2800–3100  $\text{см}^{-1}$ , причём алифатическим группам  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  соответствует дублет в интервале 2840–2980  $\text{см}^{-1}$ . Симметричные валентные колебания метиленовых и метильных групп имеют частоты 2843–2863 и 2860–2870  $\text{см}^{-1}$  соответственно, а асимметричные валентные колебания – 2916–2936 и 2952–2972  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Связи C–H, принадлежащие ненасыщенным углеводородным группам (в алкенах и ароматических соединениях), характеризуются повышенными частотами валентных колебаний (2990–3110  $\text{см}^{-1}$ ). Для метоксигруппы O–CH<sub>3</sub>, связанной с ароматическим кольцом, характеристической является полоса с максимумом поглощения около 2835  $\text{см}^{-1}$ .

Наиболее надёжным признаком присутствия ароматических соединений с кислородсодержащими группами является наличие многочисленных полос поглощения в диапазоне 1210–1740  $\text{см}^{-1}$ . В частности, серия полос в частотном интервале 1370–1600  $\text{см}^{-1}$  относится к C–C-валентным колебаниям в ароматических кольцах. Карбоксилатные группы  $\text{CO}_2$  поглощают в диапазонах 1550–1670  $\text{см}^{-1}$  (антисимметричные валентные колебания) и 1280–1430  $\text{см}^{-1}$  (симметричные валентные колебания). Эти группы присутствуют в большинстве макрообособлений ТБВ из Хибин. Связи C=O (карбонильные и карбоксильные группы, в том числе димерные формы карбоновых кислот) имеют характеристические полосы при 1690–1740  $\text{см}^{-1}$  (Смит, 1982).

По данным ИК-спектроскопии, все изученные в настоящей работе микрогетерогенные агрегаты с ТБВ содержат как алифатические углеводороды, так и окисленные ароматические соединения, но в разных соотношениях (рис. 5).

В образце из пегматита Кук-3 преобладают ароматические соединения с карбоксилатными группами. Количество связей атомов водорода с ароматическим углеводородным кольцом (плечо при 3100  $\text{см}^{-1}$ ) незначительно; имеются боковые алифатические группы (широкое плечо в интервале 2800–2900  $\text{см}^{-1}$ ).

ТБВ из пегматитов Хбп-1, Коа-2 и Кук-4 относятся к промежуточному типу. В них наряду с окисленными ненасыщенными органическими соединениями присутствует значительное количество алифатических углеводородных групп. Положение наиболее сильной полосы C–H-валентных колебаний (2910–2932  $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствует о присутствии в этих образцах полиметиленовых цепочек  $(\text{CH}_2)_n$ .

В ИК-спектрах всех изученных битуминозных веществ присутствуют полосы O–H- и Si–O-валентных колебаний (диапазоны 3200–3700 и 880–1200  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Силикатный компонент представлен веществом с изолированными ортогруппами  $\text{SiO}_4$  (Кук-3, полоса при 897  $\text{см}^{-1}$ ), стисситом (Кук-4) и силикатами с полимеризованными кремнекислородными тетраэдрами (Коа-2 и Хбп-1; полосы при 986 и 1020  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Наиболее интенсивная, широкая полоса при 567  $\text{см}^{-1}$  в образце из пегматита Кук-3 характерна для ниобо- и титаносиликатов с  $(\text{Nb} + \text{Ti})\text{:Si} 1$ , в структуре которых присутствует пирохлороподобный модуль (комаровит, натрокомаровит, бельковит, ферсманит, а также, предположительно, монголит). Эти минералы могут рассматриваться как промежуточные между силикатами и титано-ниобатами. Скорее всего, к этому классу относится главная минеральная фаза с  $(\text{Nb} + \text{Ti}) \gg \text{Si}$  (ан. 14–16 в табл. 2) из сростаний с ТБВ в пегматите Кук-3.

### Обсуждение результатов

Сравнивая результаты настоящей работы с полученными ранее данными, можно отметить как общие закономерности, так и отличительные черты, присущие изученным в настоящей работе объектам. К общим чертам относятся:

1. Связь ТБВ с микропористыми Ti-, Nb- и Zr-силикатами: в образце из пегматита Хбп-1 микровыделения ТБВ располагаются внутри кристалла лабунцовита-Mn, в образце из пегматита Коа-2 макрообособления ТБВ содержат микровыделения умбита или костылевита, а также лемлейнита-K, в пегматите Кук-3 ТБВ тесно ассоциируют с высокониобиевым силикатом, а в пегматите Кук-4 – нарастают на титаносиликат пятенкоит-(Y).
2. Наличие микровыделений минеральных фаз, содержащих REE и/или Th: титан-ториевые и цинк-ториевый силикаты, «силикооксид Mn и REE», высокониобиевый силикат, стисиит.
3. Микрогетерогенное строение скоплений битуминозных веществ (наблюдается тесное срастание ТБВ и минеральных фаз).
4. Присутствие серы в составе всех органических веществ.

В большинстве изучавшихся ранее битуминозных веществ из аптаитовых пегматитов высоковалентные редкие элементы (Ce, La, Nd, Y, Th, U, Ti) входят преимущественно в состав включений минеральных микрофаз, а органическая матрица содержит в основном



щелочноземельные элементы, причём наблюдается высокая степень межфазовой сепарации редких элементов (Чуканов и др., 2005а, 2006). В описанных выше парагенезисах это разделение выражено менее отчётливо, причём непосредственно в органической фазе отмечается присутствие значительных количеств *REE* (пегматит Хбп-1) или Th (пегматиты Коа-2 и Кук-4).

Термин «карбоцер» ранее отмечался нами как не вполне удачный по отношению к гидротермальным агпаитовым массивам Кольского полуострова, потому что в первоначально описанном материале (Лабунцов, 1937) редкоземельные элементы были ошибочно определены вместо тория (Чуканов и др., 2003). Находка в пегматите Хбп-1 ТБВ, содержащего более 10 мас. %  $REE_2O_3$  (табл. 1), позволяет «реабилитировать» термин «карбоцер». Исходя из вышеизложенных данных, можно предположить, что в рассмотренных объектах при фракционировании близких по свойствам элементов между фазами (в т. ч. при отделении Th от *REE* и сепарации лантаноидов) может «работать» не только кристаллохимический механизм, но и сродство разных типов органических молекул к определенным металлам.

Приведённые выше данные подтверждают сделанный нами ранее вывод о том, что эволюция углеродистых веществ на гидротермальной стадии формирования агпаитовых пегматитов тесно связана с рядом элементов, которые при низких температурах, как правило, отличаются низкой активностью и подвижностью: Th, *REE*, Ti, Zr, Nb. В этой связи показателен вывод, сделанный В.И. Вернадским относительно геохимии таких элементов (Вернадский, 1954). Приведём его с небольшими сокращениями:

*«Вся геохимия тория определяется одним замечательным его свойством, резко отличающим его от урана... Торий принадлежит к числу тех химических элементов, которые стоят вне геохимии воды, вернее водных растворов. Он не переходит в раствор, не входит в водные равновесия Земли, и надо думать, что его концентрации в земных условиях должны быть ничтожны... Он принадлежит в этом отношении к парагенетическим химическим элементам, к которым относятся Zr, Hf, ..., элементы редких земель, Nb и Ta... Для тория... отсутствуют минералы как вагонные, выделившиеся из водных растворов, так и гидротермальные».*

Здесь важно то, что наряду с торием В.И. Вернадский отмечает *REE*, Zr, Nb (к этому ряду можно добавить и Ti) как элементы,

стоящие «вне геохимии водных растворов». На первый взгляд этот вывод противоречит широкой распространённости в гидротермальных парагенезисах Хибино-Ловозёрского комплекса так называемых «амфотеросиликатов» (главным образом щелочных водных титано-, цирконо- и ниобосиликатов — цеолитоподобных минералов с низкоплотными гетерополиэдрическими каркасами), а также минералов редкоземельных элементов и тория. Противоречие это снимается, если принять во внимание, что В.И. Вернадский не учитывал возможности транспорта малоподвижных в водной среде элементов в виде комплексов с гидрофильными лигандами.

Возможные механизмы участия органических веществ в переносе редких элементов (главным образом Th и *REE*) в гидротермальных Хибино-Ловозёрского комплекса могут быть сформулированы с учётом наблюдаемых парагенетических связей между органическими и минеральными фазами в этих объектах. В частности, описанные выше парагенезисы подтверждают наличие отчётливой пространственной связи между скоплениями конденсированного органического вещества, «амфотеросиликатами» и минералами *REE* и Th. Об этом свидетельствуют нарастание ТБВ на агрегаты Ti-, Nb- и Zr-силикатов, микроворстки органических веществ в минералах тория гидротермальной стадии и обогащённые ТБВ оторочки вокруг скоплений минералов *REE*. По аналогии с синтетическими гетерокаркасными микропористыми материалами можно предположить, что Ti-, Nb- и Zr-силикаты в пегматитах играли роль катализаторов реакций полимеризации, риформинга и селективного окисления, приводивших к формированию кислородсодержащих ТБВ из низкомолекулярных углеводородов. Вместе с тем нельзя исключить участия органических соединений в переносе не только тория и редкоземельных элементов, но также и Ti, Nb и Zr. Об этом свидетельствует не только сам факт кристаллизации минералов малоподвижных в водных средах элементов непосредственно из водных растворов, но и присутствие в ТБВ вростков микрофаз, содержащих эти элементы. Таким образом, новые данные (табл. 1, 2) подтверждают гипотезу о тесной генетической связи Th, *REE*, Ti, Nb и Zr с битуминозными веществами в поздних дериватах агпаитовых плутонов. На позднегидротермальной стадии минералообразования Хибинского массива скопления ТБВ являются концентраторами Th,

REE, Ti, Nb, Zr. Особенно важной представляется эта связь для геохимии тория. Приуроченность названных элементов к ТБВ может быть объяснена их способностью формировать прочные комплексные соединения с органическими веществами, образующимися на позднегидротермальной стадии, что способствует их переносу, концентрированию и сепарации именно при низких температурах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-05-00130-а

## Литература

- Антонов А.Б., Борнеман-Старынкевич И.Д., Чирвинский П.Н. Новые жилы с редкоземельными минералами горы Кукисвумчорр в Хибинских тундрах // Хибинские редкие элементы и пирротины. Л.: Госхимтехиздат, **1933**. С. 173–180.
- Вернадский В.И. Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, **1954**. Т. 1. 696 с.
- Зезин Р.Б., Соколова М.Н. Макропроявления углеродистых веществ в гидротермальных образованиях Хибинского массива // Докл. АН СССР. **1967**. Т.177. № 4. С. 921–924.
- Костылёва-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н. и др. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, **1972**. Т. 2. 586 с.
- Лабунцов А.Н. Карбоцер // Минералы Хибинских и Ловозёрских тундр. М.-Л.: изд-во АН СССР, **1937**. С. 445–447.
- Лоскутов А.В., Полежаева Л.И. К вопросу о природе хибинских карбоцеров // Матер. по минер. Кольского п-ва. Л.: Наука, **1968**. В. 6. С. 276-281.
- Пеков И.В. Иттриевая минерализация в Хибинско-Ловозёрском щелочном комплексе (Кольский полуостров) // ЗВМО. **1998**. Ч. 127. № 5. С. 66–85.
- Пеков И.В. Ловозёрский массив: история исследования, пегматиты, минералы. Москва: «Земля», **2001**. 432 с.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Кононкова Н.Н., Пушаровский Д.Ю. Редкометалльные «цеолиты» группы илерита // Новые данные о минералах. **2003**. В. 38. С. 20–33.
- Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, **1982**. 328 с.
- Соколова М.Н. К минералогии глубоких горизонтов апатитового месторождения Кукисвумчорр в Хибинских тундрах // Докл. АН СССР. **1965**. 160. № 1. С. 193–203.
- Флоровская В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И. и др. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М.: Наука, **1968**. 250 с.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Чуканова В.Н. О природе хибинского «карбоцера» и формах нахождения в нём тория и редкоземельных элементов // Геохимия магматических пород. Труды XXI Всеросс. семинара и школы Щелочной магматизм Земли. Апатиты, 3–5 сентября 2003 г. Апатиты: **2003**. С. 165–166.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. **2004**. Т. 73. № 3. 227–246.
- Чуканов Н.В., Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Соколова М.Н. Редкометалльная минерализация, связанная с битуминозными веществами в поздних ассоциациях пегматитов Хибинского и Ловозёрского массивов // Новые данные о минералах. **2005а**. Вып. 40. С. 80–95.
- Чуканов Н.В., Шлюкова З.В., Некрасов А.Н. Проявление битуминозных веществ в пегматите г. Хибинпахкчорр (Хибинский массив) // Минералогические исследования в решении геологических проблем. Материалы годичной сессии МО РМО, Москва, 14 декабря. **2005б**. С. 136–138.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Ермолаева В.Н., Наумова И.С. К вопросу об образовании и геохимической роли битуминозных веществ в пегматитах Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия. **2006**. № 7. С. 774–789.
- Chukanov N.V., Pekov I.V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: Mineralogical and crystal-chemical aspects // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. **2005**. Vol. 57: Micro-and mesoporous mineral phases. Editors: G. Ferraris & S. Merlino. P. 105–143.
- Kartashov P.M., Ferraris G., Soboleva S.V., Chukanov N.V. Caryochroite, a new heterophyllosilicate mineral from Kola peninsula (Russia) related to nafertisite // Canad. Miner. **2006**. Vol. 44. P. 1331–1339.
- Pekov I.V., Chukanov N.V. Microporous framework silicate minerals with rare and transition elements: Minerogenetic aspects // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. **2005**. Vol. 57: Micro-and mesoporous mineral phases. Editors: G. Ferraris & S. Merlino. P. 145–171.