

УДК 553.985 + 549.6

УГЛЕРОДИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА В ПЕГМАТИТАХ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Н.В. Чуканов

Институт Проблем химической физики РАН, Черногловка, chukanov@icp.ac.ru

В.Н. Ермолаева

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, cvera@mail.ru

И.В. Пеков

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

С. Лахти

Геологическая служба Финляндии, Эспо, Финляндия, seppol@mbnet.fi

Проведено сравнительное исследование углеродистых веществ из пегматитов разных формаций — высокощелочных (Хибинский и Ловозерский массивы, Кольский п-ов), редкометалльных гранитных (Виитаниеми, Финляндия), гранитных слюдяного типа (Северная Карелия) и щелочногранитных амазонитовых (Западные Кейвы, Кольский п-ов). Продемонстрировано существование устойчивой генетической связи между восстановленными формами углерода и рядом характерных некогерентных редких «битумофильных» элементов (U, Th, REE, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Sn), а также титаном. Обсуждаются возможные механизмы возникновения и преобразования углеродистых веществ в пегматитах разных генетических типов, их строение и роль в процессах минералообразования.

В статье 2 таблицы, 11 рисунков и список литературы из 46 наименований.

Ключевые слова: пегматиты, редкие элементы, битум, тухолит, карбуран, карбоцер.

Введение

Восстановленные формы углерода (графит, аморфный углерод, битуминозные вещества) — обычные акцессорные компоненты многих поздне- и постмагматических парагенезисов, связанных с формациями разных типов.

Для обогащенных радиоактивными элементами агрегатов углеродистых веществ из гранитных пегматитов в литературе можно встретить специфические термины «тухолит» и «карбуран». Название «тухолит» (данное по химическому составу — ThUCHO-lite) впервые было применено (Ellsworth, 1928a) к U- и Th-содержащему углеродистому веществу из гранитно-пегматитовой жилы, секущей докембрийские гнейсы близ посёлка Конгер (Онтарио, Канада). Здесь тухолит образует псевдоморфозы по ураниниту и самостоятельные обособления. Впоследствии аналогичное вещество было найдено в ряде других пегматитов Канады — на территории провинции Онтарио (Spence, 1930; Jonasson *et al.*, 1977; Stevenson *et al.*, 1990) и Квебек (Ellsworth, 1928b; Spence, 1940). Для этих объектов типично совместное нахождение тухолита с цирконом (циртолитом), титанитом, алланитом, уранинитом, реже с самарскитом. В гранитах Западных Судет (Польша) скопления тухолита приурочены к участкам

с торитовой и гуммитовой минерализацией (Mikulski, 2007). Детально изучена фазовая неоднородность урансодержащих битуминозных веществ из различных формаций Великобритании, Скандинавии и Южной Африки (Eakin, Gize, 1992). В настоящее время название «тухолит» (в широком смысле) нередко применяется ко всем минерализованным углеродистым веществам из гранитных пегматитов.

Содержащее уран углеродистое вещество из гранитно-пегматитовых жил Северной Карелии, первоначально охарактеризованное А.Е. Ферсманом (1931), впоследствии было описано под названием «карбуран» (Лабунцов, 1939; Жиров, Бандуркин, 1968). Это лёгкое, хрупкое и гигроскопичное вещество чёрного цвета, содержащее до 90 мас.% углерода и способное гореть на воздухе; зольный остаток его содержит в основном оксиды U и Pb, а также Fe, Th, Y, Nb, Zr, Sr и следовые количества других элементов (Ti, Sn, Be, Ba и др.). Различаются две разновидности карбурана — округлые обособления среди породообразующих минералов и псевдоморфозы по кристаллам уранинита. Карбуран отмечался и в парагенезисе с неизменённым уранинитом, а также с титанитом, алланитом, цирколитом, ксенотимом, монацитом. С.М. Попов (1957) рассматривает карбуран как продукт поздней пневмато-

литовой деятельности. В гранитных пегматитах Норвегии углеродистое вещество формируется на одной стадии с уранинитом, монацитом, алланитом, торитом, иттрофлюоритом, ксенотимом, а в пегматитовой жиле Иттерби (Швеция) вещество типа карбурана ассоциирует с фергусонитом, иттроганталитом, гадолинитом, циртолитом, ксенотимом (Ферсман, 1931). В Северной Карелии и на Кольском полуострове карбуран характерен для плагиоклаз-кварц-мусковитовых пегматитовых жил. Последовательность образования аксессуаров в этих пегматитах следующая: алланит → монацит → ксенотим + циртолит + уранинит → пирротин + карбуран → пирит → халькопирит (Жиров, Бандуркин, 1968).

Органические вещества характеризуются широкой распространённостью и в высокощелочных магматических породах и их пегматитах (Чуканов и др., 2005, 2006; Nivin *et al.*, 2005). Характерной особенностью битуминозных веществ из агпаитовых пегматитов является их способность избирательно концентрировать некоторые редкие элементы, в частности, Th и REE.

Несмотря на большое число публикаций, посвящённых углеродистым веществам из пегматитов, остаётся ряд вопросов, касающихся их генезиса. В их числе следующие:

- источник углерода (магма или контаминация веществом вмещающих пород?);
- механизмы восстановления углерода;
- механизмы образования и концентрирования сложных органических соединений;
- механизмы концентрирования редких элементов;
- роль органического вещества в процессах минералообразования;
- является ли сходство тех или иных редких элементов к органическим веществам универсальной характеристикой этих («биту-

мофильных», «углефильных») элементов, или же оно в первую очередь зависит от типа геологической формации.

В настоящей работе получены новые данные о связи органических веществ с процессами минералообразования в пегматитах разных типов.

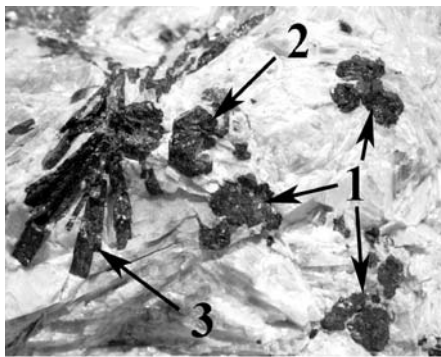
Объекты исследований

В качестве объектов сравнительного изучения были выбраны типичные образцы из перечисленных ниже пегматитов разного типа, содержащие углеродистые вещества.

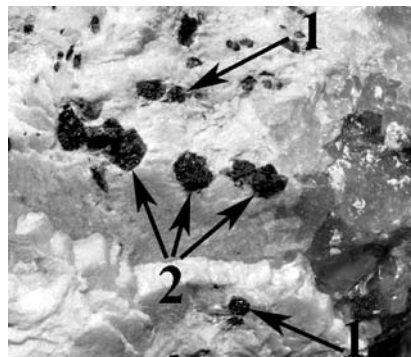
Редкометалльные гранитные пегматиты представлены образцами сахаровидного и пластинчатого альбита из Виитаниеми, Финляндия, содержащими сферические включения тухолита (диаметром до 1 см), кристаллы циркона, танталита, пирохлора (рис. 1, 2), флюорит, чёрный турмалин, амблигонит-монтебразит, лепидолит.

В щелочногранитном амазонитовом пегматите на горе Плоская (Зап. Кейвы, Кольский п-ов) органическое вещество присутствует в виде микроскопических включений в кристаллическом яично-желтом торите, дающем обособления до 1 см среди сахаровидного альбита. Этот торит относится к позднепегматитовым минералам (Волошин, Пахомовский, 1986).

Гранитные пегматиты слюдяного типа представлены образцом из мусковитового месторождения Лопатова Губа, Чупинский район, Сев. Карелия, Россия. Углеродистое вещество образует черные мелкозернистые псевдоморфозы по кубическим кристаллам уранинита (размером до 3 мм), вросшие в сливной кварц в ядре крупного жильного пегматитового тела. Ассоциирующие минералы: калиевый полевой шпат, олигоклаз, муско-



1 cm



1 cm

Рис. 1. Ассоциация тухолита (1) с цирконом (2) и танталитом (3) в альбите. Виитаниеми, Финляндия.

Рис. 2. Ассоциация тухолита (1) с микроклином (2) в альбите. Виитаниеми, Финляндия.

вит, биотит, шерл, алмадин, фторапатит, монацит-(Ce), ксенотим-(Y), циркон.

Кроме того, изучены ассоциации с битуминозными веществами **из агпаитовых и ультраагпаитовых пегматитов** Ловозерского и Хибинского массивов, Кольский п-ов.

В пегматитовом теле «Настрофитовое» на горе Аллуйв (Ловозеро) черные со смолистым блеском каплевидные обособления (до 3 мм) битуминозного вещества ассоциируют с натролитом, раитом, виноградовитом, катаплеитом.

В пегматите «Палитра» на горе Кедыкверпахк (Ловозеро) распространены пленки и скопления (до 1 мм) неправильной формы темно-коричневого до черного с тусклым блеском органического вещества, а также его микроворстки в зернах рентгеноаморфного Na, Th-силиката. С органическим веществом тесно ассоциируют натросилит и виллиомит, а также более ранние уссингит, капустинит, казаковит, ломоносавит, вуоннемит, фосинит-(Ce), стенструпин-(Ce) и еще целый ряд высокощелочных минералов.

В пегматите «Коашва-2007/2» на горе Коашва (Хибины) крупные (до 4 см) сферические обособления битуминозного вещества угольно-черного цвета с металловидным блеском на изломе распространены в гидротермально переработанном ядре, где вырастают в кавернозные эгирин-натролитовые агрегаты. Ассоциирующие минералы: астрофиллит, лоренценит, титанит, бербанкит, сфалерит, хлорбартонит и другие.

Кроме того, в качестве образца сравнения был привлечён образец «карбоцера» — битуминозного вещества с вростками торита, образующего структуры распада в органической матрице (Чуканов и др., 2006).

Этот образец был собран в 1930-е годы А.Н. Лабунцовым в ринкит-натролитовой жиле на г. Кукисвумчорр, Хибины (см. Лабунцов, 1937) и в настоящее время хранится в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН (ММФ № 41426).

Методы и результаты исследования

Электронно-зондовый анализ, включающий получение изображения исследуемого объекта во вторичных и отраженных электронах, выполнялся на цифровом сканирующем электронном микроскопе SamScan MV2300, оснащенном YAG-детектором вторичных и отражённых электронов и энергодисперсионным микроанализатором с полупроводниковым (Si-Li) детектором Link INCA Energy. Время накопления сигнала в каждой точке составляло 500 мкс. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ; ток поглощенных электронов на эталонном образце кобальта составлял 516 пА, диаметр электронного зонда на поверхности образца — 0.157 мкм.

Все изученные образцы представляют собой тонкие сростания углеродистого вещества и различных минеральных микрофаз. Подобные структуры характерны для продуктов распада промежуточных комплексов катионов металлов с органическим веществом (см. Eakin, Gize, 1992).

Содержания элементов с атомными номерами выше 10, определённые микрозондовым методом в углеродистой и минеральных фазах изученных образцов, приведены в таблицах 1 и 2. В данном случае под углеродистой фазой мы понимаем однородное вещество, в котором электронная микроскопия не

Таблица 1. Химические составы углеродистых фаз (мас.%)

Номер анализа	Тухолит (Виитаниеми)		Карбуран (Лопатова Губа)		Битум (Хибины)		Битум (Ловозеро)	«Карбоцер» (Хибины)
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.30	0.54	0.47	н.о.
Ca	3.58	3.86	н.о.	н.о.	н.о.	0.84	н.о.	13.96
Pb	1.02	0.76	11.76	10.39	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Fe	0.27	0.32	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.25
Al	3.64	4.17	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
La	0.10	0.11	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Ce	0.04	0.15	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
U	3.48	2.95	28.34	27.38	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
S	0.93	0.96	1.16	1.54	0.42	0.39	2.41	1.43
P	0.51	0.73	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Сумма	9.53	9.88	35.66	33.97	1.38	1.39	2.76	15.64

Примечание: н.о. — содержание данного компонента ниже предела его обнаружения микрозондовым методом

выявляет присутствия других фаз, а полуколичественный рентгеноспектральный анализ выявляет многократное преобладание (в атомных количествах) углерода над другими элементами с атомными номерами выше 5. Несмотря на однородность углеродистых фаз, микронзондовый анализ постоянно выявляет присутствие в них тяжёлых элементов (табл. 1). В карбоцере главным примесным элементом с атомным номером более 10 является кальций (ан. 8 в табл. 1; см. также Чуканов и др., 2005, 2006). В других случаях углеродистая фаза содержит натрий (битуминозные вещества из щелочных пегматитов), уран и радиогенный (?) свинец (углеродистые вещества из гранитных пегматитов), алюминий (тухолит) и другие компоненты. Углеродистые фазы всех изученных образцов, независимо от их генезиса, содержат серу (от 0.39 до 2.41 мас.%).

Углеродистые вещества из пегматитов разных типов характеризуются различными типами минеральных включений (табл. 2). Как правило, последние содержат вросстки углеродистой фазы, расстояния между которыми меньше размера области возбуждения электронным пучком. Это приводит к занижению сумм микронзондовых анализов.

Если в случае оригинального «карбоцера» неорганические фазы представлены, в основном, торитом, а также карбонатами, в том числе редкоземельными (Чуканов и др., 2006), то битуминозные вещества из других пегматитовых тел Хибино-Ловозерского комплекса характеризуются разнообразием минеральных фаз (рис. 3–5, табл. 2).

Высокосернистый битум из Ловозера (рис. 3; ан. 11, 12 в табл. 2) содержит много-

численные включения несовершенных изометричных кристаллов размером до 5 мкм. Форма некоторых кристаллов позволяет предположить тетрагональную симметрию минерала, состав которого может быть приблизительно описан идеализированной формулой $(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Na})_4(\text{Mn}, \text{Ti}, \text{Nb})_{1-2}(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В низкосернистом битуме из Хибин (рис. 4, 5) значительная часть вростков представлена ториевым ниобосиликатом (ан. 6–8 в табл. 2). Состав этого минерала отвечает упрощённой формуле $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{RETh}_4(\text{Nb}, \text{Ti})_{1+x}\text{Si}_{7-8}(\text{O}, \text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Среди других минеральных фаз в этом образце битума можно отметить высокониобиевый силикат с $\text{Nb}:\text{Si} \approx 2:1$ (рис. 4, ан. 9 в табл. 2) и стронцийсодержащий флюорит (анализ 10 в табл. 2), образующий оторочки вокруг зёрен расвумита (рис. 5).

В тухолите из пластинчатого альбита Виитаниеми микронзондовый анализ позволяет выявить присутствие очень мелких (менее 1 мкм) изометричных частиц фазы, содержащей только уран (предположительно, уранинит). Более крупные минеральные включения (до 30 мкм) содержат 62–67 мас.% UO_2 и 4–10 мас.% PbO . Постоянное присутствие в последних серы (до 1 мас.%) и низкие суммы анализов свидетельствуют о возможном присутствии рассеянного углеродистого вещества. В тухолите из зоны сахаровидного альбита редкометального пегматита Виитаниеми уран распределён между углеродистой фазой и сферическими включениями агрегатов отенита или метаотенита (рис. 6, ан. 1 в табл. 2), тогда как торий находится только в минеральной фазе, а именно в минерале ряда броккит-грейит (рис. 7, ан. 2 в табл. 2). Уг-

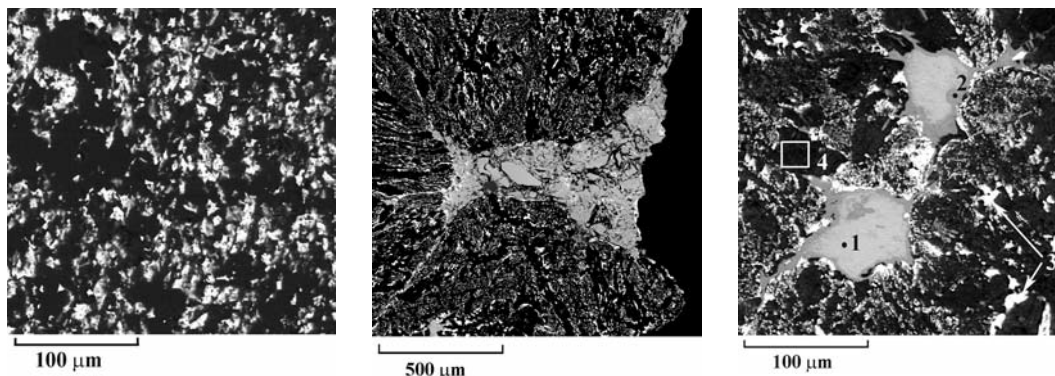


Рис. 3. Вросстки распада торий-кальциевого силикофосфата в битуме. Пегматитовое тело «Настрофитовое», Ловозеро, Россия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 4. Срастание высокониобиевого силиката ($\text{Nb}:\text{Si} \approx 2:1$, серая фаза в центре) с битумом, содержащем включения силиката тория (торит? – многочисленные белые участки); Хибинь, Россия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 5. Расвумит (1) с оторочками Sr-содержащего флюорита (2) и вросстки ториевого ниобосиликата (3) в высокосернистом битуме (4). Хибинь, Россия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Углеродистые вещества в пегматитах различных генетических типов и их роль в формировании минеральных ассоциаций

Таблица 2. Химические составы минеральных фаз углеродистых веществ пегматитов (мас. %)

Номер анализа	Тухолит (Виитаниеми)		Карбуран (Лопатова Губа)			Битум (Хибины)					Битум (Ловозеро)		«Карбоцер» (Хибины)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.47	н.о.	1.13	4.31	0.75	н.о.	1.21	н.о.	н.о.
CaO	5.39	7.40	н.о.	н.о.	н.о.	3.03	3.10	2.25	9.29	38.55	2.01	2.42	н.о.	1.18
PbO	0.34	9.68	17.54	6.84	71.33	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
FeO	1.90	1.14	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.25	1.72	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Al ₂ O ₃	н.о.	2.62	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.45	0.96	н.о.	н.о.
La ₂ O ₃	н.о.	0.25	н.о.	н.о.	н.о.	0.71	н.о.	0.48	0.55	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Ce ₂ O ₃	н.о.	0.24	н.о.	1.63	н.о.	4.18	3.15	3.43	1.23	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
ThO ₂	н.о.	28.23	н.о.	7.61	н.о.	39.19	46.19	44.11	1.65	1.94	31.34	40.51	80.03	75.50
UO ₃	64.35	2.98	69.01	41.60	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
TiO ₂	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.31	1.23	1.72	5.60	н.о.	1.84	1.60	н.о.	н.о.
Nb ₂ O ₅	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	3.49	3.64	5.51	43.65	н.о.	2.75	1.82	н.о.	н.о.
SiO ₂	н.о.	н.о.	н.о.	7.64	н.о.	17.47	18.14	16.94	11.08	н.о.	8.43	12.26	18.52	17.34
P ₂ O ₅	15.34	19.60	н.о.	5.18	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	2.38	4.10	н.о.	н.о.
SO ₃	н.о.	0.28	н.о.	н.о.	25.99	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.80	0.45	н.о.	0.51
Сумма	90.42	74.55	86.55	72.68	97.32	72.13	78.47	77.65	79.22	73.72	97.05	98.25	98.55	94.53

Формульные коэффициенты

Na	—	—	—	—	—	0.42	—	1.03	0.74	0.03	—	0.65	—	—
Ca	0.89	0.48	—	—	—	1.48	1.55	1.15	0.90	0.85	0.93	0.71	—	0.07
Pb	0.02	0.16	0.98	0.15	0.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	0.25	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	—	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—	0.37	0.32	—	—
La	—	0.01	—	—	—	0.12	—	0.08	0.02	—	—	—	—	—
Ce	—	0.01	—	0.05	—	0.71	0.52	0.60	0.04	—	—	—	—	—
Th	—	0.39	—	0.14	—	4.09	4.63	4.73	0.04	0.01	3.07	2.57	0.98	0.99
U	2.08	0.04	3.00	0.69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	0.45	0.41	0.62	0.39	—	0.75	0.33	—	—
Nb	—	—	—	—	—	0.72	0.74	1.17	1.79	—	0.54	0.23	—	—
Si	—	—	—	0.61	—	8.00	8.00	8.00	1.00	—	3.63	3.68	1.00	1.00
P	2.00	1.00	—	0.35	—	—	—	—	—	—	0.87	0.96	—	—
S	—	0.03	—	—	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02
Способ расчёта	P ₂	P ₁	U ₃	(Si,P) ₁	S ₁	Si ₆	Si ₆	Si ₆	Si ₁	1 ка-тион	(Si,Al) ₄	(Si,Al) ₄	Si ₁	Si ₁

Примечание. н.о. – содержание данного компонента ниже предела его обнаружения микронзондовым методом. Дополнительно обнаружены: ан. 1 – SrO 1.23% (Sr_{0.11}), ZrO₂ 0.57% (Zr_{0.04}), Sb₂O₅ 1.30% (Sb_{0.07}); ан. 2 – TiO₂ 0.22% (Ti_{0.01}), SrO 0.86% (Sr_{0.03}), Y₂O₃ 0.85% (Y_{0.03}), ZrO₂ 0.20% (Zr_{0.01}); ан. 4 – As₂O₃ 1.09% (As_{0.05}), Dy₂O₃ 1.09% (Dy_{0.03}); ан. 6 – Pr₂O₃ 0.80% (Pr_{0.12}), Nd₂O₃ 1.48% (Nd_{0.24}); ан. 7 – K₂O 0.74% (K_{0.11}), Nd₂O₃ 2.28% (Nd_{0.36}); ан. 8 – Nd₂O₃ 2.08% (Nd_{0.33}); ан. 9 – K₂O 0.61% (K_{0.07}); ан. 10 – SrO 7.49% (Sr_{0.08}), F 40.19% (F_{1.89}), -O=F₂-16.92%; ан. 11 – MnO 2.05% (Mn_{0.75}), C 38%, O_{избыт} 7%; ан. 12 – MnO 1.92% (Mn_{0.46}), C 26%, O_{избыт} 5%

леродистое вещество тухолита содержит Al и Ca, которые, судя по результатам электронно-микроскопического исследования, не образуют собственных минеральных фаз.

В противоположность описанным выше образцам, представляющим собой глобулярные скопления углеродистого вещества с минеральными включениями, несущими при-

знаки зарождения и кристаллизации внутри ранее сформировавшейся существенно органической фазы (Eakin, Gize, 1992), карбуран из Лопатовой Губы несёт явные признаки замещения минеральной фазы (уранинита) привнесённым позднее углеродистым веществом. Глобулярные скопления последнего, не содержащие минеральных вростков, обна-

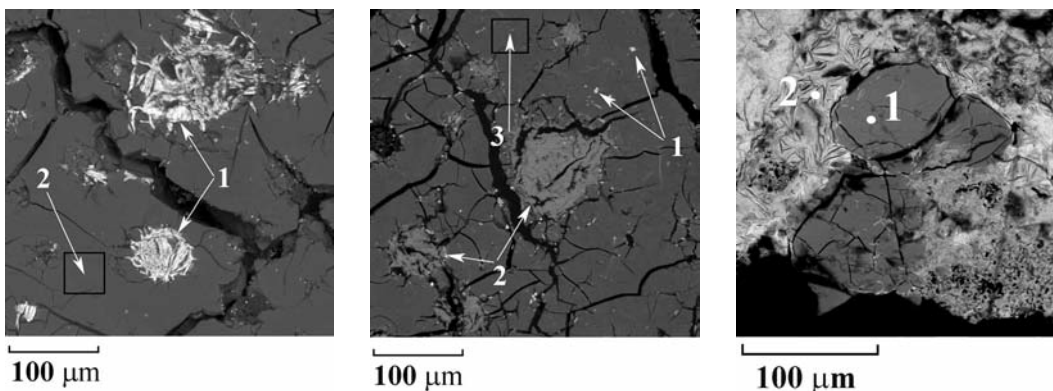


Рис. 6. Агрегаты отенита и/или метаотенита (1) в тухолите (2). Виштаниеми, Финляндия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 7. Включения зёрен минерала ряда брукит-грейшит (1) и агрегатов нонтронита (2) в тухолите (3). Виштаниеми, Финляндия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 8. Скопления углеродистого вещества (1) в агрегате гидроксидов (карбоната?) U и Pb (2) из карбурана. Лопатова Губа, Россия. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

рживаются внутри многофазного агрегата, образующего псевдоморфозу по кубическому кристаллу уранинита (рис. 8). Минеральные фазы карбурана представлены оксидами и/или карбонатами U и Pb, силикатами U, а также англезитом (ан. 3–5 в табл. 2).

Для выяснения природы органической составляющей углеродистых веществ пегматитов был применён метод ИК-спектроскопии. Все органические соединения резонансно поглощают ИК-излучение в диапазоне $1300–3100\text{ см}^{-1}$, где силикаты, оксиды и фосфаты не дают сильных полос поглощения. Это позволяет легко диагностировать органические соединения в смесях с минералами перечисленных классов, а также обнаруживать малые примеси органических веществ в порообразующих и акцессорных минералах. ИК-спектры углеродистых веществ и ассоциирующих с ними минералов, запрессованных в виде таблеток с бромистым калием, регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Spresord 75 IR в диапазоне волновых чисел $400–4000\text{ см}^{-1}$ при спектральной ширине щели не более 2 см^{-1} для интервала $400–1800\text{ см}^{-1}$ и не более 6 см^{-1} для интервала $1800–3100\text{ см}^{-1}$. При записи спектра в пучок сравнения помещалась аналогичная таблетка из чистого KBr. В качестве эталонов использовались NH_3 (газ) и полистирол.

Все изученные в настоящей работе образцы углеродистых веществ характеризуются высокими содержаниями воды и/или гидроксильных групп, дающих сильные широкие полосы в частотном интервале $3100–3600\text{ см}^{-1}$. Битумы из ультраапаитовых пегматитов Хибино-Ловозерского комплекса

(рис. 9) характеризуются высокими содержаниями как алифатических углеводородных групп (соответствующие C–H-валентные колебания проявляются в виде полос в диапазоне $2800–3000\text{ см}^{-1}$), так и ненасыщенных органических соединений, дающих серию полос в частотном интервале $1200–1680\text{ см}^{-1}$. В последнем интервале проявляются деформационные колебания групп CH_2 и CH_3 , валентные колебания карбоксилатных групп, а также деформационные колебания воды. Из-за перекрытия полос точное их отнесение в данном интервале затруднительно, однако высокая интегральная интенсивность поглощения свидетельствует о присутствии ароматических соединений. Полоса в интервале $1680–1740\text{ см}^{-1}$, характерная для ИК-спектров битумов из пегматитов, относится к карбонильным группам (C=O-валентные колебания).

ИК-спектр тухолита из альбитита Виштаниеми (рис. 10) близок к ИК-спектрам «карбоцеров» с низкими содержаниями алифатических углеводородных групп (Чуканов и др., 2006): полосы C–H-валентных колебаний слабые или отсутствуют, тогда как полосы поглощения ароматических и карбоксилатных групп очень сильные. В спектре тухолита присутствуют также полосы карбонильных и уранильных групп (соответствующие диапазоны $1680–1740$ и $900–950\text{ см}^{-1}$, рис. 10).

В ИК-спектре карбурана вообще отсутствуют полосы, которые достоверно могут быть отнесены к каким-либо органическим группам. Наиболее сильные полосы в диапазоне $1400–1550$ и $900–950\text{ см}^{-1}$ предположительно относятся, соответственно, к валентным колебаниям ионов CO_3^{2-} и UO_2^{2+} . При этом мик-

Углеродистые вещества в пегматитах различных генетических типов и их роль в формировании минеральных ассоциаций

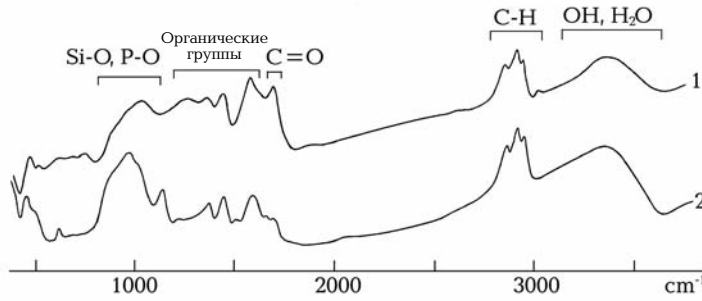


Рис. 9. ИК-спектры битумов из пегматитового тела «Настрофитовое» (1) и из пегматита г. Коашва (2).

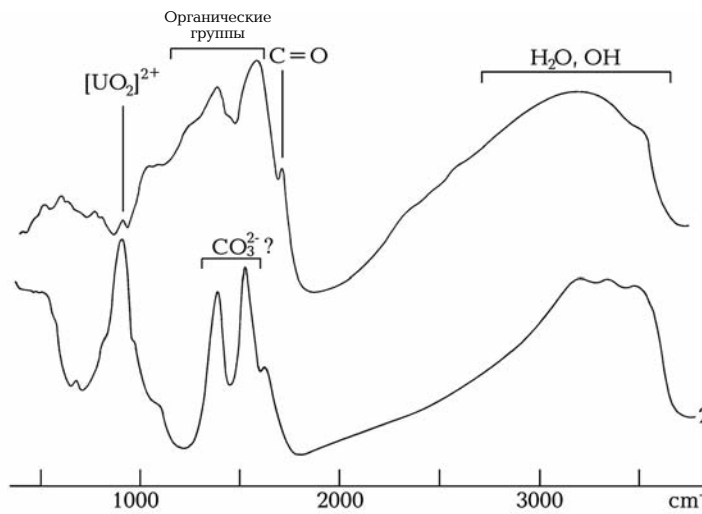


Рис. 10. ИК-спектры тучолита (1 – Виштаниеми) и карбурана (2 – Лопатова Губа).

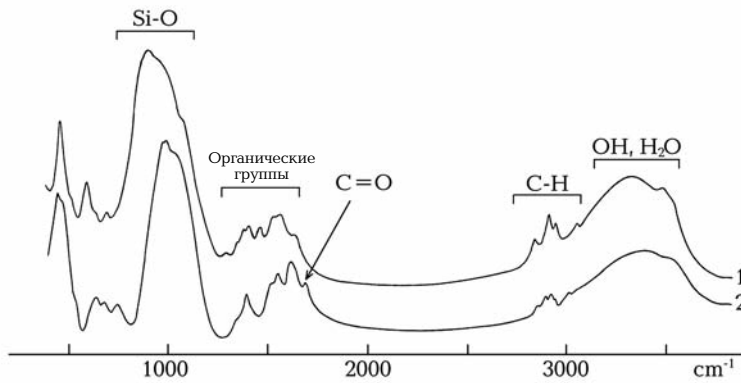


Рис. 11. ИК-спектры торита (1) из амазонитового пегматита (г. Плоская) и натрий-ториевого силиката (2) из ультрапегматитового пегматита «Палитра» (г. Кедыкверлах, Ловозеро).

розондовые анализы показывают присутствие, наряду с уранильным карбонатом, значительного количества углеродистого вещества. Последнее характеризуется низкими суммами анализов по элементам с атомными номерами выше 10 и высокими (выше 50%) содержаниями углерода. В совокупности эти факты означают, что значительная часть углерода находится в состоянии, для которого характерны низкие коэффициенты поглощения ИК-излучения. Учитывая, что коэффициент экстинкции валентных колебаний про-

порционален квадрату частной производной дипольного момента связи по её длине, можно сделать вывод, что значительная часть углеродистого вещества карбурана представляет собой чистый углерод с неполярными связями C-C.

Ранее в результате изучения форм нахождения битуминозных веществ в агпайтовых пегматитах Ловозерского массива был сделан вывод о том, что минералы тория, кристаллизующиеся на поздних стадиях формирования пегматитов, концентрируют органичес-

кие вещества в виде рассеянных микроскопических включений (Чуканов и др., 2005, 2006; Ермолаева и др., 2007, 2008). Аналогичное наблюдение сделано нами при ИК-спектроскопическом изучении минералов амазонитовых пегматитов Западных Кейв. Высокие содержания органических веществ были зафиксированы только в позднем торите («торит-II» – Волошин, Пахомовский, 1986, см. рис. 11). Для сравнения на рисунке 11 приведён спектр Na,Th-силиката из ультраагпайтового пегматита «Палитра» (г. Кедыкварпах, Ловозеро).

Обсуждение

Как правило, углеродистые вещества из пегматитов и гидротермальных жил разных генетических типов являются неоднородными по фазовому составу веществами. В гранитных пегматитах они нередко обогащены ураном, торием и/или редкоземельными элементами. Тухолит (в широком смысле этого термина) может содержать включения уранинита, либо его ядро состоит из уранинита (Spence, 1930; Жиров, Бандуркин, 1968). В богатом торием тухолите обнаружены включения торита и торинита (Parnell, 1988). Редкоземельный тухолит из пегматита района Пэри Саунд (Канада) содержит включения фосфатов REE (с лантановым максимумом) и тория (Parnell, 1990). Изученные в настоящей работе образцы не составляют исключения и также являются гетерофазными образованиями, обогащёнными специфическими редкими элементами.

Сопоставляя наши результаты с данными из литературных источников, можно отметить существование общей устойчивой тенденции к совместному нахождению углеродистых веществ и минералов ряда характерных некогерентных элементов (U, Th, REE, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, W, Sn), повышенные концентрации которых приурочены к определённой стадии минералообразования. Например, на примере гранитного массива Карконоше (Karkonosze), Польша, была выявлена положительная корреляция содержания урана с содержаниями Y, Zr, Nb, Ta, Hf и REE, которая проявляется в миароловых пегматитах, аплитах и кварцевых жилах (Mikulski, 2007). По данным А.Н. Лабунцова (1939), в гранитных пегматитах температура, при которой начинается образование карбурана, составляет около 700°C (т. е. почти одновременно с началом кристаллизации акцессорных титанита, циртолита, ксенотима-(Y), монацита-(Ce) и уранинита).

Изучение твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) из агпайтовых пегматитов (в основном на примере пегматитов Хибино-Ловозерского комплекса) приводит к выводу о существовании тесной пространственной связи редкометальной минерализации с органическим веществом в постмагматических дифференциатах. Прежде всего это относится к Th, а также к REE, U, Ti, Nb, Zr.

Таким образом, из сопоставления данных по гранитным и щелочным агпайтовым пегматитам можно сделать вывод о существовании ряда «битумофильных» элементов, к числу которых относятся U, Th, Y, Ln, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, W, Sn, Pb. Примечательно, что этот ряд почти совпадает с набором углефильных элементов, выделяемых на основании огромного статистического материала, накопленного к настоящему времени по твёрдым каустобиолитам и обобщённого в недавно вышедших монографиях (Юдович, Кетрис, 2006; Арбузов, Ершов, 2007). В углях большая часть литофильных редких элементов сначала накапливается в виде комплексов с органическими лигандами, а затем частично выделяется в концентрированном виде, давая минеральные фазы. В зрелых углях могут преобладать минеральные формы этих элементов, образовавшиеся аутигенно при разложении их карбоксилатных солей и других органических форм. Примечательно, что зольные кларки литофильных редких элементов, как правило, превышают их содержания в глинах из углей, а такие элементы, как Ta, Nb, Zr, Hf и REE, в углях могут достигать промышленно значимых концентраций (Арбузов, Ершов, 2007).

Ранее на основе анализа данных по парагенетическим соотношениям между минеральным и органическим веществом в агпайтовых пегматитах нами была предложена следующая генетическая схема (Чуканов и др., 2005, 2006; Ермолаева и др., 2007, 2008; Chukanov *et al.*, 2008):

1. Массовая кристаллизация эгирина на ранних стадиях пегматитообразования связывает большую часть железа в форме Fe^{3+} , что способствует стабилизации восстановленных форм углерода в остаточном флюиде.

2. Сорбция малых углеродсодержащих молекул (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 и др.), их полимеризация, превращение в ароматические соединения (процесс риформинга) и селективное окисление происходят на микропористых цеолитоподобных силикатах Ti, Nb и Zr, играющих роль сорбентов и катализаторов.

3. Кислородсодержащие ароматические соединения с гидрофильными функциональ-

ными группам (-OH, -C=O, -COOH, -COO) действуют в качестве комплексообразователей по отношению к Th, REE, U, Zr, Ti, Nb, Ba, Sr, Ca, обеспечивая перенос этих («битумофильных») элементов в низкотемпературных гидротермальных обстановках в форме водорастворимых макроассоциатов типа мицелл. Алифатические битуминозные вещества, как правило, обеднены кислородом и гораздо менее активны как комплексообразователи.

4. Концентрирование Th, REE (и, в меньшей степени, U, Zr, Ti, Nb) на поздних стадиях гидротермального процесса происходит либо в форме микрофаз, образующих обильные включения в выделениях ТБВ, либо в форме макроскопических обособлений минералов Th и REE. В последнем случае ТБВ захватываются в виде включений растущим кристаллом или же, наоборот, вытесняются на его поверхность, образуя обогащённые ТБВ внешние зоны.

5. На заключительных стадиях происходит распад гомогенного ТБВ на органические (частично с Ca, Sr, Ba, Pb) и минеральные (с Th, Ln, Y, Ti, Nb, Ca, Na, K, Si) микрофазы.

Согласно литературным данным, тесная ассоциация урана с органическим веществом может возникать в результате подвижности углеводородов и замещения ими урановых минералов (Dubinchuk *et al.*, 1977), а также благодаря способности кислородных лигандов к формированию растворимых органических комплексов U^{6+} или в результате осаждения углеводородов на поверхность урановых минералов в процессах полимеризации, вызванных радиацией (Hoekstra, Fuchs, 1960). Дальнейший процесс при этом часто сопровождается разложением урановых минералов, а также радиоллизом органического вещества, приводящим к его дегидрированию и превращению в углеродистое вещество типа антраколита.

На основе микроскопического изучения текстурных особенностей и электронно-зондовых исследований выделены основные генетико-морфологические типы урансодержащих битуминозных веществ, для которых предложены два механизма образования (Eakin, Gize, 1992). При реализации первого механизма сформировавшиеся ранее минеральные фазы (в частности, уранинит) впоследствии замещаются агрессивным органическим веществом. В ходе этого процесса под влиянием радиоактивного распада могут возникать активные органические частицы (свободные радикалы и др.) и происходит радиационно-индуцированная полимеризация органических молекул. Битуминозные ве-

щества второго типа предположительно сформировались через образование комплексов соединений U^{6+} (в меньшей степени Th) с возникшими ранее органическими веществами, последующее восстановление урана и распад гомогенного металл-органического комплекса на органическую и минеральные (уранинит, коффинит) фазы.

Предположение о том, что продолжительное облучение битуминозного вещества приводит к его дегидрированию, ароматизации и полимеризации, неоднократно высказывалось и в более ранних публикациях (Abdel-Gawad, Kerr, 1961; Zumberge *et al.*, 1978; Landais *et al.*, 1987).

Тухолит из пегматита Виитаниеми по своим минералого-морфологическим характеристикам (глобулярные обособления углеродистого вещества с вростками минералов U и Th) и по преобладающим формам нахождения углерода (ароматические и карбоксилатные соединения) аналогичен хибинскому «карбоцеру». Главные различия, отражающие геохимическую специфику двух формаций — редкометальных гранитных и агаитовых пегматитов — заключаются в природе катионов карбоксилатных солей (щелочноземельные катионы в «карбоцере», кальций и алюминий в тухолите) и в составе преобладающих минеральных вросток (силикаты Th в «карбоцере», фосфаты и оксиды U и Th в тухолите).

Наиболее вероятными предшественниками тухолита, как и карбоцера, являются углеводородные газы, присутствующие изначально в остаточных порциях флюида, формирующего пегматитовое тело. В частности, к такому выводу пришли авторы работы (Бушев и др., 1997) в результате изучения органических соединений редкометального гранитного пегматита месторождения Кукурт (Восточный Памир). В составе этого пегматита газово-хроматографическим и масс-спектрометрическим анализами летучих и экстрагируемых хлороформом компонентов обнаружено $0.946 \text{ см}^3/\text{кг}$ алканов (до C_8H_{18}), $0.731 \text{ см}^3/\text{кг}$ алкенов (до C_7H_{14}) и 44.7 нг/г ароматических углеводородов (в том числе полициклических). Присутствие алкенов особенно показательно ввиду их способности к полимеризации на катализаторах типа Циглера-Натта при низких температурах. По сравнению с тухолитом, карбуран из керамических пегматитов Карелии более сильно минерализован; по данным С.М. Попова (1957), его средняя зольность составляет более 35%, и наши наблюдения подтверждают этот вывод.

Образование карбурана, в отличие от ухолита и битумов щелочных пегматитов, очевидно, происходило путём замещения кристалла уранинита органическим веществом. Аналогичный процесс был воспроизведён в лабораторных условиях (Дымков и др., 2002), когда в результате взаимодействия настурана с тяжёлой нефтью при 300°C и 195 атм. в течение 72 часов произошло корродирование поверхности частиц настурана и их обрастание плёнкой твёрдого битума.

При сравнении углеродистых веществ из гранитных и агапитовых пегматитов можно заметить, что, несмотря на то, что первые образовались при значительно более высоких температурах, чем битумы щелочных пегматитов, в обоих случаях отложению углеродистого вещества непосредственно предшествует (а в некоторых случаях также и сопутствует ему) специфическая минерализация с участием Ti, Zr, Nb (а для гранитных пегматитов — также Ta, Hf, Sn). Это лишний раз подтверждает гипотезу о каталитической роли перечисленных высоковалентных переходных элементов в эндогенных процессах образования органических веществ, их полимеризации и частичного окисления до карбонильных, карбоксильных и карбоксилатных соединений. Напомним, что синтетические титано- и ниобосиликаты находят широкое применение как катализаторы селективного частичного окисления углеводородов в мягких условиях (см. обзор: Чуканов и др., 2004). Способность переходных металлов катализировать полимеризацию ненасыщенных органических соединений в водных средах и их сополимеризацию с СО в гидротермальных условиях также хорошо известна (Mecking *et al.*, 2002). В свою очередь высокомолекулярные карбонильные, карбоксильные и карбоксилатные соединения обладают ярко выраженным сродством к крупным высоковалентным катионам, таким, как Th^{4+} , U^{4+} , REE^{3+} , образуя с ними стабильные комплексы. Таким образом, вся цепь химических превращений, включающая каталитическое образование высокомолекулярных органических соединений (с участием Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Sn), их селективное окисление, образование металл-органических комплексов с Th^{4+} , U^{4+} , REE^{3+} , радиолитиз органического вещества и кристаллизацию минералов перечисленных редких элементов внутри органической матрицы, является закономерной и обусловленной физико-химическими свойствами углерода, водорода, кислорода и высоковалентных редких элементов. В результате этих процессов формируются скопле-

ния минерализованных углеродистых веществ, являющиеся природными микрореакторами с повышенными концентрациями, с одной стороны, элементов с высокими силовыми характеристиками (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf и/или Sn), а с другой — редкоземельных и/или радиоактивных элементов (Th^{4+} , U^{4+} , REE). Образующиеся в этих микрореакторах минеральные фазы, среди которых преобладают силикаты (в том числе титано- и ниобосиликаты тория и лантанидов — см. также Чуканов и др., 2005, 2006; Ермолаева и др., 2007, 2008) характеризуются уникальным разнообразием. Многие из них неизвестны в других обстановках.

В заключение остановимся на вопросе об источниках углерода и углеродистого вещества в постмагматических формациях. Большинство исследователей рассматривает органическое вещество агапитовых магматических пород и связанных с ними пегматитов как продукт естественной эволюции магмы, а не как результат контаминации органическим веществом вмещающих пород (см. Лабунцов, 1937; Петерсилье и др., 1969; Галимов, Петерсилье, 1968; Флоровская и др., 1968; Лоскутов, Полежаева, 1968; Нивин, 2002). В пользу этой точки зрения говорит тот факт, что в разных пегматитовых телах битуминозные вещества занимают определённое место и приурочены к однотипным парагенезисам (и наши наблюдения подтверждают это). В то же время вопрос об источниках углерода остаётся дискуссионным. На ранних стадиях эволюции магмы углерод находится, в основном, в составе летучих компонентов (CH_4 , CO , CO_2), взаимные превращения которых происходят в реакциях $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Исходя из предположения, что в этих процессах фракционирование изотопов углерода ограничено, данные по изотопному составу углерода метана из пород и минералов Хибин и Ловозера (δC^{13} от -0.32 до -1.28) были использованы для обоснования мантийного происхождения этого углерода (Петерсилье и др., 1969). При этом углерод битумов из агапитовых пегматитов по своему изотопному составу (δC^{13} от -2.91 до -2.97) оказался близок к углероду углистых хондритов. Впоследствии неоднократно отмечались противоречия в данных по изотопному составу углеводородных газов нефелин-сиенитовых комплексов (Beeskow *et al.*, 2006; Potter, Longstaffe, 2007), на основании чего было высказано предположение о возможном привносе органического вещества (Нивин, 2008).

По нашему мнению, следует с большой осторожностью относиться к трактовке изотопного состава битуминозных веществ эндогенного происхождения, так как подобные вещества, как правило, являются продуктами каталитических реакций радикальной полимеризации, диспропорционирования, риформинга и окисления (Руденко, Кулакова, 1986; Чуканов и др., 2005, 2006; Ермолаева и др., 2007, 2008). В присутствии переходных металлов свободно-радикальный механизм полимеризации ненасыщенных углеводородов возможен в условиях, аналогичных гидротермальным (см. обзор: Mecking *et al.*, 2002). Все эти процессы могут проявлять сильную спиновую селективность, приводящую к эффективному изотопному фракционированию ^{12}C и ^{13}C (см. обзоры Бучаченко, 1995; Buchachenko, 2001). Постоянная тесная ассоциация битумов пегматитов с радиоактивными элементами (ураном и торием) приводит к образованию радиационно-генерируемых свободных радикалов, что является дополнительным источником спин-селективных каналов процессов с участием органических реагентов. В частности, в результате гамма-облучения молекулы ароматических карбонильных соединений переходят в триплетное состояние и распадаются на фрагменты, образующие радикальную пару. Ядро ^{13}C , в отличие от ^{12}C , обладает магнитным моментом. Из-за сверхтонкого взаимодействия с таким ядром неспаренные электроны радикальной пары быстро переходят в синглетное состояние, что делает возможной рекомбинацию и, как следствие, обогащение исходных молекул ядрами ^{13}C . Ядра ^{12}C накапливаются в продуктах рекомбинации — СО и полициклических ароматических соединениях (Buchachenko, 2001).

В случае гранитных пегматитов вопрос происхождения углерода и углеродистого вещества трактуется неоднозначно. В ряде работ (Ellsworth, 1928a, 1932; Barthauer *et al.*, 1953; Mueller, 1969) обосновывается гипотеза магматического происхождения углерода, входящего в состав тухолита. Однако в ряде работ содержатся предположения о возможности контаминации пегматитового флюида битуминозным веществом из вмещающих пород. Так, пегматит, вскрытый на руднике Беснер (Besner mine), содержит нефте- и асфальтоподобные битумы в поперечных разломах жил, и тухолит также приурочен к этим зонам, что трактовалось как указание на проникновение нефти сверху, из какой-то более не существующей осадочной свиты (Spence, 1930). Впоследствии это объяснение

подверглось критике (Ферсман, 1931). Исходя из наличия ряда нефтяных проявлений поблизости в нижнем палеозое Онтарио, допускалось (Parnell, 1990), что нефтяной флюид просачивался вниз из нижнепалеозойских пород в нижележащий докембрийский фундамент, и там полимеризовался и отвердел под воздействием радиации от расположенных рядом радиоактивных минералов в пегматите. Аналогичный вывод сделан в работе Stevenson *et al.* (1990) на основании результатов изучения органического вещества из кварц-кальцитовых (с сульфидами) жил уранового рудника Пэнел (Panel), Канада. Это вещество практически не содержит Th и U (< 0.5 ppm), несмотря на высокие содержания урана во вмещающих толщах. Предполагалось также (Жилов, Бандуркин, 1968), что источником углерода для карбурана из пегматитов Северной Карелии и Кольского полуострова мог быть графит вмещающих метаморфических (изначально осадочных) пород.

Формы нахождения этих веществ в пегматитах разных типов, их микроструктура, приуроченность их скоплений к специфической редкометальной минерализации — всё это свидетельствует в пользу того, что в большинстве случаев битумы, тухолит и карбоцер должны рассматриваться как вещества, образовавшиеся в результате естественной эволюции пегматита, в тесной связи с процессами минералообразования. Сам факт присутствия углеродистых веществ является индикатором достаточно низкой активности кислорода в момент их образования, так как в противном случае происходило бы осаждение углерода только в форме карбонатов. В агапитовых породах главным каналом отвода кислорода из флюида является, по-видимому, кристаллизация эгирина, в результате которой железо связывается в основном в форме Fe^{3+} (Ермолаева и др., 2008). В случае гранитных пегматитов механизмы отвода кислорода из флюида менее очевидны. Вероятно, определённую роль в этом процессе играет кристаллизация полевых шпатов (в случае пегматитов Северной Карелии они содержат 0.12–0.13 мас.% Fe_2O_3), а также мусковита с 1–7 мас.% Fe_2O_3 при 0.3–0.4 мас.% FeO (Лабунцов, 1939).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-05-00130-а.

Литература

Арбузов С.И., Ершов В.В. Геология редких элементов в углях Сибири. Томск: Д-Принт, 2007. 468 с.

- Бучаченко А.А. Ядерно-спиновая селективность химических реакций // Успехи химии. **1995**. Вып. 9. С. 863–871.
- Бушев А.Г., Кузьмин В.И., Пеньков В.Ф., Новгородова М.И., Буслаева Е.Ю., Лобзин Е.В. Органические соединения в минералах пегматитов Памира // Геохимия. **1997**. Т. 35. № 3. С. 348–352.
- Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова. Л., **1986**. 168 с.
- Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Изотопный состав углерода битумов изверженных и метаморфических пород // Докл. АН СССР. **1968**. Т. 182. № 1. С. 186–189.
- Дымков Ю.М., Куц А.Ф., Дойникова О.А. Образование твёрдого битума в процессе взаимодействия настурана и нефти при 300°C // Докл. РАН. **2002**. Т. 387. № 1. С. 90–94.
- Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Шлюкова З.В. Минералообразование с участием битуминозных веществ в пегматитах Хибинского массива: новые данные // Новые данные о минералах. **2007**. Вып. 42. С. 33–42.
- Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Когарко Л.Н. О роли органических веществ в переносе и концентрировании тория и других редких элементов в щелочных пегматитах Ловозёрского и Хибинского ультрааппаитовых массивов // ЗРМО. **2008**. Ч. 137. № 5. С. 17–33.
- Жиров К.К., Бангуркин Г.А. Минералого-геохимические особенности акцессорных карбуратов из пегматитов Северной Карелии и Кольского полуострова // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, **1968**. № 6. С. 210–220.
- Лабунцов А.Н. Пегматиты Северной Карелии и их минералы // Пегматиты СССР. Т. 2. М.: АН СССР, **1939**. 260 с.
- Лабунцов А.Н. Карбоцер. Минералы Хибинских и Ловозёрских тундр. М.-Л.: АН СССР, **1937**. С. 445–447.
- Лоскутов А.В., Полежаева Л.И. К вопросу о природе хибинских карбоцеров // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, **1968**. № 6. С. 276–281.
- Нивин В.А. Газонасыщенность минералов в связи с проблемой происхождения углеводородных газов в породах Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов // Геохимия. **2002**. № 9. С. 976–992.
- Нивин В.А. Вариации состава углеводородных газов в Ловозерском массиве и возможные геологические следствия // Петрология и минерагения Кольского региона. **2008**. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. С. 319–321.
- Петерсилье И.А., Павлова М.А., Малашкина В.Т. Новые данные о составе органического вещества в породах и минералах Хибинского массива и характере его изменения при повышенных температурах // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, **1969**. № 7. С. 203–209.
- Попов С.М. Содержание воды и газов в карбурате // Труды радиевого инст. **1957**. Т. 5. Вып. 2. С. 256–286.
- Руденко А.П., Кулакова И.И. Физико-химическая модель abiогенного синтеза углеводородов в природных условиях // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. **1986**. Т. 31. № 5. С. 518–526.
- Ферсман А.Е. Пегматиты, их научное и практическое значение. Т. 1. Гранитные пегматиты. Л.: АН СССР, **1931**. 646 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.
- Чуканов Н.В., Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Соколова М.Н. Редкометальная минерализация, связанная с битуминозными веществами в поздних ассоциациях пегматитов Хибинского и Ловозерского массивов // Новые данные о минералах. **2005**. Вып. 40. С. 80–94. *Chukanov N.V., Ermolaeva V.N., Pekov I.V., Sokolov S.V., Nekrasov A.N., Sokolova M.N.* Rare-metal mineralization connected with bituminous matters in late assemblages of pegmatites of the Khibiny and Lovozero massifs // *New Data on Minerals*. **2005**. V. 40. P. 80–95.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветова Р.К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. **2004**. Т. 73. № 3. С. 227–246. *Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K.* Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements // *Russ. Chem. Rev.* **2004**. V. 73(1). P. 227–246.
- 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., Sokolov S.V.,*

- Nekrasov A.N., Ermolaeva V.N., Naumova I.S.* On the Problem of the Formation and Geochemical Role of Bituminous Matter in Pegmatites of the Khibiny and Lovozero Alkaline Massifs, Kola Peninsula, Russia // *Geochemistry International*. **2006**. V. 44. No. 7. P. 715–728.
- Югович Я.Э., Кетрис М.П.* Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: РИО УрО РАН, **2006**. 538 с.
- Abdel-Gawad A.M., Kerr P.F.* Urano-organic mineral association // *Am. Mineral*. **1961**. V. 46. P. 402–419.
- Barthauer G.L., Rules C.L., Pearce D.W.* Investigation of tucholite // *Am. Mineral*. **1953**. V. 38. P. 802–814.
- Beeskov B., Treloar P.J., Rankin A.H., Venne-mann T.W., Spangenberg J.* A reassessment of models for hydrocarbon generation in the Khibiny nepheline syenite complex, Kola peninsula, Russia // *Lithos*. **2006**. V. 91. P. 1–18.
- Buchachenko A.L.* Magnetic isotope effect: Nuclear spin control of chemical reactions // *J. Phys. Chem. A*. **2001**. V. 105. P. 9995–10001.
- Chukanov N.V., Pekov I.V., Ermolaeva V.N.* The role of organic matter in peralkaline pegmatites: comparison of minerogenetic and technological processes. Minerals as advanced materials I. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, **2008**. P. 221–229. ISBN: 978-3-540-77122-7.
- Dubinchuk V.T., Penkov V.F., Uspensky V.A., Avdonin A.S., Sheuchenko V.N.* Replacement of uraninite by kerrite and coffinite // *Geochem. Int.* **1977**. V. 14. P. 182–187.
- Eakin P.A., Gize A.P.* Reflected-light microscopy of uraniferous bitumens // *Mineral. Mag.* **1992**. V. 56. P. 85–99.
- Ellsworth R.V.* Rare-element minerals of Canada // *Can. Dep. Mines Tech. Surv. Econ. Geol.* **1932**. Ser. 11. P. 268–269.
- Ellsworth R.V.* Thucholite, a remarkable primary carbon mineral from the vicinity of Parry Sound, Ontario // *Am. Min.* **1928a**. V. 13. P. 419–442.
- Ellsworth R.V.* Thucholite and uraninite from the Wallingford mine near Buckingham, Quebec // *Am. Min.* **1928b**. V. 13. P. 442–448.
- Hoekstra H.R., Fuchs L.H.* The origin of thucholite // *Econ. Geol.* **1960**. V. 55. P. 1716–1738.
- Jonasson I.R., Charbonneau B.W., Ford K.L.* On the nature and formation of radioactive hydrocarbons from the Ordovician rocks of the Ottawa area // *Geol. Surv. Can. Pap.* **1977**. V. 77–1B. P. 109–111.
- Landais P., Connan J., Dereppe J.M., George E., Meynier J.D., Monthieux M., Pagel M., Pironon J., Poty B.* Alterations of organic matter: a clue for uranium ore genesis // *Uranium*. **1987**. V. 3. P. 307–342.
- Mecking S., Held A., Bauers F.M.* Aqueous catalytic polymerization of olefins // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**. V. 47. P. 544–561.
- Mikulski S.Z.* Metal ore potential of the parent magma of granite – the Karkonosze massif example // *Granitoids in Poland*. **2007**. № 1. P. 123–145.
- Mueller G.* Discussion of evidences indicating the extence of petroleum of distinct geological histories // *Rep. 22nd Int. Geol. Congr. (Delhi)*. **1969**. V. 1. P. 38–63.
- Parnell J.* Metal enrichments in solid bitumens: a review // *Miner. Deposita*. **1988**. V. 23. P. 191–199.
- Parnell J.* Mineralogy of rare-earth «thucholite», Parry Sound, Ontario // *Can. Mineral*. **1990**. V. 28. P. 357–362.
- Potter J., Longstaffe F.J.* A gas-chromatograph, continuous flow-isotope ratio mass-spectrometry method for $\delta^{13}\text{C}$ and δD measurement of complex fluid inclusion volatiles: Examples from the Khibina alkaline igneous complex, northwest Russia, and the South Wales coalfields // *Chemical Geology*. **2007**. V. 244. P. 186–201.
- Spence H.S.* A remarkable occurrence of thucholite and oil in a pegmatite dyke, Parry Sound, Ontario // *Am. Min.* **1930**. V. 15. P. 499–520.
- Spence H.S.* Uraninite and thucholite from Pied des Monts, Charlevoix County, Quebec // *Am. Min.* **1940**. V. 25. P. 711–718.
- Stevenson J., Mancuso J, Frizado J., Truskoski P., Kneller W.* Solid pyrobitumen in veins, Panel mine, Elliot Lake District, Ontario // *Can. Mineral*. **1990**. V. 28. P. 161–169.
- Zumberge J.E., Sigleo A.C., Nagy B.* Molecular and elemental analysis of the carbonaceous matter in the gold and uranium-bearing Vaal-Reef carbon seams, Witwatersrand sequence // *Mineral. Sci. Engin.* **1978**. V. 10. P. 223–246.