

## РЕДКОМЕТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ, СВЯЗАННАЯ С БИТУМИНОЗНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ПОЗДНИХ АССОЦИАЦИЯХ ПЕГМАТИТОВ ХИБИНСКОГО И ЛОВОЗЁРСКОГО МАССИВОВ

Н.В. Чуканов,

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru*

В.Н. Ермолаева,

*Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва*

И.В. Пеков,

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

С.В. Соколов,

*Всероссийский институт минерального сырья, Москва*

А.Н. Некрасов,

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка*

М.Н. Соколова,

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

Изучены минеральный состав и строение микрогетерогенных агрегатов из низкотемпературных ассоциаций Хибинского и Ловозёрского массивов, содержащих твёрдые битуминозные вещества (ТБВ). Показано, что тонкие сростания ТБВ с минералами редких элементов являются типоморфными образованиями гидротермальных зон апатитовых пегматитов в этих массивах. Выделено 4 типа таких сростаний, характеризующихся разнообразным минералогическим составом, высоким содержанием редких элементов и чрезвычайно высокой степенью сепарации Ce, La, Nd, Y, Sr, Th, U, Ti, Nb, Ва между разными фазами, вплоть до образования собственных минералов всех этих элементов. Обнаружены не только новые для Хибин и Ловозера минеральные виды, но и целый ряд фаз, не имеющих аналогов среди известных минералов. Обсуждаются возможные механизмы образования микрогетерогенных агрегатов, содержащих ТБВ, и роль комплексов с органическими веществами в переносе редких элементов при низких температурах. В статье 4 таблицы, 9 рисунков, список литературы из 28 названий.

Расположенные на Кольском полуострове Хибинский и Ловозёрский массивы апатитовых щелочных пород характеризуются уникальным разнообразием редкометальной минерализации (Костылева-Лабунцова и др., 1978; Семенов, 1972, 1997; Хомяков, 1990; Яковенчук и др., 1999; Пеков, 2001a). К настоящему времени в пределах этих двух массивов обнаружено более 570 минеральных видов, большинство из которых содержит в качестве видообразующих или важных второстепенных компонентов редкие (с кларками 0.1%) элементы. Разнообразие минералов Th, REE, U, Ti, Nb, Zr, Be, Li возрастает в ряду стадий: магматическая раннепегматитовая позднепегматитовая. Этот факт, находящийся в видимом противоречии с низкой подвижностью большинства из перечисленных элементов при пониженных температурах (Дементьев, Сыромятников, 1965; Семенов, 1972; Сыромятников и др., 1976; Pekov *et al.*, 1997; Пеков, 1998, 2001b; Чуканова, 2002; Азарова и др., 2002), во многих случаях может быть объяснён образованием псевдоморфоз по ранним минералам в результате привноса или выноса подвижных компонентов, тогда как менее подвиж-

ные компоненты входят в состав новообразованных фаз. Частным случаем таких псевдоморфоз являются так называемые трансформационные минеральные виды (Хомяков, 1990). Однако, как было показано нами ранее (Чуканов и др., в печати; Ермолаева и др., в печати), существует и другой, возможно, не менее важный путь формирования редкометальной минерализации в поздних производных щелочных пород. Этот путь обусловлен возрастанием подвижности ряда высоковалентных элементов (Th, REE, U, Ti, Nb, Zr) в присутствии таких водорастворимых органических комплексообразователей, как кислородсодержащие ароматические соединения.

Макроскопические скопления органических соединений, представляющие собой, как правило, твёрдые битуминозные вещества (ТБВ), широко распространены в пегматитах Хибинского и Ловозёрского массивов (Антонов и др., 1933; Лабунцов, 1937; Петерсилье, 1959, 1960; Линде, 1961; Петерсилье, 1964; Соколова, 1965; Зезин, Соколова, 1967; Флоровская и др., 1968; Лоскутов, Полежаева, 1968). При этом наблюдается устойчивая и чёткая приуроченность ТБВ к участкам с повышен-

ными содержаниями цеолитов и особенно цеолитоподобных микропористых водных титано-, ниобо- и цирконосиликатов (эльпидит, катаплеит, умбит, параумбит, виноградовит, минералы групп лабунцовита, илерита, ловозерита и др.; рис. 1) и непосредственно к скоплениям минералов лантаноидов, иттрия и тория, а также к проявлениям карбонатной и сульфидной минерализации. Возможная каталитическая роль микропористых цеолитоподобных Ti-, Nb- и Zr-силикатов в образовании ТБВ из низкомолекулярных органических соединений в щелочных пегматитах обсуждалась нами в предыдущей работе (Чуканов и др., в печати).

В Хибинском массиве наиболее крупные выделения (до 5 мм) и обильные скопления ТБВ наблюдались в полевошпат-содалит-натролитовой пегматитовой жиле месторождения Кукисвумчорр в тесной ассоциации с натролитом, мурманитом, ненадкевичитом и др. (Соколова, 1965). Значительные скопления ТБВ обнаружены в минерализованных полостях пегматитовых жил с виллиомит-карбонатной минерализацией, залегающих среди хибинских рихсдорритов и вскрытых выработками Кировского подземного рудника на горе Кукисвумчорр (Чуканов и др., в печати).

В Ловозёрском массиве в качестве наиболее выдающихся объектов, содержащих ор-

ганические вещества, можно отметить пегматитовое тело Шомиокитовое, где развита уникальная для агаитовых пород богатая иттриевая и оксалатная минерализация, сопровождаемая обильными скоплениями ТБВ (многочисленные сферулы размером до нескольких миллиметров и пленки) и микропористых Ti-, Nb- и Zr-силикатов (коробичинит, ненадкевичит, эльпидит и др.), а также пегматитовое тело Эльпидитовое, в котором черные каплевидные обособления ТБВ ассоциируют с эльпидитом и недостаточно изученным водным силикатом Fe и Ti. Для пегматитового тела Шомиокитовое «оксалатный механизм» представляется наиболее эффективным способом накопления Y и тяжёлых Ln (Пеков, 1998). Оксалат-ионы способны образовывать очень прочные комплексные соединения с иттрием и лантаноидами, удерживая эти элементы в подвижном состоянии до самых поздних стадий. На заключительной стадии минералообразования ионы  $C_2O_4^{2-}$  удаляются из раствора, входя в состав поздних оксалатных минералов — натроксалата и узвеллита.

### Характеристика изученных образцов

В пегматитах Хибинского и Ловозёрского массивов известны по меньшей мере четыре типа микрогетерогенных образований, со-

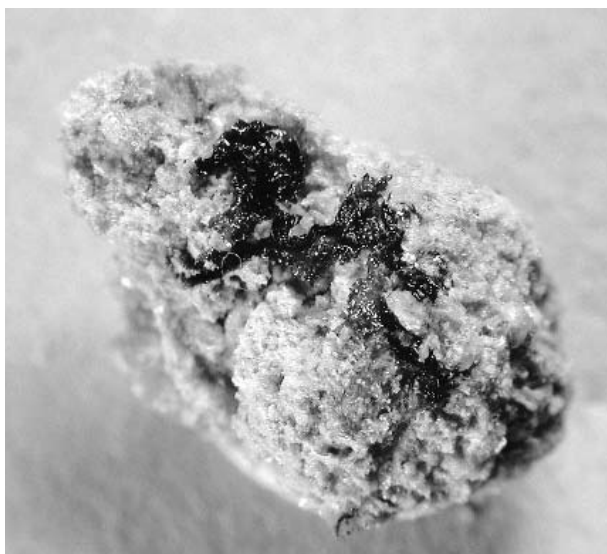


Рис. 1. Скопления ТБВ на агрегате кристаллов параумбита (г. Коашва, Хибины). Размеры образца 8x5 мм

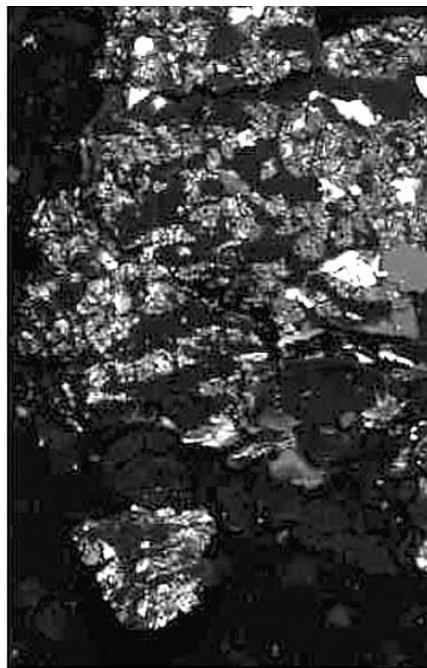


Рис. 2. Типичная структура распада ТБВ (образец ХЗ): чёрное - органическая фаза без металлов, серое - существенно органическая фаза с металлами, белое - минеральная фаза (торит). Изображение в обратно-рассеянных электронах

держущих органические вещества. Образование первого типа наиболее характерны для гидротермальных парагенезисов хибинских пегматитов. Это **макрообособления ТБВ** с высоким содержанием кислородсодержащих ароматических соединений. Они почти всегда несут обильные микроскопические вроски минералов, в составе которых главными компонентами являются Th, REE, Ca, реже U, Y, Nb, Ti, Ba, Sr. Образование этих микрогетерогенных систем связано с распадом некогда однородной фазы на чисто органическую (с преобладанием углеводов), минеральную и органическую с тяжёлыми элементами (Ермолаева и др., в печати; рис. 2). Битуминозные вещества, в составе которых преобладают алифатические углеводороды, обычно слабо минерализованы. Такие образования характерны для гидротермалитов Ловозёрского массива.

Ко второму типу относятся **минералы редких элементов** (чаще всего Th и REE), **содержащие рассеянную вкрапленность ТБВ**, легко выявляемых методом ИК-спектроскопии. Так, в подавляющем большинстве случаев в обособлениях ториевых минералов из поздних ассоциаций в пегматитах Ловозера обнаруживаются большие количества окисленных ароматических соединений (Ермолаева и др., в печати), очевидно, захваченных при кристаллизации.

Третий тип гетерофазных агрегатов с органическими веществами в щелочных пегматитах представлен **обогащёнными ТБВ микрогетерогенными оторочками** вокруг крупных кристаллов минералов Th и REE: беловита-(Ce), карнасуртита-(Ce), Na, Th-силиката (рис. 3).

Преобладание образований второго или третьего типа зависит от особенностей

кристаллизации, в ходе которой лимитирующей стадией может являться либо захват металлоорганического комплекса растущим кристаллом, либо синхронное процессу роста кристалла разложение этого комплекса и вытеснение органической части на периферию формирующегося минерального индивида. Образования второго типа наиболее характерны для гидротермальных ассоциаций минералов тория. Особенно показателен в этом отношении пример «сквозных» минералов, устойчивых в широком интервале температур (торит, натрий-ториевый силикат, минералы ряда стисиит-туркестанит). По нашим многочисленным наблюдениям, образцы этих минералов из гидротермальных ассоциаций почти всегда содержат вроски ТБВ, фиксируемые методом ИК-спектроскопии, тогда как в этих же минералах из более ранних парагенезисов в щелочных породах и пегматитах органическое вещество не обнаруживается.

Наконец, четвёртый тип представлен содержащими ТБВ **полиминеральными псевдоморфозами по стенструпину**. Такие псевдоморфозы известны в целом ряде пегматитов Ловозёрского массива, содержащих уссингит или апоуссингитовый натролит.

Образцы, изученные в настоящей работе, охарактеризованы в таблице 1. Все они, по данным ИК-спектроскопии, характеризуются высокими содержаниями рассеянных битуминозных веществ.

### ИК-спектроскопические исследования

ИК-спектры регистрировались на двулучевом спектрофотометре Spexord 75 IR в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили по стандартной методике табле-



**Рис. 3.** Обогащённые ТБВ оторочки (чёрные) вокруг обособления карнасуртита-(Ce) в натролите, г. Карнасурт, Ловозеро (а) и вокруг кристалла беловита-(Ce) в альбите, г. Аллуайв, Ловозеро (б). Ширина кадра 6 см

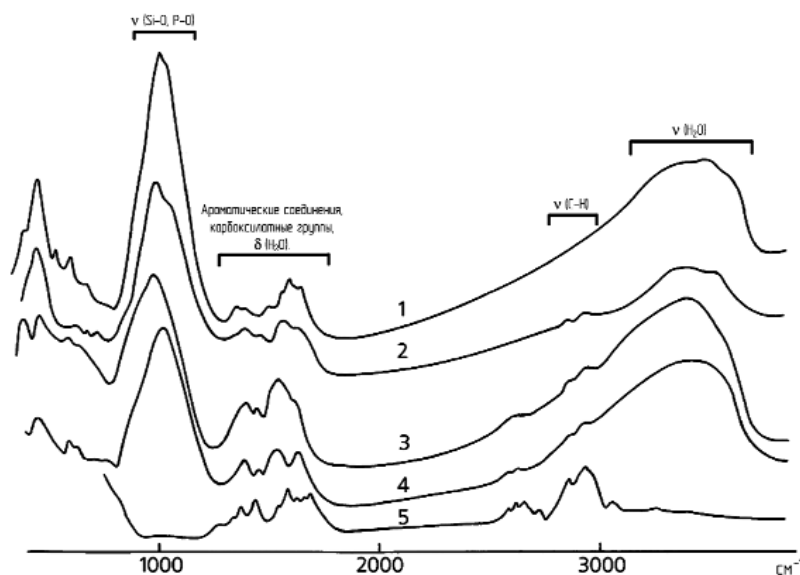


Рис. 4. ИК-спектры минералов тория из гидротермалитов Ловозёрского массива (1 – Na, Ti, Th-силикат с примесью рабдофана-(Ce), г. Аллуайв; 2 – Na, Th-силикат, г. Кегдыкверпах; 3 – торит, р. Сулуай; 4 – фосфат тория, г. Малый Пунжаруайв; 5 – виллиомит из позднепегматитовой ассоциации, пегматит Палитра, г. Кегдыкверпах

тирования с бромистым калием; в пучок сравнения помещалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Характерным 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 –CO<sup>2-</sup> поглощают в диапазонах 1550–1670  $\text{см}^{-1}$  (антисимметричные валентные колебания) и 1280–1430  $\text{см}^{-1}$  (симметричные валентные колебания). Полосы в этих интервалах присутствуют в ИК-спектрах большинства макрообособлений ТБВ из Хибин и, как правило, обнаруживаются в ИК-спектрах образцов с рассеянным ТБВ из Ловозера. Из этого можно заключить, что одной из главных форм нахождения металлов (главным образом, щелочноземельных и редкоземельных) в составе битуминозных веществ из агапитовых пегматитов являются солевые (карбоксилатные) комплексы.

Связи C=O (карбонильные и карбоксильные группы, в том числе димерные формы карбоновых кислот) имеют характеристические полосы при 1690–1740  $\text{см}^{-1}$ ; ароматические простые эфиры – в интервале 1210–1310  $\text{см}^{-1}$  (антисимметричные валентные колебания мостиков C–O–C). В указанном диапазоне (1210–1740  $\text{см}^{-1}$ ) проявляются также деформационные колебания молекул воды, которым отвечает одиночная или

слабо расщеплённая полоса в относительно узком интервале (обычно 1600–1650  $\text{см}^{-1}$ ).

Для ароматических соединений характерны также полосы C–H-валентных колебаний в диапазоне 3000–3100  $\text{см}^{-1}$ , но при наличии большого количества заместителей, особенно для полициклических ароматических соединений, эти полосы могут не проявляться в ИК-спектре. 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 алифатических углеводородов или **алифатических** углеводородных групп является наличие в спектре полос в диапазоне 2843–2972  $\text{см}^{-1}$  (часто в этой области наблюдается дублет, относящийся к группам CH<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub>). Крупные скопления битуминозных веществ, в составе которых преобладают алифатические составляющие, особенно характерны для щелочных гидротермалитов Ловозера. Как правило, ТБВ этого типа характеризуются очень низкими содержаниями кислородсодержащих групп.

В результате систематического изучения низкотемпературных минералов тория из гидротермалитов Ловозёрского массива выяснилось, что все изученные образцы содержат рассеянную примесь органических веществ, легко выявляемую методом ИК-спектроскопии. Некоторые примеры приведены на рисунке 4. Там же приведён ИК-спектр обогащённого рассеянным органическим веществом виллиомита 3 генерации (позднепегматитовая стадия), ассоциирующего с нат-

Таблица 1. Изученные образцы

Образец	Место находки	Описание
<b>Минералы Th и REE с высокими содержаниями рассеянных ТБВ (по данным ИКС)</b>		
Na,Th-силикат $\text{Na}_3\text{Th}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ (OH) $n\text{H}_2\text{O}$	Пегматит Палитра, г. Кедыкверпахк, Ловозеро	Бесцветные и серые зёрна до 5 мм, вросшие в манаксит, иногда с оторочками ТБВ; кристаллы в полостях, заполненных поздним вилиомитом (Реков, в печати). Ассоциирует с уссингитом, натросилитом, серандитом, минералами группы нордита, бариоолигитом, чкаловитом, фосинаитом-(Ce), витуситом-(Ce), беловитом-(Ce), стенструпином-(Ce), торостенструпином и др.
Торит $\text{ThSiO}_4$	Долина р. Сулуй, г. Куамдеспакх, Ловозеро	Вросшие в натролит буро-черные тетрагонально-дипирамидальные кристаллы, размером 0.5-3 мм, с раковистым изломом и смолистым блеском.
Na,Ti,Th-силикат $\text{Na}_{6-x}\text{ThTi}_6(\text{O},\text{OH})_{24}n\text{H}_2\text{O}$	Пегматит Шкатулка, г. Аллуайв, Ловозеро	Метамиктный; образует псевдоморфозы красновато-коричневого цвета (до 1 см) по зёрнам стенструпина, в уссингите (Ермолаева и др., в печати).
Фосфат тория $(\text{Th},\text{Na})(\text{P},\text{Si})\text{O}_4n\text{H}_2\text{O}$	Уссингитовый пегматит № 71, (Семёнов, 1972); г. Малый Пункаруайв, Ловозеро	Зерна шестиугольного сечения, размером около 2 мм. Эмпирическая формула (по данным электроннозондового анализа): $(\text{Th}_{0.88}\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.02}\text{U}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{Sr}_{0.01})_{1.01}(\text{P}_{0.71}\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.14})_{1.00}\text{O}_{4.15}n\text{H}_2\text{O}$ . Ассоциирует с манганнепунитом и беловитом-(Ce).
Высокоториевый стенструпин $\text{Na}_{9.5}\text{Ca}_{1.3}(\text{REE},\text{Th})_6$ (Mn,Fe,Al,Ti) <sub>45</sub> $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2[\text{Si},\text{P},\text{O}]_6$ (OH,F,O) <sub>x</sub> $n\text{H}_2\text{O}$ (формула – по Пекову и др., 1997)	Натролитовые и натролит- уссингитовые жилы; г. Кедыкверпахк, Ловозеро	Изометричные зёрна размером до 1 см в натролите или уссингите.
Карнасуртит-(Ce) $(\text{Ce},\text{La},\text{Th})(\text{Ti},\text{Nb})$ $\text{Al},\text{Fe}^{3+}(\text{Si},\text{P})_2\text{O}_7$ (OH) <sub>4</sub> $3\text{H}_2\text{O}$	Пегматит № 62 (Семёнов, 1972); г. Карнасурт, Ловозеро	Желтые тонкозернистые обособления, размером до 10 см, в крупнозернистом натролите; реже изометричные зёрна, размером до 2 см, оранжево-бурого цвета, с грубой отдельностью в одном направлении и чёрной оторочкой, обогащённой включениями ТБВ (рис. 3а).
Беловит-(Ce) $\text{Sr}_3\text{NaCe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Пегматитовое тело Шомиокитовое, г. Аллуайв, Ловозеро	Крупные кристаллы с чёрной оторочкой, сложенной бербанкитом и ремондитом-(Ce) и содержащей обильные мелкие включения битуминозных веществ (см. рис. 3б). Ассоциирует с альбитом, коробицынитом, эльпидитом, сидоренкитом и др.
<b>Макрообособления ТБВ</b>		
X1	Ловчоррит- апатитовая жила, Апатитовая гора, Хибинны	Скопления неправильной и сферической формы, размером до 4-5 мм, хрупкие, черные, с матовой поверхностью излома. Содержат обильные включения торита (диагностирован по составу и рентгенограмме). Сбор А.Н. Лабунцова (Антонов и др., 1933; Лабунцов, 1937; Лоскутов, Полежаева, 1968). Образец № 40749 из Минералогического музея РАН («карбоцер»).
X2	То же	То же, образец № 41156 из Минералогического музея РАН.
X3	То же	То же, образец № 44322 из Минералогического музея РАН.

X4	Кировский рудник, Хибины	Округлые обособления ТБВ темно-бурого цвета до 3 мм в диаметре из полости ринкит-нефелин-эгирин-микроклинового пегматита. Содержат обильные микроворстки стисниита (диагностирован по составу и ИКС). В ассоциации с кристаллами микропористого титаносиликата пятенкоита-(Y) $\text{Na}_5(\text{Y}, \text{HREE})\text{TiSi}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
X5	Пегматит на контакте уртитов с апатитовой рудой; г. Коашва, Хибины	Обильные округлые скопления ТБВ чёрного цвета (до 5 мм в поперечнике), включенные в натролит. Ассоциируют с Sr,REE-фосфатами (беловитом (Ce), фторкафитом), микропористыми Zr-, Ti- и Nb-силикатами (сазыкинаитом-(Y), катаплеитом, ситинакитом, леммлейнитом-K).
X6	Натролитовая жила, секущая ийолит-уртиты; г. Кукисвумчорр, Хибины	Округлые буро-черные обособления ТБВ (до 1.5 мм) из полости в натролите.
X7	Полевешпат-содалит-натролитовая жила, залегающая в мельтейгитах Кукисвумчоррского апатитового месторождения	Каплевидное обособление ТБВ с блестящей поверхностью (на изломе матовое, черное), размером 2.4-1.4 мм, извлеченное из агрегата измененного ненадквечичита. Подробное описание см. в статьях: Соколова, 1965; Зезин, Соколова, 1967.
X8	Натролитовая жила, г. Эвеслогчорр, Хибины	Сферическое обособление ТБВ, диаметром 5 мм (в изломе матовое, темно серого цвета), включено в крупношестоватый агрегат натролита. В ассоциации присутствуют торит и минералы группы лабунцовита (вуориярвит-K, кузьменкоит-Zn, парацепинит-Ba, цепинит-Ca).
X9	Пегматитовое тело Илеритовое, г. Кукисвумчорр, Хибины	Темно-коричневые округлые обособления, размером до 1 мм, находящиеся среди кавернозного натролита. Проявления ТБВ сопровождаются исключительным разнообразием редкометальной минерализации, приуроченной в основном к гидротермальной стадии.
L1	Пегматит Шкатулка, г. Аллуайв, Ловозеро	Гнезда (до 1 мм) черного ТБВ в уссингите и серандите.
<b>Полиминеральные псевдоморфозы по стенструпину, содержащие ТБВ</b>		
L2	Пегматита Шкатулка, г. Аллуайв, Ловозеро	Рыхлые полиминеральные оторочки серо-бурого цвета, замещающие изометричные и таблитчатые зёрна стенструпина (до 2 см), сложенные силикатами и фосфатами REE, Th, U, Ti и содержащие рассеянные микроскопические вросстки ТБВ (диагностированы по ИК-спектрам).
L3	То же	То же
L4	То же	То же
L5	То же	Неполные полиминеральные псевдоморфозы по стенструпину, в основном сложенные рабдофаном-(Nd), в массе которого рассеяны вросстки ТБВ, Na,Th-силиката, Na,Mn,Y-силиката и высокобариевой разновидности беловита-(Ce). По некоторым зернам развивается рентгеноаморфная фаза серо-коричневого цвета, по составу отвечающая Nd-доминантному аналогу абенакита-(Ce), тесно ассоциирующая с натрий-урановыми силикатами. В краевых зонах этих псевдоморфоз отмечаются обособления (до 2-3 мм) Na,U-силикатов.
L6	То же	Плотная полиминеральная псевдоморфоза по стенструпину

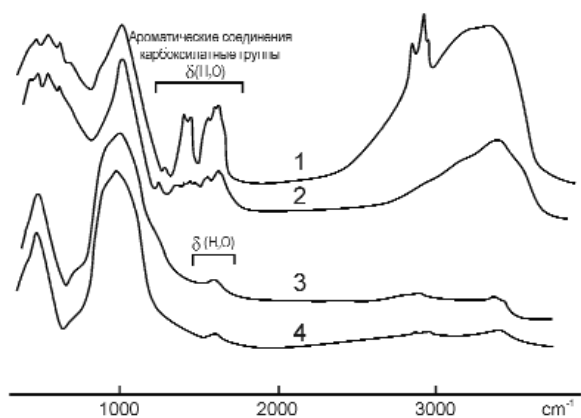


Рис. 5. ИК-спектры карнасуртита-(Ce) с г. Карнасурт, Ловозеро (1 – оранжево-бурая плотная разновидность, см. рис. 3а; 2 – жёлтая порошковая разновидность) и стенструпина-(Ce) из ассоциации с натролитом с г. Кеджкверпахк, Ловозеро (3 – жила Кеджкверпахк-21; 4 – жила Кеджкверпахк-19, см. Пеков, 2001)

рий-ториевым силикатом в пегматитовом теле Палитра (Ловозеро).

Рассеянное органическое вещество нередко обнаруживается и в минералах REE из гидротермальных зон щелочных пегматитов. При этом как в сопутствующих минералах, не содержащих Th и REE (например, в цеолитах), так и в более ранних минералах Th и REE (например, в умбозерите или неизменённом стенструпине из парагенезиса с уссингитом) органическое вещество содержится в значительно более низких концентрациях и, как правило, не проявляется на спектрограммах, полученных по стандартной методике. В ИК-спектрах стенструпина из ассоциации с натролитом наблюдаются слабые полосы С-Н-валентных колебаний в диапазоне 2800–3000 см<sup>-1</sup> (кривые 3 и 4 на рис. 5). Гидротермальное преобразование стенструпина с образованием по нему полиминеральных псевдоморфоз (см. ниже) сопровождается привнесением тория, титана, а также большого количества органического

вещества (кривая 2 на рис. 6). Другой фосфатосиликат Th и REE, карнасуртит из парагенезиса с натролитом, характеризуется высокими содержаниями ароматических соединений – как в сочетании с алифатическими углеводородными группами (кривая 1 на рис. 5), так и чисто ароматических (кривая 2 на рис. 5).

Э. Маковицкий и С. Каруп-Мёллер (1981) описали стенструпин из содалит-натролит-эгириновых жил в науяитах массива Илмаусак в Гренландии. В ИК-спектрах минерала присутствует серия полос в диапазоне 1270–1780 см<sup>-1</sup>, большую часть которых авторы цитируемой работы относят к деформационным колебаниям молекул воды, хотя эти полосы (за исключением широкой полосы при 1655 см<sup>-1</sup>) более типичны для комбинации С-Н деформационных и С=C-валентных колебаний ароматических органических соединений. Полоса при 1740 см<sup>-1</sup> характерна для валентных колебаний С=О (карбонильных групп в составе органических веществ). Ши-

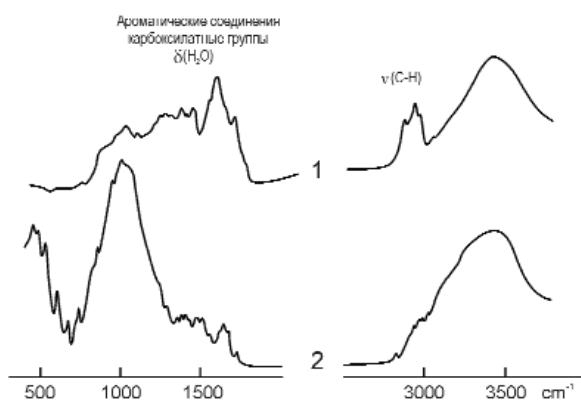


Рис. 6. ИК-спектры: 1 – ТБВ, содержащее ароматические и алифатические компоненты (образец X5); 2 – полиминеральная псевдоморфоза по стенструпину (образец Л2)

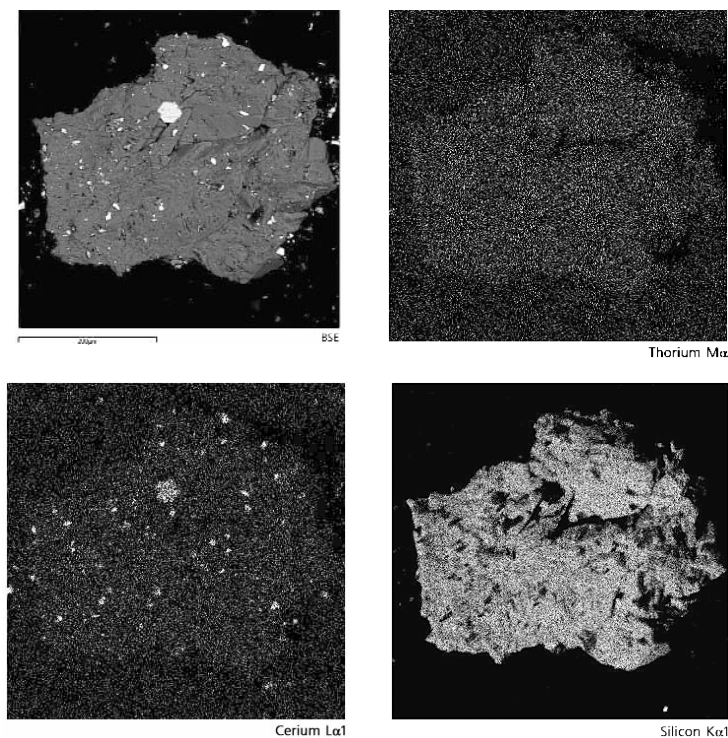


Рис. 7. Кристалл REE-карбоната (анализ 13 в табл. 1) в ТБВ (образец X9) — изображение в обратно-рассеянных электронах и в характеристических излучениях различных элементов

рокие структурированные полосы в диапазоне 2500–3700 см<sup>-1</sup> трактуются как валентные колебания воды (Makovicky and Kagur-Moller, 1981). Самая интенсивная и широкая полоса в пределах этого интервала (3380–3400 см<sup>-1</sup>) действительно отвечает колебаниям слабо связанной воды, но неширокие полосы при 2830 и 2950 см<sup>-1</sup>, очевидно, соответствуют С-Н валентным колебаниям алифатических углеводородов. Дублет в диапазоне 2800–3000 см<sup>-1</sup> настолько характерен для алифатических углеводородов, что является тестом на их присутствие, и для отнесения этих полос к другим типам колебаний нужны веские основания, отсутствующие в цитированной работе.

### Исследование образцов методом рентгеноспектрального анализа

Электронно-микроскопическое исследование, включающее получение изображения исследуемого объекта во вторичных, обратно-рассеянных и отраженных электронах, а также рентгеноспектральный локальный микроанализ выполнялись на цифровом электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300 (Tescan Vega TS5130MM), оснащённым YAG детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с

полупроводниковым Si(Li) детектором Link INCA Energy. Расчёты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы INCA Energy 200 с последующим пересчётом получаемых результатов с помощью пакета программ, разработанного в ИЭМ РАН.

Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ток поглощенных электронов на эталонном образце кобальта (Co) составлял 540 пА (рА), а на исследованных силикатных образцах — 565–615 пА (рА). Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 0,2 мкм.

Пространственное распределение ТБВ в макрообособлениях органических веществ из пегматитов Хибинского массива нередко имеет вид типичных структур распада: в чисто органической матрице располагаются ламинарные вроски существенно органического вещества, с суммарным содержанием тяжёлых элементов (с атомными номерами выше 10) от 3 до 11 мас.%. В основном это щелочноземельные, редкоземельные элементы, свинец и торий. Судя по ИК-спектрам, тяжёлые элементы здесь находятся преимущественно в форме карбоксилатных солей (см. выше). Эти фазы в свою очередь содержат микровроски неорганических фаз. Последние обычно представлены минералами редких элементов, а также кальцитом. Типичные



Таблица 2. Химический состав минералов, образующих включения в ТБВ

Минерал	Торит	Торит	Стисинит	Силикат Th и REE		Силикат Ti и Th		Силикат Na и U
№ образца	X2	X3	X4	X5		X6		L1
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8
Содержания компонентов, мас. %								
Na <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	4.41	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2.20
K <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	3.93	0.60	0.71	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
CaO	2.85	3.60	5.41	1.94	1.77	2.08	2.21	0.18
SrO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.95	1.52	н.п.о.
FeO	н.п.о.	н.п.о.	0.77	н.п.о.	н.п.о.	0.54	0.71	н.п.о.
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.81	н.п.о.	0.87	0.96	н.п.о.
ZnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2.08	0.64	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.32	0.79	0.96	0.80	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.04	н.п.о.	2.86	2.11	н.п.о.
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	1.99	н.п.о.	5.41	2.55	3.37	2.12	н.п.о.
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.46	1.13	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85	1.76	н.п.о.	2.36	3.06	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO <sub>2</sub>	66.00	59.72	30.69	48.15	57.18	38.31	41.01	0.46
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	27.83
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	12.20	12.25	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	15.45	15.79	53.62	24.16	21.59	13.57	14.84	34.78
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	7.16	7.06	н.п.о.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.36	0.91	0.75	0.57	н.п.о.
SO <sub>3</sub>	2.15	2.07	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Сумма	88.25	84.93	99.79	96.40	95.29	88.12	90.64	66.21
Формульные коэффициенты								
Na	—	—	1.28	—	—	—	—	0.73
K	—	—	0.74	0.03	0.04	—	—	—
Ca	0.20	0.24	0.86	0.08	0.09	0.16	0.15	—
Sr	—	—	—	—	—	0.04	0.06	—
Fe	—	—	0.09	—	—	0.03	0.04	—
Mn	—	—	—	0.03	—	0.05	0.05	—
Zn	—	—	—	0.06	0.02	—	—	—
Al	—	—	—	0.06	0.04	0.08	0.06	—
La	—	—	—	0.02	—	0.08	0.05	—
Ce	0.02	0.05	—	0.08	0.04	0.09	0.05	—
Pr	—	—	—	0.02	0.02	—	—	—
Nd	0.02	0.04	—	0.03	0.05	—	—	—
Th	0.97	0.92	1.04	0.43	0.58	0.61	0.61	0.02
U	—	—	—	—	—	—	—	1.07
Ti	—	—	—	—	—	0.65	0.60	—
Si	1.00	1.00	8.00	0.96	0.97	0.96	0.97	6.00
Nb	—	—	—	—	—	0.23	0.21	—
P	—	—	—	0.04	0.03	0.04	0.03	—
S	0.10	0.10	—	—	—	—	—	—
Способ расчета ф. к.	Si = 1.00	Si = 1.00	Si = 8.00	(Si + P) = 1.00	(Si + P) = 1.00	(Si + P) = 1.00	(Si + P) = 1.00	Si = 6.00

Таблица 2. (окончание)

Минерал	Nb-силикат REE-карбонат		Тонкие сростания Sr-барита, торита и кальцита		
	X7	X8	X9	X10	X11
№ образца	9	10	11	12	13
№ анализа	9	10	11	12	13
мас. %					
Na <sub>2</sub> O	3.68	3.71	н.п.о.	н.п.о.	11.57
K <sub>2</sub> O	1.89	1.34	н.п.о.	н.п.о.	0.28
CaO	9.57	12.40	5.64	6.47	1.56
SrO	1.16	0.33	5.83	9.61	3.05
BaO	н.п.о.	н.п.о.	15.45	16.09	10.61
FeO	1.09	0.39	н.п.о.	н.п.о.	0.96
MnO	1.81	1.69	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.66	1.00	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	5.95
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	9.75
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	1.06	н.п.о.	1.84
ThO <sub>2</sub>	0.63	0.74	36.12	27.27	1.45
UO <sub>2</sub>	0.96	0.26	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
TiO <sub>2</sub>	10.78	11.07	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	13.95	15.57	10.63	6.69	1.12
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.68	40.17	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
SO <sub>3</sub>	2.12	0.90	12.69	15.92	1.27
Сумма	81.82	91.18	87.42	82.05	49.95

**Примечание:** н.п.о. означает, что содержание данного компонента ниже порога обнаружения.

В сумму анализов также входят (№№ анализов, мас. %): 3 – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.96; 4 – PbO 1.97, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.49, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.83, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.56, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.86; 5 – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.82, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.88, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.32, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.00, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.94; 6 – PbO 2.42, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.08; 7 – PbO 1.77, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.71; 8 – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.76; 9 – F 2.37, -O=F 2 1.00; 10 – F 2.78, -O=F 2 1.17; 13 – Cl 0.7, -O=Cl 2 0.16. Это соответствует формульным коэффициентам: 3 – Y 0.08; 4 – Pb 0.02, Sm 0.02, Gd 0.01, Y 0.01, Lu 0.01; 5 – Y 0.02, Sm 0.01, Eu 0.02, Gd 0.01, Tb 0.01; 6 – Pb 0.05, Y 0.08; 7 – Pb 0.03, Y 0.09; 8 – Y 0.06.

Низкие суммы анализов минералов тория и урана связаны с субмикронными включениями в них органического вещества, а также с их метамиктным (в случае торита – полуметамиктным) состоянием (Ермолаева и др., в печати). По данным ИКС, совершенной кристаллической структурой обладает только стусиит. Для анализов 9-13 формульные коэффициенты не приведены, т. к. не выявлен способ их расчёта, приводящий к целочисленным коэффициентам в идеализированных формулах

размеры минеральных включений в ТБВ составляют от нескольких единиц до нескольких десятков микрон. Как правило они не образуют правильных кристаллов. Только карбонаты, в том числе редкоземельные (рис. 7) и кальцит иногда образуют совершенные кристаллики в массе ТБВ.

Подробно микрогетерогенные образования этого типа описаны в отдельной публикации (Чуканов и др., в печати); пример типичной их структуры приведён на рисунке 2. В настоящем сообщении главное внимание уделено их минеральной составляющей. Химические составы некоторых минеральных микрофаз из ТБВ приведены в таблице 2. В ряде случаев диагностика минералов может быть произведена однозначно на основе состава. Стусиит был также диагностирован по ИК-спектру, а торит – по рентгенограмме. В то же время, в ТБВ часто присутствуют включения редкометалльных микрофаз с устойчивым химическим составом, не имеющие аналогов среди известных в природе минеральных видов. Состав этих фаз специфичен и характеризуется широким набором редких элементов. Это минералы с гипотетическими идеализированными формулами:

(Th,REE,Ca)<sub>1-x</sub>Si(O,OH)<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (анализы 4 и 5);  
(Th,REE,Ca)(Ti,Nb)SiO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (анализы 6 и 7);  
NaUSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>(OH)·nH<sub>2</sub>O (анализ 8) и другие.

В отдельных анализах присутствуют небольшие количества посторонних для данных минералов компонентов, природа которых неясна. Некоторые из них могли быть захвачены электронным пучком из фаз, сростающихся с анализируемыми минералами. Так, в составе торита, образующего включения в «карбонере» (анализы 1 и 2 в табл. 2), присутствуют Ca и S. Возможно, что повышенное содержание кальция в торите обусловлено вростками кальцита, а сера может входить в состав органических соединений.

На рисунке 8 приведено изображение в обратно-рассеянных электронах периферической части кристалла беловита из пегматитового тела Шомиокитовое (рис.3б). Вокруг зерна беловита присутствует оторочка, состоящая из тесно сростшихся зерен Sr-REE карбонатов (бербанкита и ремондита-(Ce)), в интерстициях между которыми находятся микроскопические включения ТБВ (см. составы в табл. 3). Присутствие в этом образце ТБВ (чёрные участки с округлыми границами на рис. 8) было подтверждено методом ИК-спектроскопии. По мере приближения к периферической, более богатой битумами, зоне оторочки происходит относительное обеднение карбонатов Sr и обогащение Ca,

Таблица 3. Химические составы минералов из оторочки вокруг кристалла беловита-(Ce) (пегматитовое тело Шомиокитовое, Ловозёрский массив) – рис. 3б

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8
Минерал	Беловит-(La)	Беловит-(Ce)	Беловит-(Ce)	Бербанкит-	Бербанкит-	Бербанкит-	Ремондит-(Ce)	Ремондит-(Ce)
Содержания компонентов, мас.%								
Na <sub>2</sub> O	5.08	5.20	4.90	9.27	10.29	12.96	13.33	13.88
CaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2.95	4.47	5.49
SrO	37.31	38.90	39.40	32.33	32.97	19.30	16.07	11.02
BaO	3.87	3.93	3.88	2.51	3.14	1.20	2.11	2.38
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.53	2.06	1.23	1.39	2.47
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.10	9.58	10.04	8.56	8.75	11.87	10.73	11.12
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.89	10.87	10.76	9.10	8.99	11.92	12.70	13.24
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.60	0.66	0.50	н.п.о.	н.п.о.	1.34	0.92
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.15	1.64	2.06	1.51	1.64	2.06	2.12	2.40
ThO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.89	0.63	0.79
SiO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28.22	28.89	29.22	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
F	2.83	2.79	2.53	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
-O=F <sub>2</sub>	1.19	1.17	1.07	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Сумма	95.55	101.23	102.38	65.31	67.84	64.38	64.89	63.71
Формульные коэффициенты								
Na	1.24	1.24	1.15	2.22	2.41	2.93	2.92	3.04
Ca	–	–	–	–	–	0.37	0.54	0.66
Sr	2.72	2.77	2.77	2.32	2.30	1.32	1.06	0.72
Ba	0.19	0.19	0.18	0.12	0.13	0.05	0.10	0.11
Y	–	–	–	0.10	0.12	0.08	0.09	0.15
La	0.42	0.43	0.45	0.38	0.36	0.50	0.44	0.47
Ce	0.41	0.49	0.48	0.40	0.36	0.50	0.52	0.54
Pr	0.01	0.03	0.03	0.02	–	–	0.06	0.04
Nd	0.05	0.07	0.09	0.07	0.07	0.09	0.09	0.10
Th	–	–	–	–	–	0.02	0.02	0.02
Si	–	–	–	–	–	–	–	–
P	3.00	3.00	3.00	–	–	–	–	–
F	1.12	1.08	0.97	–	–	–	–	–
Способ расчета ф. к.	PO <sub>4</sub> =3	PO <sub>4</sub> =3	PO <sub>4</sub> =3	CO <sub>3</sub> =5	CO <sub>3</sub> =5	CO <sub>3</sub> =5	CO <sub>3</sub> =5	CO <sub>3</sub> =5

**Примечание:** н.п.о означает, что содержание данного компонента ниже порога обнаружения

REE, Th.

Из приведенных данных видно, что определенная группа редких элементов (прежде всего Th, но также U, REE и ряд других элементов) в гидротермальных парагенезисах Хибин и Ловозера постоянно обнаруживает теснейшую связь, часто на уровне микрокрастаний, с органическим веществом. Удивительно разнообразие минеральных фаз, в том числе не имеющих в природе аналогов по химическому составу, в таких сростаниях. Отметим, что описанный выше стисиит является первой находкой этого минерала в Хибинском массиве, а ремондит-(Ce) и беловит-(La) – в Ловозёрском. Эти минералы были диагностированы по ИК-спектрам и по химическому составу.

На рисунке 9 представлен пример четвёр-

того типа микрогетерогенных образований, содержащих ТБВ – фрагмент полиминеральной псевдоморфозы по стенструпину. Подобные псевдоморфозы широко распространены в пегматитовом теле Шкатулка. Пространственное распределение в них различных минералов носит нерегулярный, мозаичный характер. При формировании псевдоморфоз по стенструпину-(Ce) – минералу с «усредненным» церий-доминантным составом REE, содержащему примесные Th и U – в пегматите Шкатулка на гидротермальной стадии происходит глубокая сепарация близких по своим характеристикам компонентов. Мы наблюдаем не только разделение Th и U (с образованием собственных фаз) и отделение их от редкоземельных элементов, но и фракционирование последних между собой, в резуль-

тате чего образуются минералы с резко выраженными La-, Ce-, Nd- и Y-максимумами в спектрах REE. Наиболее вероятно, что протекание этих процессов в столь небольших объектах обусловлено формированием металлоганических комплексных соединений, в которых Th, U и индивидуальные REE проявляют максимально контрастные свойства. Возникновение поздних собственных минералов Ti, Y, Ce, La, Nd, Sr, Th, U отчасти сопровождалось привнесом ряда элементов. В частности, некоторые псевдоморфозы существенно обогащены титаном и торием по сравнению с незамещённым стенструпином.

Типичные составы новообразованных минералов в таких псевдоморфозах приведены в таблице 4. Среди них наряду с известными минеральными видами (в том числе, рабдофаном-(Ce), рабдофаном-(Nd), монацитом-(La) и беловитом-(Ce), присутствие которых подтверждено также данными ИК-спектроскопии), широко распространены минералы, ранее не описывавшиеся. Их химические составы отвечают лантановому аналогу витусита-(Ce) (анализ 7), неодимовому аналогу абенакиита-(Ce) (анализ 16), минералам с гипотетическими идеализированными формулами:

$\text{Na}_{2.5}\text{ThTiSi}_8(\text{O},\text{OH})_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (анализ 1);

$\text{Na}_2\text{U}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (анализ 3);

$\text{Na}_2\text{USi}_4\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (анализы 4, 5);

$\text{Na}(\text{U},\text{Th})\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (анализ 6);

$\text{Na}_2\text{Th}_3\text{Si}_9\text{O}_{23}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (анализ 11);

$\text{Na}_5\text{REE}_2(\text{Si},\text{P})_6\text{O}_{18}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (анализ 12);

$(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Mn},\text{Fe})(\text{Y},\text{HREE},\text{Th},\text{U})_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (анализ 15).

При расчёте формул для урана принята валентность 4, учитывая его совместное вхождение в некоторые фазы совместно с торием, а также парагенезис с ТБВ, образование которых требует восстановительной обстановки. В пегматитовом теле Шкатулка рассеянное органическое вещество присутствует в составе большинства псевдоморфоз по стенструпины (см. ИК-спектр 2 на рис. 6). По всей видимости, с этим связаны пониженные суммы анализов минеральных фаз (табл. 4).

## Выводы

1. Тонкие сростания ТБВ с минералами редких элементов являются типоморфными образованиями гидротермальных зон апаитовых пегматитов Хибинского и Ловозёрского массивов.

2. Для всех изученных минералов Th и REE из поздних ассоциаций в пегматитах ха-

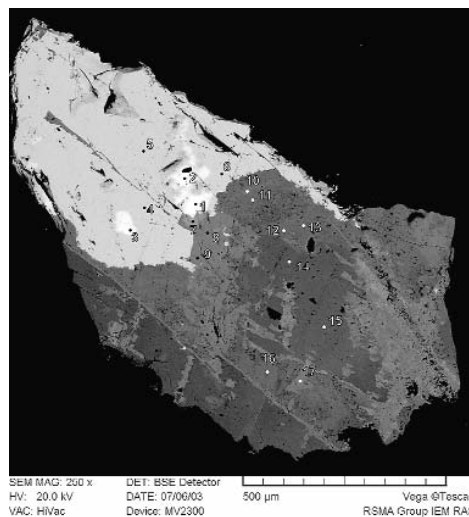


Рис. 8. Зона контакта беловита с карбонатной оторочкой, содержащей ТБВ (чёрные участки). Изображение в обратно-рассеянных электронах. Точки соответствуют минералам: 1, 6 – беловиту-(La); 2–5 – беловиту-(Ce); 7–11, 17 – бербанкиту; 12–16 – ремондиту-(Ce)

рактерны высокие содержания захваченных при кристаллизации окисленных ароматических соединений. Реже вокруг кристаллов этих минералов наблюдаются оторочки, обогащённые органическим веществом. Ни ранние минералы Th и REE, ни минералы гидротермальной стадии, не содержащие Th и REE, как правило, такой особенностью не обладают.

3. Скопления кислородсодержащих битуминозных веществ, обогащенных ароматическими компонентами и образовавшихся в щелочных пегматитах на низкотемпературных стадиях, почти всегда содержат обильные микроскопические вроски минералов, в составе которых главными компонентами являются Th, Ln, Ca, а иногда также U, Y, Sr, Ba, Nb, Ti.

4. Замещение стенструпина поздними минералами в пегматитовом теле Шкатулка сопровождается привнесом органического вещества и редких элементов и высокой степенью сепарации Ti, Ce, La, Nd, Y, Sr, Th, U между разными фазами, вплоть до образования собственных минералов всех этих элементов. Как следствие, минералогия гетерофазных образований, содержащих ТБВ, чрезвычайно разнообразна. Здесь обнаружены не только новые для Хибин (стисиит) и Ловозера (ремондит-(Ce), беловит-(La)) минеральные виды, но и целый ряд фаз, не имеющих аналогов среди известных минералов.

5. Высокая активность редких элементов

Таблица 4. Химический состав минералов из микрогетерогенных псевдоморфоз по стенструпину (пегматит Шкагулка, Ловозеро)

№ образца	Л2							
Минерал	Na,Ti,Th -силикат	Сажинит -(Ce)?	Na,U- силикат	Na,U- силикат	Na,U- силикат	Na,U,Th- силикат	«Витусит- (La)»?	Стенструпин- (Ce) (реликт)
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8
Содержания компонентов, мас.%								
Na <sub>2</sub> O	6.05	4.49	5.38	8.40	7.6	4.92	21.11	5.41
K <sub>2</sub> O	0.22	1.12	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
CaO	0.43	0.21	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.76
SrO	0.47	0.37	0.40	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.22
BaO	н.п.о.	0.36	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.74	0.46
PbO	0.49	н.п.о.	н.п.о.	1.67	0.06	1.76	н.п.о.	0.42
MnO	0.79	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	5.40
FeO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.68
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	4.60	н.п.о.	н.п.о.	0.55	0.46	26.73	6.06
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84	11.63	н.п.о.	н.п.о.	0.81	0.45	8.09	8.41
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.53	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.84
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	3.29	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.90	2.03
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO <sub>2</sub>	23.17	2.03	1.92	4.25	3.77	14.46	н.п.о.	11.29
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	54.12	34.79	36.12	27.62	0.53	0.95
TiO <sub>2</sub>	6.54	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.55
SiO <sub>2</sub>	40.67	51.86	18.68	30.26	30.81	31.03	н.п.о.	29.32
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	32.35	5.79
Сумма	80.78	81.49	80.50	79.37	80.77	80.70	90.55	79.59
Формульные коэффициенты								
Na	2.31	1.01	1.68	2.15	1.78	0.92	2.99	5.52
K	0.06	0.16	—	—	—	—	—	—
Ca	0.09	0.02	—	—	—	—	—	0.42
Sr	0.05	0.02	0.04	—	—	—	—	0.38
Ba	—	0.02	—	—	—	—	0.02	0.09
Pb	0.03	—	—	0.06	0.06	0.05	—	0.06
Mn	0.13	—	—	—	—	—	—	2.40
Fe	—	—	—	—	—	—	—	0.31
La	—	0.20	—	—	0.02	0.02	0.72	1.17
Ce	0.06	0.49	—	—	0.04	0.01	0.22	1.61
Pr	0.02	0.07	—	—	—	—	—	0.17
Nd	0.02	0.14	—	—	—	—	0.02	0.38
Sm	—	—	—	—	—	—	—	—
Th	1.04	0.05	0.07	0.13	0.11	0.32	—	1.35
U	—	—	1.94	1.02	1.05	0.60	0.01	0.11
Ti	0.97	—	—	—	—	—	—	0.22
Si	8.00	6.00	3.00	4.00	4.00	3.00	—	15.42
Nb	0.04	—	—	—	—	—	—	—
P	—	—	—	—	—	—	2.00	2.58
Способ расчета ф. к.	Si=8.00	Si=6.00	Si=3.00	Si=4.00	Si=4.00	Si=3.00	P=2.00	Si+P=18.00

Таблица 4. (окончание)

№ образца Минерал	Л3		Л4		Л5			
	Монацит-(La)?	Рабдофан-(Ce)?	Na,Th-силикат	Na,REE-силикат	Рабдофан-Nd	Беловит-(Ce)	Na,Y,Mn-силикат	«Абенакиит-(Nd)»?
№ анализа	9	10	11	12	13	14	15	16
Na <sub>2</sub> O	1.28	1.62	2.63	15.09	н.п.о.	4.61	8.0	27.14
K <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	0.35	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.2	0.02
CaO	1.43	1.19	н.п.о.	н.п.о.	0.69	0.09	1.7	0.22
SrO	4.47	3.69	н.п.о.	н.п.о.	0.98	24.67	н.п.о.	н.п.о.
BaO	1.32	0.87	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	20.51	н.п.о.	0.37
PbO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.73	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MnO	0.42	0.68	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2.9	0.17
FeO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.9	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.00	11.32	н.п.о.	2.98	4.20	4.13	н.п.о.	1.05
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.34	25.29	н.п.о.	13.78	19.83	9.40	0.4	8.83
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.33	3.41	н.п.о.	2.61	4.04	1.20	н.п.о.	2.03
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.52	11.48	н.п.о.	11.45	22.48	5.39	1.0	13.40
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3.16	7.53	1.08	1.0	4.79
ThO <sub>2</sub>	1.02	н.п.о.	н.п.о.	1.70	0.11	н.п.о.	3.2	0.19
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.01	н.п.о.	2.8	н.п.о.
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.6	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	3.10	2.66	31.24	33.21	н.п.о.	н.п.о.	53.4	12.51
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23.89	23.37	н.п.о.	1.72	27.99	27.25	н.п.о.	15.44
Сумма	94.12	85.58	85.41	87.23*	89.59	98.33	89.5**	90.11***
Формульные коэффициенты								
Na	0.11	0.14	1.30	5.06	—	1.16	3.48	24.70
K	—	—	0.11	—	—	—	0.06	0.01
Ca	0.07	0.06	—	—	0.03	0.01	0.41	0.11
Sr	0.11	0.10	—	—	0.02	1.86	—	—
Ba	0.02	0.02	—	—	—	1.04	—	0.07
Pb	—	—	—	—	0.01	—	—	—
Mn	0.02	0.03	—	—	—	—	0.55	0.07
Fe	—	—	—	—	—	—	0.36	—
La	0.41	0.19	—	0.19	0.07	0.195	—	0.18
Ce	0.40	0.41	—	0.87	0.31	0.45	0.03	1.52
Pr	0.04	0.06	—	0.16	0.06	0.06	—	0.35
Nd	0.05	0.18	—	0.71	0.34	0.25	0.08	2.25
Sm	—	—	—	0.19	0.11	0.05	0.08	0.77
Th	0.01	—	2.98	0.07	—	—	0.16	0.02
U	—	—	—	—	0.01	—	0.14	—
Ti	—	—	—	—	—	—	0.10	—
Si	0.07	0.12	8.00	5.75	—	—	12.00	5.87
Nb	—	—	—	—	—	—	—	—
P	0.93	0.88	—	0.25	1.00	3.00	—	6.13
Способ расчета ф. к.	P+Si=1.00	P+Si=1.00	Si=8.00	Si+P=6.00	P=1.00	P=3.00	Si=12.00	Si+P=12.00

Примечание: Способ расчёта формульных коэффициентов для стенструпина выбран в соответствии с общей формулой для минералов ряда стенструпин-(Ce)-торостенструпин (Пеков и др., 1997).

В суммы анализов включены: \*1.53% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (соотв. Gd0.09); \*\*12.4% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (соотв. Y1.48); \*\*\*0.12% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.70% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.82% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.31% SO<sub>2</sub> (соотв. Y<sub>0.03</sub>, Eu<sub>0.11</sub>, Gd<sub>0.29</sub>, S<sub>0.54</sub>).

Заниженные суммы некоторых анализов обусловлены рассеянными включениями ТБВ

и титана в щелочных гидротермалитах в значительной степени обусловлена участием комплексов с органическими соединениями в переносе этих элементов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (04-05-64085), INTAS (01-0244) и Ведущей научной школы (НШ-1087-2003-5).

Авторы благодарны Минералогическому музею имени А.Е. Ферсмана РАН в лице Д.И. Белаковского за предоставленные для исследований образцы «карбоцера», а также Д.Н. Ермолаеву и Н.А. Пековой за помощь в фотографировании образцов.

## Литература

- Азарова Ю.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Загов А.Е. Продукты и процессы изменения вуоннемита при низкотемпературном преобразовании ультраапатитовых пегматитов // ЗВМО. 2002. № 5. С. 112–121.
- Антонов Л.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.
- Дементьев В.С., Сыромятников Н.Г. О форме нахождения изотопов тория в грунтовых водах // Геохимия. 1965. № 2. С. 211–218.
- Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Загов А.Е. Ториевая минерализация в высокощелочных пегматитах Ловозерского массива (Кольский полуостров) // Геохимия, в печати.
- Зезин Р.Б., Соколова М.Н. Макропроявления углеродистых веществ в гидротермальных образованиях Хибинского массива // ДАН. 1967. Т. 177. № 4. С. 921–924.
- Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н. и др. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978. Т. 2. 586 с.
- Лабунцов А.Н. Карбоцер. Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. М.-Л.: изд-во АН СССР, 1937. С. 445–447.
- Лоскутов А.В., Полежаева Л.И. К вопросу о природе хибинских карбоцеров // Материалы по минералогии Кольского п-ва. Л.: Наука, 1968. В. 6.

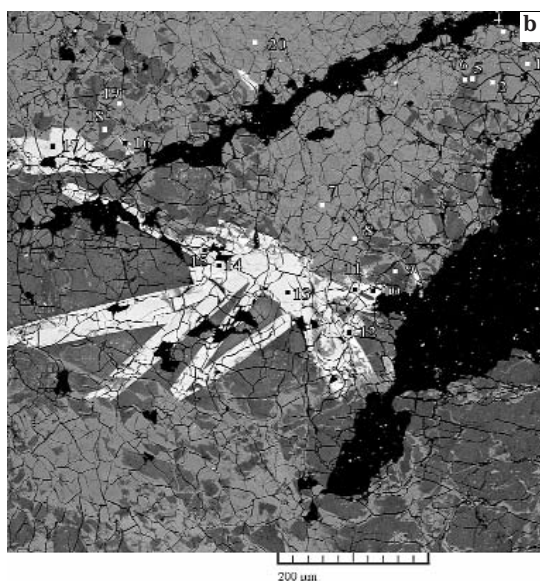
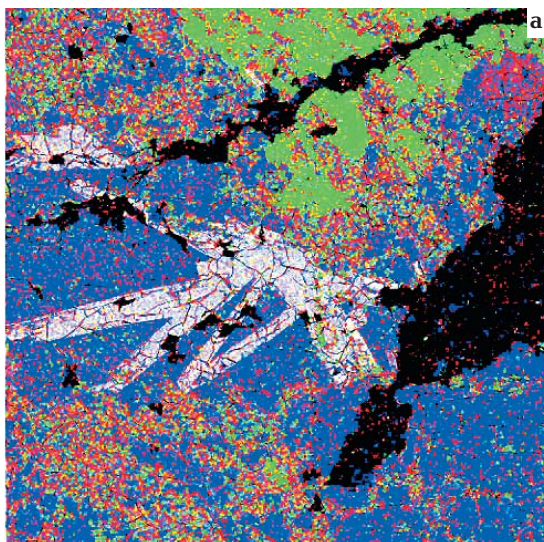


Рис. 9. Фрагмент полиминеральной псевдоморфозы по стенструпину (образец Л2): а – изображение в наложенном характеристическом излучении Th Ma2 (красный цвет), P Ka1 (зелёный) и Si Ka1 (синий); б – точки анализов, соответствующие Na,Ti,Th-силикату (1, 2), витуситу-(La) (3, 4, 7, 20), сажиниту-(Ce) (5, 6, 9, 18), стенструпину-(Ce) (8, 19), фазе  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (10, 12), Na,U,Th-силикату (11, 15), фазе  $\text{Na}_2\text{USi}_4\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (13, 14, 16, 17)

- С. 276 – 281.
- Линде И.Ф. О природных газах в горных породах Хибинского щелочного массива // Известия ВУЗов: Геология и разведка. **1961**. № 9. С. 78 – 93.
- Пеков И.В. Игтриевая минерализация в Хибинско-Ловозерском щелочном комплексе (Кольский полуостров) // ЗВМО. **1998**. № 5. С. 66 – 85.
- Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, **2001а**. 464 с.
- Пеков И.В. Урановая минерализация и поведение урана в ультращелочных пегматитах Ловозерского массива, Кольский полуостров // Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях: годичная сессия МО ВМО. **2001б**. С. 115 – 116.
- Пеков И.В., Екименкова И.А., Кононкова Н.Н. Торостенструпин из Ловозерского массива и изоморфный ряд стенструпин-(Ce) – торостенструпин // Записки ВМО. **1997**. № 6. С. 35 – 44.
- Петерилье И.А. Углеводородные газы и битумы интрузивных массивов центральной части Кольского полуострова // Изв. АН СССР. Серия геол. **1959**. № 1. С. 56 – 62.
- Петерилье И.А. Газы и рассеянные битумы горных пород некоторых интрузивных массивов Кольского полуострова. Апатиты: изд-во Кольского филиала АН СССР, **1960**. 44 с.
- Петерилье И.А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.-Л.: Наука, **1964**. 171 с.
- Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, **1972**. 307 с.
- Соколова М.Н. К минералогии глубоких горизонтов апатитового месторождения Кукисвумчорр в Хибинских тундрах // ДАН. **1965**. Т. 160. № 1. С. 193 – 203.
- Сыромятников Н.Г., Иванова Э.И., Трофимова Л.А. Радиоактивные элементы как геохимические индикаторы пороодо- и рудообразования. М.: Атомиздат, **1976**. 232 с.
- Флоровская В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И., Пиковский Ю.И., Теплицкая Т.А. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М.: Наука. **1968**. 250 с.
- Хомяков А.П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, **1990**. 196 с.
- 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 Ловозерского щелочных массивов (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия, в печати.
- Чуканова В.Н. Особенности поведения тория на пегматитовом, гидротермальном и гипергенном этапах эволюции высокощелочных массивов. Тез. докл. // Матер. Всероссийского семинара «Геохимия магматических пород». М.: ГЕОХИ РАН, **2002**. С. 101 – 102.
- Чуканова В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. О натрий-ториевых силикатах в ультращелочных пегматитах Ловозерского массива, Кольский полуостров. Тез. докл. // Труды XXI Всероссийского семинара и школы «Щелочной магматизм Земли». Апатиты: ГИ КНЦ РАН, **2003**. С. 167 – 168.
- Яковецчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, **1999**. 326 с.
- Makovicky E., Karup-Moller S. Crystalline steenstrupine from Tunugdliarfik in the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland // Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen. **1981**. Bd. 140. Hf. 3. P. 300 – 330.
- Pekov I.V. The Palitra, a new hyperalkaline pegmatite in the Lovozero Massif, Kola Peninsula, Russia // Mineralogical Record, **2005**. vol. 36, No 5. P.397 – 416.
- Pekov I.V., Chukanov N.V., Rønnebo J.G., Sorensen H. Erikite – a pseudomorph after vitusite // N. Jb. Miner. Mh. **1997**. № 3. P. 97 – 112.