

На правах рукописи

Ермолаева Вера Никитична

**МИНЕРАЛОГИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТОРИЯ
В ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ ЛОВОЗЁРСКОГО МАССИВА
(КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)**

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва 2013

Работа выполнена в лаборатории геохимии и рудоносности щелочного магматизма Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) и на кафедре минералогии Геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научные руководители:

доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик РАН по Отделению геологии, геофизики, геохимии и горных наук, заведующая лабораторией геохимии и рудоносности щелочного магматизма института ГЕОХИ РАН **Когарко Лия Николаевна**

доктор геолого-минералогических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры минералогии Московского государственного университета **Пеков Игорь Викторович**

Официальные оппоненты:

Дойникова Ольга Александровна, доктор геолого-минералогических наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Азарова Юлия Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии, старший научный сотрудник

Ведущая организация: **Институт экспериментальной минералогии РАН**

Защита состоится « » 2013 года в часов
на заседании Диссертационного совета Д 002.109.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук
119 991 Москва, ул. Косыгина, 19.
Факс (495) 938-20-54

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук

Автореферат разослан

2013 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук

Жидикова А.П.

Актуальность темы

Большая часть тория в природе находится в рассеянном состоянии, и число собственных минералов этого элемента, в отличие от близкородственного ему урана, очень невелико – немногим более двух десятков. На фоне этого весьма интересно обнаружение в Ловозёрском щелочном массиве на Кольском полуострове (Россия) очень богатой, разнообразной и совершенно специфической ториевой минерализации. Особенно широко она развита в ультращелочных дифференциатах агпаитовых пород, причем наиболее значительные проявления открыты в последние два десятилетия в результате подземных горных работ. В большинстве своем ториевые фазы в пегматитах и гидротермалитах Ловозера метамиктны и при этом обладают сложным, зачастую широко варьирующим химическим составом, что обуславливает низкую степень их изученности. В то же время, исследование его собственных минералов, особенно ранее неизвестных, представляется важным для геохимии этого элемента в целом и, особенно, для развития представлений о его геохимии в щелочных магматических и постмагматических системах. С точки зрения геохимии актуально изучение состава и кристаллохимии ториевых фаз, их ассоциации с минералами урана и редкоземельных элементов, исследование эволюции ториевой минерализации от ранних этапов становления массива до самых поздних. Отдельного пристального внимания заслуживает недавно выявленная теснейшая связь скоплений ториевых фаз с обособлениями сложных органических веществ в поздних дифференциатах агпаитовых массивов, в первую очередь Хибинского и Ловозёрского; представляется, что изучение этого явления позволит аргументированно говорить о формах переноса тория, механизмах его концентрации и отделения от близких по свойствам элементов. Изучение ториевой минерализации Ловозера актуально и с практической точки зрения. Так, в сходном с Ловозёром щелочном комплексе Илимаусак (Гренландия) разведано значительное по запасам урана (среднее содержание в зонах с урановой минерализацией $30-60 \cdot 10^{-3}$ мас. %) магматогенное редкометальное месторождение, где единственным рудным минералом выступает стенструпин, содержащий помимо урана (до 2% UO_2) много тория (до 5.7% ThO_2). Этот эндемичный для ультраагпаитовой формации натриево-редкоземельный фосфатосиликат присутствует в аксессуарных количествах в ряде пород Ловозера и содержит, наряду с примесным ураном, большое количество тория. Подробное изучение стенструпиновой минерализации в Ловозёрском массиве должно позволить оценить перспективность поисков комплексных руд илимаусакского типа. Работы по выщелачиванию тория, урана и редкоземельных элементов из пород Ловозёрского массива актуальны с точки зрения поиска оптимальных реагентов для подземного выщелачивания этих элементов. Исследование кристаллохимии и свойств ториевых фаз помогает оценить вероятность мобилизации этого радиоактивного элемента с последующим загрязнением окружающей среды; учёт данного фактора важен для разработки оптимальных с точки зрения радиоэкологии технологических схем эксплуатации уникальных по масштабу редкометальных месторождений Ловозера. Кроме этого, нахождение тория в составе комплексных соединений с органическими веществами облегчает его попадание в техносферу при горных работах, так как битуминозные вещества обладают более низкой механической устойчивостью по сравнению с большинством минералов. Синтез ториевых минералов в высокощелочной среде позволяет изучить условия их формирования в щелочных природных системах.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы явилось получение новых данных и обобщение уже имеющегося материала по минералогии тория в Ловозёрском массиве, определение форм его нахождения и реконструкция геохимической истории данного элемента в постмагматических образованиях этого агпаитового комплекса.

Разрабатывались следующие конкретные задачи:

- установление характера стенструпиновой минерализации в различных магматических породах Ловозера;
- подробная характеристика собственных ториевых фаз, в том числе новых, и минералов, обогащённых торием, в пегматитах и гидротермалитах массива;
- сравнение свойств метамиктных ториевых минералов и известных кристаллических фаз;
- определение места ториевой минерализации разных типов в общей схеме эволюции постмагматических образований Ловозера;
- выявление механизмов концентрирования тория и родственных ему в кристаллохимическом отношении элементов (*U*, *REE*) в агпаитовых пегматитах (на примере Ловозёрского и Хибинского массивов), в т.ч. с участием органических веществ;
- поиск наиболее перспективных реагентов для выщелачивания тория, а также урана и редкоземельных элементов из пород Ловозёрского щелочного массива.
- экспериментальное исследование физико-химических параметров образования натрий-ториевого силиката.

Научная новизна

Впервые найдены и изучены минералы ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин в магматических породах II и III фазы Ловозёрской интрузии, исследован их состав и время кристаллизации. Показано, что в породах III интрузивной фазы эти минералы выделяются на более ранней стадии по сравнению с таковыми из пород II фазы. В эвдиалитовых луавритах обнаружен торостенструпин.

Впервые подробно и систематически изучена ториевая минерализация в пегматитах Ловозера, установлено место ториевых фаз в эволюционной схеме формирования постмагматических образований массива. Выявлены новые собственно ториевые минеральные фазы: цинковый член серии умбозерита, натрий-ториевые и натрий-титан-ториевые силикаты, фосфат тория; показано широкое распространение собственных ториевых фаз в ультращелочных пегматитах и гидротермалитах Ловозера, охарактеризована уникально богатая ториевая минерализация в уссингитовых пегматитах северо-западной части массива. Показано структурное родство протофаз метамиктных умбозеритов и титан-ториевых силикатов с цеолитоподобным титаносиликатом сейдитом-(Ce).

Выявлено значительное усиление тенденции тория к образованию собственных минералов в процессе эволюции высокощелочных природных систем от магматических к пегматитовым и гидротермальным; показано, что на гидротермальной стадии Th отделяется от *U*, *REE* и Ca.

Обнаружена и изучена тесная пространственная и генетическая связь ториевой минерализации с твердыми битуминозными веществами на поздних стадиях эволюции агпаитовых массивов, что позволяет сделать вывод о том, что экстракция

тория, его перенос и отделение от сходных по свойствам элементов в дифференциатах высокощелочных пород происходит в значительной мере в виде торийорганических комплексов.

Эксперименты по высокотемпературному синтезу в щелочной среде привели к образованию торита и NaTh-силиката, по составу близкого к стисииту, который мог выделяться при падении температуры в качестве закалочной фазы.

Практическая значимость

Полученные данные важны для развития минералогии и геохимии тория. Сведения о новых минеральных фазах, а также уточнённые данные об уже известных минералах пополняют справочный материал. Установленный автором поздний характер стенструпиновой минерализации в магматических породах Ловозера указывает на бесперспективность поисков здесь редкометальных стенструпиновых руд илимаусакского типа, однако подчеркивает тенденцию к значительному накоплению тория к поздним стадиям. Вывод о тесной генетической связи тория с органическими веществами в агпаитовых пегматитах важен для понимания геохимии этого элемента в эндогенных процессах в целом и, в частности, для выявления способов его переноса и концентрирования. Как следует из данных по составам ториевых минералов на разных стадиях их гипергенного изменения в пегматитах и гидротермалитах Ловозёрского массива, торий из них практически не выщелачивается и в отсутствие комплексообразователей не представляет экологической опасности. Данные по выщелачиванию радиоактивных и редкоземельных элементов из пород Ловозёрского массива свидетельствуют о большой эффективности растворов HCl, (NH₄)₂C₂O₄ и C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂. При этом Th из луявритов наиболее эффективно выщелачивается растворами HCl, (NH₄)₂C₂O₄ и C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂, а REE - HCl. Для проб фойяитов наиболее эффективными для выщелачивания радиоактивных и редкоземельных элементов оказались растворы HCl, (NH₄)₂C₂O₄ и C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂. Впервые предложено использовать современные полимерные сорбенты – сильнонабухающие гидрогели на основе полиакриламида для экстракции из растворов после выщелачивания, содержащих Th, U, REE. Полученные данные свидетельствуют об эффективности способа концентрирования этих элементов на гидрогелях.

Защищаемые положения

1. Минералы ряда стенstrupин-(Ce) – торостенstrupин являются характерными концентраторами тория в пегматитах и магматических породах дифференцированного уртит-фойяит-луявритового комплекса и эвдиалитовых луявритов Ловозёрского массива. Отсутствие промышленной стенstrupиновой минерализации в Ловозере, в отличие от Илимаусака (Гренландия), связано с кристаллизацией на ранней магматической стадии лопарита, пироклора, апатита, концентрирующих главную часть Th вместе с REE. Стенstrupин кристаллизуется на поздней магматической и пегматитовой стадиях.
2. В Ловозёрском массиве от магматической к пегматитовой и гидротермальной стадиям происходит накопление тория и резко усиливается тенденция к образованию им собственных фаз. Самое сильное накопление Th и максимальное разнообразие его минералов характерны для продуктов постмагматических стадий, где Th в

значительной мере отделяется от *REE* и *U*. От магматических пород к пегматитам и гидротермалитам форма концентрации тория коренным образом меняется: от небольшой примеси в оксидах (лопарит, пирохлор), фосфатосиликатах (стенструпин-(Ce), торостенструпин) до фазообразующего компонента, преимущественно в эндемичных силикатах, фосфатосиликатах и фосфатах (умбозерит, Na-Th силикаты, Na-Ti-Th силикаты, торостенструпин, торит, фосфат тория).

3. Установлена тесная пространственная ассоциация минералов Th и U с твёрдыми битуминозными веществами в продуктах поздних стадий эволюции пегматитов Ловозёрского и Хибинского массивов.

4. Торий из ловозёрского луяврита лучше всего выщелачивается растворами HCl, оксалата аммония и трилона Б, а *REE* – HCl. Для выщелачивания радиоактивных и редкоземельных элементов из фойяита наиболее эффективны растворы HCl, оксалата аммония и трилона Б. В качестве концентратора радиоактивных и редкоземельных элементов при этой методике оптимально использовать современные полимерные сорбенты – гидрогели на основе полиакриламида.

5. Экспериментально показано, что в высокощелочной среде при температуре 550°C и давлении 2 кбар образуются идиоморфный торит и стисиитоподобная фаза, возникающая, по-видимому, в процессе закалки.

Апробация работы. По результатам исследований опубликовано 2 главы в сборниках и 15 статей. Материалы, изложенные в диссертации, были представлены на III и IV Международных Симпозиумах «Минералогические музеи» (Санкт-Петербург, 2000, 2002), Всероссийском семинаре по геохимии магматических пород «Щелочной магматизм Земли» (Москва, 2000, 2001, 2002, 2005; Апатиты, 2003), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (Москва, 2001), Годичном собрании ВМО “Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития)” (Москва, 2002), II Российском совещании по органической минералогии (Петрозаводск, 2005), XII международном симпозиуме «Исследование генезиса рудных месторождений» (Москва, 2006), Всероссийском совещании «Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород» (Миасс, 2006), Международном симпозиуме “Минеральное разнообразие: исследование и сохранение” (София, 2007), XXIV Международной конференции «Щелочной магматизм Земли и его рудоносность» (Киев, 2007), XXV-XXVIII международных конференциях «Щелочной магматизм Земли» (Санкт-Петербург, 2008; Москва, 2009; Москва-Коктебель, 2010; Минск, 2011; Судак, 2012), XXIV международной конференции по органической геохимии (Бремен, 2009), X международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (Москва, 2009), V международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые – наукам о Земле» (Москва, 2010), Международной конференции «Щелочные породы: петрология, минералогия, геохимия» (Киев, 2010), XVI российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010), V Международном интернет-симпозиуме по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья) (Владивосток, 2012), Всероссийской конференции с участием иностранных ученых "Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами" (Томск, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 12 статей и тезисы 32 докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав и заключения. Общий объём – 147 страниц, включая 30 таблиц, 67 рисунков и список литературы из 198 наименований.

Благодарности. Работа выполнена в лаборатории геохимии щелочных пород ГЕОХИ РАН под руководством академика Л.Н. Когарко, которой автор выражает искреннюю благодарность. За руководство в минералого-кристаллохимической части и постоянную помощь на всех этапах выполнения работы автор глубоко признательна своему соруководителю и учителю И.В. Пекову. Автор благодарна коллегам по лаборатории В.А. Зайцеву и Н.В. Сорохтиной, оказавшим всестороннюю помощь в работе, Н.В. Чуканову за поддержку и внимание в процессе проведения исследований и обсуждении их результатов, А.Н. Некрасову, К.В. Вану, А.А. Вирюс, Н.Н. Кононковой, Ч.Т. Вилльямсу, В.Т. Дубинчуку, И.С. Наумовой, А.Е. Задову и В.В. Неделько за помощь при проведении аналитических работ, Е.И. Семёнову, А.К. Шпаченко, Д.И. Белаковскому, М.Н. Соколовой и А.С. Подлесному – за предоставленные для изучения образцы, А.Р. Котельникову за помощь в проведении опытов по синтезу ториевых силикатов, Д.Н. Ермолаеву за помощь в фотографировании образцов.

Глава 1. Минералогия и геохимия тория в Ловозёрском массиве (по литературным данным)

Для магматических формаций отмечается заметное нарастание содержания тория от ультраосновных ($5 \cdot 10^{-7}$ мас. %) через основные и средние ($5 \cdot 10^{-4}$) к щелочным ($6.5 \cdot 10^{-3}$ мас. %) породам (Рябчиков, Гольбрайх, 1960). Содержание этого элемента в агпайтовых нефелиновых сиенитах достаточно велико – $1.3 \cdot 10^{-3}$ % ThO₂ для Хибинского массива (Поляков, 1970), $3.5 \cdot 10^{-3}$ % ThO₂ для Ловозёрского массива, $2.8-16 \cdot 10^{-3}$ % ThO₂ (среднее содержание $3.9 \cdot 10^{-3}$ % ThO₂) для массива Илимаусак (Герасимовский и др., 1966; Герасимовский, 1969). Породы Ловозерского массива содержат: I фаза 1.9 (0.7-3.2), II фаза 3.5 (0.2-9.1), III фаза 3.6 (0.3-14), IV фаза 1.1 (0.6-1.5) $\cdot 10^{-3}$ мас. % ThO₂. Однако наибольших величин (в среднем $6.2 \cdot 10^{-3}$ %) содержание этого элемента достигает в постмагматических образованиях: пегматитах и гидротермалитах, в которых наблюдается максимальное разнообразие его минералов (Герасимовский и др., 1966).

Собственных минералов тория в природе известно всего 21; более половины из них относятся к классу силикатов. Столь малое число минеральных видов обусловлено относительно низким кларком тория ($1.5 \cdot 10^{-3}$ %) и способностью этого элемента рассеиваться в виде изоморфной примеси в породообразующих и, особенно, в акцессорных минералах. Геохимия тория в магматических породах Ловозёрского массива тесно связана с редкоземельными элементами, так как Th в основном концентрируется в их минералах, изоморфно замещая REE (Власов и др., 1959; Герасимовский и др., 1966; Поляков, 1970). Главная масса акцессорных минералов, в которых торий является существенной составной частью, в том числе собственно ториевых минералов, появляется на заключительных этапах пегматитового процесса в ассоциациях с альбитом, уссингитом, натролитом: это торит (45.5-51.7 мас. % ThO₂), минералы ряда стенstrupин-(Ce) - торостенstrupин (1.3-29.1%), умбозериты (17.6-22.3%), натрий-ториевые силикаты (48.8-58.8%), карнасуртит-(Ce) (2.5-6.2%), минералы группы рабдофана (0.2-13.3%) (Семёнов, 1972; Хомяков; 1990; Пеков, 2001).

Глава 2. Фактический материал и методы исследований

Автором изучены образцы ториевых и торийсодержащих минералов в основном из Ловозёрского массива (сборы автора, Л.Н. Когарко и И.В. Пекова). Для сравнения исследовался материал из Хибинского (Кольский п-ов) и Илимаусакского (Гренландия) массивов, собранный во время полевых работ И.В. Пековым и Л.Н. Когарко. Исследовано 8 образцов минералов ряда стенструпин-(Се) – торостенструпин из кернов скважин, пройденных по породам дифференцированного и эвдиалитового комплексов в северо-западной части Ловозёрского массива на г. Аллуайв (в том числе 3 образца из фойяитов и 5 – из луявритов), для сравнения привлечены образцы из магматических пород массива Илимаусак и из пегматитов Ловозёрского и Хибинского массивов. Также изучены образцы изменённого стенструпина из пегматита «Шкатулка» (г. Аллуайв, Ловозеро). Из пегматитов Ловозера изучены собственно ториевые фазы: титан-ториевые силикаты, натрий-ториевые силикаты, фосфат тория (обнаружены впервые), умбозериты, торит. Дополнительно изучены образцы ториевого силиката туркестанита из щелочных пегматитов Нарсарсука (Гренландия) и Дарай-Пиоза (Таджикистан). Также изучены образцы, содержащие органические вещества в тесной ассоциации с минералами редких элементов из агпайтовых пегматитов Ловозера, Хибин, гранитных пегматитов Виитаниеми (Финляндия), амазонитовых гранитных пегматитов Западных Кейв (Кольский п-ов) и гранитных пегматитов мусковитового месторождения Лопатова Губа (Сев. Карелия).

Ториевые минералы изучались методами электронно-зондового микроанализа (161 анализ), порошковой рентгенографии (5 рентгенограмм), микродифракции электронов (1 дифрактограмма), ИК-спектроскопии (32 ИК-спектра), термогравиметрии (проведены ТГ исследования 2 образцов) и оптики (измерены показатели преломления 14 образцов). Идентификация органических соединений проводилась с помощью ИК-спектроскопии (13 ИК-спектров) и рентгенографии (4 рентгенограммы), проведён хроматографический анализ органических соединений (2 хроматограммы). Проведён ICP MS анализ 2 образцов пород и 2 серий растворов после выщелачивания.

Изучение методом электронно-зондового микроанализа проводилось на приборах Camebax SX 50 и Camebax MBX с энерго-дисперсионным спектрометром LINK AN 10000. ИК-спектроскопические исследования выполнено на двухлучевом спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне волновых чисел $400-4000\text{ см}^{-1}$, разрешающая способность 3 см^{-1} , с полистиролом в качестве эталона. Порошковые образцы были запрессованы в таблетки с KBr. Кроме того, ряд спектров минералов и пород снят путём пропускания ИК-излучения через двусторонне полированную пластинку образца. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, скорость записи $2^\circ/\text{мин}$) и установке УРС-55, оснащённой дебаевской камерой РКД 57.3 (Cu -излучение, без фильтра). Исследования методом электронной микродифракции проводились на просвечивающем электронном микроскопе BS-540 с разрешением 7 \AA . Термогравиметрические исследования для умбозерита и титан-ториевого силиката проводились в вакууме на термовесах АТВ-13, $t_0=40^\circ\text{C}$, скорость нагрева = $40^\circ/\text{мин}$. Оптические исследования ториевых минералов проводились под поляризационным микроскопом ПОЛАМ Р-111. Гель-хроматограммы 2 образцов твёрдых битуминозных веществ получены на жидкостном хроматографе Waters GPCV-2000,

дополнительно снабжённым детектором светорассеяния DAWN HELEOS II, при температуре 35°C. В качестве элюента использован ТГФ. Содержание радиоактивных и редкоземельных элементов в растворах после выщелачивания из пород Ловозёрского массива измерялось на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Thermo Finnigan Element 2. Опыты по синтезу натрий-ториевого силиката проводились при температурах 400-800°C и давлении 1-2 кбар на установках внешнего нагрева с холодным затвором по ампульной методике.

Также собраны и обобщены имеющиеся литературные данные по минералогии и геохимии тория в Ловозёрском массиве.

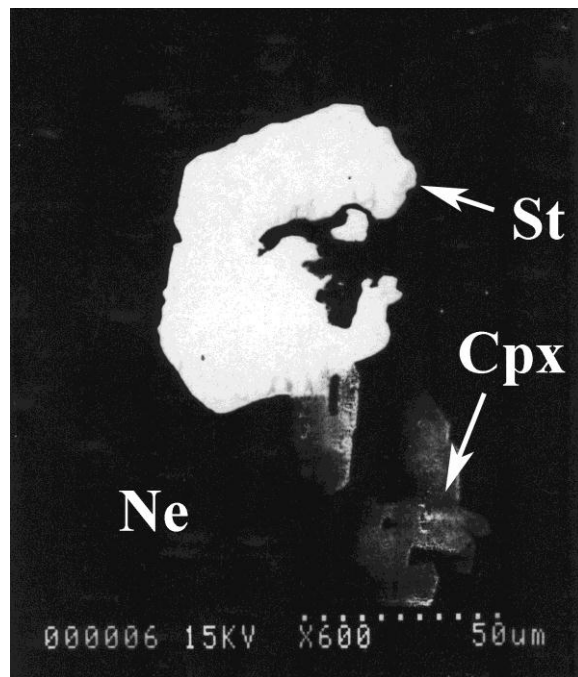
Глава 3. Минералы ряда стенструпин-Се - торостенструпин в агпайтовых магматических породах и постмагматических образованиях

На магматической стадии формирования Ловозёрского массива большая часть тория связана с лопаритом, иногда образующим мощные скопления и содержащим от 0.3 до 1.3 мас. % ThO_2 . По степени распространённости стенструпина в магматических породах Ловозера в огромной степени уступает Илимаусаку, где этот минерал является главным концентратом редкоземельных элементов, тория, урана (и дефицитного для этого массива фосфора), выделяясь на раннемагматических стадиях. Стенструпин люавритов является единственным рудным минералом достаточно крупного уранового месторождения Кванефельд в Илимаусаке (Sørensen et al., 1974). Отсутствие промышленной стенструпиновой минерализации в Ловозёрском массиве связано с поздним характером выделения стенструпина. В Ловозёрском массиве подавляющая масса Th, как и U и REE, связана в других раннемагматических минералах (лопарит, апатит, эвдиалит), и роль стенструпина, который формируется на поздней стадии магматической кристаллизации, относительно них оказывается намного менее значимой. В то же время, существенные количества редких элементов накапливаются в остаточных пересыщенных натрием и летучими компонентами порциях расплава, порождающих пегматиты, чем и можно объяснить одинаково широкое распространение стенструпина в пегматитах Ловозера и Илимаусака при столь резких различиях в характере стенструпиновой минерализации, наблюдаемых для пород этих двух массивов.

Нами впервые (Чуканова и др., 2004) обнаружены и изучены микровыделения минералов ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{1-3}(\text{REE}, \text{Th})_6(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_{4-5}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2[(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4]_6(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащие от 1.3 до 29.1 мас. % ThO_2 , из пород дифференцированного уртит-фойяит-люавритового комплекса и комплекса эвдиалитовых люавритов Ловозера (рисунок 1). При формировании эвдиалитоносной Ловозёрской интрузии насыщение щелочного расплава относительно стенструпина в комплексе эвдиалитовых люавритов, по-видимому, происходило на более ранних стадиях по сравнению с дифференцированным комплексом. Это подтверждается более правильными формами выделения стенструпина в эвдиалитовых люавритах. Для сравнения привлечены данные автора о минералах ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин из пегматитов Ловозёрского, Илимаусакского и Хибинского массивов, а также сведения, взятые из литературы.



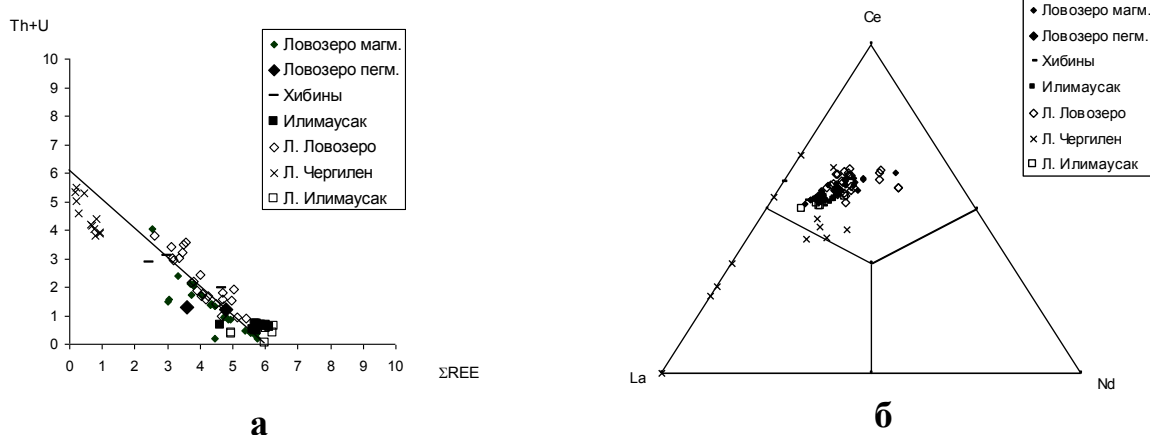
а



б

Рисунок 1. Интерстициальное выделение стенструпина-(Ce) в луювритах дифференцированного комплекса Ловозёрского массива (а) и изометричное зерно стенструпина-(Ce) с элементами огранки в луювритах эвдиалитового комплекса Ловозёрского массива (б). Ne – нефелин, КПШ – калиевый полевой шпат, Срх – эгирин, St – стенструпин-(Ce). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Образцы Кдк-1523, Кдк-1588 из пегматита "Палитра" (Ловозеро), образец Ко-1312 из пегматита г. Коашва (Хибины) и образец 144-186 из эвдиалитовых луювритов Ловозера оказались торостенструпином ($Th > \sum REE$), в остальных случаях установлена принадлежность изученного материала к стенструпину-(Ce). В составе минералов из Ловозера, Чергилена (Сибирь) и Хибин содержание тория обратно коррелирует с суммарным содержанием REE. Среди редкоземельных элементов всех изученных нами образцов стенструпина преобладает церий (рисунок 2).



а

б

Рисунок 2. Соотношения $\sum REE$ и $\sum Th+U$ в стенструпине и торостенструпине (формульные единицы) (а) и соотношения Ce, La и Nd в стенструпине и торостенструпине (атомные количества) (б). Л. – по литературным данным.

Из рисунка 3 видно, что с возрастанием содержания тория в составе стенструпина возрастает также содержание кремния и уменьшается количество фосфора, что

вместе с обратной корреляцией тория и редкоземельных элементов может свидетельствовать о парном изоморфизме по схеме: $Si^{4+}+Th^{4+} \leftrightarrow P^{5+}+REE^{3+}$. На пегматитовой стадии торостенструпин более широко распространён, чем на магматической. Этот факт совместно с обильной кристаллизацией минералов групп апатита и беловита, содержащих в своем составе P и REE, легко объясняет обеднение минералов ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин этими элементами на пегматитовой стадии.

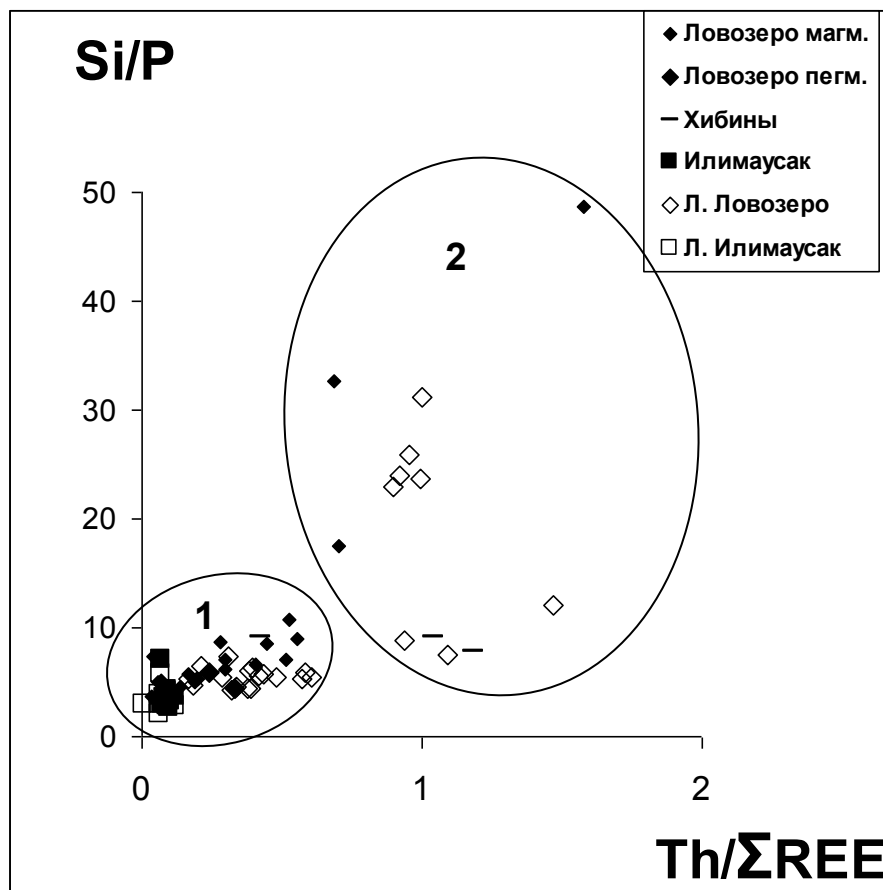


Рисунок 3. Соотношения Si/P и $Th/\Sigma REE$ в стенструпине и торостенструпине (формульные единицы). Л. – по литературным данным.

Обратная корреляция между содержаниями кремния и натрия и слабая прямая корреляция между содержаниями фосфора и натрия могут указывать на изоморфизм: $P^{5+}+Na^{+} \leftrightarrow Si^{4+}+M^{2+}$, где $M^{2+}=Mn, Fe, Mg, Zn$.

Большинство образцов стенструпина характеризуется широко варьирующими содержаниями натрия при количестве кальция от 1 до 2 ф. е. Отношение Si/P в минералах ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин широко варьирует - от $Si_{18.0}P_{0.0}$ до $Si_{13.0}P_{5.0}$. То же касается и отношения Mn/Fe для стенструпина из магматических пород Ловозера – оно колеблется от 0.21 до 3.75 в отличие от стенструпина и торостенструпина из пегматитов Ловозёрского и Хибинского массивов, в составе которых марганец устойчиво преобладает над железом.

Глава 4. Ториевые фазы в пегматитах и гидротермалитах Ловозёрского массива

В пегматитах Ловозера, в отличие от магматических пород, торий главным образом связан с собственными ториевыми минералами. Этот некогерентный элемент

накапливается в остаточном расплаве, формируя собственные фазы на постмагматическом этапе развития массива. В настоящей работе изучены следующие ториевые минералы из пегматитов Ловозера: умбозериты, титан-ториевые и натрий-ториевые силикаты, торит, фосфат тория и стеклоподобный ториевый силикат. Практически все эти минералы полностью метамиктны. Состав минералов тория из пегматитов Ловозёрского массива, расположенных на гг. Кедыкверпахк, Карнасурт, Аллуйв, Малый Пункаруайв и в долине р. Тавайок, приведён в таблице 1.

Таблица 1. Эмпирические формулы изученных минералов тория из пегматитов Ловозёрского массива

Умбозериты (расчёт на (Si+P+Al)=8)

Кдк-578 $(\text{Na}_{2.14}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma 2.17}(\text{Sr}_{3.76}\text{Ba}_{0.12}\text{La}_{0.04}\text{Ce}_{0.02})_{\Sigma 3.94}(\text{Zn}_{0.53}\text{Fe}^{2+}_{0.28}\text{Mn}_{0.16}\text{Mg}_{0.08})_{\Sigma 1.05}\text{Th}_{1.09}$
 $[(\text{Si}_{7.91}\text{P}_{0.06}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 8.00}\text{O}_{24.00}](\text{OH})_{0.63}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ушк-582

$\text{Na}_{1.97}(\text{Sr}_{3.53}\text{Ba}_{0.05})_{\Sigma 3.58}(\text{Mn}_{0.54}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}^{2+}_{0.03})_{\Sigma 1.00}\text{Th}_{1.07}[(\text{Si}_{7.89}\text{P}_{0.11})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{23.52}(\text{OH})_{0.48})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ушк-548 $\text{Na}_{1.74}\text{Sr}_{3.85}(\text{Mn}_{0.43}\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}^{2+}_{0.18})_{\Sigma 1.02}\text{Th}_{0.96}[\text{Si}_{8.00}\text{O}_{24.00}](\text{OH})_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

77840 $(\text{Na}_{1.16}\text{Ca}_{0.06}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 1.24}(\text{Sr}_{3.50}\text{Ba}_{0.15}\text{Ce}_{0.05})_{\Sigma 3.70}(\text{Mn}_{0.46}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}^{2+}_{0.16}\text{Mg}_{0.07})_{\Sigma 1.02}\text{Th}_{1.08}$
 $[(\text{Si}_{7.92}\text{P}_{0.08})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{23.19}(\text{OH})_{0.81})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Кдк-1141

$(\text{Na}_{3.01}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 3.03}\text{Sr}_{3.77}(\text{Mn}_{0.33}\text{Zn}_{0.29}\text{Fe}^{2+}_{0.29})_{\Sigma 0.91}\text{Th}_{1.10}[(\text{Si}_{7.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 8.00}\text{O}_{24.00}](\text{OH})_{0.77}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Изменённый умбозерит (расчёт на (Si+P+Al)=8)

Кар-579 $(\text{Ca}_{0.23}\text{Na}_{0.08}\text{K}_{0.05})_{\Sigma 0.36}(\text{Fe}^{2+}_{1.07}\text{Mn}_{0.13}\text{Mg}_{0.04}\text{Ti}_{0.03})_{\Sigma 1.27}(\text{Th}_{2.67}\text{La}_{0.10}\text{Ce}_{0.04}\text{Nd}_{0.04})_{\Sigma 2.85}$
 $[(\text{Si}_{7.69}\text{Al}_{0.31})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{22.10}(\text{OH})_{1.90})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Кар-579А $(\text{Ca}_{0.19}\text{K}_{0.09})_{\Sigma 0.28}(\text{Fe}^{2+}_{0.74}\text{Mg}_{0.04}\text{Ti}_{0.03})_{\Sigma 0.81}(\text{Th}_{2.22}\text{Ce}_{0.03}\text{La}_{0.02})_{\Sigma 2.27}[(\text{Si}_{6.28}\text{Al}_{1.66}\text{P}_{0.06})_{\Sigma 8.00}$
 $(\text{O}_{17.58}(\text{OH})_{6.42})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Титан-ториевые силикаты (расчёт на (Si+Al)=8)

Ушк-580 $(\text{Na}_{5.48}\text{Ca}_{0.06}\text{K}_{0.03})_{\Sigma 5.57}(\text{Sr}_{0.44}\text{Ba}_{0.10})_{\Sigma 0.54}(\text{Th}_{0.94}\text{Ce}_{0.05}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.03})_{\Sigma 1.06}(\text{Ti}_{0.87}\text{Mn}_{0.08})_{\Sigma 0.95}$
 $[\text{Si}_{8.00}(\text{O}_{22.47}(\text{OH})_{1.53})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ушк-547

$(\text{Na}_{0.21}\text{Ca}_{0.09})_{\Sigma 0.30}(\text{Th}_{0.60}\text{Ce}_{0.40}\text{La}_{0.39}\text{Nd}_{0.08})_{\Sigma 1.47}(\text{Ti}_{1.48}\text{Mn}_{0.13})_{\Sigma 1.61}[(\text{Si}_{7.73}\text{Al}_{0.27})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{19.31}(\text{OH})_{4.69})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ушк-549

$(\text{Na}_{1.91}\text{K}_{0.07}\text{Ca}_{0.04})_{\Sigma 2.02}(\text{Sr}_{0.81}\text{Ba}_{0.06})_{\Sigma 0.87}(\text{Th}_{0.78}\text{Ce}_{0.09}\text{Nd}_{0.06}\text{U}_{0.02})_{\Sigma 0.95}(\text{Ti}_{0.75}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}^{2+}_{0.09})_{\Sigma 0.94}$
 $[\text{Si}_{8.00}(\text{O}_{18.83}(\text{OH})_{5.17})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ушк-1380 $(\text{Na}_{1.98}\text{Ca}_{0.07}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 2.06}(\text{Sr}_{0.46}\text{Ba}_{0.07})_{\Sigma 0.53}(\text{Th}_{1.05}\text{Nd}_{0.01})_{\Sigma 1.06}$

$(\text{Ti}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.04}[\text{Si}_{8.00}(\text{O}_{19.44}(\text{OH})_{4.56})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

ИК-1509 $(\text{Na}_{6.55}\text{K}_{0.09}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 6.66}\text{Sr}_{0.50}(\text{Th}_{0.92}\text{Ce}_{0.03})_{\Sigma 0.95}(\text{Ti}_{0.91}\text{Mn}_{0.07}\text{Zn}_{0.03})_{\Sigma 1.01}$
 $[\text{Si}_{8.00}(\text{O}_{23.29}(\text{OH})_{0.71})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

ИК-1510 $(\text{Na}_{5.73}\text{K}_{0.12}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 5.87}(\text{Th}_{1.13}\text{Ce}_{0.07}\text{La}_{0.05}\text{U}_{0.02})_{\Sigma 1.27}$

$(\text{Ti}_{1.00}\text{Mn}_{0.18}\text{Fe}^{2+}_{0.14})_{\Sigma 1.32}[(\text{Si}_{7.92}\text{Al}_{0.08})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{23.41}(\text{OH})_{0.59})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

МП-467 UG $(\text{Ca}_{0.11}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 0.13}\text{Ba}_{0.06}(\text{Th}_{0.96}\text{La}_{0.43}\text{Ce}_{0.24}\text{Nd}_{0.06})_{\Sigma 1.69}(\text{Ti}_{1.39}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 1.41}$
 $[(\text{Si}_{7.76}\text{Al}_{0.24})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{19.75}(\text{OH})_{4.25})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

МП-467 DG $(\text{Ca}_{0.17}\text{K}_{0.06})_{\Sigma 0.23}\text{Ba}_{0.09}(\text{Ce}_{0.61}\text{La}_{0.43}\text{Th}_{0.43}\text{Nd}_{0.12})_{\Sigma 1.59}(\text{Ti}_{1.79}\text{Fe}^{2+}_{0.05})_{\Sigma 1.84}$
 $[(\text{Si}_{7.80}\text{Al}_{0.20})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{20.84}(\text{OH})_{3.16})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

МП-670 $(\text{Ca}_{0.93}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.12})_{\Sigma 1.19}\text{Ba}_{0.06}(\text{Th}_{0.91}\text{La}_{0.32}\text{Ce}_{0.19}\text{Nd}_{0.06}\text{Pr}_{0.03})_{\Sigma 1.51}$

$(\text{Ti}_{2.11}\text{Fe}^{2+}_{0.56}\text{Zr}_{0.16}\text{Nb}_{0.12}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}\text{Zn}_{0.03})_{\Sigma 3.08}[(\text{Si}_{7.68}\text{Al}_{0.32})_{\Sigma 8.00}\text{O}_{25.21}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Натрий-ториевые силикаты (расчёт на Si=8)

ИК-1508 $(\text{Na}_{1.46}\text{K}_{0.11}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma 1.60}(\text{Th}_{2.90}\text{U}_{0.07})_{\Sigma 2.97}[\text{Si}_{8.00}(\text{O}_{21.51}(\text{OH})_{2.49})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

3387 $(\text{Na}_{1.02}\text{K}_{0.32}\text{Sr}_{0.05})_{\Sigma 1.39}(\text{Th}_{3.02}\text{Pb}_{0.05})_{\Sigma 3.07}[\text{Si}_{8.00}(\text{O}_{21.62}(\text{OH})_{2.38})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

3920-1 $(\text{Na}_{3.49}\text{K}_{0.46}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.06}\text{Ba}_{0.05})_{\Sigma 4.16}\text{Th}_{4.92}[\text{Si}_{8.00}\text{O}_{28.03}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Кдк-15/2 (Na_{1.74}K_{0.37}Ca_{0.05}Pb_{0.04})_{Σ2.20}Th_{2.90}[Si_{8.00}O_{22.95}]·nH₂O

Кдк-1418 (Na_{3.89}K_{0.30}Pb_{0.06}Fe²⁺_{0.03}Ca_{0.01})_{Σ4.29}Th_{2.81}[Si_{8.00}O_{23.82}]·nH₂O

Ушк-559 Na_{2.15}Th_{2.62}[Si_{8.00}O_{22.32}]·nH₂O

Фосфат тория (расчёт на (P+Si+Al)=1)

МП-669 [(Na_{0.07}K_{0.03}Ca_{0.02}Mg_{0.01})_{Σ0.13}(Th_{0.88}U_{0.01}Sr_{0.01}Ba_{0.01})_{Σ0.91}]_{Σ1.04}

[(P_{0.71}Si_{0.15}Al_{0.14})_{Σ1.00}O_{4.16}]·nH₂O

Торит (расчёт на (Si+Al)=1)

ИК-1461 (Th_{0.72}Ca_{0.15}Nd_{0.04}Ce_{0.03}La_{0.01}Ba_{0.01}Pb_{0.01})_{Σ0.97}[(Si_{0.96}Al_{0.04})_{Σ1.00}(O_{3.74}(OH)_{0.26})_{Σ4.00}]·nH₂O

Тав-1099 (Th_{1.03}Na_{0.06}K_{0.04})_{Σ1.01}[(Si_{0.95}Al_{0.05})_{Σ1.00}O_{5.26}]·nH₂O (за вычетом Mn, Ti, Nb)

Стеклоподобная высоководная фаза (силикат Na, REE и Th)

ИК-1510А (Na_{0.79}Ce_{0.72}La_{0.33}Nd_{0.26}Th_{0.23}Mn_{0.22}Ti_{0.15}Nb_{0.09}K_{0.08}Pr_{0.08}U_{0.03})_{2.98}Si_{8.00}O_{19.79}·nH₂O

Состав умбозеритов отличается от “идеального”, соответствующего формуле Na₃Sr₄M²⁺ThSi₈O₂₄(OH), где M²⁺=Mn, Zn, Fe, Mg, только в части натрия и стронция, количества которых сильно варьируют от образца к образцу (в свежих образцах Na от 1.2 до 3.0, Sr от 3.5 до 3.9 формульных единиц – ф.е.). В изменённых умбозеритах содержания Na и Sr могут падать практически до нуля вследствие их природного выщелачивания. При этом соотношения Si, Th- и M²⁺-катионов остаются стабильными: M²⁺:Th:Si≈1:1:8. Наши исследования показывают, что умбозериты представляют собой не один минеральный вид, а группу близких (судя по морфологии, а также по близости составов и ИК-спектров) минералов, в протофазах которых двухвалентные катионы (Mn, Fe и Zn) играют самостоятельную кристаллохимическую роль. Различаются железистый, марганцовистый и цинковый умбозериты.

Состав титан-ториевых силикатов отвечает общей формуле Na₀₋₇Sr₀₋₁ThTi₁₋₂Si₈(O,OH)₂₄₋₂₅·nH₂O. В образцах из “Шкатулки” соотношения Ti:Th:Si≈1:1:8 устойчивы. Идеализированная формула натрий-ториевого силиката М33 представлена А.П. Хомяковым (1990) так: Na₄Th₃Si₈O₂₄. Образцы, изученные нами, характеризуются широким диапазоном содержаний натрия (1.02-3.49 ф.е.), тогда как количество тория в большинстве случаев близко к 3 ф.е. (2.81-3.02). Лишь для образца 3920-1 наблюдается повышенное содержание тория (4.92 ф.е.), а для образца Ушк-559 – пониженное (2.62 ф.е.). В отличие от М33, изученные нами образцы натрий-ториевых силикатов содержат воду, что видно из ИК-спектров и низких величин суммы электронно-зондовых анализов. Положение и характер главных полос в ИК-спектрах умбозеритов и титан-ториевых силикатов говорят о сходстве этих минералов. По положению самой интенсивной полосы Si-O-валентных колебаний (930-1055 см⁻¹) можно также оценить стехиометрию кремнекислородного мотива, т. е. Si:O-отношение (Чуканов, 1995). В умбозеритах и титан-ториевых силикатах оно близко к 1:3, что служит главным аргументом в пользу расчёта их формул на (Si₈O₂₄), за исключением сильно изменённого образца МП-670 из пегматита № 71 г. Малый Пункаруайв, формула которого для соблюдения условия баланса заряда рассчитывалась только на Si₈. Такое Si:O-отношение может говорить о цепочечном или простом кольцевом типе аниона (Чуканов, 1995) в протофазах умбозеритов и титан-ториевых силикатов. Также получены ИК-спектры натрий-ториевого силиката, фосфата тория и торита. Рентгенографические исследования умбозеритов впервые проводились Е.М. Еськовой с соавторами (1974). После прокаливания этого минерала до температуры 1100°C была получена рентгенограмма, многие линии которой соответствуют линиям торинита. Автором настоящей работы проводились рентгенографические исследования умбозеритов и титан-ториевого силиката. На

рентгенограмме умбозерита с г. Кедыкверпахк (образец Кдк-578) наблюдается гало с максимумом около 4.17 \AA , дебаеграмма прокалённого до 500°C умбозерита с г. Карнасурт (образец 77840) также представлена гало (максимум около 3.13 \AA), а в рентгенограмме образца Ушк-582 с г. Аллуайв присутствует гало с максимумом около 3.18 \AA и несколько слабых рефлексов [$d, \text{ \AA}$ (I, %)]: $3.87 (41)$; $3.36 (47)$; $3.18 (60)$; $2.93 (100)$; $2.87 (60)$; $2.75 (53)$; $2.43 (60)$; $2.18 (35)$. Также получена рентгенограмма прокалённого до 900°C умбозерита Ушк-582 и по аналогии с сейдитом предположены параметры его элементарной ячейки. Рентгеновские исследования титан-ториевого силиката проведены в настоящей работе впервые. В рентгенограмме прокалённого до 900°C титан-ториевого силиката с г. Аллуайв (образец Ушк-580) наблюдается гало и один пик на его фоне. Дебаеграмма этого образца (непрокалённого) содержит следующий набор линий [$d, \text{ \AA}$ (I)]: $7.25 (8)$; $3.88 (4)$; $3.51 (10)$; $2.82 (3)$; $2.64 (3)$; $2.56 (3)$; $2.41 (3)$; $2.24 (2)$; $2.07 (2)$; $1.73 (1)$.

Умбозериты и титан-ториевые силикаты не дают хорошо разрешённых рефлексов. Нагревание до 900°C не приводит к восстановлению структур их протофаз: линии торианита в рентгенограмме прокалённого умбозерита (образец Ушк-582) свидетельствуют о разрушении (распаде на оксиды) этого силиката при высокой температуре. Также было выполнено исследование умбозерита методом электронной микродифракции. Для образца Ушк-582 получены три отражения с $d = 3.23, 1.98$ и 1.13 \AA . Эти величины не схожи со значениями межплоскостных расстояний для прокалённого умбозерита и для других силикатов тория.

Для образцов умбозерита (Ушк-582) и титан-ториевого силиката (Ушк-580) из пегматита «Шкатулка» (г. Аллуайв) выполнены термогравиметрические исследования. Можно выделить четыре стадии потери воды в умбозерите: 1) с низкой энергией активации в диапазоне $280-510^\circ\text{C}$ (потеря массы составляет 1.11%); 2) с высокой энергией активации в диапазоне $510-550^\circ\text{C}$ (потеря массы 2.22%); 3) с низкой энергией активации в диапазоне $550-720^\circ\text{C}$ (потеря массы 1.58%); 4) с низкой энергией активации при температурах выше 720°C (потеря массы 0.63%); общая потеря массы составляет 5.54% . Титан-ториевый силикат при прокаливании теряет воду в две ступени: 1) с высокой энергией активации в диапазоне $200-500^\circ\text{C}$ (потеря массы 12.33%); 2) с высокой энергией активации при температурах выше 500°C (потеря массы 7.20%); общая потеря массы составляет 19.53% . Результаты этого эксперимента говорят о присутствии как ОН-групп, так и молекулярной воды в умбозерите и титан-ториевом силикате.

Метамиктность изучаемых фаз обуславливает их оптическую изотропность (только образец МП-467 анизотропен), поэтому оказалось возможным измерить лишь средний показатель преломления.

Глава 5. Взаимосвязь ториевой минерализации с органическим веществом в агпаитовых пегматитах

Щелочные пегматиты Хибинского и Ловозёрского массивов характеризуются повышенными содержаниями полициклических ароматических углеводородов (Лабунцов, 1937; Петерсилье, 1960; Линде, 1961; Петерсилье, 1964; Соколова, 1965; Зезин, Соколова, 1967; Галимов, Петерсилье, 1967; Галимов, Петерсилье, 1968; Лоскутов, Полежаева, 1968; Флоровская и др., 1968; Когарко и др., 1968, 1981). Их общее содержание в породе достигает $3 \cdot 10^{-7}\%$. В литературе неоднократно отмечалось, что по сравнению с магматическими породами резко возрастает

содержание органического углерода в пегматитах и постмагматических образованиях, где нередко наблюдаются даже макроскопические скопления ТБВ. Содержание твёрдых битумов в магматических породах Хибин достигает $3 \cdot 10^{-3}$ мас. % (Петерсилье, 1964), тогда как в пегматитах содержания твёрдых органических веществ резко возрастают, в отдельных случаях до десятков мас. %. Битуминозные вещества из хибинских пегматитов можно рассматривать как прямые аналоги высокомолекулярных гетероциклических компонентов нефтей, в частности, асфальтогеновых кислот, которые известны как эффективные комплексообразователи и сорбенты тория и урана (Эфендиев и др., 1964).

Автором изучены образцы твёрдых битуминозных веществ (ТБВ), находящихся в тесной ассоциации с минералами Th, U, REE, Nb, Ti в продуктах позднепегматовой и гидротермальной стадий эволюции Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов. Многие образцы ТБВ содержат, наряду с такими широко распространёнными элементами, как Na, K, Ca, Sr, Mg, Fe, Al, Si и типичной для природных органических веществ серой, большие количества Th (до 6.2 мас. %) и REE (до 10.1 мас. %). Сравнивая составы исследованных образцов из Хибинского и Ловозёрского массивов, легко убедиться, что первые беднее Na и S, но богаче K, Ca, Th и REE, чем вторые. В хибинских образцах содержание ThO_2 , как правило, выше, чем $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ (таблицы 2 и 3).

В макрообособлениях органических веществ Хибинского массива автором настоящей работы обнаружены микровключения торита, стисиита (первая находка для Хибинского массива), ториевого ниобосиликата, минералов с гипотетическими идеализированными формулами: $(\text{Th}, \text{REE}, \text{Ca})_{1-x}\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Th}, \text{REE}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{SiO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Ba})_2(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.5}(\text{Th}, \text{REE})_1(\text{Ti}, \text{Nb})_3(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_3(\text{Mn}, \text{Fe})_2(\text{Th}, \text{REE})_{3.5}(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2(\text{Th}, \text{REE})_5\text{Zn}_{1.5}(\text{Ti}, \text{Nb})_{0.5}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaUSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В отличие от хибинских битуминозных веществ, ТБВ из низкотемпературных гидротермальных ассоциаций пегматитов Ловозёрского массива часто слабо минерализованы. В качестве примера можно привести микровыделения силиката натрия и урана $\text{Na}_{0.73}(\text{U}_{1.07}\text{Y}_{0.06}\text{Th}_{0.02})_{1.15}(\text{Si}_6\text{O}_{14.63}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ТБВ в образце Л6 из пегматита «Шкатулка» (г. Аллуайв). Однако для последних характерно широкое распространение и крупные обособления минералов Th и REE, в которых постоянно обнаруживаются обильные рассеянные вкрапления ТБВ (например, содержащая ТБВ оторочка на внешней части зерна Na, Th-силиката – рисунок 4). О наличии битумов в составе таких образований свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, а также в ряде случаев – весьма низкие суммы анализов. Ремондит-(Ce) и беловит-(La), диагностированные в составе оторочки вокруг кристалла беловита-(Ce), являются первыми находками этих минералов в Ловозёрском массиве.

Таблица 2. Химический состав минеральной составляющей (содержания элементов с атомными номерами > 10, в мас. %) агрегатов, состоящих главным образом из ТБВ, из пегматитов Хибинского массива.

Компо- -нент	№ образца											
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X9	X10	X11	X12	X13
Na ₂ O	0.12	0.18	н.п.о.	н.п.о.	0.31	5.62	0.22	н.п.о.	1.65	0.33	н.п.о.	0.72
K ₂ O	н.п.о.	0.15	0.08	н.п.о.	0.16	0.96	0.11	н.п.о.	0.56	0.06	1.31	7.07
CaO	4.97	7.42	1.86	5.43	5.58	1.56	1.04	3.41	0.69	0.16	н.п.о.	0.17
SrO	н.п.о.	0.25	0.21	0.55	1.03	0.23	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.35
MgO	н.п.о.	н.п.о.	0.10	н.п.о.	0.25	0.21	0.08	н.п.о.	н.п.о.	0.05	н.п.о.	0.05
FeO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.49	0.44	0.30	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.16
Al ₂ O ₃	0.18	0.12	0.18	0.28	0.45	0.27	0.11	0.85	0.51	0.46	н.п.о.	7.55
La ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.37	0.60	н.п.о.	н.п.о.	6.08	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Ce ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.64	0.49	н.п.о.	н.п.о.	0.16	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Nd ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.40	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2.74	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Pr ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.20	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.09	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO ₂	4.00	0.38	2.37	5.58	3.01	6.23	2.66	н.п.о.	3.84	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
SiO ₂	1.85	0.42	1.33	1.80	2.64	13.07	1.82	н.п.о.	1.88	0.40	н.п.о.	27.26
S	0.25	0.40	0.15	0.29	0.52	0.38	0.26	0.58	1.91	1.24	2.40	0.12
Cl	н.п.о.	н.п.о.	0.07	н.п.о.	0.10	0.12	н.п.о.	н.п.о.	0.66	н.п.о.	н.п.о.	0.07
-O=S	0.12	0.20	0.07	0.14	0.26	0.19	0.13	0.29	0.95	0.62	1.20	0.06
-O=Cl ₂	0	0	0.02	0	0.02	0.03	0	0	0.15	0	0	0.02
Сумма	11.25	9.12	6.24	20.23 ^{1*}	15.42 ^{2*}	28.87	6.68 ^{3*}	16.74 ^{4*}	10.60	2.08	2.51	43.44

Примечание: н.п.о. – содержание данного компонента ниже предела обнаружения.

В сумму также включены: ^{1*} 2.83 % Y₂O₃; ^{2*} 0.07 % ZnO; ^{3*} 0.21 % ZnO; ^{4*} 1.50 % ZnO, 0.62 Sm₂O₃.

X1 – X4 – «карбоцер» (соответственно №№ 40749, 41426, 41156 и 44322 ММ им. А.Е. Ферсмана РАН): X1 - 3-й левый приток р. Вуоннемиок, X2 - ринколит-натролитовая жила, г. Кукисвумчорр, склон в Лопарскую долину, X3 и X4 - ловчоррит-апатитовая жила, Апатитовая гора, склон в Лопарскую долину; X5 - г. Эвеслогчорр; X6 – керн скважины, пробуренной в выработке Кировского подземного рудника; X7 – г. Коашва; X9 – г. Хибинпахчорр; X10 – пегматит г. Коашва; X11 – Кировский подземный рудник, Кукисвумчоррское апатитовое месторождение; X12 – г. Кукисвумчорр, Кировский подземный рудник; X13 - пегматитовое тело “Илеритовое”, Кировский подземный рудник, г. Кукисвумчорр.

Таблица 3. Химический состав минеральной составляющей (содержания элементов с атомными номерами > 10, в мас. %) органических веществ из пегматитов Ловозёрского массива.

Компонент	№ образца				
	Л1	Л2	Л3	Л4	Л5
Na ₂ O	0.60	4.85	1.51	1.03	14.80
K ₂ O	н.п.о.	0.20	0.19	0.19	н.п.о.
CaO	0.10	0.40	0.34	0.27	н.п.о.
SrO	н.п.о.	н.п.о.	0.56	н.п.о.	н.п.о.
MgO	0.15	н.п.о.	0.14	0.20	н.п.о.
FeO	0.10	0.41	0.30	8.91	0.08
Al ₂ O ₃	0.07	н.п.о.	0.28	0.23	н.п.о.
La ₂ O ₃	н.п.о.	0.27	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Ce ₂ O ₃	н.п.о.	0.37	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO ₂	н.п.о.	0.41	н.п.о.	н.п.о.	0.74
SiO ₂	0.59	1.18	0.78	8.74	12.97
S	1.66	4.23	2.11	1.36	0.26
Cl	0.07	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
-O=S	0.83	2.11	1.05	0.68	0.13
-O=Cl ₂	0.02	0	0	0	0
Сумма	2.49	17.42 ^{1*}	5.24 ^{2*}	20.25	29.16 ^{3*}

Примечание: н.п.о. – содержание данного компонента ниже предела обнаружения.

В сумму также включены: ^{1*} 3.64 % Nb₂O₅, 0.68 % As₂O₅, 2.87 % P₂O₅, 0.37 % UO₃; ^{2*} 0.08% Те; ^{3*} 0.44 % Nb₂O₅.

Л1 и Л2 - пегматитовое тело “Шомиокитовое”, г. Аллуайв; Л3 и Л4 - пегматитовое тело “Эльпидитовое”, г. Аллуайв; Л5 – пегматит «Палитра», г. Кедыкверпах.

Автором также изучены псевдоморфозы по минералам ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин из пегматитового тела Шкатулка, сложенные редкоземельными (сажинит-(Ce), «витусит-(La)», витусит-(Ce), рабдофан-(La), рабдофан-(Ce), рабдофан-(Nd)), ториевыми (Na,Th- и Na,Ti,Th-силикат) и урановыми (Na,U-силикаты, Na,U,Th-силикат) фазами (рисунки 5, 6).

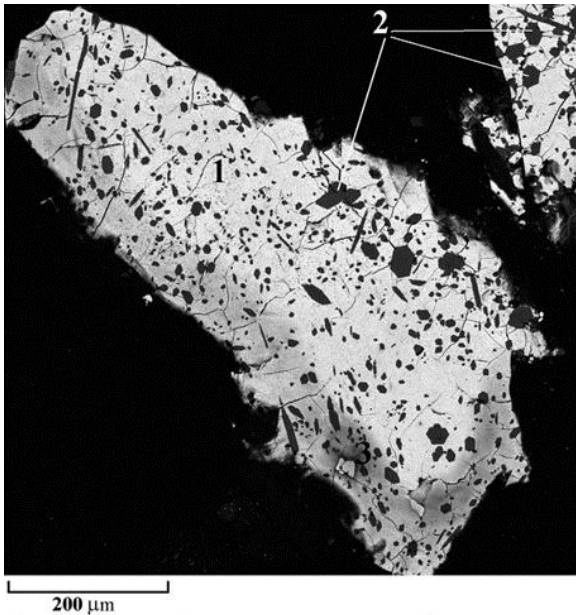


Рисунок 4. Натрий-ториевый силикат (1) с включениями калиевого арфведсонита (2) и оторочками ТБВ (3) (пегматит «Палитра», Ловозёрский массив). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

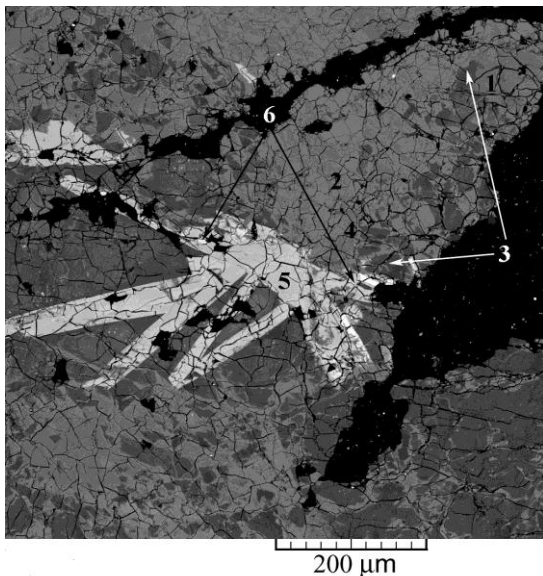


Рисунок 5. Фрагмент полиминеральной псевдоморфозы по стенструпину (обр. Шкат-3): точки анализов соответствуют Na,Ti,Th-силикату (1), витуситу-(La) (2), сажиниту-(Ce) (3), стенструпину-(Ce) (4), Na,U-силикатам (5), Na,U,Th-силикату (6). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

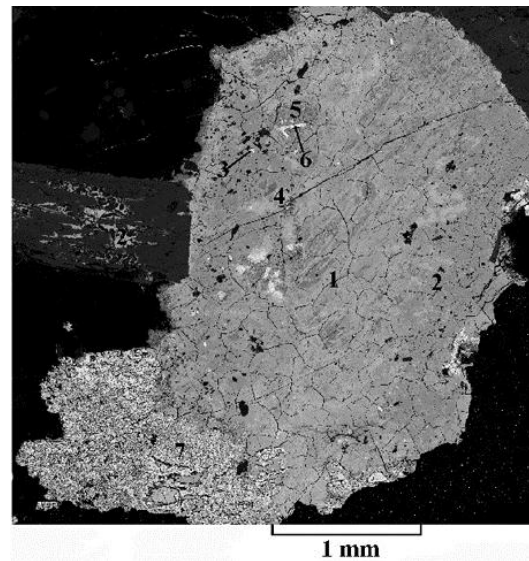


Рисунок 6. Изменённое зерно стенструпина (обр. Шкат-5), тесно ассоциирующее с изменённым зерном серандита (слева) и содержащее следующие фазы: 1 – реликты изменённого стенструпина, 2 – Na,Ti,Th-силикат, 3 – Na,U-силикат, 4 – витусит-(Ce), 5 – сажинит-(Ce), 6 – рабдофан-(La), 7 – рабдофан-(Ce). Na,Ti,Th-силикат присутствует также в зерне изменённого серандита. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Среди минералов, формирующих псевдоморфозы по стенструпину, наряду с известными минеральными видами широко распространены фазы, ранее не описывавшиеся: лантановый аналог витусита-(Ce), минералы с гипотетическими идеализированными формулами $\text{Na}_{2-5}\text{ThTiSi}_8(\text{O},\text{OH})_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{USi}_4\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{U},\text{Th})\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$; неодимовый аналог абенакиита-(Ce), минералы с гипотетическими идеализированными формулами $\text{Na}_2\text{Th}_3\text{Si}_8\text{O}_{23}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{REE}_2(\text{Si},\text{P})_6\text{O}_{18}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Mn},\text{Fe})(\text{Y},\text{HREE},\text{Th},\text{U})_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Примечательно, что в продуктах изменения фосфатосиликата стенструпина *REE* преимущественно входят в фосфаты, а Th и U – в силикаты.

Таким образом, при формировании псевдоморфоз по стенструпину-(Ce) – минералу с церий-доминантным составом *REE*, содержащему примесные Th и U – в пегматите Шкатулка на гидротермальной стадии происходит глубокая сепарация близких по своим характеристикам компонентов, возникают поздние собственные минералы Ti, Y, Ce, La, Nd, Sr, Th, U. 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 результате 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 металлоорганических комплексных соединений, в которых Th, U и индивидуальные *REE* проявляют максимально контрастные свойства. 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 микросрастаний, с органическим веществом. Удивительно разнообразие минеральных фаз, в том числе не имеющих в природе аналогов по химическому составу, в таких срастаниях.

Органические соединения в пегматитах Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов находятся также в тесной ассоциации с микропористыми силикатами, содержащими в составе гетерополиэдрических каркасов атомы Ti, Nb и Zr: обособления ТБВ вырастают в агрегаты этих минералов и нарастают на их поверхность. Эта связь проявляется настолько устойчиво и отчётливо, что цеолитоподобные титано-, ниобо- и цирконосиликаты, видимо, играли роль катализаторов синтеза битуминозных веществ (Чуканов и др., 2005, 2006), тем более что аналогичные синтетические Ti-, Nb- и Zr-силикатные цеолитные (в широком смысле слова) материалы известны как сорбенты малых молекул и эффективные катализаторы многих реакций с участием органических соединений (Чуканов и др., 2004).

Как показывают наши исследования методом ИК-спектроскопии, ТБВ из хибинских и ловозёрских пегматитов в большинстве случаев существенно различаются по спектроскопическим характеристикам. Все образцы из Хибин дали ИК-спектры, в которых наиболее интенсивные полосы поглощения принадлежат кислородсодержащим органическим группам. Это – прежде всего полосы валентных колебаний карбоксилатных групп, связанных с ароматическими кольцами, которые проявляются в диапазонах 1250-1440 и 1540-1590 см^{-1} . Двойные связи C=O (карбоксильные и карбоксилатные группы) проявляются в диапазоне 1680-1710 см^{-1} , что также характерно для ароматических соединений. В случае карбоксилатных групп в ИК-спектре наряду с полосой в диапазоне 1680-1710 см^{-1} присутствует полоса (или серия полос) валентных колебаний слабокислотных гидроксиллов (типичный

интервал 2520-2680 см^{-1}). Наконец, значительная часть кислорода находится в ТБВ из хибинских пегматитов в виде групп С-ОН (возможно, фенольные группы) и молекул воды, образующих относительно прочные водородные связи, чему соответствуют широкие полосы в диапазоне 3000-3500 см^{-1} . По данным (Флоровская и др., 1968), полученным с использованием квазилинейчатых спектров флуоресценции, щелочные породы и пегматиты Хибинского массива характеризуются повышенными содержаниями полициклических ароматических углеводородов (до $3 \cdot 10^{-7}\%$), что хорошо согласуется с полученными в настоящей работе результатами. Иную картину мы наблюдаем в случае ТБВ из пегматитов г. Аллуайв Ловозёрского массива (образцы Л1 и Л3). Наиболее сильные полосы в их ИК-спектрах относятся к алифатическим углеводородным группам: это полосы С-Н-валентных колебаний (при 2877, 2930 и 2960 см^{-1}) и узкие полосы деформационных колебаний групп CH_2 и CH_3 при 1450 и 1376 см^{-1} . К этим же группам относится слабая полоса С-С-валентных колебаний при 875 см^{-1} . Таким образом, образцы Л1 и Л3 представляют собой аморфные вещества, состоящие преимущественно из алифатических углеводородов, причём с сильно разветвлёнными цепочками (отсутствие в спектре полос при 720-750 см^{-1} говорит о низком содержании линейных фрагментов $(\text{CH}_2)_n$ с $n > 4$).

На рисунке 7 представлены спектры, полученные для пластинок, вырезанных из пород магматической стадии (фойяит – кривые 1 и 2, соответственно образцы 469-593 и 521/434), уссингитовой породы относительно ранней пегматитовой стадии из пегматита “Шкатулка” (кривая 3, образец Шп-11) и из пегматита, вскрытого подземным рудником г. Карнасурт (кривая 4, образец 3387) и виллиомита III генерации из пегматита “Палитра” (позднепегматитовая стадия – кривая 5, образец Л5). Все эти образцы происходят из Ловозёрского массива.

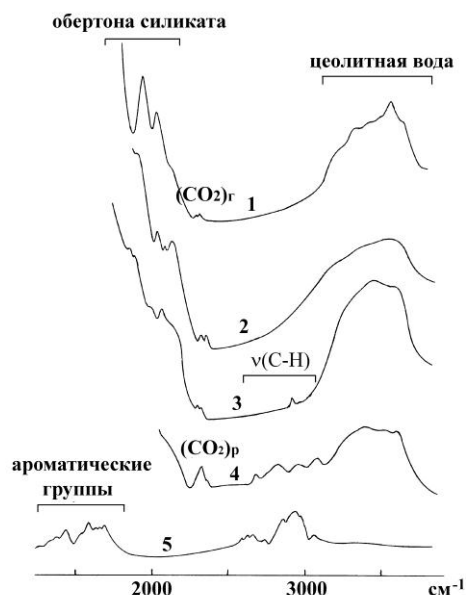


Рисунок 7. ИК-спектры, полученные для полированных пластинок фойяитов г. Аллуайв (кривые 1 и 2); уссингита из пегматита «Шкатулка» (кривая 3, образец Шп-11) и из пегматита, вскрытого подземным рудником г. Карнасурт (кривая 4, образец 3387) и виллиомита из пегматита «Палитра» (кривая 5, образец Л5). Толщина пластинок 2 мм.

В обоих образцах фойяита из углеродсодержащих компонентов обнаружены только небольшие количества газообразного CO_2 , проявляющегося в виде слабого дублета в диапазоне частот 2300-2400 см^{-1} . В уссингитовой породе (кривые 3 и 4) уже появляются органические соединения: присутствие углеводородных групп фиксируется по полосам в диапазоне 2800-3100 см^{-1} . CO_2 также присутствует, причём в одном из образцов – частично в конденсированной форме (в виде раствора в воде или в органическом веществе, о чём говорит наличие синглета в области 2300-2400

см⁻¹, кривая 4). Наконец, включения в виллиомите позднепегматитовой стадии (кривая 5) представлены сложными органическими веществами, содержащими карбонильные (1680-1750 см⁻¹), алифатические (2800-3000 см⁻¹) и ароматические (1250-1690 см⁻¹) углеводородные группы. Таким образом, углеродсодержащие компоненты становятся всё более конденсированными, последовательно сменяя друг друга в эволюционном ряду от высокотемпературных до низкотемпературных минеральных образований, что хорошо согласуется с литературными данными (Флоровская и др., 1968).

Для извлечения растворимой части битумов мелкоизмельчённые образцы X14 (487 мг) и X11 (29 мг) заливали соответственно 30.0 и 9.24 г тетрагидрофурана (ТГФ). Экстракцию проводили в течение суток. Затем раствор многократно фильтровали через шоттовский фильтр, растворитель выпаривали и взвешивали остаток после выпаривания. Растворимая в ТГФ часть битума составляет 3.23 мас.% для образца X14 и 10.73 % для образца X11. После этого растворимые в ТГФ части обоих образцов анализировались методом эксклюзионной хроматографии. Гель-хроматограммы представлены на рисунке 8.

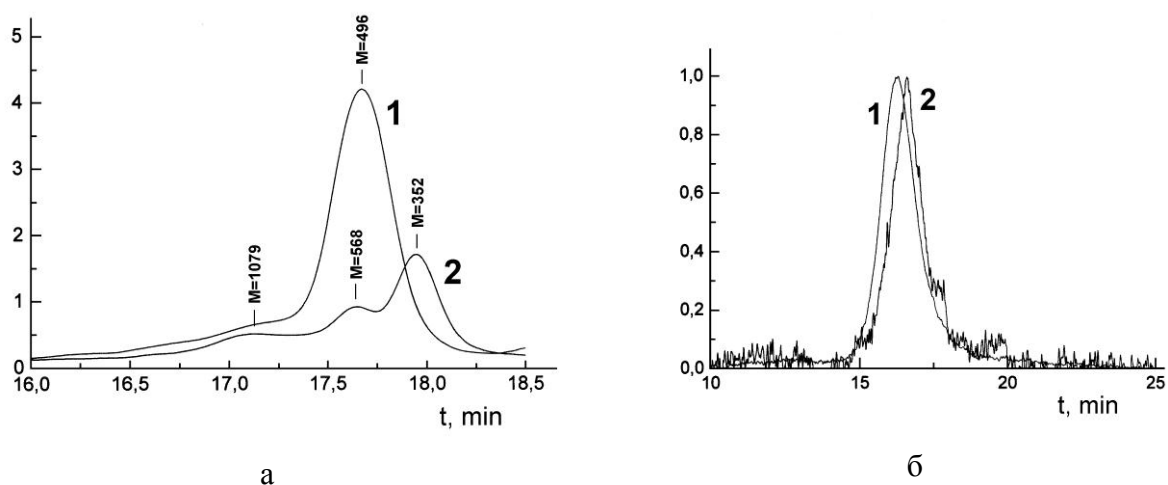


Рисунок 8. Хроматограммы битумов из образцов X14 (1) и X11 (2). По оси ординат отложены показания рефрактометра (а) и детектора светорассеяния (б) (усл. ед.).

В таблице 4 представлены значения среднечисленной и средневесовой молекулярных масс обоих образцов. Как видно из рисунка 8, распределения по молекулярным массам для обоих образцов носят полимодальный характер, особенно ярко выраженный для растворимой в ТГФ части образца X11, в котором локальные максимумы распределения по молекулярным массам соответствуют фракциям с M_n 352 (52% вещества), 568 (25%) и 1079 (23%). Кроме того, в растворе присутствуют следовые количества высокомолекулярных соединений с $M_n \gg 1000$. В образце X14 76% растворимой части приходится на основную фракцию с $M_n = 496$ и 20% – на фракцию с $M_n > 1000$. Обращает на себя внимание тот факт, что величины M_n , полученные из данных по светорассеянию, значительно превосходят аналогичные величины, определённые хроматографическим методом. Это означает, что молекулы битумов в растворе скорее всего агломерированы, причём наибольшую склонность к образованию молекулярных ассоциатов проявляют растворимая часть образца X14 и высокомолекулярная фракция растворимой части образца X11.

Таблица 4. Среднечисленные (M_n) и средневесовые (M_w) молекулярные массы растворимой в ТГФ части битумов.

Образец	M _n *	M _w *	M _n **
X14	520	730	11290
X11	470	620	1060

Примечание: * По данным эксклюзионной хроматографии с рефрактометрическим детектированием; ** по данным светорассеяния.

Известно, что соединения тория отличаются чрезвычайно низкой растворимостью в воде, а также в слабощелочных и близнейтральных растворах, и могут мигрировать лишь при концентрациях, не превышающих 10^{-8} - 10^{-6} г/л, образуя гидроксильные комплексы (Николаев и др., 1961; Дементьев, Сыромятников, 1965; Герасимовский и др., 1966; Дроздовская, Мельник, 1968; Семёнов, 1972; Леонова, Удальцова, 1974; Сыромятников и др., 1976; Pekov et al., 1997; Пеков, 1998, 2001; Чуканова, 2002; Азарова и др., 2002). Несмотря на низкую растворимость и малую подвижность при низких температурах ионов Th и ряда других высоковалентных металлов с относительно высокими силовыми характеристиками (*REE*, Ti, Nb, Zr), кристаллизация минералов, содержащих эти элементы, во многих случаях явно происходила непосредственно из гидротермальных растворов. В частности, на это указывает парагенезис водных силикатов Zr, Nb, Ti, Th, *REE* с натролитом, поле устойчивости которого в растворе ограничено температурой в $250 \pm 50^\circ\text{C}$ (Сендеров, Хитаров, 1970). Этот факт, находящийся в видимом противоречии с низкой подвижностью большинства из перечисленных элементов при пониженных температурах, может быть объяснён возрастанием подвижности ряда высоковалентных элементов (Th, *REE*, Ti, Nb, Zr) в присутствии комплексообразователей – органических веществ (Чуканов и др., 2006; Ермолаева и др., 2008). Генетическая связь Th, U, *REE* с органическими веществами в процессе эволюции агпаитовых пегматитов подтверждается их тесной пространственной связью (органические вещества постоянно присутствуют в виде микровключений в минералах Th, U, *REE* и, в свою очередь, крупные обособления органических веществ всегда содержат микровключения минералов этих элементов). В ассоциирующих минералах, не содержащих Th, U и *REE*, а также в минералах раннепегматитовой стадии включения органических веществ не обнаружены.

Минералогия гетерофазных образований, содержащих ТБВ, чрезвычайно разнообразна. Стисиит является новым минеральным видом для Хибин, ремондит-(Ce) и беловит-(La) – для Ловозера (Чуканов и др., 2005), а целый ряд фаз не имеют аналогов среди известных минералов. При этом интересно отметить избирательный характер вхождения Th, *REE* и U в минералы, образующие микроскопические вроски в ТБВ (Чуканов и др., 2005).

Природа и формы нахождения ТБВ в Хибинском и Ловозёрском массивах несколько различны. Для пегматитов Хибинского массива характерны макроскопические скопления ТБВ, содержащие микровроски минералов Th и *REE*. В Ловозере ТБВ, образующие макроскопические скопления, нередко обеднены кислородом и ароматическими соединениями и, видимо, по этой причине слабо минерализованы. Несмотря на это ТБВ, обогащённые окисленными полиароматическими компонентами, обычно присутствуют в виде микровростков в минералах Th и *REE* из гидротермальных ассоциаций Ловозера. Указанные различия в составе и характере выделений ТБВ в пегматитах Ловозера и Хибин могут быть сопряжены с различиями в составе и степени развития ториевой минерализации в этих объектах.

Образование ТБВ в пегматитах Хибинского и Ловозёрского массивов тесно связано с микропористыми каркасными титано-, ниобо- и цирконосиликатами, синтетические аналоги которых широко известны как сорбенты малых молекул и эффективные катализаторы полимеризации, риформинга и селективного окисления органических субстратов.

Изученные в настоящей работе твёрдые битуминозные вещества из гранитных пегматитов разных типов также практически всегда обогащены рядом редких элементов. Сопоставляя наши результаты с данными из литературных источников, в агпаитовых и гранитных пегматитах можно отметить существование общей устойчивой тенденции к совместному нахождению углеродистых веществ и минералов ряда характерных некогерентных редких элементов (U, Th, Y, Ln, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Sn), а также титана. Таким образом, можно предположить существование ряда «битумофильных» элементов. 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), причём такие элементы, как Ta, Nb, Zr, Hf, REE, U в углях могут достигать промышленно значимых концентраций.

Глава 6. Выщелачивание тория и других редких элементов из стенструпина пегматитов и из пород Ловозёрского массива (экспериментальные данные)

В связи с высокими содержаниями Th, U, REE щелочные породы Ловозёрского массива могут рассматриваться как потенциальный объект для извлечения радиоактивных и редкземельных элементов. При промышленном анализе минерального сырья одной из основных задач является поиск экономичных методов извлечения редких элементов из растворов, обеспечивающих полноту, а также необходимую точность и воспроизводимость. Ранее А.И. Поляковым проводились работы по выщелачиванию Th из пород Ловозёрского щелочного массива оксалатом аммония (Поляков, 1970). Коннеруп-Мадсен с соавторами (1981) проводили опыты по выщелачиванию U из стенструпина щелочного массива Илимаусак растворами Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaCl при нагреве до 200-600 °С и давлении 1 кбар. Ими показано, что стенструпин достаточно устойчив к выщелачиванию – он присутствует в продуктах даже при высокой температуре эксперимента (разрушаются только края зерен толщиной 10 мкм). В случае с 1М раствором Na_2CO_3 отмечено уменьшение эффективности выщелачивания урана с увеличением температуры эксперимента – авторы полагают, что это связано с кристаллизацией монацита и минерала состава $\text{Na}(\text{REE}, \text{Th}, \text{U})_2(\text{SiO}_2)_{13}(\text{CO}_3)_x$ на краях зёрен стенструпина. Вариации давления не влияют на результат эксперимента.

Автором проведен ряд опытов по выщелачиванию Th, U и REE из стенструпина пегматитов и из пород Ловозёрского массива несколькими реагентами из разных групп химических соединений: 1Н растворами HCl , NaOH , Na_2CO_3 , 2% растворами $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (трилона Б) с целью выбора оптимального реагента, дающего максимальную степень извлечения тория, урана и редкоземельных элементов из пород. Работа состояла из двух частей: 1 – отыскание наиболее пригодных (экономичных, экологически выгодных согласно принципам «зелёной химии», эффективных) реагентов для выщелачивания наиболее ценных компонентов (урана, тория, REE, гафния, тантала, циркония) и 2 – разработка комбинированного

метода определения компонентов на твёрдой матрице после сорбционного концентрирования растворов для обеспечения аналитического контроля на всех возможных стадиях применения метода подземного выщелачивания.

После выщелачивания растворы анализировались методом ICP MS в случае стенструпина и методом нейтронно-активационного анализа (НАА) в случае стенструпинсодержащих пород. Экстракцию редких элементов проводили из двух наиболее распространённых щелочных пород Ловозёрского массива - луявритов (Л-00-11) и фойяитов (521/434). Исходные образцы дробили до размера ≤ 0.25 мм, отбирали навеску массой 100 мг, затем заливали 20 мл реагента. Затем смесь перемешивали и оставляли на 30 дней при нормальных условиях в закрытых сосудах. Особенностью нашего подхода было использование для сорбционного концентрирования компонентов растворов после выщелачивания сильно набухающих (в большом объёме воды в отсутствие внешних сил) полимерных гидрогелей на основе полиакриламида, способных удерживать большие количества воды (до 104 см^3 на 1 г полимера) и растворённых в ней веществ (Саввин и др., 2009). Полученную вытяжку отфильтровывали, отбирали аликвотную часть и добавляли в нее 0.2 г полимерного гидрогеля, тщательно перемешивая. После 1÷3 мин набухания гидрогель высушивали в сушильном шкафу при 105°C (высушенные гидрогели снова приобретают первоначальный малый размер). Последующее определение элементов проводили в фазе гидрогеля с использованием метода инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Содержания элементов устанавливали путём сравнения активности (интенсивности излучения) радиоизотопов в исследуемом образце и стандартах, одновременно облучённых в ядерном реакторе и измеренных на гамма-спектрометрах.

Полученные данные приведены в таблицах 5 и 6. Поскольку общие содержания элементов были определены для одних образцов стенструпина, а опыты по выщелачиванию проводились на других образцах из этого же пегматита и разброс содержаний элементов в этих минералах довольно большой, данные по степени выщелачивания приведены в таблице в виде групп, а не дискретных величин.

Из таблицы 5 видно, что максимальная степень выщелачивания как петрогенных, так и редких элементов из минералов ряда стенструпин-(Се) – торостенструпин наблюдается для HCl и трилона Б. Результаты выщелачивания из пород свидетельствуют, что Th из луяврита наиболее эффективно выщелачивается растворами HCl, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, U – Na(OH) и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, а REE – HCl. Для проб фойяита растворы HCl, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ в целом наиболее эффективны для выщелачивания радиоактивных и редкоземельных элементов (таблица 6).

Таким образом, можно предложить использовать современные полимерные сорбенты – сильно набухающие гидрогели (Дубровский и др., 1989) для развития геотехнологических методов извлечения минерального сырья, в частности, для выщелачивания редкоземельных и радиоактивных элементов применительно к Ловозёрскому щелочному массиву (Кольский полуостров). Полученные данные свидетельствуют об эффективности способа концентрирования элементов на гидрогелях и их ИНАА-определения для решения технологической геохимической задачи – применения метода выщелачивания компонентов из природных объектов.

Таблица 5. Концентрация элементов в растворах (ppm) и степень выщелачивания (от общего содержания) из стенструпина Ловозёрского массива.

Раствор	Концентрация элементов в растворах (ppm)					Степень выщелачивания элементов из растворов (1: 0-25%, 2: 25-50%, 3: 50-80%, 4: 80-100%)				
	HCl	NaOH	Na ₂ CO ₃	оксалат аммония	трилон Б	HCl	NaOH	Na ₂ CO ₃	оксалат аммония	трилон Б
Ca	29.00	2.58	13.40	1.63	17.50	3	1	2	1	2
Mn	180.00	0.01	0.24	14.10	56.40	3	1	1	1	1
Fe	26.90	0.01	0.57	1.07	14.10	3	1	1	1	2
Ce	347.00	0.02	13.00	2.13	122.00	4	1	1	1	2
La	216.00	0.01	4.65	1.20	68.90	3	1	1	1	1
Nd	80.20	0	2.49	0.81	29.00	3	1	1	1	2
Th	110.00	0	13.30	4.01	128.00	1	1	1	1	1
U	111.00	2.33	2.92	2.81	46.50	4	1	1	1	3
Ti	29.70	0.08	1.02	0.23	10.50	4	1	1	1	2
Si	62.80	224.00	46.40	34.90	81.50	1	2	1	1	1
P	143.00	8.90	4.92	5.25	53.80	4	1	1	1	2

Таблица 6. Результаты выщелачивания (в % от общего содержания) из эвдиалитового дуэврита Л-00-11 и фойяита 521/434 (Ловозёрский массив), полученные с помощью ИНАА.

Элемент	Л-00-11					521/434				
	HCl	NaOH	Na ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Трилон Б	HCl	NaOH	Na ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Трилон Б
Rb	23.9	9.9	1.0	8.9	н.п.о.	17.8	0.2	н.п.о.	7.6	6.8
Sr	29.7	6.1	7.8	6.8	15.7	34.1	37.8	н.п.о.	13.8	27.2
Cs	56.8	11.4	н.п.о.	11.4	5.7	14.8	14.8	14.8	44.3	29.5
Ba	86.3	23.5	5.6	9.0	7.7	34.8	10.1	2.9	н.п.о.	15.0
La	99.5	1.9	1.0	1.0	1.9	32.0	1.2	1.2	9.9	8.7
Ce	99.4	1.9	1.4	1.0	1.9	25.4	0.6	1.2	6.5	7.4
Pr	79.7	1.3	1.0	1.0	1.0	24.4	0.5	0.8	5.2	5.4
Nd	80.3	1.3	0.8	1.0	1.0	22.6	0.5	0.8	4.2	6.7
Sm	76.3	1.2	0.9	1.2	0.9	31.9	0.6	1.9	6.4	10.2
Eu	18.9	0.1	0.3	0.9	0.3	27.0	2.5	0.1	0.5	9.6
Gd	92.9	1.8	1.2	1.5	1.2	38.9	1.3	1.9	8.4	11.7
Tb	81.4	21.2	1.6	1.6	1.6	44.7	1.1	2.2	11.2	14.5
Dy	76.6	1.6	0.8	1.1	1.1	53.2	2.7	2.7	17.3	18.6
Ho	83.3	8.3	1.4	1.4	1.4	62.4	3.1	3.1	23.4	23.4
Er	79.7	1.9	0.9	1.4	1.4	51.8	2.6	2.6	20.8	18.2
Tm	98.7	3.4	1.0	1.4	1.7	67.2	4.5	2.2	22.4	22.4
Yb	75.5	2.2	0.5	1.1	1.6	42.7	3.6	2.1	24.9	17.8
Lu	82.3	4.1	0.8	1.2	4.1	53.3	5.3	2.7	26.7	26.7
Hf	52.8	0.1	н.п.о.	0.4	0.7	16.5	0.2	0.2	0.1	0.7
Ta	40.3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	9.0	51.0	н.п.о.	н.п.о.	4.6	н.п.о.
Th	99.1	0.9	0.4	4.5	12.6	36.2	0	0.7	16.9	21.7
U	н.п.о.	81.0	н.п.о.	18.7	н.п.о.	23.3	н.п.о.	н.п.о.	22.5	46.6
Sc	11.0	0.3	0.3	0.5	0.5	1.2	0.8	0.4	4.0	0.4
Zr	16.7	2.0	н.п.о.	0.5	0.5	2.7	1.0	1.5	0.4	н.п.о.

н.п.о. – содержание элемента ниже предела обнаружения.

Глава 7. Синтез ториевых силикатов в щелочных условиях

В Ловозёрском массиве в уссингитовых пегматитах натрий-ториевый силикат $\text{Na}_4\text{Th}_3[\text{Si}_8(\text{O},\text{OH})_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является одним из важных минералов-носителей тория. Этот минерал известен только в Ловозёрском массиве: в натролит-уссингитовых пегматоидных породах г. Сенгисчорр (Хомяков, 1990); в пегматитовом теле «Шкатулка» (г. Аллуайв) (образец ИК-1508), в отвалах подземного рудника г. Карнасурт (образец 3387), а также в подземной выработке г. Кедыкверпахк (образцы 3920-1 и КДК-15/2) (Чуканова и др., 2003). Этот минерал (обычно метамиктный) неизвестен вне уссингитовых или гидротермальных апоуссингитовых парагенезисов (в последних он, вероятно, сохраняется как реликт и характеризуется более высокой водностью). С целью оценки параметров образования этого минерала мы провели ряд опытов по синтезу натрий-ториевого силиката в высокощелочной среде, на установках внешнего нагрева с холодным затвором. Точность контроля температуры $\pm 5^\circ\text{C}$; давления ± 50 бар. Опыты проводили по ампульной методике; исходная смесь закладывалась в платиновые ампулы, добавляли необходимое количество раствора NaOH, а также других солей (NaF, Na_2CO_3). Продолжительность опытов составляла 14-15 суток. Условия и результат опытов приведены в таблице 7.

Таблица 7. Данные по синтезу натрий-ториевого силиката.

Номер эксперимента	Состав исходной смеси	T, °C	P, кбар	Время, сутки	Фазовый состав
5564	20,4 мг SiO_2 , 33,61 мг ThO_2 , 340,6 мг 27% NaOH	400	1	14	Na, Si-гель и окись тория
5565	20,4 мг SiO_2 , 33,61 мг ThO_2 , 150,8 мг 27% NaOH, 150,8 мг H_2O дист. (301,6 мг 13% NaOH)	400	1	14	Na, Si-гель и окись тория
5662	17,74 мг Na_2O , 68,79 мг SiO_2 , 113,44 мг ThO_2 , 60 мг NaF, 140 мг H_2O дист.	800	2	15	торит
5681	10,25 мг Na_2O , 39,75 мг SiO_2 , 65,54 мг ThO_2 , 40 мг NaF, 80 мг H_2O дист.	550	2	14	торит, стисиитоподобная фаза
5682	10,25 мг Na_2O , 39,75 мг SiO_2 , 65,54 мг ThO_2 , 25 мг NaF, 70 мг H_2O дист., 25 мг Na_2CO_3	550	2	14	торит

Как можно видеть из таблицы, в ходе экспериментов с данными стехиометрическими составами при температурах 400, 550 и 800 °C и давлении 1 и 2 кбар натрий-ториевый силикат не образуется. Возможно, поле устойчивости этого минерала лежит в области более низких температур.

Вместо данного минерала в результате эксперимента мы получили две фазы, также встречающиеся в пегматитах щелочных пород: торит (стабильную фазу с большим полем устойчивости), а также фазу $\text{H}_x\text{Na}_{3,49}\text{Th}_{3,58}[\text{Si}_{32,00}\text{O}_{76,00-2x}](\text{H}_2\text{O})_n$, по составу близкую к стисииту $\text{Th}_4(\text{Na},\text{Ca})_8\text{K}_{4-x}[\text{Si}_{32}\text{O}_{80}]$ или к торнаситу $\text{Na}_{12}\text{Th}_3\text{Si}_{32}\text{O}_{76}(\text{H}_2\text{O})_{18}$. Эта фаза могла образоваться в условиях завершения эксперимента при падении температуры в качестве закалочной фазы, так как она формирует неидiomорфные зёрна (рисунок 9).



Рисунок 9. Результат опыта 5681 (светлые идиоморфные зёрна (1) – торит, серые неидиоморфные зёрна (2) – стисито- или торнаситоподобная фаза). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Глава 8. Особенности поведения тория на постмагматических стадиях. Эволюция ториевой минерализации в Ловозёрском массиве

По сравнению с другими щелочными массивами, Ловозёрский массив уникален по разнообразию и своеобразию ториевой минерализации. Собственные фазы тория в массиве представлены умбозеритами (Zn-, Mn- и Fe-доминантными), титан-ториевыми и натрий-ториевыми силикатами, ториевым фосфатом, торостенstrupином, торитом, хаттонитом (Шахмурадян, Ситникова, 1999). Кроме того, многие минералы содержат значительную (десятые доли процента - целые проценты) изоморфную примесь Th, замещающего REE, Ca, Na.

В магматических породах Ловозёрского массива одними из основных концентраторов тория являются минералы ряда стенstrupин-(Ce) – торостенstrupин, хотя по степени распространённости этих минералов в магматических породах Ловозеро в огромной степени уступает месторождению Кванефельд в массиве Илимаусак, где этот минерал является главным концентратором редкоземельных элементов, тория, урана (и дефицитного для этого массива фосфора), выделяясь на раннемагматических стадиях. В Ловозёрском массиве подавляющая масса этих элементов связана в форме других раннемагматических минералов (лопарит, апатит, эвдиалит), и роль стенstrupина, который формируется на поздней стадии магматической кристаллизации, относительно них оказывается намного менее значимой. В то же время, существенные количества редких элементов накапливаются в остаточных пересыщенных натрием и летучими компонентами порциях расплава, порождающих пегматиты, чем и можно объяснить одинаково широкое распространение стенstrupина в пегматитах Ловозера и Илимаусака при столь резких различиях в характере стенstrupиновой минерализации, наблюдаемых для пород этих двух массивов. При формировании эвдиалитоносной Ловозёрской интрузии насыщение щелочного расплава относительно стенstrupина в комплексе эвдиалитовых луввритов, по-видимому, происходило на более ранних стадиях по сравнению с дифференцированным комплексом. Это подтверждается более правильными формами выделения стенstrupина в эвдиалитовых луввритах. В.И. Герасимовский с соавторами (1966) отмечают накопление Mn, Fe, Na, Ca, REE, Th в породах эвдиалитового комплекса (III фаза) по сравнению с интрузивными фазами I и II. Это, видимо, способствовало более ранней кристаллизации стенstrupина в эвдиалитовых луввритах по сравнению с породами дифференцированного комплекса.

Содержание фосфора, наоборот, уменьшается в этом ряду, что, вероятно, связано с ранним выделением апатита. Таким образом, интерстициальный стенструпин Ловозёрского массива формируется на самых поздних стадиях магматического процесса, в отличие от кумулятивного стенструпина, который концентрируется в промышленных количествах в луавритах, науяитах и какортокитах Илимаусакской интрузии. Отсутствие промышленной стенструпиновой минерализации в Ловозёрском массиве связано с поздним выделением стенструпина в этих породах. Он кристаллизуется позже главных пороодообразующих минералов и нацело заполняет промежутки между их индивидами (червеобразные обособления в луавритах и фойяитах дифференцированного комплекса) или же даёт кристаллы изометричной формы при наличии достаточного объёма межзернового пространства (луавриты эвдиалитового комплекса).

В пегматитах Ловозера большую роль, помимо минералов ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин, играют и другие собственные минералы тория - умбозериты (Zn-, Mn- и Fe-доминантный), титан-ториевые силикаты, натрий-ториевые силикаты, ториевый фосфат, торит. Титан-ториевые силикаты и ториевый фосфат описаны автором настоящей работы впервые. Они, а также умбозериты и натрий-ториевые силикаты – эндемики Ловозера.

По минеральным парагенезисам можно выделить четыре последовательных стадии развития большинства ультращелочных пегматитов Ловозёрского массива, соответствующие понижению температуры (Пеков, 2005) (таблица 8): 1) раннепегматитовую, 2) ультращелочную позднепегматитовую (уссингитовую), 3) высокощелочную раннегидротермальную, 4) относительно низкощелочную позднегидротермальную.

На магматической стадии торий тесно связан с минералами редкоземельных элементов. Главным концентратором тория на этой стадии является лопарит, для которого экспериментальными исследованиями фазовых равновесий в системе лопарит-нефелин было показано широкое поле кристаллизации в агпаитовом расплаве (Векслер и др., 1983, 1985, 1989). В меньшей степени торий концентрируется в монаците, пирохлоре, ринките, апатите, в которые этот элемент входит в виде изоморфной примеси (Герасимовский и др., 1966; Семёнов, 1972). Собственно ториевые минералы на магматической стадии неизвестны. Таким образом, на магматической стадии большая часть тория концентрируется в оксидных фазах, в первую очередь в лопарите.

На раннепегматитовой стадии, как и в магматических породах массива, собственные минералы тория неизвестны, а из торийсодержащих минералов характерен лопарит. Содержания тория в нём (0.9 % ThO₂) близки к лопариту магматических пород (0.4-1.3 % ThO₂) (Герасимовский и др., 1966; Kogarko et al, 2002). На более поздних стадиях лопарит вытесняется (в том числе замещается) различными силикатами и фосфатами с Ti, Nb, REE, Th: баритолампрофиллитом, ломоносовитом, стенструпином-(Ce), вуоннемитом, беловитом, витуситом, нордитом (Пеков, 2001; Kogarko et al, 2002).

Таблица 8. Порядок кристаллизации ториевых (*) и торийсодержащих минералов в Ловозёрском массиве.

Минерал	Стадия				
	Магматическая	Раннепегматитовая	Уссингитовая	Высокощелочная раннегидротермальная	Низкощелочная позднегидротермальная
Лопарит (Na,Ce)(Ti,Nb)O ₃	—————				
Минералы группы пироклора (Ca,Na) ₂ Nb ₂ O ₆ (OH,F)	—————				
Стенструпин Na _{0.5} Ca _{1.3} (REE,Th) ₆ (Mn,Fe) _{4.5} [Si ₆ O ₁₈] ₂ [(Si,P)O ₄] ₆ (OH,F,O) _x ·nH ₂ O	—————	-----	—————	---	
Торостенструпин* Na _{0.5} Ca _{1.3} (Th,REE) ₆ (Mn,Fe) _{4.5} [Si ₆ O ₁₈] ₂ [(Si,P)O ₄] ₆ (OH,F,O) _x ·nH ₂ O	—————	-----	—————		
Умбозерит* Na ₃ Sr ₄ Th (Mn,Zn,Fe) [Si ₈ O ₂₄](OH)			—————		
Фосфат тория* Th _{1-x} PO ₄ ·nH ₂ O			-----	-----	—————
Беловит-(Ce) NaCeSr ₃ P ₃ O ₁₂ (OH)			—————	—————	
Na,Th-силикаты* (Na,K) ₄ Th ₃ [Si ₈ (O,OH) ₂₄]·nH ₂ O			—————		
Бербанкит (Na,Ce) ₃ (Sr,REE) ₃ (CO ₃) ₅				—————	
Лапландит-(Ce) Na ₄ CeTiPSi ₇ O ₂₂ ·5H ₂ O				—————	
Сейдит-(Ce) Na ₄ SrCeTiSi ₈ O ₂₂ F ·5H ₂ O				—————	
Сажинит-(Ce) Na ₂ CeSi ₆ O ₁₄ OH·nH ₂ O				—————	
Стеклоподобные Na,Th,REE-силикаты* (Na,REE,Th,Mn,Ti) ₃ Si ₈ O ₂₀ ·nH ₂ O				—————	
Тундрит-(Ce) Na ₃ Ce ₄ (Ti,Nb) ₂ [SiO ₄] ₂ (CO ₃) ₃ O ₄ (OH)·2H ₂ O				—————	
Na,Ti,Th-силикаты* (Na,Ca) ₀₋₆ Sr ₀₋₁ (Th,REE) Ti(Si ₈ O ₂₄)·nH ₂ O				—————	(декатинированная форма)
Карнасуртит-(Ce) (Ce,La,Th)(Ti,Nb) (Al,Fe)(Si,P) ₂ O ₇ (OH) ₄ ·3H ₂ O				-----	—————
Торит* Th(SiO ₄)				-----	—————
Минералы группы рабдофана (Ce,La,Nd)PO ₄ ·nH ₂ O					—————
Минералы группы монацита REE(PO ₄)					—————

Уссингитовый парагенезис начинается формироваться при температурах не ниже 400°C (данные по натритовому термометру: Zubkova et al, 2002) и представлен уссингитом, вуоннемитом, серандитом, манганнептунитом, ломоносовитом,

виллиомитом, цирсиалитом, натритом, натросилитом и др. Минералы этой стадии характеризуются очень высокими содержаниями натрия и отсутствием или очень низким содержанием воды. Уссингитовое тело, как правило, имеет две главных зоны – краевую, в которой концентрируются минералы редких элементов, в том числе тория, и ядро, обычно их не содержащее. Минералами-носителями тория на уссингитовой стадии оказываются главным образом силикаты (минералы ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин, умбозериты, натрий-ториевые силикаты), а также фосфат тория (Хомяков, 1990; Пеков, 2001).

На высокощелочной раннегидротермальной стадии происходит интенсивное замещение «сухих» минералов уссингитового парагенезиса более высоководными фазами: уссингит замещается натролитом, ломоносовит – борнеманитом, натросилит – гидросиликатами натрия, и др. (Хомяков, 1990; Пеков, 2001). По минералам ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин развиваются агрегаты редкоземельных и ториевых фаз: беловита-(Ce), лапландита-(Ce), сажинита-(Ce), витусита-(Ce), сейдита-(Ce), Na,Th- и Ti,Th-силикатов, Th,REE-силикатных стёкол. Также на этой стадии торий в небольших количествах входит в состав тундрита и бербанкита (Хомяков, 1990). Таким образом, торий и здесь концентрируется в основном в виде силикатов, в меньшей степени фосфатов, но, в отличие от предыдущей стадии, здесь более широко распространены торийсодержащие минералы редкоземельных элементов. Редкие элементы (Th, U, REE) разделяются по разным фазам.

Низкощелочная позднегидротермальная стадия наступает при температурах, видимо, ниже 200°C (Пеков и др., 2004). Растворы, реагируя с минералами более ранних стадий, изменяют их, вынося легкоподвижный натрий. На этой стадии образуются торит, карнасуртит, члены групп рабдофана (развиваются, обычно путём замещения, по минералам ряда стенструпина, витуситу, беловиту) и монацита (Пеков, 2001). Здесь торий концентрируется главным образом в фосфатах, содержащих редкоземельные элементы, а также в виде собственной фазы – торита.

Таким образом, в пегматитах наблюдаются высокие концентрации тория и самое большое разнообразие не только собственно ториевых фаз, но и минералов с существенной примесью этого элемента; важнейшие из них стенструпин, минералы групп апатита и рабдофана, умбозериты и натрий-ториевые силикаты (таблица 4). Главная масса минералов с высоким содержанием тория кристаллизуется на так называемой уссингитовой стадии – на максимуме щёлочности (Хомяков, 1990) при температурах не менее 350-400°C. С падением щёлочности и температуры активность тория уменьшается: в продуктах позднегидротермальной стадии ториевых минералов мало. В процессе эволюции высокощелочных природных систем от магматических к пегматитовым и гидротермальным усиливается тенденция тория к образованию собственных минералов. Разделение урана и тория происходит в основном не за счёт окисления урана до шестивалентного состояния, а, вероятно, в силу различного сродства фаз к U^{4+} и Th^{4+} , особенно усиливающегося в низкотемпературных условиях. Ториевые силикаты здесь представлены торитом, стисиитом, фазами состава $Na_2-5ThTiSi_8(O,OH)_{24} \cdot nH_2O$, $Na_2Th_3Si_8O_{23} \cdot nH_2O$, $(Th,Ca,Na)_4(Mn,Ti,Nb)_{1-2}(SiO_4)_4(PO_4) \cdot nH_2O$, $(Th,REE,Ca)_{1-x}Si(O,OH)_4 \cdot nH_2O$, $(Th,REE,Ca)(Ti,Nb)SiO_6 \cdot nH_2O$, $(Na,K,Ca,Ba)_2(Mn,Fe)_{0.5}(Th,REE)_1(Ti,Nb)_3(Si,Al)_8O_{25} \cdot nH_2O$, $(Na,K,Ca)_3(Mn,Fe)_2(Th,REE)_{3.5}(Ti,Nb)_3Si_8O_{32} \cdot nH_2O$, $(Na,K,Ca)_2(Th,REE)_5Zn_{1.5}(Ti,Nb)_{0.5}(Si,Al)_8O_{25} \cdot nH_2O$, урановые силикаты – фазами состава $Na_2U_2Si_3O_{11} \cdot nH_2O$, $Na_2USi_4O_{11} \cdot nH_2O$, $Na(U,Th)Si_3O_8(OH) \cdot nH_2O$, $NaUSi_6O_{14}(OH) \cdot nH_2O$.

В других агпаитовых комплексах мира минералы тория гораздо менее разнообразны и не образуют таких значительных скоплений, как в Ловозёрском массиве.

На позднепегматитовой и гидротермальной стадиях геохимия тория тесно связана с органическими веществами. Широкое распространение органических веществ в пегматитах Хибинского и Ловозёрского агпаитовых массивов неоднократно отмечалось рядом авторов (Лабунцов, 1937; Петерсилье, 1959, 1960; Линде, 1961; Петерсилье, 1964; Соколова, 1965; Зезин, Соколова, 1967; Галимов, Петерсилье, 1968; Флоровская и др., 1968; Лоскутов, Полежаева, 1968; Когарко и др., 1968, 1981; Нивин, 2002). Из всей совокупности имеющихся данных, как ранее опубликованных, так и вновь полученных, следует, что в подавляющей части макропроявления конденсированных органических веществ наблюдаются среди поздних минеральных ассоциаций, образование которых происходило на гидротермальной стадии формирования агпаитовых пегматитов Хибинского и Ловозёрского массивов. Вследствие высокой щёлочности магматических расплавов, из которых формировались нефелиновые сиениты агпаитового ряда, эти массивы также характеризуются высокими содержаниями ряда редких элементов (Th, U, Nb, Ta и др.) (Когарко, 1977), которые, являясь некогерентными, накапливаются на поздних стадиях формирования агпаитовых массивов. Более детальное изучение макрообособлений органических веществ показало их постоянную пространственную связь с минералами редких элементов (в первую очередь Th, а также REE, U, Y, Ti, Nb, Zr, Sr и др.) в этих объектах (Чуканов и др., 2005, 2006). Очевидно, эта связь не случайна. Тонкие сростания твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) с минералами редких элементов типичны для гидротермальных зон агпаитовых пегматитов. В подавляющем большинстве случаев в ториевых минералах из поздних ассоциаций в пегматитах Хибин и Ловозера с помощью метода ИК-спектроскопии обнаруживаются высокие содержания захваченных при кристаллизации окисленных ароматических соединений. В свою очередь, кислородсодержащие битуминозные вещества, обогащённые ароматическими компонентами и образовавшиеся в щелочных пегматитах на низкотемпературных стадиях, почти всегда содержат обильные микроскопические вроски минералов, в составе которых главными компонентами являются Th, REE, реже U, Y, Sr и другие редкие элементы. В изученных для сравнения образцах ториевых и редкоземельных минералов из продуктов более ранних (магматической и раннепегматитовой) стадий щелочных массивов ТБВ либо не обнаруживаются, либо присутствуют в следовых количествах.

Заключение

1. Впервые найдены и изучены минералы ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин в магматических породах дифференцированного уртит-фойяит-луявритового комплекса и комплекса эвдиалитовых луйвритов Ловозёрского массива. Статистика анализов свидетельствует о парном изоморфизме по схеме: $Si^{4+}+Th^{4+} \leftrightarrow P^{5+}+REE^{3+}$. Обратная корреляция между содержаниями кремния и натрия и слабая прямая корреляция между фосфором и натрием могут указывать на изоморфизм: $P^{5+}+Na^{+} \leftrightarrow Si^{4+}+M^{2+}$ ($M^{2+}=Mn, Fe, Mg, Zn$). В магматических породах массива Илимаусак в Гренландии стенструпин широко распространён и является главным концентратором редкоземельных элементов, тория, урана и фосфора, тогда как в Ловозёрском массиве подавляющая масса этих элементов связана в

раннемагматических минералах (лопарит, апатит, эвдиалит), стенструпин же формируется лишь на позднемагматической стадии. В то же время, в пегматитах Ловозера и Илимаусака стенструпин одинаково широко распространён. Отсутствие промышленной стенструпиновой минерализации в Ловозёрском массиве связано с поздним выделением стенструпина, когда конвекционно-гравитационные процессы, приводящие к формированию месторождений кумулятивного типа, невозможны.

2. Выделены основные минералы-концентраторы тория в пегматитовом процессе. Основными концентраторами тория в ультраагпаитовых пегматитах Ловозёрского массива являются минералы ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин, умбозериты, титан-ториевые силикаты, натрий-ториевые силикаты. Титан-ториевые силикаты и ториевый фосфат, впервые описанные автором, умбозериты и натрий-ториевые силикаты – эндемики Ловозера. Четыре последовательных стадии развития большинства ультращелочных пегматитов Ловозёрского массива, выделенные по минеральным парагенезисам, характеризуются своими особенностями минералогии и поведения тория: 1) раннепегматитовая: основным концентратором тория является малораспространённый здесь лопарит, а собственно ториевые минералы неизвестны; 2) уссингитовая: концентраторы тория представлены главным образом силикатами – минералами ряда стенструпин-(Ce)-торостенструпин, умбозеритами, натрий-ториевыми силикатами; 3) высокощелочная раннегидротермальная: видообразующий и примесный торий входит в состав силикатов и фосфатов, образующих псевдоморфозы по стенструпину, происходит разделение Th, U и REE с образованием собственных минералов этих элементов; 4) относительно низкощелочная позднегидротермальная: здесь формируется торит, а также содержащие очень мало натрия и калия фосфаты и фосфатосиликаты тория.

3. В пегматитах Ловозёрского и Хибинского щелочных массивов установлена тесная связь тория с органическим веществом. Аномально высокая подвижность тория на поздних стадиях пегматитообразования в Ловозёрском массиве, вероятно, объясняется образованием его водорастворимых комплексных соединений, в т.ч. с органическими веществами. На гидротермальной стадии минералообразования обособления твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) являются концентраторами тория, в меньшей степени REE, U ряда других редких элементов. Внутри скоплений органических веществ обнаружены микровключения торита, стисиита, Th-, Na,Th-, Ti,Th-, Na,Zn,Th-, Na,Ti,Th- Ca,Nb,Th-, K,Ca,Ti,Th-, Na,Ca,Mn,Ti,Th-силикатов, Mn,Th-фосфосиликата, Na,U-силикатов, REE карбонатов, а выделения минералов ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин, Na,Th-силикатов, беловита, карнасуртита и др. обычно содержат микровключения и/или оторочки битуминозных веществ. Замещение стенструпина поздними минералами в пегматитовом теле Шкатулка сопровождается привнесением 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 каждого из этих элементов. Минералогия гетерофазных образований, содержащих ТБВ, чрезвычайно разнообразна. В гидротермалитах 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. Минералы тех же редких элементов, кристаллизовавшиеся на более ранних стадиях, не содержат ТБВ. Похожая картина наблюдается и для ТБВ, широко распространённых в гранитных пегматитах разных типов: они, как правило, тоже обогащены рядом «битумофильных» редких элементов (U, Th, Y, Ln, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, W, Sn), который почти совпадает с набором

«углефильных» элементов в твёрдых каустобиолитах. При этом образование углеродистых веществ приурочено к стадиям кристаллизации минералов ряда характерных некогерентных редких элементов.

4. Торий из ловозерского стенструпинсодержащего луяврита лучше всего выщелачивается растворами HCl, оксалатом аммония и трилоном Б, а редкоземельные элементы – HCl. Для выщелачивания радиоактивных и редкоземельных элементов из фойяита со стенструпином наиболее эффективны растворы HCl, оксалата аммония и трилона Б. В качестве концентратора при выщелачивании редкоземельных и радиоактивных элементов из ловозерских пород оптимально использовать современные полимерные сорбенты – сильно набухающие гидрогели.

5. В ходе экспериментов при температурах 400, 550 и 800 °С и давлении 1 и 2 кбар образуются торит (стабильная фаза с большим полем устойчивости), а также стисиитоподобная фаза, которая, вероятно, в условиях завершения эксперимента на спаде температуры могла являться закалочной, так как она формирует неидiomорфные зёрна. Возможно, поле устойчивости натрий-ториевого силиката лежит в области более низких температур.

Публикации по теме диссертации

Глава в книге

1. Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Сорохтина Н.В., Пеков И.В., Ермолаева В.Н. Проблемы рудоносности щелочного магматизма // В книге Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых М.: ИГЕМ РАН, 2006. С. 431-480.

Статьи

1. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. Железистый аналог сепиолита и условия его образования в приконтактовой зоне Ловозёрского щелочного массива // Геохимия. 2002. № 12. С. 1355-1360.
2. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Чуканова (Ермолаева) В.Н., Мёккель Ш. Ферросапонит $\text{Ca}_{0.3}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – новый триоктаэдрический смектит (Эвенкия) // ЗВМО. 2003. № 2. С. 68-74.
3. Серёдкин М.В., Органова Н.И., Кривовичев С.В., Армбрустер Т., Моисеев М.М., Чуканов Н.В., Чуканова (Ермолаева) В.Н., Бернс П.К., Марсий И.М., Звягин Б.Б., Кононкова Н.Н., Сивцов А.В. Глаголевит $\text{NaMg}_6[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH}, \text{O})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал // ЗВМО. 2003. № 1. С. 67-75.
4. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Когарко Л.Н., Вильямс Ч.Т., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Особенности состава и генезиса стенструпина из магматических пород Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) // Геохимия. 2004. № 4. С. 355-369.
5. 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 // Труды Минералогического музея РАН (Новые данные о минералах). 2005. Т. 40. С. 80-94.
6. 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. С. 774-789.
 7. Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Сорохтина Н.В., Пеков И.В., Ермолаева В.Н. Проблемы рудоносности щелочного магматизма // В книге: Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых М.: ИГЕМ РАН, 2006. С. 431-480.
 8. Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. Ториевая минерализация в высокощелочных пегматитах Ловозерского массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2007. Т. 139. № 1. С. 3-25.
 9. 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.
 10. Chukanov N.V., Pekov I.V., Ermolaeva V.N. The role of organic matter in peralkaline pegmatites: comparison of minerogenetic and technological processes // In the book: Minerals as Advanced Materials I (Ed. S. Krivovochev). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, 255 p. P. 221-229.
 11. Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Когарко Л.Н. Геохимическая и генетическая роль органических веществ в постмагматических дифференциатах щелочных массивов // ЗРМО. 2008. Ч. 137. Вып. 5. С. 17-33.
 12. Чуканов Н.В., Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Лахти С. Углеродистые вещества пегматитах различных генетических типов и их роль в формировании минеральных ассоциаций // Новые данные о минералах. 2009. Вып. 44. С. 11-23.
 13. Chukanov N.V., Pekov I.V., Ermolaeva V.N. Organic matter as an important cause for mineral diversity in peralkaline pegmatites // Mineral Diversity, Research and Preservation". Sofia, Earth and Man Foundation, 2009. P. 165-171.
 14. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Перепелицына Е.О., Ермолаева В.Н., Возчикова С.А. О связи оксосиликатной ниобиевой минерализации с органическим веществом в щелочных пегматитах Хибинского массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2010. Ч. 139. № 2. С. 32-42.
 15. Колесов Г.М., Ермолаева В.Н., Михайлова А.В., Когарко Л.Н. Гидрогели как новые концентраторы редкоземельных и радиоактивных металлов в процессах их выщелачивания из пород Ловозерского массива // Геохимия. 2012. № 3. С. 333-336.
 16. Саввин С.Б., Ахметьева Н.П., Михайлова А.В., Ермолаева В.Н., Подколзин И.В. Редкоземельные элементы в торфах Московской и Тверской областей // ДАН РАН. 2013. Т. 448, № 1 (в печати).

Тезисы докладов

1. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Вариации химического состава умбозерита // Материалы Всероссийского семинара "Геохимия магматических пород. Школа Щелочной магматизм Земли". М.: ГЕОХИ РАН, 2000. С. 155-156.

2. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В. Умбозерит и сейдит - родственные минералы? // Материалы Международного симпозиума "Минералогические музеи в XXI веке". СПб.: СПбГУ, 2000. С. 126-127.
3. Чуканова (Ермолаева) В.Н. Минералогия и особенности поведения тория в высокощелочных пегматитах Ловозёрского массива // Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам. Вып. 6. М.: МГУ, 2001. С. 133.
4. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Некоторые особенности поведения тория в высокощелочных пегматитах Ловозёрского массива, Кольский полуостров // Материалы всероссийского семинара "Геохимия магматических пород. Школа Щелочной магматизм Земли". М.: ГЕОХИ РАН, 2001. С. 72-73.
5. Чуканова (Ермолаева) В.Н. Особенности поведения тория на пегматитовом, гидротермальном и гипергенном этапах эволюции высокощелочных массивов // Материалы всероссийского семинара "Геохимия магматических пород. Школа Щелочной магматизм Земли". М.: ГЕОХИ РАН, 2002. С. 101-102.
6. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Возможные источники тория и способы его высвобождения при выветривании агпаитовых пород // Материалы к Годичному собранию ВМО "Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития)". М.: РАН, 2002. С. 189-191.
7. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Ториевая минерализация в высокощелочных пегматитах Ловозёрского щелочного массива (Кольский полуостров) // Материалы IV Международного симпозиума "Минералогические музеи". СПб.: СПбГУ, 2002. С. 211-212.
8. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Чуканова (Ермолаева) В.Н. О природе хибинского "карбоцера" и формах нахождения в нём тория и редкоземельных элементов // Труды XXI Всероссийского семинара и школы Щелочной магматизм Земли. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, 2003. С. 165-166.
9. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. О натрий-ториевых силикатах в ультращелочных пегматитах Ловозёрского массива, Кольский полуостров // Труды XXI Всероссийского семинара и школы Щелочной магматизм Земли. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, 2003. С. 167-168.
10. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Когарко Л.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Новые данные о стенструпине // Труды XXI Всероссийского семинара и школы Щелочной магматизм Земли. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, 2003. С. 168-169.
11. Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В. О взаимоотношениях органических веществ с минералами тория в пегматитах Ловозёрского и Хибинского щелочных массивов // Геохимия магматических пород. Труды научной школы "Щелочной магматизм Земли". ГЕОХИ РАН: 2005. С. 53-55.
12. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В., Ермолаева В.Н. Взаимосвязь углеродистого и минерального веществ в агпаитовых пегматитах // Материалы II Российского совещания по органической минералогии. Петрозаводск: 2005. С. 195-197.
13. Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Некрасов А.Н. О роли органических веществ в редкометальной минерализации постмагматических

- дифференциатов Хибино-Ловозёрского комплекса // Материалы II Российского совещания по органической минералогии. Петрозаводск: 2005. С. 177-178.
14. Ermolaeva V.N., Kogarko L.N., Williams C.T., Pekov I.V., Chukanov N.V. The composition of steenstrupine - concentrator of rare earth and radioactive elements - from the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula) // Moscow. 2006. IAGOD. Conf. Abs. P. 18-19.
 15. Ермолаева (Чуканова) В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Последовательность образования ториевых минералов в пегматитах Ловозёрского массива (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород. Миасс. 2006. С. 80-83.
 16. Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Шлюкова З.В. Генетическая роль битуминозных веществ в апатитовых пегматитах (на примере пегматита г. Хибинпахкчорр, Хибинский массив) // Тезисы совещания "Щелочной магматизм Земли и его рудоносность". Киев. 2007. С. 64-67.
 17. Chukanov N.V., Pekov I.V., Ermolaeva V.N. Organic matter as an important cause for mineral diversity in peralkaline pegmatites // IV International symposium "Mineral Diversity: Research and Preservation". Sofia, October 7-10, 2007. P. 42.
 18. Chukanov N.V., Pekov I.V., Ermolaeva V.N. The role of organic matter in peralkaline pegmatites: comparison of minerogenetic and technological processes // Int. Workshop "Minerals as Advanced Materials I". Apatity, 2007, July 8-10. P. 181-189.
 19. Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В. Роль органического вещества в эволюции гидротермалитов Ловозёрского и Хибинского массивов // Материалы XXV Всероссийского семинара с участием стран СНГ. Школа Щелочной магматизм Земли. СПб-М.: ГЕОХИ РАН, 2008. С. 51-53.
 20. Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V. Carboniferous compounds in pegmatites of different genetic types: comparative study // Geochemistry of magmatic rocks. XXVI International conference School "Geochemistry of alkaline rocks". 2009. P. 50-52.
 21. Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V. Reduced forms of carbon in pegmatites // 24th Int. Meeting on Organic Geochemistry, Bremen, Germany 6th – 11th September 2009. P. 524.
 22. Саввин С.Б., Колесов Г.М., Михайлова А.В., Ермолаева В.Н. Особенности нейтронно-активационного анализа геологических образцов: твердых – в порошке и жидких – в полимерных микрокапсулах на основе гидрогелей // 10-я международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М., 2009. С. 302-305.
 23. Когарко Л.Н., Колесов Г.М., Михайлова А.В., Ермолаева В.Н., Цизин Г.И., Саввин С.Б. О проблеме определения редких элементов из многокомпонентных растворов // V Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые – наукам о Земле». М.: РГГРУ, 2010. С. 97.
 24. Колесов Г.М., Михайлова А.В., Ермолаева В.Н., Савин С.Б., Когарко Л.Н. Особенности нейтронно-активационного анализа геологических образцов в исходной форме и сорбированных полимерным гидрогелем // ВЕСТНИК ОНЗ РАН, 2010. Том 2. С. 137-140.

25. Chukanov N.V., Pekov I.V., Perepelitsina E.O., Ermolaeva V.N., Vozchikova S.A. Formation of bituminous substance in the presence of Nb-rich microporous silicates in pegmatites of the Khibiny massif // *Geochemistry of magmatic rocks. XXVII International Conference School "Geochemistry of alkaline rocks". Moscow-Koktebel', 2010. P. 44-46.*
26. Kolesov G.M., Ermolaeva V.N., Mikhailova A.V., Kogarko L.N., Savvin S.B. Elaboration of a variant of chemical analysis (on example of the Lovozero massif rocks) // *Geochemistry of magmatic rocks. XXVII International Conference School "Geochemistry of alkaline rocks". Moscow-Koktebel', 2010. P. 74-75.*
27. Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V. Organic substance in postmagmatic differentiates of alkaline complexes and they role in mineral-forming processes // *Alkaline rocks: petrology, mineralogy, geochemistry. Kyiv, 2010. P. 28-29.*
28. Ермолаева В.Н., Котельников А.Р., Некрасов А.Н. Синтез натрий-ториевого силиката // *XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии. Черноголовка, 2010. С. 208-210.*
29. Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Моисеев М.М. Формы концентрирования тория в породах Ковдорского массива // *Международная конференция «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма». Минск, 2011. С. 71-72.*
30. Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Новые данные о минералах с аномальными составами легких лантаноидов в высокощелочных пегматитах // *Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма. Судак-Москва, 2012. С. 52-53.*
31. Михайлова А.В., Ермолаева В.Н., Когарко Л.Н., Саввин С.Б. Концентрирование и определение РЗЭ В Ловозёрском массиве. V Международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья). ISSE-2012. 15 июля - 30 сентября 2012 г. Владивосток: Дальнаука, 2012. С. 147-150.
32. Ермолаева В.Н., Михайлова А.В., Колесов Г.М., Когарко Л.Н. Выщелачивание редкоземельных и радиоактивных металлов из пород Ловозёрского массива и их концентрирование гидрогелями // *Труды Всероссийской конференции с участием иностранных ученых "Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами". Томск, 2012. С. 93-95.*

Отпечатано в ОНТИ ГЕОХИ РАН
Тираж 120 экз.