

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**  
**ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**  
**им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РАН**

На правах рукописи

Ермолаева Вера Никитична

**Минералогия и особенности поведения тория в  
высокощелочных породах Ловозёрского массива  
(Кольский полуостров)**

Специальность - 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков  
полезных ископаемых

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научные руководители

доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик Л.Н. Когарко

доктор геолого-минералогических наук, профессор И.В. Пеков

**Москва, 2013 г.**



## Содержание

	стр.
Введение.....	5
Глава 1. Минералогия и геохимия тория в Ловозёрском массиве (по литературным данным).....	10
1.1. Минералогия тория в высокощелочных массивах.....	12
1.2. Геологическое строение Ловозёрского массива.....	16
1.3. Минералогия и геохимия тория и редкоземельных элементов в Ловозёрском массиве.....	18
Глава 2. Фактический материал и методы исследований.....	22
2.1. Фактический материал.....	22
2.2. Общая характеристика изученных в работе образцов.....	22
2.3. Методы исследований.....	34
Глава 3. Минералы ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин в агпайтовых магматических породах и постмагматических образованиях.....	35
Глава 4. Ториевые фазы в пегматитах и гидротермалитах Ловозёрского массива.....	52
4.1. Химический состав.....	52
4.2. ИК-спектроскопия.....	58
4.3. Рентгенография и электронная микродифракция.....	61
4.4. Термогравиметрический анализ.....	63
4.5. Оптические характеристики.....	64
Глава 5. Взаимосвязь ториевой минерализации с органическим веществом в агпайтовых пегматитах.....	64
5.1. Проблема механизма переноса тория в низкотемпературных условиях.....	64

<b>5.2. Результаты исследования парагенезисов, содержащих ториевую минерализацию и органическое вещество.....</b>	<b>71</b>
<b>5.3. Некоторые аспекты эволюции органического вещества на поздних стадиях формирования агпаитовых ассоциаций.....</b>	<b>108</b>
<b>Глава 6. Выщелачивание тория и других редких элементов из стенструпина пегматитов и из пород Ловозёрского массива (экспериментальные данные).....</b>	<b>113</b>
<b>Глава 7. Синтез ториевых силикатов в щелочных условиях.....</b>	<b>119</b>
<b>Глава 8. Особенности поведения тория на постмагматических стадиях. Эволюция ториевой минерализации в Ловозёрском массиве.....</b>	<b>121</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>132</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>135</b>

## Введение

### 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 стениструпиновой 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 луявритах 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 агпайтовых 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  $\text{HCl}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ . При этом Th из луявритов наиболее эффективно выщелачивается растворами  $\text{HCl}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ , а *REE* -  $\text{HCl}$ . Для проб фойяитов наиболее эффективными для выщелачивания радиоактивных и редкоземельных элементов оказались растворы  $\text{HCl}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ . 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 стенструпин-(Ce) – торостенструпин являются характерными концентраторами тория в пегматитах и магматических породах дифференцированного уртит-фойяит-луявритового комплекса и эвдиалитовых луявритов Ловозёрского массива. Отсутствие промышленной стенструпиновой минерализации в Ловозере, в отличие от Илимаусака (Гренландия), связано с кристаллизацией на ранней магматической стадии лопарита, пирохлора, апатита, концентрирующих главную часть Th вместе с *REE*. Стенструпин 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



фазаобразующего 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 луврита 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, возникшая, 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. Вильямсу, В.Т. Дубинчуку, И.С. Наумовой, А.Е. Задову, В.В. Неделько, Бычковой Я.В., Колесову Г.М., Михайловой А.В. 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)**

Собственных минералов тория в природе известно всего 21; около половины из них относится к классу силикатов (таблица 1). Столь малое число минеральных видов обусловлено относительно низким кларком тория ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  %) и, главное, способностью этого элемента рассеиваться в виде изоморфной примеси в породообразующих и особенно в акцессорных минералах. Для магматических формаций отмечается заметное нарастание содержания тория от ультраосновных к кислым и щелочным породам (таблица 2).

Таблица 1. Собственные минералы тория (Mandarino, Back, 2004; Atencio et al, 2004)

<b>СИЛИКАТЫ</b>	
Торит*	Th[SiO <sub>4</sub> ] тетра.
Хаттонит*	Th[SiO <sub>4</sub> ] мон.
Торогуммит	Th[SiO <sub>4</sub> ] <sub>1-x</sub> (OH) <sub>4x</sub>
Эканит	ThCa <sub>2</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ]
Стисиит	Th(Na,Ca) <sub>2</sub> K <sub>1-x</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ]
Туркестанит	Th(Ca,Na) <sub>2</sub> (K <sub>1-x</sub> □ <sub>x</sub> )[Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ]·nH <sub>2</sub> O
Торостенструпин*	Na <sub>0.5</sub> Ca <sub>1.3</sub> (Th,REE) <sub>6</sub> (Mn,Fe,Al,Ti) <sub>4-5</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>2</sub> [(Si,P)O <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (OH,F,O) <sub>x</sub> ·nH <sub>2</sub> O
Торнасит	(Na,K)Th[Si <sub>11</sub> (O,H <sub>2</sub> O,F,Cl) <sub>33</sub> ]
Умбозерит*	Na <sub>3</sub> Sr <sub>4</sub> Th(Mn,Zn,Fe,Mg)[Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> ](OH)
Чиприаниит	Ca <sub>4</sub> [(Th,U)REE] <sub>2</sub> Al□ <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> B <sub>4</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub>
Кутиньоит	(Th,Ba,K,Ca)(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Si,P) <sub>5</sub> O <sub>13</sub> ·3H <sub>2</sub> O
<b>ФОСФАТЫ</b>	
Брабантит	CaTh(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Брокит	Ca <sub>0.5</sub> Th <sub>0.5</sub> (PO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O
Грейит	(Th,Pb,Ca)(PO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O
Эйлеттерсит	(Th,Pb) <sub>1-x</sub> Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ,SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
Кивуит	(Th,Ca,Pb)H <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> ·7H <sub>2</sub> O
Алтупит	AlTh(UO <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O(OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> ·15H <sub>2</sub> O
<b>КАРБОНАТЫ</b>	
Торбастнезит	Th(Ca,Ce)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O
Тулюокит	Na <sub>6</sub> BaTh(CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O
<b>ОКСИДЫ</b>	
Торианит	ThO <sub>2</sub>
Торутит	(Th,U,Ca)Ti <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub>

\* – известны в Ловозёрском массиве.

Таблица 2. Содержания тория (мас. % · 10<sup>-3</sup>) в породах разного состава.

Тип пород	Содержания тория (в скобках - пределы содержаний)
Ультраосновные породы	0.0005*
Основные и средние породы	0.5*
Кислые породы	1.8*
Щелочные породы базальтоидного и гранитоидного рядов	6.5*
Нефелиновые сиениты	до 60**
Породы Ловозёрского массива в целом: в том числе:	3.5***;
породы I фазы (5 % объёма массива)	1.9 (0.7-3.2)***;
породы II фазы (77 % объёма массива)	3.5 (0.2-9.1)***;
породы III фазы (18 % объёма массива)	3.6 (0.3-14)***;
породы IV фазы (менее 0.01 % объёма массива)	1.1 (0.6-1.5)***.

Примечания: \* по данным Д.И. Рябчикова и Е.К. Гольбрайха (1960); \*\* по данным К.А. Власова с соавторами (1959); \*\*\* по данным В.И. Герасимовского с соавторами (1966).

### 1.1. Минералогия тория в высокощелочных массивах

По сравнению с содержанием тория в ультраосновных ( $5 \cdot 10^{-7} \%$ ), основных ( $3 \cdot 10^{-4} \%$ ) и кислых ( $1.8 \cdot 10^{-3} \%$ ) породах, его содержание в агпаитовых нефелиновых сиенитах достаточно велико –  $1.3 \cdot 10^{-3} \%$  ThO<sub>2</sub> для Хибинского массива (Поляков, 1970),  $3.5 \cdot 10^{-3} \%$  ThO<sub>2</sub> для Ловозёрского массива,  $2.8-16 \cdot 10^{-3} \%$  ThO<sub>2</sub> (среднее содержание  $3.9 \cdot 10^{-3} \%$  ThO<sub>2</sub>) для массива Илимаусак. Даже в магматических породах ультраагпаитовых щелочных массивов содержится значительное количество тория ( $1.2 \cdot 10^{-3} \%$  для Ловозёрского массива,  $3.8 \cdot 10^{-3} \%$  для массива Илимаусак), но наибольших величин содержание этого элемента (в среднем  $6.2 \cdot 10^{-3} \%$ ) достигает в постмагматических образованиях: пегматитах и гидротермалитах, в которых наблюдается максимальное разнообразие его минералов (Герасимовский и др., 1966; Герасимовский, 1969). Рассмотрим распределение тория по минералам разных стадий на примере нескольких высокощелочных массивов (Хибины (Кольский полуостров), Илимаусак (Гренландия), Мурун (Алданский щит), Джелису, Дарай-Пиоз (Таджикистан), Сент-Илер (Квебек, Канада)) (таблица 3).

**Хибинский массив (Кольский полуостров).** В магматических породах в качестве акцессорного минерала пироксенитов и перидотитов обнаружен перовскит, содержащий небольшие количества тория (около  $0.02 \%$  ThO<sub>2</sub>). В редкоземельной разновидности перовскита кнопите (Ca,REE)TiO<sub>3</sub> (акцессорном минерале лувритов и апатит-нефелиновых пород) содержится больше тория ( $0.2-0.6 \%$  ThO<sub>2</sub>). Также в магматических породах (хибинитах, фойяитах, рисчорритах) встречен лопарит с  $1.1-1.2 \%$  ThO<sub>2</sub> (Костылёва-Лабунцова и др., 1978).

В пегматитах контактовых пород массива А.П. Хомяковым (1990) обнаружен бритолит (Ce,Ca)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>,PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F) с содержанием ThO<sub>2</sub>  $1.4-1.6 \%$ , а Е.Е. Костылёвой-Лабунцовой с соавторами (1978) обнаружен бритолит с содержанием ThO<sub>2</sub>  $0.3-0.8 \%$ . Ринкит в пегматитах хибинитов содержит  $0.3-0.9 \%$  ThO<sub>2</sub>, а рисчорритов -  $0.1 \%$  ThO<sub>2</sub>, ловчоррит из пегматитов хибинитов -  $0.2-0.7 \%$  ThO<sub>2</sub>, а из пегматитов рисчорритов –  $0.7-1.2 \%$  ThO<sub>2</sub>. В пегматитах, залегающих среди фенитов, рисчорритов, ийолитов встречается лопарит с  $0.2-1.2 \%$  ThO<sub>2</sub>. Высокоториевая разновидность лопарита «иринит» (из пегматита в фойяите) содержит  $13 \%$  ThO<sub>2</sub> (Костылёва-Лабунцова и др., 1978). В ультращелочных гидротермалитах обнаружен тулиокит BaNa<sub>6</sub>Th(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O ( $24.3 \%$  ThO<sub>2</sub>) (Хомяков, 1990).

В продуктах гипергенного изменения ринкита содержится от  $0.3$  до  $4.1 \%$  ThO<sub>2</sub> (Костылёва-Лабунцова и др., 1978).

**Массив Илимаусак (Гренландия).** На магматической стадии развития ультраагпаитовых пород массива образуются: алланит ( $1.8 \%$  ThO<sub>2</sub>), монацит ( $0.1 \%$  ThO<sub>2</sub>), ринкит ( $0.3-0.4 \%$  ThO<sub>2</sub>), стенструпин ( $2.1-2.4 \%$  ThO<sub>2</sub>), джоакинит ( $0.4 \%$  ThO<sub>2</sub>) (Семёнов, 1969).

Таблица 3. Содержание тория в его минералах-концентраторах, кристаллизовавшихся на разных стадиях развития Хибинского, Илимаусакского, Мурунского массивов, массивов Джелису, Дарай-Пиоз и Сент-Илер.

Минерал (лит. источники)	Идеализированная формула	Содержание ThO <sub>2</sub> , мас. %	Стадии	Степень распространённости
<b>Хибинский массив</b>				
Перовскит (1)	CaTiO <sub>3</sub>	до 0,6	магматическая и пегматитовая	акцессорный минерал
Лопарит (1)	(Na,Ce)(Ti,Nb)O <sub>3</sub>	0.2-1.2	магматическая и пегматитовая	акцессорный минерал (до породообразующего)
Бритолит (1,2)	(Ce,Ca) <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ,PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F)	0.3-1.6	пегматитовая	встречен в пегматитах контактовых пород
Тулиоцит (1)	BaNa <sub>6</sub> Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	~24.3	гидротермальная	редок
Ринкит (1)	(Ca,Ce) <sub>4</sub> Na(Na,Ca) <sub>2</sub> Ti[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (O,F) <sub>2</sub>	0.1-1.2	магматическая и пегматитовая	акцессорный минерал
Изменённый ринкит (1)		0.3-4.1	гипергенная	
<b>Массив Илимаусак</b>				
Алланит (3)	(Ce,Y)Ca(Al,Fe) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	до 1.8	магматическая	акцессорный минерал
Ринкит (3)	(Ca,Ce) <sub>4</sub> Na(Na,Ca) <sub>2</sub> Ti[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (O,F) <sub>2</sub>	магматический ~0.3 пегматитовый 0.4-1.2	магматическая и пегматитовая	широко распространён
Стенструпин (3)	Na <sub>0.5</sub> Ca <sub>1-3</sub> (REE,Th) <sub>6</sub> (Mn,Fe,Al,Ti) <sub>4-5</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>2</sub> [(Si,P)O <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (OH,F,O) <sub>x</sub> ·nH <sub>2</sub> O	магматический 2.1-2.4 пегматитовый 3.8-3.9, иногда до 5	магматическая и пегматитовая	широко распространён в породах и дериватах массива
Монацит (3)	REE(PO <sub>4</sub> )	~0.1	магматическая и пегматитовая	акцессорный минерал
Джоакинит-(Ce) (3)	Ba <sub>2</sub> NaCe <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> Ti <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>26</sub> (OH)·H <sub>2</sub> O	0.4-3.2	магматическая и пегматитовая	обнаружен в пегматите фойяитов
Бритолит (3)	(Ce,Y,Ca) <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ,PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F)	~0.7	пегматитовая	распространён в пегматитах контактовой зоны
Пирохлор (3)	(Ca,Na) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH,F)	~0.7	пегматитовая и гидротермальная	часто встречается в пегматитах и гидротермальных образованиях
Тундрит (3)	Na <sub>3</sub> (Ce,La,Nd) <sub>4</sub> (Ti,Nb) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH)·2H <sub>2</sub> O	0-0.7	пегматитовая и гидротермальная	обнаружен в трёх пегматитах
Рабдофан (3)	REEPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0-3.3	гидротермальная	распространён в пустотах друз и псевдоморфозах по неизвестному минералу

Минерал (лит. источники)	Идеализированная формула	Содержание ThO <sub>2</sub> , мас. %	Стадии	Степень распространённости
<b>Мурунский массив</b>				
«Силикат тория» (4)	Th <sub>2</sub> (Ca,Ba,Sr)(Si <sub>9</sub> O <sub>22</sub> )(OH)·nH <sub>2</sub> O	35.3-38.9	магматическая	обнаружен в кальцитовых карбонатитах
Торит (4)	ThSiO <sub>4</sub>	53.7-62.4	магматическая	распространён в кальцитовых карбонатитах
Эканит (4)	ThCa <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	~22.5	постмагматическая	распространён в чароититах
Туркестанит (4)	ThCa <sub>2</sub> (K <sub>1-x</sub> □ <sub>x</sub> )Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	18.3-27.6	постмагматическая	распространён в чароититах
Браннерит (4)	UTi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.9-1.2	метасоматическая	встречен в зонах метасоматического изменения
Хаттонит (4)	ThSiO <sub>4</sub>	?	пегматитовая или гидротермальная	встречен в прожилках кварца и карбонатов в интерстициях минералов
<b>Массив Джелису</b>				
Туркестанит (5)	Th(Ca,Na) <sub>2</sub> (K <sub>1-x</sub> □ <sub>x</sub> )Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ·nH <sub>2</sub> O	30.8-31.2	постмагматическая	широко распространён
<b>Массив Дарай-Пиоз</b>				
Туркестанит (5)	Th(Ca,Na) <sub>2</sub> (K <sub>1-x</sub> □ <sub>x</sub> )Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ·nH <sub>2</sub> O	16.2-27.7	постмагматическая	широко распространён
Урансодержащий торит (6)	(Th <sub>0.9</sub> U <sub>0.1</sub> )SiO <sub>4</sub>	68.8	пегматитовая	встречен в пегматитах
Араповит (7)	CaNaK(U <sub>0.8</sub> Th <sub>0.2</sub> )Si <sub>8</sub> (O,OH) <sub>20</sub> ·8H <sub>2</sub> O	5.5	гидротермальная	встречена в пегматитах
<b>Массив Сент-Илер</b>				
Стисиит (8)	ThNa <sub>2</sub> (K <sub>1-x</sub> □ <sub>x</sub> )Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	24.2-30.0	низкотемпературная гидротермальная	обнаружен в полостях пегматитов
Торнасит (9)	(Na,K)ThSi <sub>11</sub> (O,F,OH) <sub>25</sub> ·8H <sub>2</sub> O	21.9-23.5	низкотемпературная гидротермальная	обнаружен в полостях пегматитов

1 - (Костыльёва-Лабунцова и др., 1978); 2 - (Хомяков, 1990); 3 - (Семёнов, 1969); 4 - (Конев и др., 1996); 5 - (Паутов и др., 1997); 6 - (Семёнов, Дусматов, 1975); 7 - (Агаханов и др., 2004); 8 - (Perrault, Richard, 1973); 9 - (Ansell, Chao, 1987).

Ринкит (0.4-1.2 % ThO<sub>2</sub>), монацит (0.1% ThO<sub>2</sub>) и, видимо, изменённый стенструпин (названный автором цитированной ниже работы «гидростенструпином») (3.8-3.9 % ThO<sub>2</sub>) отмечены также в пегматитах массива, где кроме того встречены: пирохлор (0.7 % ThO<sub>2</sub>), тундрит (0-0.7 % ThO<sub>2</sub>), «бурый цериевый силикат» CaMnCe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>23</sub>(OH)·6H<sub>2</sub>O (3.2 % ThO<sub>2</sub>), возможно, близкий к стенструпину, и бритолит (0.7 % ThO<sub>2</sub>) (Семёнов, 1969).

В гидротермальных образованиях массива известны пирохлор (0.7 % ThO<sub>2</sub>) и рабдофанит (0-3.3 % ThO<sub>2</sub>) (Семёнов, 1969).

Е.И. Семёнов отмечает, что основная масса тория в массиве находится в рассеянном состоянии благодаря изоморфному замещению редкоземельных элементов. При этом главным носителем тория является стенструпин (до 5 % ThO<sub>2</sub>), широко распространённый в породах и пегматитах массива. Значительные количества тория содержатся также в ринките и пирохлоре. Недавно в жилах щелочных альбит-микроклиновых авгитовых сиенитов обнаружен туркестанит (Petersen et al., 1999).

**Мурунский массив (Алданский щит, В. Сибирь).** Минералы тория магматического происхождения встречены в кальцитовых карбонатитах массива (Конев и др., 1996). Это торит (53.7-62.4% ThO<sub>2</sub>) и силикат тория Th<sub>2</sub>(Ca,Ba,Sr)(Si<sub>9</sub>O<sub>22</sub>)(OH)·nH<sub>2</sub>O (35.3-38.9 % ThO<sub>2</sub>). В прожилках кварца и барий-стронциевого карбоната (вероятно, также магматического происхождения) обнаружен хаттонит.

В чароититах постмагматического происхождения обилен туркестанит (18.3-27.6 % ThO<sub>2</sub>). Некоторое количество тория (0.9-1.2 % ThO<sub>2</sub>) содержится в браннерите, встреченном А.А. Коневым с соавторами (1996) в зонах метасоматического окварцевания щелочных пород.

**Массивы Туркестано-Алайской провинции (Таджикистан и Кыргызстан).** В массиве Джелису туркестанит Th(Ca,Na)<sub>2</sub>(K<sub>1-x</sub>□<sub>x</sub>)Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>·nH<sub>2</sub>O (30.8-31.2 % ThO<sub>2</sub>) гидротермального происхождения встречен в альбититах экзоконтакта. В массиве Дарай-Пиоз постмагматический туркестанит (16.2-27.7 % ThO<sub>2</sub>) найден в щелочных породах в ассоциации с микроклином (Паутов и др., 1997). Е.И. Семёновым и В.Д. Дусматовым (1975) в пегматитах массива Дарай-Пиоз обнаружен также урансодержащий торит (или хаттонит) (Th<sub>0.9</sub>U<sub>0.1</sub>)SiO<sub>4</sub> (68.8 % ThO<sub>2</sub>, 8.8 % UO<sub>2</sub>), а А.А. Агахановым с соавторами - урановый аналог туркестанита араповит (Агаханов и др., 2004). Состав араповита CaNaK(U<sub>0.8</sub>Th<sub>0.2</sub>)Si<sub>8</sub>(O,OH)<sub>20</sub>·8H<sub>2</sub>O (5.5 % ThO<sub>2</sub>, 22.8 % UO<sub>2</sub>). Е.И. Семёнов и В.Д. Дусматов (1975) высказывали предположение о низкотемпературном генезисе «уранозканита», описанного позже как араповит.

**Массив Сент-Илер (Квебек, Канада).** В пустотах пегматитов нефелиновых сиенитов массива Сент-Илер обнаружен стисиит, сначала диагностированный авторами работ (Richard, Perrault, 1972; Perrault, Richard, 1973) как эканит. Форма нахождения, а также данные химического состава и минеральные ассоциации позволили авторам цитируемых работ сделать вывод о позднегидротермальном происхождении этого минерала. В той же ассоциации с брокитом, йофортъеритом, анальцимом, эвдиалитом, серандитом, полилитионитом, лейфитом,

натролитом, микроклином, альбитом, манганонептунитом, катаплеитом, эпидидимитом, кальцитом позже обнаружен другой собственно ториевый минерал – торнасит (Ansell, Chao, 1987).

## 1.2. Геологическое строение Ловозёрского массива

Ловозёрский массив (рисунок 1) расположен в центральной части Кольского полуострова и является одной из крупнейших щелочных интрузий мира, занимая площадь около 650 км<sup>2</sup> (Герасимовский и др., 1966).

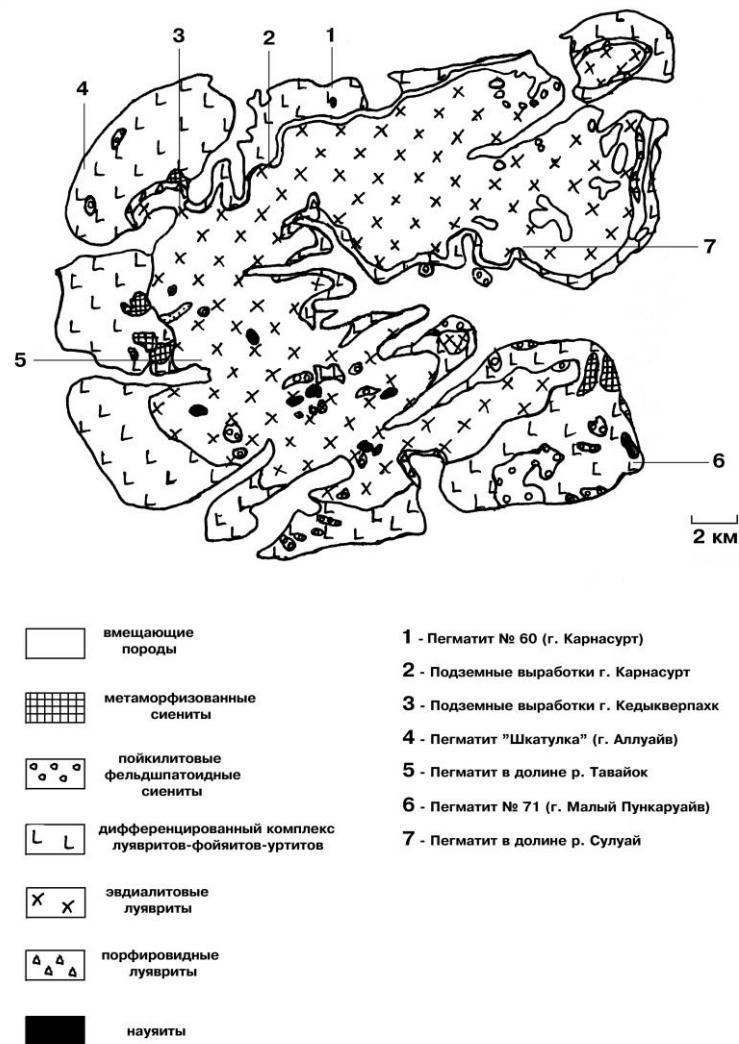


Рисунок 1. Проявления ториевых минералов в Ловозёрском массиве. Геологическая основа взята из работы (Семёнов, 1972).

Вмещает массив гранито-гнейсовая толща архейского возраста, в которой у контакта с щелочными породами проявлены фенитизация и постмагматическая сиенитизация (Тихоненков, Тихоненкова, 1960). Местами массив граничит с породами ловозёрской эффузивно-осадочной свиты среднепалеозойского возраста. Породы ловозёрской свиты также слагают отдельные ксенолиты, заключённые в нефелиновых сиенитах массива. Эти породы



подверглись интенсивному щелочному метасоматозу (Герасимовский и др., 1966). Л.Н. Когарко, У. Краммом и Б. Грауэртом (1983) проведены геохронологические исследования (изотопия Sr и Rb) для определения возраста Ловозёрского и Хибинского массивов. Для Ловозёрского массива получен возраст  $362 \pm 17$  млн. лет, что соответствует среднему-позднему девону (Когарко и др., 1983). Массив практически целиком сложен предельно щелочными (агпаитовыми до ультраагпаитовых) породами. Это лополитообразное тело, которое сформировалось в четыре фазы интрузивной деятельности (Герасимовский и др., 1966). К породам I фазы (на которые приходится около 5% объёма массива) относятся равномернозернистые нефелиновые и нефелин-нозеановые сиениты, а также метаморфизованные нефелиновые сиениты (Герасимовский и др., 1966), несущие следы грануляции (дробления и перекристаллизации) и щелочного метасоматоза. Все эти породы залегают в виде ксенолитов или небольших тел в краевых частях массива. Для них характерны типоморфные минералы миаскитовых пород: эгирин-авгит, биотит, сфен, апатит (Поляков, 1970). II фаза (77% объёма массива) представлена дифференцированным комплексом полого залегающих и ритмически чередующихся в вертикальном разрезе пластообразных залежей уртитов, ювитов, фойяитов, эгириновых и амфиболовых люявритов и сингенетичных с ними пойкилитовых содалитовых сиенитов (Герасимовский и др., 1966). Эта главная фаза массива в известной части разреза (2,5 км) сложена более чем 200 слоями. Верхняя (мощностью 350 м) и нижняя (мощностью 800 м) зоны комплекса II фазы сложены преимущественно лейкократовыми породами (фойяитами и урритами). Здесь обычно ритмично чередуются по разрезу трёхчленные пачки: уртит (внизу) – фойяит – люяврит (вверху). Мощность этих слоев от сантиметров до сотен метров, порядок их чередования одинаков в различных частях массива (Герасимовский и др., 1966). Средняя меланократовая зона (мощностью 500 м) представлена монотонной толщей люявритов. В среднем по всему разрезу дифференцированного комплекса на долю уртитов приходится 5%, фойяитов – 42%, люявритов – 53%. В породах дифференцированного комплекса, особенно в его верхней части, интенсивно проявлены постмагматические процессы. Здесь известны многочисленные пластовые пегматитовые тела мощностью до 2 м, которые по простиранию прослеживаются на многие километры (Семёнов, 1972). Амфиболовые и эгирин-амфиболовые разновидности люявритов распространены более всего в нижней зоне комплекса, в верхних частях разрезов они встречаются в виде редких горизонтов. Для пород II интрузивной фазы характерны агпаитовые ассоциации минералов (щелочные титано- и цирконосиликаты, эгирин, арфведсонит, содалит, виллиомит). Лейкократовые и меланократовые породы разных зон комплекса имеют различные ассоциации аксессуарных минералов. Для уртитов и фойяитов характерны мурманит и лампрофиллит в верхней зоне и лоренценит, энigmatит, ильменит, астрофиллит в нижней. Эгириновые люявриты содержат лампрофиллит, ринколит и пектолит, амфиболовые – сфен и апатит. Эвдиалит и лопарит содержатся во всех разновидностях нефелиновых сиенитов. Постмагматическая

содалитизация и цеолитизация наиболее характерны для лейкократовых разновидностей (Поляков, 1970). Породы III фазы (18% объёма массива), прорывающие и перекрывающие дифференцированный комплекс, – это в основном лейкократовые, мезократовые и меланократовые эвдиалитовые луювриты, а также эвдиалитовые фойяиты и уртиты, причём наблюдается более грубая расслоенность, чем в породах II интрузивной фазы (Герасимовский и др., 1966). Мощность пластовых залежей этих пород колеблется от 190 м на востоке до 450 м на северо-западе массива. Нижняя часть залежей сложена лейкократовыми эвдиалитовыми луювритами, верхняя – меланократовыми. Количество и мощность слоёв фойяитов и уртитов в этом комплексе неизмеримо меньше, чем в дифференцированном (Герасимовский и др., 1966). Сингенетичные с ними пойкилитовые содалитовые сиениты и тавиты встречаются в виде изометричных резко ограниченных тел среди эвдиалитовых луювритов III интрузивной фазы. На границе с породами II интрузивной фазы повсеместно встречаются пластовые тела порфиroidных луювритов, которые являются поздними дериватами III интрузивной фазы. Породы этого комплекса слагают вершины гор Ловозёрского массива (Герасимовский и др., 1966). Порфиroidные луювриты встречаются в виде пластовых и секущих тел; часто в этих породах содержатся ловозерит и мурманит. Породы IV интрузивной фазы (< 0.01 % объёма массива) представлены редкими дайками щелочных лампрофиров, секущими все более древние щелочные породы и вмещающие массив гранито-гнейсы (Герасимовский и др., 1966). Дайки развиты преимущественно в северной и западной частях массива, где максимальным развитием пользуются породы дифференцированного комплекса. Мощность даек – от долей см до 1-5 м, длина – до 500 м. Они секут все породы массива, даже пегматиты. В массиве широко развиты пегматиты и гидротермалиты (Буссен, Сахаров, 1972). По структурам, химическому и минеральному составу породы Ловозёрского массива чрезвычайно близки к породам грeнландского массива Илимаусак (Sørensen, 1962).

### **1.3. Минералогия и геохимия тория и редкоземельных элементов в Ловозёрском массиве**

Среднее содержание тория в Ловозёрском массиве составляет  $3.5 \cdot 10^{-3}$  % (Герасимовский и др., 1966), что на порядок превышает концентрацию тория в первичных малодифференцированных магмах (пикрит-порфирит ловозёрской свиты содержит  $0.46 \cdot 10^{-3}$  % тория, а оливиновый мельтейгит-порфир Турьего мыса, соответствующий по составу недифференцированной исходной магме для всего ультраосновного-щелочного комплекса девона –  $0.55 \cdot 10^{-3}$  % тория (Поляков, 1970)). 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). Распределение тория между минералами в разных типах пород массива различно. А.И. Поляков (1970) отмечает, что в равномернозернистых нефелиновых сиенитах I

интрузивной фазы акцессории, концентрирующие торий, отсутствуют, и основная масса этого элемента рассеяна в породообразующих минералах, главным образом в К-Na полевом шпате ( $0.12-0.73 \cdot 10^{-3} \% \text{ ThO}_2$ ). Однако форма нахождения тория в породообразующих силикатах до настоящего времени остаётся неизученной. В породах II и III интрузивных фаз он распределён между акцессорными и породообразующими минералами. Из акцессорных минералов в качестве концентраторов тория резко доминирует лопарит ( $0.4-1.3 \% \text{ ThO}_2$ ) (Kogarko et al., 2002), отмечается ринкит ( $0.5-1.2 \% \text{ ThO}_2$ ) (Власов и др., 1959; Герасимовский и др., 1966; Буссен, Сахаров, 1972). Значительная часть тория может быть связана с интерстициальным стенструпином, впервые установленным и описанным с участием автора данной работы в Ловозёрском массиве, который оказался широкораспространённым в магматических породах II и III фаз (Чуканова и др., 2004). По данным А.И. Полякова (1970), на постмагматической стадии торий изоморфно входит в акцессорные минералы и сорбируется на поверхности зёрен и в трещинах ранее кристаллизовавшихся магматических минералов.

Большинство встречающихся в массиве минералов с высокими содержаниями тория приурочено к пегматитам и высокощелочным гидротермалитам (рисунок 1). В период 1970-1990 гг. были опубликованы данные о целом ряде ториевых минералов массива – умбозерите, торите, натрий-ториевом силикате и др. (Поляков, 1970; Семёнов, 1972; Еськова и др., 1974а; Хомяков и др., 1979; Хомяков, 1990). Концентрация этого элемента в пегматитах, как правило, выше (в среднем  $6.2 \cdot 10^{-3}\%$ ), чем во вмещающих их породах ( $1.8 \cdot 10^{-3}\%$ ). Несмотря на это, содержания тория в главных породообразующих минералах пегматитов ниже, чем в тех же минералах магматических пород (Герасимовский и др., 1966). На самых ранних стадиях пегматитового процесса торий концентрируется в лопарите в тех же количествах (в среднем  $0.9\% \text{ ThO}_2$ ), что и в лопарите из пород ( $0.4-1.3\% \text{ ThO}_2$ ) (Герасимовский и др., 1966; Kogarko et al., 2002). Пегматиты с ториевой минерализацией в Ловозере представлены уссингитовыми и апоуссингитовыми телами. В уссингитовых пегматитах максимальная концентрация ториевых минералов наблюдается на периферии уссингитового ядра. Здесь торий концентрируется в основном в форме силикатов: минералов ряда стенstrupин-(Ce)-торостенstrupин, умбозерита, натрий-ториевого силиката  $M33 \text{ Na}_4\text{Th}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}$ . 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 ( $37.3-77.6 \text{ мас. } \% \text{ ThO}_2$ ), минералы ряда стенstrupин-(Ce) - торостенstrupин ( $5.7-34.3\%$ ), 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 и др., 1997; Пеков, 2001а).

Содержания тория и характеристика пегматитов с ториевой минерализацией приведены в таблице 4.

Таблица 4. Ториевые (\*) и торийсодержащие минералы Ловозёрского массива, их упрощённые формулы и содержания тория в них (литературные и новые данные).

Минерал (число анализов)	Формула минерала, структурный тип	Содержание ThO <sub>2</sub> (мас. %)	Генетический тип; степень распространённости	Источники
Умбозериты* (8)	Na <sub>3</sub> Sr <sub>4</sub> Th(Mn,Zn,Fe,Mg) [Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> ](OH), метамиктен	17.6-22.3	Уссингитовые и анальцимовые пегматиты, натролитовые жилы; распространён	(Пеков, 2001а; Хомяков и др., 1979; данные настоящей работы)
Минералы ряда стенструпин-(Ce)- торостенструпин* (42)	Na <sub>0.5</sub> Ca <sub>1.3</sub> (REE,Th) <sub>6</sub> (Mn,Fe,Al,Ti) <sub>4.5</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>2</sub> [(Si,P)O <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (OH,F,O) <sub>x</sub> · nH <sub>2</sub> O, структурный тип стенструпина	1.3-34.3	Луявриты, фойяиты, уссингитовые и апоуссингитовые пегматиты, натролитовые жилы; широко распространены	(Семёнов, 1972; Хомяков, 1990; Пеков и др., 1997; Пеков, 2001а; данные настоящей работы)
Торит* и хаттонит* (9)	ThSiO <sub>4</sub> , торит - группа циркона, хаттонит - группа монацита	37.3-77.6	Натролитовые жилы, тингваитовые жилы, пегматиты; торит распространён, хаттонит редок	(Семёнов, Казакова, 1961; Салтыкова и др., 1998; Chakhmou- radian, Sitnikova, 1999; данные настоящей работы)
Натрий-ториевые силикаты* (7)	Na <sub>4</sub> Th <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> , метамиктны	48.8-58.8	Уссингитовые и натролитовые пегматиты; распространены	(Хомяков, 1990; данные настоящей работы)
Лопарит-(Ce) (19)	(Na,Ce)(Ti,Nb)O <sub>3</sub> , группа перовскита	0.3-1.3	Магматические породы дифференцированного и эвдиалитового комплексов, реже пегматиты; очень широко распространён (до породообразующего)	(Буссен, Сахаров, 1972; Семёнов, 1972; Kogarko et al., 2002)
Луешит (3)	NaNbO <sub>3</sub> , группа перовскита	0.1-0.5	Фойяиты, эвдиалитовые луявриты, натролитовые пегматиты; редок	(Семёнов, 1972; Шахмурадян, 1996)
Пирохлор (10)	NaCa(Nb,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH,F), группа пирохлора	0.1-12.1	Умеренно-щелочные пегматиты, гидротермалиты, альбититы, контактовые метасоматиты; широко распространён	(Семёнов, 1972; Пеков, 2001а; Chakhmou-radian, Sitnikova, 1999)
Стронциопирохлор (3)	Sr <sub>2-x</sub> Nb <sub>2</sub> (O,OH) <sub>7</sub> , группа пирохлора	0-0.1	Микроклиновый пегматит, натролитовый пегматит	(Пеков, 2001а)
Уранпирохлор (3)	(U,Ca...) <sub>2-x</sub> - (Nb,Ti,Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH,F)	0-0.2	Контактовые метасоматиты, натролитовые пегматиты; широко распространён	(Пеков, 2001а)
Минералы группы рабдофана (10)	(Ce,La,Nd)PO <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O, группа рабдофана	0.2-45.3	Гидротермалиты разных типов; широко распространены	(Семёнов, 1972; Пеков, 1997; Пеков, 2001а)
Ринкит (4)	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> CeTiSi <sub>4</sub> O <sub>15</sub> F <sub>3</sub> , структурный тип ринкита	0.5-0.8	Породы разных типов, в том числе фениты, реже пегматиты; распространён	(Власов и др., 1959; Тихоненков, Тихоненкова, 1962; Семёнов, 1972)
Фторапатит (11)	Ca <sub>5</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (F,OH,Cl), группа апатита	0-0.8	Практически все типы пород и пегматитов; широко распространён	(Буссен, Сахаров, 1972; Семёнов, 1972)
"Th-anatum"* (1)	ThCa <sub>8</sub> P <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (OH) <sub>2</sub> ?, группа апатита	15.5	Натролитовый пегматит; единичная находка	(Семёнов, 1972)

Минерал (число анализов)	Формула минерала, структурный тип	Содержание ThO <sub>2</sub> (мас. %)	Генетический тип, степень распространённости	Источники
Беловит-(Ce) (7)	NaCeSr <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH), группа апатита	0-0.7	Уссингитовые и эгириин-альбитовые пегматиты, натролитовые жилы; распространён	(Семёнов, 1972; Хомяков, 1990; Пеков и др., 1995)
Бербанкит (10)	(Na,Ce) <sub>3</sub> (Sr,REE,Ba,Ca) <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> , структурный тип бербанкита	0-2.1	Контактные метасоматиты, уссингитовые пегматиты, гидротермалиты; малораспространён	(Тихоненкова, Казакова, 1964б; Семёнов, 1972; Пеков, 2001а; Беловицкая, 2002)
Анкилит-(La) (2)	(La,Ce) <sub>x</sub> Sr <sub>2-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>x</sub> ·H <sub>2</sub> O	0-0.1	Пегматитовое тело «Сейдозеритовое», интерстициальные выделения в фойяите; редок	(Пеков, 2001а)
Минералы группы нордита (5)	Na <sub>3</sub> Sr(Ce,La)(Zn,Fe)Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	0-0.3	Уссингитовые пегматиты; распространены	(Пеков, 2001а)
Витусит-(Ce) (3)	Na <sub>3</sub> Ce(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0-0.1	Натролитовые пегматиты; распространён	(Пеков, 2001а)
Бритолит-(Ce) (1)	(Ce,Ca) <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ,PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F), группа апатита	2.5	Фениты, фойяиты, эвдиалитовые луавриты; редок	(Пеков, 2001а)
Циркелит (4)	CaZr(Ti,Nb,Fe) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , структурный тип цирконолита	0.6-1.0	Фениты; редок	(Семёнов и др., 1963; Семёнов, 1972)
Сажинит-(Ce) (1)	Na <sub>2</sub> CeSi <sub>6</sub> O <sub>14</sub> OH·nH <sub>2</sub> O, структурный тип дәлиита	1.3	Апоуссингитовые пегматиты; редок	(Еськова и др., 1974в)
Лапландит-(Ce) (1)	Na <sub>4</sub> CeTiPSi <sub>7</sub> O <sub>22</sub> ·5H <sub>2</sub> O, структура неизвестна	1.3	Апоуссингитовые пегматиты; единичная находка	(Еськова и др., 1974б)
Сейдит-(Ce) (1)	Na <sub>4</sub> SrCeTiSi <sub>8</sub> O <sub>22</sub> F·5H <sub>2</sub> O структурный тип мизерита	3.0	Апоуссингитовые пегматиты, фойяиты; редок	(Хомяков и др., 1998)
Перрьерит-(Ce) (1)	(REE,Ca) <sub>4</sub> (Fe,Mg) <sub>2</sub> (Ti,Fe) <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>22</sub> , структурный тип чевкинита	1.1	Пегматиты нозеановых сиенитов; единичная находка	(Семёнов, 1972)
Алланит-(Ce) (1)	CaCeFeAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH) группа эпидота	0.9	Фениты; редок	(Тихоненкова, Казакова, 1964а)
Тундрит-(Ce) (2)	Na <sub>3</sub> Ce <sub>4</sub> (Ti,Nb) <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH)·2H <sub>2</sub> O, структурный тип тундрита	0.2-0.8	Ортоклаз-эгириновые пегматиты; малораспространён	(Семёнов, 1972; Пеков, 2001а)
Карнасуртит-(Ce) (6)	(Ce,La,Th)(Ti,Nb)(Al,Fe)(Si,P) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O, метамиктен	2.8-6.2	Натролитовые пегматиты; редок	(Власов и др., 1959; Семёнов, 1972)
Монацит-(La) (1)	LaPO <sub>4</sub> , группа монацита	0.4	Гидротермалиты; редок	(Пеков, 2001а)
Доннейт-(Y) (2)	(Sr,Ba)(Na,REE,Ca)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, структурный тип велоганита	0-1.1	Гидротермалиты; редок	(Пеков, 2001а)
Ильмайокит (3)	Na <sub>2</sub> TiSi <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>10</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0-0.2	Натролитовые пегматиты и прожилки г. Карнасурт; редок	(Буссен и др., 1972; Хомяков, 1990; Пеков, 2001а)
Пятенкоит-(Y) (1)	Na <sub>5</sub> (Y,Dy,Gd)TiSi <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0-0.4	Гидротермалиты г. Аллуйв; редок	(Хомяков и др., 1996)
Торийсодержащие силикатные "стёкла" (2)	метамиктны	5.5-5.9	Уссингитовые и апоуссингитовые пегматиты; малораспространены	(Хомяков, 1990; данные настоящей работы)

## Глава 2. Фактический материал и методы исследований

### 2.1. Фактический материал

Автором изучались образцы ториевых и торийсодержащих минералов в основном из Ловозёрского массива (сборы автора, Л.Н. Когарко и И.В. Пекова). Для сравнения также исследовался материал из Хибинского (Кольский полуостров) и Илимаусакского (Гренландия) массивов, собранный во время полевых работ И.В. Пековым и Л.Н. Когарко. Исследовано 8 образцов минералов ряда стенструпин-(Ce) – 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 образцов из луявритов), для сравнения привлечены 2 образца из магматических пород массива Илимаусак и 11 образцов из пегматитов апаитовых массивов (9 из Ловозера и 2 из Хибин). Также изучены 4 образца изменённого стенструпина из пегматита «Шкатулка» (г. Аллуайв, Ловозеро). Из пегматитов Ловозёрского массива изучены собственно ториевые фазы: 7 образцов умбозеритов, 8 - титан-ториевых силикатов, 6 - натрий-ториевых силикатов, 4 - торита, 1 - фосфата тория. Из вышеперечисленных образцов 3 образца стенструпина, 2 образца натрий-ториевых силикатов и 1 образец торита содержат микровключения твёрдых битуминозных веществ (ТБВ). Дополнительно изучены 2 образца ториевого силиката туркестанита из щелочных пегматитов Нарсарсука (Гренландия) и Дарай-Пиоза (Таджикистан). Также изучены 16 образцов органических веществ из пегматитов Хибин, 7 образцов органических веществ из пегматитов Ловозера, а также образцы, содержащие органические вещества в тесной ассоциации с минералами редких элементов: 2 образца из гранитных пегматитов Виитаниеми (Финляндия), 1 образец из амазонитовых гранитных пегматитов Западных Кейв (Кольский полуостров) и 1 образец из гранитных пегматитов месторождения Лопатова Губа (Северная Карелия).

### 2.2. Общая характеристика изученных в работе образцов

Минералы ряда **стенструпин-(Ce) - торостенструпин** из магматических пород Ловозера происходят из скважин, пройденных на горе Аллуайв в северо-западной части массива по породам дифференцированного (образцы №№ LOVO-110, LOVO-145, 521-434, 469-586, 469-593) и эвдиалитового (образцы №№ LOVO-156, 144-186, LOVO-365) комплексов.

Образцы №№ 521-434, 469-586, 469-593 представлены фойяитами, сложенными нефелином, микроклином, альбитом, эгирином, иногда амфиболом. Эгирин частично находится в виде неориентированных включений в нефелине. Породы содержат поздние цеолиты: натролит, тетранатролит или паранатролит. В качестве аксессуарных минералов встречены стенструпин, лопарит, лампрофиллит, борнеманитоподобная фаза.

Образцы №№ LOVO-110, LOVO-145, LOVO-156, LOVO-365, 144-186 представлены лейкократовыми, мезократовыми и меланократовыми трахитоидными луявритами, сложенными

субпараллельно ориентированными пластинами микроклина, альбита и эгирина и зёрнами нефелина, амфибола и содалита с более поздними выделениями анальцима и эвдиалита, развивающимися по границам, а также внутри индивидов полевого шпата и нефелина. Иногда встречаются скопления лопарита.

Стенструпин находится в интерстициях между зёрнами породообразующих минералов. В фойяитах он образует зёрна изометричной формы, имеющие размер около 10 мкм. В луавритах дифференцированного комплекса стенструпин представлен вытянутыми выделениями разветвлённого облика длиной около 100 мкм (образец № LOVO-110), а в луавритах эвдиалитового комплекса - изометричными зёрнами размером около 50 мкм в тесной ассоциации с эгирином (образец № LOVO-156).

Для сравнения изучены минералы ряда **стенструпин-(Ce) - торостенструпин** из магматических пород Илимаусакского массива и из пегматитов Ловозёрского и Хибинского массивов.

Образцы из Илимаусака (образцы №№ Пi-657 и Пi-657a) были любезно предоставлены куратором отдела минералогии Геологического музея Копенгагенского университета О.В. Петерсенем. Они происходят из науйит-пегматитов плато Тазек. Стенструпин здесь образует тёмно-зелёные изометричные кристаллы до 1 мм, ассоциирующие с виллиомитом среди калиевого полевого шпата, альбита и содалита.

Хибинский стенструпин (образец № Ко-1437) и торостенструпин (образец № Ко-1312) были обнаружены в центральных зонах линзовидных ультраагпаитовых пегматитов, локализованных на контакте уртита с апатито-нефелиновой породой на горе Коашва. Коричнево-чёрные изометричные и уплощённые зёрна минералов ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин достигают здесь 5 мм и вырастают в агрегаты натрита, термонатрита и пектолита, тесно ассоциируя с виллиомитом, ломоносомитом, микроклином, витуситом-(Ce), накафитом, фторкафитом, сульфидами и др.

Минералы ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин из пегматитов Ловозера происходят из подземных выработок гг. Карнасурт, Кедыкверпахк и Аллуайв, а также с г. Малый Пункаруайв. Торостенструпин, обнаруженный в пегматите “Палитра” на г. Кедыкверпахк (образцы №№ Кдк-1523, Кдк-1588), представлен тёмными красно-бурыми изометричными и толстотаблитчатыми кристаллами до 1 мм. Они нарастают на стенки полостей и находятся в ассоциации с виллиомитом, натросилитом, минералами ряда нордита, витуситом, фосинаитом, беловитом, борнеманитом, казаковитом, натрий-ториевым силикатом и др. Высокоториевый стенструпин-(Ce), иногда пограничный по составу с торостенструпинном (образцы №№ Кдк-1161, Кдк-1423, Кдк-1693), – самый распространённый в высокощелочных пегматитах Ловозера концентратор Th. Он даёт в уссингитовых и натролитовых телах изометричные и уплощённые кристаллы до 4-5 см в поперечнике, ассоциирующие практически со всеми минералами этих пегматитов. В пегматите № 71 на г. Малый Пункаруайв отдельные тёмно-коричневые

ромбоэдрические кристаллы стенструпина-(Ce) до 1 см (образец № МП-467) вырастают в уссингит вместе с эпистолитом, мурманитом и Ti,Th-силикатом. Стенструпин с г. Карнасурт (образец № 1001) представлен изометричными коричневыми зёрнами до 3 мм в зальбанде уссингитового прожилка. Содержание стенструпина в отдельных случаях достигает 50-60% от объёма пегматита (Кедыкверпахк, «Шкатулка»), и участки с такими пегматитами рассматриваются как источник радиационной опасности при подземных горных работах. В крупном пегматите «Шкатулка» на г. Аллуйв Th- и U-содержащий стенструпин-(Ce) (образец № Ушк-547) концентрируется в периферических частях уссингитового ядра, где образует тёмно-красные до смоляно-чёрных зерна (0.3-2 см в поперечнике) в тесной ассоциации с серандитом, вуоннемитом, умбозеритом, беловитом-(Ce) и др. Помимо свежих зёрен стенструпина-(Ce) встречаются также его частично изменённые изометричные и таблитчатые зёрна до 2 см (образцы Шкат-3, Шкат-5, Шкат-6 и Шкат-7, рисунки 2а и 2б), где по этому минералу главным образом в виде рыхлых полиминеральных оторочек серо-бурого цвета развиваются псевдоморфозы сложных силикатов и фосфатов натрия, редкоземельных элементов, тория, урана, титана. Псевдоморфозы содержат рассеянные микроскопические вросстки твёрдых битуминозных веществ (диагностированы по ИК-спектрам).

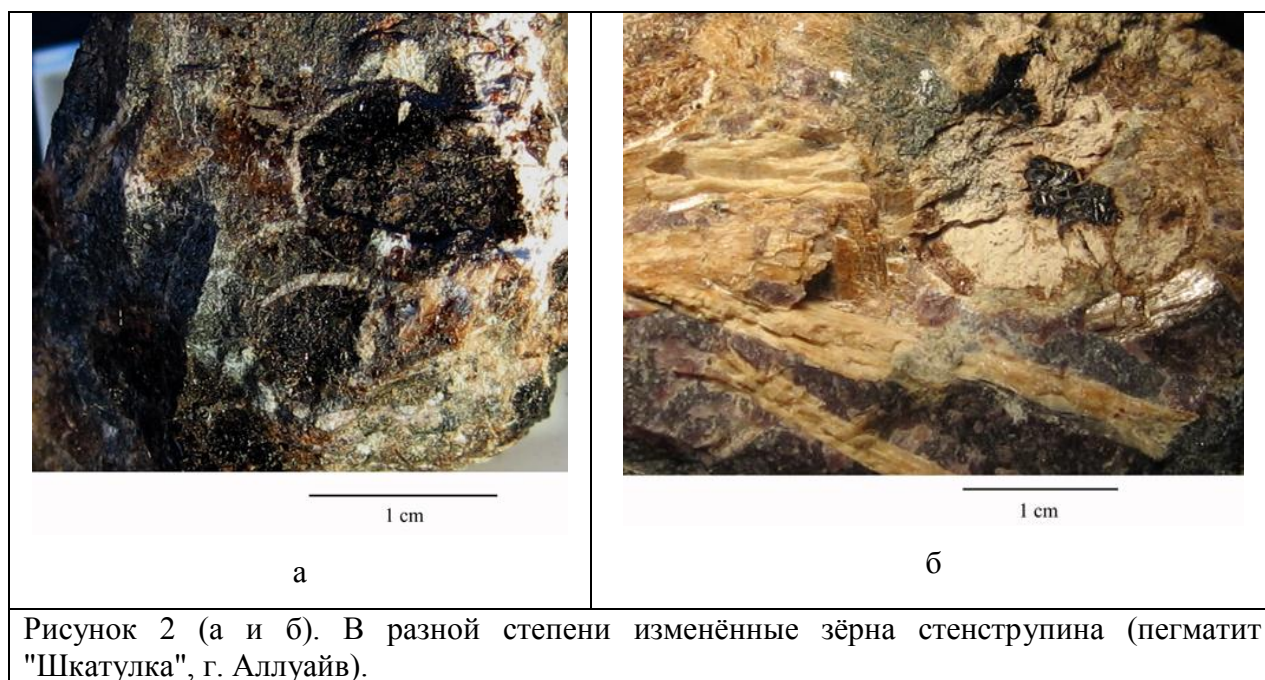


Рисунок 2 (а и б). В разной степени изменённые зёрна стенструпина (пегматит "Шкатулка", г. Аллуйв).

**Уссингит** (г. Карнасурт, образец 3387) происходит из уссингитового прожилка мощностью 3-5 см, секущего фойяит и содержащего эгирин, содалит, вуоннемит, серандит, нордит-(Ce), натисит, казаковит, Со-лёллингит, минералы ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин, Na-Th силикат. Уссингит из пегматита «Шкатулка» (г. Аллуйв, образец Шп-11) формирует ядро пегматитового тела, содержащее серандит, вуоннемит, стенструпин-(Ce), умбозерит и др.

**Умбозерит** (идеализированная формула  $\text{Na}_3\text{Sr}_4\text{Th}(\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Mg})[\text{Si}_8\text{O}_{24}](\text{OH})$ ) изучен из пегматита "Шкатулка" на г. Аллуйв (образцы Ушк-548 и Ушк-582) (рисунок 3а), из пегматитов в подземных выработках на г. Карнасурт (образец № 77840) и Кедыкверпахк (жила



“Кедыкверпахк-7” – образец № Кдк-1141, и жила “Кедыкверпахк-10” – образец № Кдк-578), а также из пегматита № 60, расположенного на поверхности г. Карнасурт (образцы №№ Кар-579 и Кар-579А) (рисунок 3б). Изученные в настоящей работе образцы умбозерита (как показывают наши данные по химическому составу, умбозерит – это скорее всего не один минерал, а группа родственных видов, поэтому ниже этот термин будет употребляться во множественном числе) обычно представлены “солнцами” - радиально-лучистыми агрегатами коричневатого цвета с массивными ядрами диаметром 2-5 мм и множеством расходящихся от них “лучей” длиной до 1 см и толщиной до 1 мм. Нередки отдельные удлинённые индивиды, которые, как и “лучи солнц”, во многих случаях имеют квадратное или прямоугольное сечение. Свежие умбозериты прозрачны, обладают светло-зелёным цветом (образцы №№ Кдк-578, Кдк-1141 и 77840). По мере изменения их окраска становится буро-красной (образец № Ушк-548), затем красновато-чёрной (образец № Ушк-582), и наконец почти чёрной (образцы №№ Кар-579, Кар-579А), а степень прозрачности уменьшается. Многие образцы неоднородно окрашены. Блеск умбозеритов смолистый или стеклянный, излом раковистый. Обособления минералов этой серии расположены в уссингите, обычно в ассоциации с серандитом, чкаловитом, вуоннемитом, стенструпином, или же в натролите – с содалитом, фосинаитом, сфалеритом, натиситом.

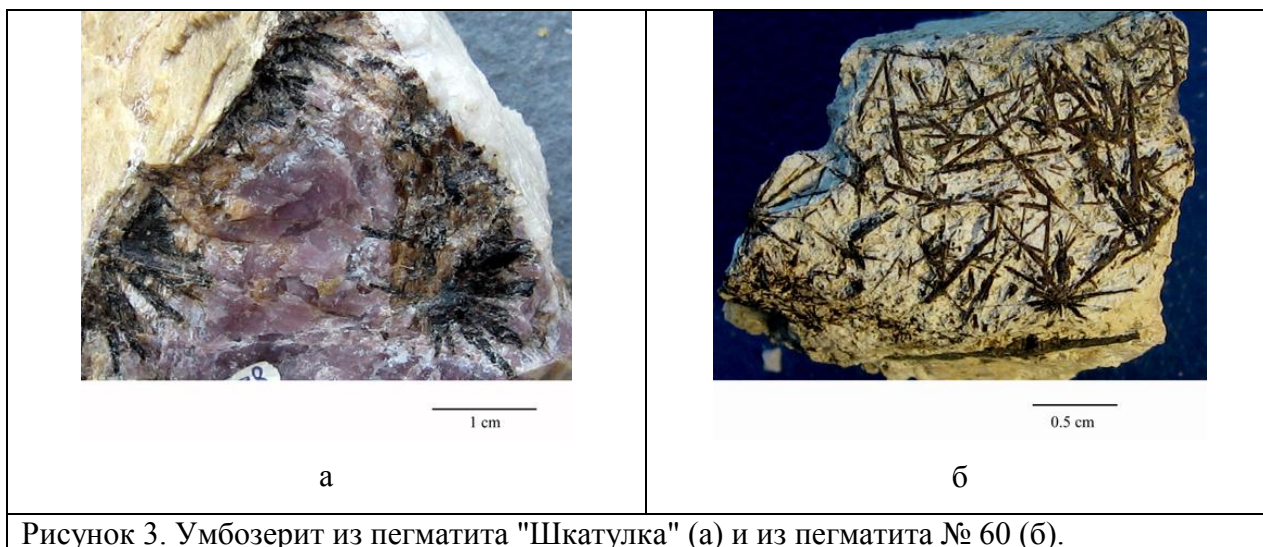


Рисунок 3. Умбозерит из пегматита "Шкатулка" (а) и из пегматита № 60 (б).

**Титан-ториевые силикаты** (идеализированная формула  $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{ThTi}_{1.2}\text{Si}_8\text{O}_{22-23}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) описываются в настоящей работе впервые. В пегматите “Шкатулка” на г. Аллуайв они в большинстве случаев дают шиповниково-красные прозрачные зёрна размером 1-2 см (образец № Ушк-580), зеленовато-чёрные (образец № Ушк-549) и красно-бурые (образец № Ушк-547) зёрна размером около 1 см (рисунок 4); реже здесь встречаются непохожие на умбозерит розовые стекловидные обособления титан-ториевых силикатов до 0.5 см в поперечнике (образец № Ушк-1380) и мелкие выделения в составе кайм замещения стенструпина (образцы №№ ИК-1509, ИК-1510). В пегматите № 71 на г. Малый Пункаруайв эти минералы образуют одиночные или собранные в агрегаты плотные сферолиты диаметром 3-5 мм, состоящие из волокон желтовато-белого и бледно-жёлтого цвета (образцы №№ МП-467,

МП-670). Окраска многих индивидов неоднородна. Титан-ториевые силикаты водно-прозрачны (образец № Ушк-1380) или полупрозрачны (образцы №№ Ушк-547, Ушк-549, Ушк-580, ИК-1509, ИК-1510, МП-467, МП-670), имеют раковистый излом, стеклянный, смолистый или шелковистый блеск. Титан-ториевые силикаты находятся в уссингите в ассоциации с серандитом, вуоннемитом, умбозеритами, высокториевым стенструпином, беловитом, сфалеритом, эгирином, чкаловитом. В выветрелых пегматитах они ассоциируют с псевдоморфозами герасимовскита по вуоннемиту, оксидов Mn по серандиту и рабдофана по витуситу.



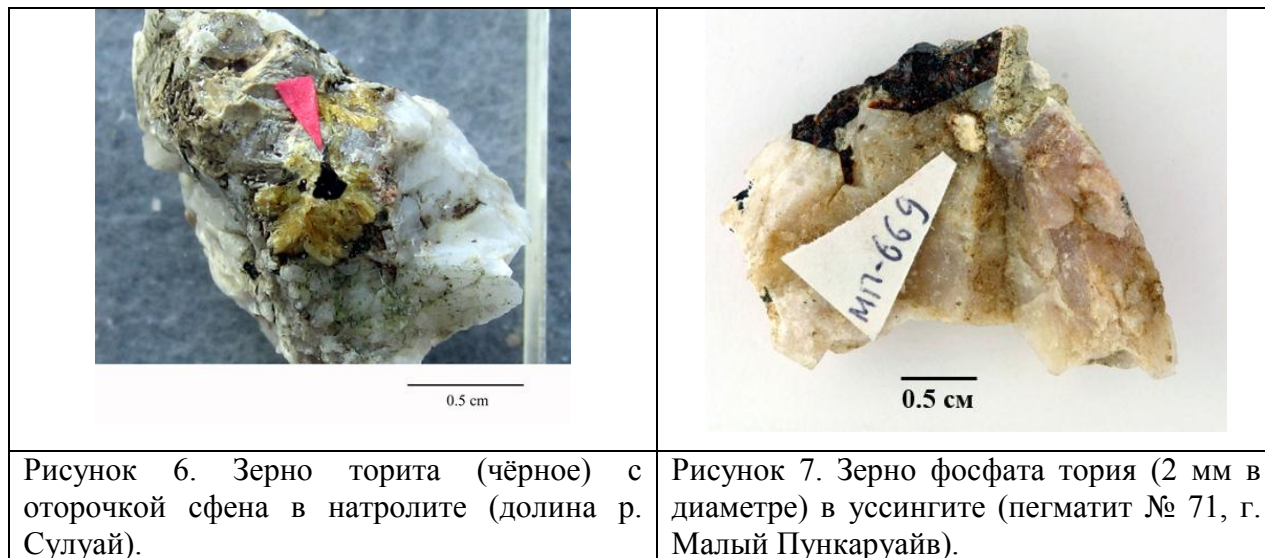
**Натрий-ториевые силикаты** (идеализированная формула  $(\text{Na},\text{K})_4\text{Th}_3[\text{Si}_8(\text{O},\text{OH})_{24}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) достаточно широко распространены в Ловозере. Они обнаружены в подземных выработках гг. Кедыкверпахк (образцы №№ Кдк-1418, 3920-1, Кдк-15/2) (рисунок 5) и Карнасурт (образец № 3387), а также в пегматите "Шкатулка" на г. Аллуйв (образцы №№ ИК-1508, Ушк-559). Их образцы несколько различаются по морфологии выделений, свойствам и составу. По данным ИК-спектроскопии, в их составе всегда присутствует вода. Натрий-ториевые силикаты дают самостоятельные изометричные и уплощённые зёрна от бесцветных до буроватых (образцы №№ 3387, 3920-1, Кдк-15/2) или серых (образцы №№ Кдк-1418, Ушк-559) до 5 мм в поперечнике, а также микровыделения в составе частичных псевдоморфоз по стенструпину (образец № ИК-1508). Натрий-ториевые силикаты проявляют интенсивную зелёную люминесценцию в коротковолновом ультрафиолетовом излучении ( $\lambda=250$  нм), лишь образец № ИК-1508 не люминесцирует. Они прозрачны до полупрозрачных, обладают стеклянным или смолистым блеском и раковистым изломом. Обособления натрий-ториевых силикатов находятся: в уссингите (образцы №№ ИК-1508, 3387) в ассоциации с эгирином, содалитом, вуоннемитом, серандитом, нордитом, натиситом, умбозеритами, минералами ряда стенструпин – торостенструпин, казаковитом, лёллингитом; в натролите (образцы №№ 3920-1, Кдк-15/2) с

витуситом, натиситом, эпистолитом, ловдаритом, сфалеритом, эгирином; в манаксите (образец № Кдк-1418) вместе с эгирином, вуоннемитом, серандитом, сфалеритом, минералами группы нордита, фосинаитом, витуситом, беловитом, баритолампрофиллитом, торостенструпином и др.

**Торит** изучен из пегматита в долине р. Сулуай (образец № ИК-1461) (рисунок б) и из пегматита в верховьях р. Тавайок (образец № Тав-1099). В пегматите долины р. Сулуай (г. Куамдеспакх) этот минерал образует бурые зёрна до 5 мм в поперечнике, реже тетрагонально-дипирамидальные кристаллы до 3 мм с раковистым изломом и смолистым блеском. Торит находится в агрегатах натролита и эгирина в ассоциации с арфведсонитом, титанитом, флогопитом, церитом, анкилитом, барилитом, пирофанитом, апатитом и др. В верховьях р. Тавайок Mn-содержащий торит обнаружен в полевошпат-анальцимовом ядре пегматита вместе с кузьменкоитом-Mn, манганнептунитом, фтормагнезиоарфведсонитом и др. Он даёт тёмно-коричневые таблитчатые обособления, визуально напоминающие грубо огранённые кристаллы стенструпина. Видимо, это псевдоморфозы по стенструпину, в пользу чего говорит и высокое содержание Mn. Возможно, наряду с торитом в ловозёрских образцах присутствует и диморфный с ним хаттонит. Для сравнения изучен также торит из высокощелочных пегматитов Хибин. Торит с отрога Южный Юкспорлак горы Расвумчорр в Хибинах (образец № Р-1760) происходит из натролитовой жилы мощностью до 10 см в ричесорритах. Зальбанды жилы образованы эгирином и калиевым полевым шпатом. Центральная часть жилы сложена грубошестоватым бесцветным натролитом, в который врастают зёрна торита размером до 5 мм неправильной, вытянутой формы, шоколадно-коричневого цвета, со смоляным блеском. В ассоциации с торитом находятся щербаковит, апатит, шабазит. Торит из пегматитового тела «Лейфитовое» (прав. борт Астрофиллитового ручья, г. Эвеслогчорр, Хибин) (образец № Э-1046) расположен в пегматитовой линзе мощностью до 1 м, которая залегает в гнейсовидных нефелиновых сиенитах и сложена главным образом микроклином и эгирином, с подчинёнными количествами нефелина, альбита, эвдиалита, астрофиллита, лоренценита, эпидидимита, манганнептунита, беловита-(Ce). Центральная зона пегматита сложена кавернозным альбитом, натролитом, анальцимом. Эвдиалит интенсивно замещён катаплеитом, а Mn-пектолит – бурочёрным агрегатом таканелита. Торит находится в центральной зоне пегматита в полостях кавернозного альбита в ассоциации с минералами группы лабунцовита, лейфитом, виноградовитом, анкилитом-(Ce), баритом и образует четырёхугольные грубопризматические кристаллы до 5 мм и агрегаты зёрен до 1 см коричневого цвета, со смолистым блеском и корродированной поверхностью. Торит из массива Лангезундфьорд (Норвегия) происходит из нефелинового сиенита.

**Фосфат тория** (образец № МП-669) обнаружен впервые. Он найден в пегматите № 71 на г. Малый Пункаруайв (рисунок 7), где образует прозрачные до полупрозрачных желтовато-белые изометричные зёрна с сечением в виде грубого шестиугольника размером до 2 мм, находящиеся в уссингите и ассоциирующие с эгирином, мурманитом, сфалеритом, галенитом, эпистолитом,

манганнептунитом, беловитом, чкаловитом, тугтупитом, стенструпином, титан-ториевым силикатом. Фосфат тория проявляет яркую желтовато-зелёную люминесценцию в коротковолновом ультрафиолетовом излучении.



**Стеклоподобная высоководная фаза (силикат Na, REE и Th)** (образец № ИК-1510А) обнаружена в составе полиминеральных псевдоморфоз по стенструпину в пегматите “Шкатулка”. По составу она близка к описанным А.П. Хомяковым (1990) в пегматитовой залежи “Юбилейная” на г. Карнасурт в этом же массиве стеклоподобным фазам состава  $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Th}, \text{Ti}, \text{Si}, \text{C})_x \text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , также замещающим стенструпин.

Дополнительно методом ИК-спектроскопии были изучены 2 образца ториевого силиката **туркестанита** из щелочных пегматитов Нарсарсука и из Дарай-Пиозского щелочного массива. Туркестанит из пегматитов Нарсарсука, приуроченных к контактовой зоне щелочного массива Игалико (Гренландия), представлен табличатым грубообразованным кристаллом размером около 1 см тёмного коричнево-серого цвета из полости в агпаитовом пегматите. Туркестанит из массива Дарай-Пиоз образует вросшие в крупнозернистую породу короткопризматические кристаллы длиной до 4 мм зелёного цвета, находящиеся в ассоциации с флюоритом, кальцитом, пектолитом.

Также изучена представительная коллекция образцов твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) с включениями минералов тория и редкоземельных элементов из различных гидротермальных ассоциаций, связанных с агпаитовыми и ультраагпаитовыми пегматитами Хибинского и Ловозёрского агпаитовых массивов, а также образцы твёрдых битуминозных веществ из гранитных пегматитов.

**Образцы X1-X4 (“карбоцер”)** были собраны А.Н. Лабунцовым в цеолитизированных зонах пегматитов, залегающих среди рисчорритов Хибинского массива, и переданы в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН (ММ РАН) в 1939-1946 годах. Эти объекты подробно описаны в работах (Лабунцов, 1933; Антонов и др., 1933; Лоскутов, Полежаева, 1968). Во всех образцах “карбоцер” образует скопления неправильной и сферической формы

размером до 4-5 мм, хрупкие, чёрные, с матовой поверхностью излома. Места сбора образцов даны согласно этикеткам ММ РАН:

**Образец X1** (№ 40749, ММ РАН) – 3-й левый приток р. Вуоннемиок;

**Образец X2** (№ 41426, ММ РАН) – ринколит-натролитовая жила (г. Кукисвумчорр, склон в Лопарскую долину);

**Образцы X3 и X4** (№№ 41156, 44322, ММ РАН) – ловчоррит-апатитовая жила, Апатитовая гора, склон в Лопарскую долину).

В ассоциации с “карбоцером” в образце X1 из долины р. Вуоннемиок находятся астрофиллит, пектолит, юкспорит (Лабунцов, 1937). В образце X2 “карбоцер” тесно ассоциирует с белым мучнистым тетранатролитом.

**Образец X5** с г. Эвеслогчорр (Хибины) представляет собой сферическое образование диаметром около 5 мм, в изломе матовое, тёмно-серого цвета; включено в крупношестоватый натролит. Прочие сопутствующие минералы представлены альбитом, анальцимом, баритом, лейфитом, торитом и разнообразными членами группы лабунцовита (вуориярвит-К, кузьменкоит-Zn, парацепинит-Ba, цепинит-Ca).

**Образец X6** происходит из фрагмента керна разведочной скважины, пробуренной в подземной выработке горизонта +252 м Кировского рудника. Скважина пересекает пегматитовый прожилок, сложенный микроклином с небольшим количеством чёрного игольчатого эгирина; краевые части прожилка богаче эгирином, содержат нефелин и ринкит. Осевая зона прожилка сложена белым до бесцветного микроклином с небольшим количеством чёрного игольчатого эгирина. На стенки полостей в осевой зоне прожилка нарастают ромбоэдрические кристаллы пятенкоита-(Y)  $\text{Na}_5(\text{Y}, \text{HREE})\text{TiSi}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до 1.5 мм в поперечнике. Интересны соотношения редкоземельных элементов в кукисвумчоррском пятенкоите-(Y): в спектре лантаноидов здесь преобладает эрбий (Пеков и др., 2003), что является редкостью для минералов. Эти кристаллы, а также микроклин вокруг них покрыты корочками бурого до чёрного твёрдого битуминозного вещества. Здесь встречаются и округлые, каплевидные его обособления до 5 мм диаметром, в которых обнаружены многочисленные мелкие (<0.1 мм) включения стисиита  $\text{Th}(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{K}_{1-x}\text{Si}_8\text{O}_{20}$ .

**Образец X7** с г. Коашва, Хибины, содержит обильные округлые обособления (до 5 мм) органического вещества угольно-чёрного цвета, которые находятся в кавернозном эгирин-пектолит-натролитовом агрегате в ядре крупного пегматита, залегающего на контакте уртитов с апатитовым телом. Скопления битуминозного вещества включены в массивный натролит или находятся в полостях, где отмечено их обрастание поздними эгирином и натролитом. Сопутствующими минералами являются содалит, арктит, беловит-(Ce), фторкафит, частично изменённый ломоносовит, магнезиоастрофиллит, лампрофиллит, амфибол, сфалерит. Комплекс наиболее поздних минералов включает микропористые водные Zr-, Ti- и Nb-силикаты:

сазыкинаит-(Y), катаплеит, ситинакит, леммлейнит-K (в т. ч. псевдоморфозы по ломоносовиту), а также рабдофан-(Ce).

**Образец X8** (Кировский рудник, гор. +252 м, Хибины) представлен мелкими (до 1.5 мм) округлыми буро-чёрными обособлениями ТБВ из полости в натролитовой жиле, секущей ийолит-уртиты.

**Образец X9** (пегматит г. Хибинпахкчорр) представлен ТБВ, образующим сферолиты чёрного цвета диаметром до 1 мм в средней и восточной гидротермальной части эгирин-полевошпатовой пегматитовой жилы. Эти сферолиты находятся в теснейшей ассоциации с цеолитоподобными титаносиликатами (минералами группы лабунцовита – лабунцовитом-Mn, леммлейнитом-Ba, цепинитом Na, парацепинитом Na и титановым аналогом карупмёллерита - часто врастают в кристаллы лабунцовита или нарастают на их поверхность) и цирконосиликатом катаплеитом, а также в ассоциации с анальцимом, натролитом, апофиллитом, эпидидимитом, флюоритом, клейофаном, галенитом и др. Более подробно жила описана ранее (Чуканов и др., 2005b). Выходы её прослежены с запада на восток на протяжении 8 м, ее мощность - 0.5-1.2 м. Западный участок жилы сложен микроклином, арфведсонитом, эгирином, эвдиалитом, энigmatитом и акцессорным лопаритом.

**Образец X10** (пегматит г. Коашва) представлен чёрным твёрдым минерализованным битумом. Пегматит представляет собой субгоризонтальную линзу протяжённостью около 3 м и мощностью до 0.5 м, залегающую непосредственно на контакте уртитов с рудным телом нефелин-апатитовой породы. В пегматите можно чётко выделить минеральные ассоциации трёх стадий. Наиболее ранняя включает калиевый полевой шпат, нефелин, тёмно-серый содалит, щелочные пироксен и амфибол чёрного цвета, эвдиалит, лампрофиллит и ринкит. Вторая стадия – "сухая ультраагпаитовая" – породила зелёный игольчатый эгирин в виде крупных сферолитов, сиреневый содалит, шестоватый пектолит, виллиомит, ломоносовит, минерал группы ловозерита (цирсиналит?), чкаловит, фторкафит, сфалерит, незначительные количества галенита и флогопита. К продуктам третьей – ультраагпаитовой гидротермальной – стадии относятся минералы, замещающие более ранние фазы, а также кристаллизующиеся в полостях. Это натролит (слагает большую часть ядра пегматита), катаплеит (образует полные псевдоморфозы по ловозеритоподобному минералу), ситинакит, леммлейнит-K, виноградит (эти три титаносиликата нацело замещают ломоносовит, а также кристаллизуются в кавернах), сиреневый фторапатит (эпитаксия на фторкафите в полостях и самостоятельные мелкие кристаллы), астрофиллит, тонковолокнистый пектолит, умбит (в псевдоморфозах по эвдиалиту), сазыкинаит-(Y), амичит, эльпасолит и недиагностированные пластинчатые водные Cu,Fe-сульфиды. ТБВ образовалось в третью – ультраагпаитовую гидротермальную – стадию. Его крупные (до 1 см) каплевидные обособления расположены в натролите в ядре пегматита. Сплошные каймы, а также цепочки сферул битуминозного вещества часто окружают вросшие в натролит псевдоморфозы катаплеита по минералу группы ловозерита.

**Образец X11** любезно предоставлен для исследований М.Н. Соколовой, ИГЕМ РАН (авторский номер 1333); место сбора – Кировский подземный рудник, Кукисвумчоррское апатитовое месторождение, Хибины. Образец происходит из полевошпат-содалит-натролитовой жилы одного из глубоких горизонтов Кировского рудника на горе Кукисвумчорр (Соколова, 1965). Каплевидные скопления чёрного со смоляным блеском битуминозного вещества 1-3 мм в диаметре расположены в агрегате изменённого ненадкевичита. ТБВ обладает блестящей поверхностью; на изломе матовое, чёрное.

**Образец X12** представлен обособлениями неправильной формы твёрдого битуминозного вещества чёрного цвета с сильным смолистым до металлоидного блеском размером до нескольких миллиметров, которыми густо «нафаршированы» агрегаты пирохлора и недостаточно изученного (Na,Ca)-ниобосиликата. ТБВ приурочено к тонкозернистым агрегатам пирохлора и комаровитоподобного (Na,Ca)-ниобосиликата, имеющим жёлтый цвет и, скорее всего, представляющими собой псевдоморфозы по какому-то раннему щелочному ниобосиликату (возможно, вуоннемиту). Небольшие гнёзда, сложенные этими агрегатами, встречены в жильном теле, мощностью до 10 см, сложенном преимущественно натролитом с подчинёнными количествами эгирина и акцессорным макинавитом, которое было вскрыто подземной выработкой Кировского рудника (г. Кукисвумчорр). Жила сечёт уртит недалеко от контакта с телом апатит-нефелиновой породы.

**Образец X13** из пегматитового тела “Илеритовое” (Кировский подземный рудник, г. Кукисвумчорр, Хибины) формирует тёмно-коричневые округлые обособления ТБВ до 1 мм, расположенные среди кавернозного натролита. Данный пегматит, залегающий в ийолит-уртитах, выделяется исключительным минеральным разнообразием: здесь установлено более 70 (!) минеральных видов, более двух третей из которых относится к гидротермальным парагенезисам и находится в основном в мелких полостях: это Ti,Nb-оксиды (анатаз, пирофанит, пирохлор, франконит), цеолиты (гоббинсит, натролит, филлипсит), карбонаты, в том числе редкоземельные (анкерит, анкилит-(Ce), бербанкит, давсонит, доннейит, кальцит, карбоцернаит, кордилит-(Ce), кухаренкоит-(La), маккельвиит, синхизит-(Ce), стронцианит), микропористые Ti-, Nb- и Zr-силикаты (вуориярвит-К, гейдоннеит, илерит, катаплеит, кукисвумит, лабунцовит-Mg, лабунцовит-Mn, ненадкевичит, цепинит-К, эльпидит), сульфиды и целый ряд других минералов; в частности, здесь обнаружен торит.

**Образец X14** происходит из ядра пегматитового тела, локализованного на контакте уррита с нефелин-apatитовой породой. Оно было вскрыто карьером на горе Коашва в 2007 г. Крупные (до 4 см) сферические обособления твёрдого битуминозного вещества угольно-чёрного цвета, с металлоидным блеском находятся в кавернозном эгирин-натролитовом агрегате. Другие ассоциирующие минералы: содалит, астрофиллит, лоренценит, титанит, бербанкит, пирофанит, флюорит, сфалерит, хлорбартонит и др.

**Образец X15** происходит из пегматитового тела «Беловитовое» на Кировском руднике (характеристику пегматита см.: Пеков, Подлесный, 2004). Представляет собой псевдоморфозы натрокомаровита по крупным пластинам вуоннемита, вросшие в натролит и ассоциирующие с ненадкевичитом, беловитом-(Ce), беловитом-(La), гейдоннеитом, эгирином, лампрофиллитом и др. Микрообособления битума вырастают в натрокомаровит и окружающие минералы.

**Образец X16** Отобран в 2006 г А.С. Подлесным из эгирин-натролитовой жилы, вскрытой подземной выработкой Кировского рудника. Представляет собой тесные сростки желтоватых агрегатов «силикопирохлора» с мелкими (до 0.1 мм) черными каплями битума, имеющими металлоидный блеск. С ними ассоциируют виноградит, баритокальцит, джерфишерит, макинавит и др.

**Образцы Л1 и Л2** происходят из гидротермально изменённой зоны крупного пегматитового тела “Шомиокитовое”, г. Аллуайв, Ловозеро, секущего луявриты, фойяиты и уртиты дифференцированного комплекса. Это тело выделяется аномально высокими концентрациями иттрия и тяжелых лантаноидов, находящихся в форме шомиокита-(Y)  $\text{Na}_3(\text{Y}, \text{HREE})(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а также обильной содовой и оксалатной минерализацией (Пеков, 2001a). Изученные образцы представлены смоляно-чёрными каплевидными выделениями до 3 мм в диаметре. Органические вещества находятся в составе кавернозного агрегата, сложенного в основном альбитом с подчинёнными количествами эгирина, шортита, сфалерита, эпидидимита, родохрозита и микропористых Ti- и Nb-силикатов – виноградита (псевдоморфозы по ломоносовиту), коробкиниты и ненадкевичита; оставшееся пространство полостей заполнено порошковатым нахпойтом.

**Образцы Л3 и Л4** найдены в гидротермально переработанном пегматитовом теле “Эльпидитовое”, г. Аллуайв, Ловозеро (Пеков, 2001a), залегающем среди тех же пород дифференцированного комплекса. Образцы представлены смоляно-чёрными сферическими обособлениями диаметром 2-3 мм, хрупкими, с блестящей поверхностью излома, нарастающими в полостях на щетки альбита, кристаллы эльпидита и массивные тонкозернистые пористые агрегаты водного титаносиликата железа и натрия (последний минерал обилён в гидротермальной зоне этого пегматита, но из-за малого размера индивидов изучен слабо).

**Образец Л5** происходит из ядра крупного “сухого” ультраагпаитового пегматита “Палитра”, вскрытого недавно подземной выработкой на г. Кедыкверпахк, Ловозеро. Этот пегматит выделяется крайне незначительным развитием продуктов позднегидротермальной деятельности. Водные минералы (натролит, уссингит, анальцит) присутствуют здесь в подчинённых количествах, зато весьма разнообразны безводные фазы, в том числе растворимые в воде или легко гидролизующиеся: виллиомит, натросилит (в порообразующих количествах), ломоносовит, вуоннемит, казаковит, манаксит и др. (Пеков, 2005). В пегматите распространены плёнки и скопления (до 1 мм) неправильной формы тёмно-коричневого до



чёрного с тусклым блеском органического вещества, а также его обильные микровростки в зёрнах рентгеноаморфного Na,Th-силиката и оторочки вокруг этого минерала. Органическое вещество тесно ассоциирует с натросилитом, виллиомитом, бариоолгитом, чкаловитом, сфалеритом, а также более ранними содалитом, уссингитом, анальцимом, эгирином, калиевым арфведсонитом, серандитом, манакситом, капустинитом, казаковитом, ломоносовитом, вуоннемитом, нордитом, фосинаитом-(Ce), минералами ряда стенструпином-(Ce) – торостенструпин и еще целым рядом высокощелочных минералов. **Виллиомит** поздней генерации (Rekov, 2005) “запечатывает” кристаллы торостенструпина и зёрна Na-Th силиката.

**Образец Л6** (пегматит Шкатулка, г. Аллуайв, Ловозеро) представлен гнёздами до 1 мм чёрного ТБВ в уссингите и серандите.

**Образец Л7** (пегматитовое тело "Настрофитовое", г. Аллуайв, Ловозеро) представлен чёрными с сильным смолистым блеском каплевидными обособлениями (до 3 мм) битуминозного вещества в полостях, где нарастают на микроклин и эгирин-I, ассоциируя с натролитом, эгирином-II, серандитом, райтом, виноградовитом, катаплеитом и более поздним настрофитом.

**Образцы В1 и В2** происходят соответственно из зон пластинчатого и сахаровидного альбита, развивающихся в редкометальных гранитных пегматитах (пегматитовое поле Виитаниеми, Финляндия) (Lahti, 1989). К зоне пластинчатого альбита, содержащего сферические включения тухолита диаметром до 1 см, приурочена обильная редкометальная минерализация, включающая кристаллы циркона, танталита-(Mn), пирохлора (рисунки 8, 9). В этой же ассоциации присутствуют флюорит, чёрный турмалин шерл-эльбаитового ряда, Li-фосфаты серии амблигонит-монтебразит, лепидолит. Зона сахаровидного альбита содержит турмалин, флюорит, слюды и редкие вростки минералов ряда колумбит-(Mn) – танталит-(Mn).

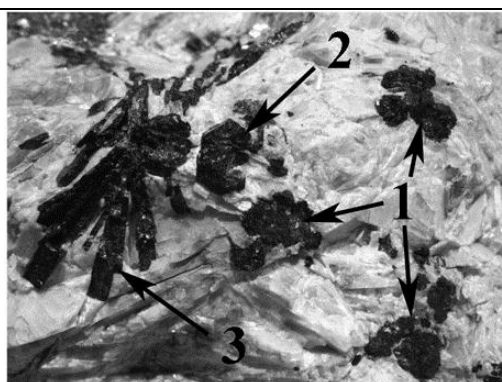


Рисунок 8. Ассоциация тухолита (1) с цирконом (2) и танталитом (3) в альбитите. Виитаниеми.

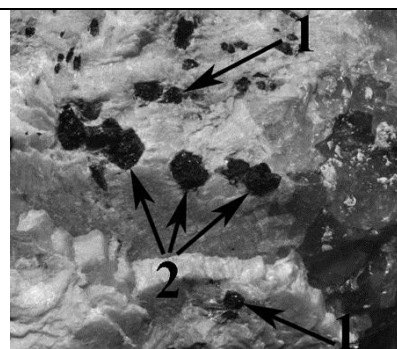


Рисунок 9. Ассоциация тухолита (1) с микроклинитом (2) в альбитите. Виитаниеми.

**Образец К1** происходит из щелочногранитных амазонитовых пегматитов. Макроскопические скопления углеродистых веществ в этих объектах не отмечены. Однако в крупном амазонитовом пегматите на горе Плоская, Зап. Кейвы, Кольский п-ов, органическое

вещество присутствует в рассеянном состоянии. Оно обнаружено нами в виде микроскопических включений в кристаллическом яично-жёлтом торите, дающем обособления до 1 см среди сахаровидного альбита. Этот торит относится к позднепегматитовым минералам, в отличие от метамиктного тёмно-красного раннего железистого торита (Волошин, Пахомовский, 1986).

**Образец ЛГ1** происходит из гранитных пегматитов слюдяного типа – мусковитового месторождения Лопатова Губа, Чупинский район, Сев. Карелия, Россия. Углеродистое вещество образует чёрные мелкозернистые псевдоморфозы по кубическим кристаллам уранинита размером до 3 мм, вросшие в сливной кварц в ядре крупного жильного пегматитового тела. Ассоциирующие минералы: калиевый полевой шпат, олигоклаз, мусковит, биотит, шерл, спессартин-альмандинный гранат, фторапатит, монацит-(Ce), ксенотим-(Y) и циркон.

### 2.3. Методы исследований

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). Проведен ICP MS анализ 2 образцов пород и ИНАА анализ 2 растворов после выщелачивания.

Изучение методом электронно-зондового микроанализа проводилось на приборах Camebax SX 50 и Camebax MBX с энерго-дисперсионным спектрометром LINK AN 10000 (таблица 5).

Таблица 5. Условия определения химического состава образцов методом электронно-зондового микроанализа.

Минерал, местонахождение	Город, организация, аналитик	Наименование прибора	Параметры съёмки
Минералы ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин, магматические породы Ловозёрского массива	Лондон, Британский музей естественной истории, Ч.Т. Вильямс	электронно-зондовый микроанализатор Camebax SX50	U=20 кВ, I=20 нА, диаметр пучка 1-5 мкм
Минералы ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин, пегматиты Ловозёрского и Хибинского массивов; ториевые минералы, пегматиты и гидротермалиты Ловозёрского массива	Черноголовка, Институт экспериментальной минералогии РАН, А.Н. Некрасов	электронно-зондовый микроанализатор Camebax MBX с энерго-дисперсионным спектрометром LINK AN 10000	U=15 кВ, I=1-1.5 нА, диаметр пучка 10 мкм
Минералы ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин, пегматиты Илимаусакского массива, ториевые минералы, пегматиты и гидротермалиты Ловозёрского массива	Москва, кафедра минералогии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Н.Н. Кононкова	электронно-зондовый микроанализатор Camebax SX 50	U=15 кВ, I=30 нА, диаметр пучка 2-5 мкм
Ториевые минералы, тесно ассоциирующие с твёрдыми битуминозными веществами	Черноголовка, Институт экспериментальной минералогии РАН, А.Н. Некрасов	электронно-зондовый микроанализатор Camebax MBX с энерго-дисперсионным спектрометром LINK AN 10000	U=15,7 кВ, I=1-1.5 нА, диаметр пучка 2-18 мкм

ИК-спектроскопические исследования проводились на двухлучевом спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне волновых чисел  $400-4000\text{ см}^{-1}$ , разрешающая способность  $3\text{ см}^{-1}$ , 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 в ВИМСе на просвечивающем электронном микроскопе BS-540 с разрешением  $7\text{ \AA}$ . 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. Коэффициент преломления иммерсионных жидкостей определялся на рефрактометре УРЛ-1. Гель-хроматограммы 2 образцов твёрдых битуминозных веществ получены на жидкостном хроматографе Waters GPCV-2000, дополнительно снабжённым детектором светорассеяния DAWN HELEOS II, при температуре  $35^\circ\text{C}$ . 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  $400-800^\circ\text{C}$  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-(Ce) - 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. %  $\text{ThO}_2$ . По степени распространённости стенструпина 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. Стенструпин луявритов является единственным рудным минералом достаточно крупного уранового месторождения Кванефельд в Илимаусаке (Sørensen et al., 1974). Как показывают исследования автора, отсутствие промышленной стенструпиновой минерализации в Ловозёрском массиве связано с поздним характером выделения стенструпина. В Ловозере подавляющая масса вышеперечисленных

элементов связана в форме других раннемагматических минералов (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. При формировании эвдиалитоносной Ловозёрской интрузии насыщение щелочного расплава относительно стенструпина в комплексе эвдиалитовых луявритов, по-видимому, происходило на более ранних стадиях по сравнению с дифференцированным комплексом. Это подтверждается более правильными формами выделения стенструпина в эвдиалитовых луявритах.

Нами впервые (Чуканова и др., 2004) обнаружены и изучены микровыделения минералов ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин  $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{1-3}(\text{REE}, \text{Th})_6(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_4\text{-5}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2[(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4]_6(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , содержащие от 1.3 до 29.1 мас. %  $\text{ThO}_2$ , из пород дифференцированного уртит-фойяит-луявритового комплекса (рисунок 10) и комплекса эвдиалитовых луявритов Ловозера (рисунок 11). Для сравнения привлечены новые данные о минералах ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин из пегматитов Ловозёрского, Илимаусакского и Хибинского массивов, а также сведения, взятые из литературы.

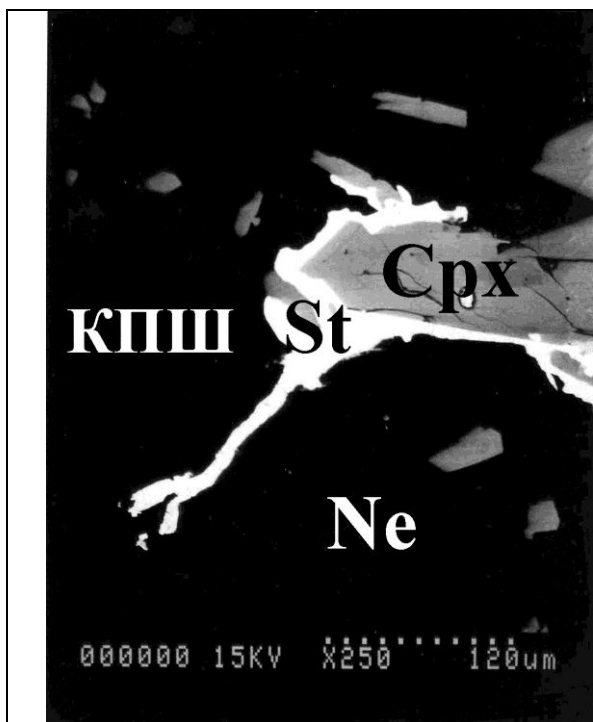


Рисунок 10. Интерстициальное выделение стенструпина из луявритов дифференцированного комплекса Ловозёрского массива (образец LOVO-110).

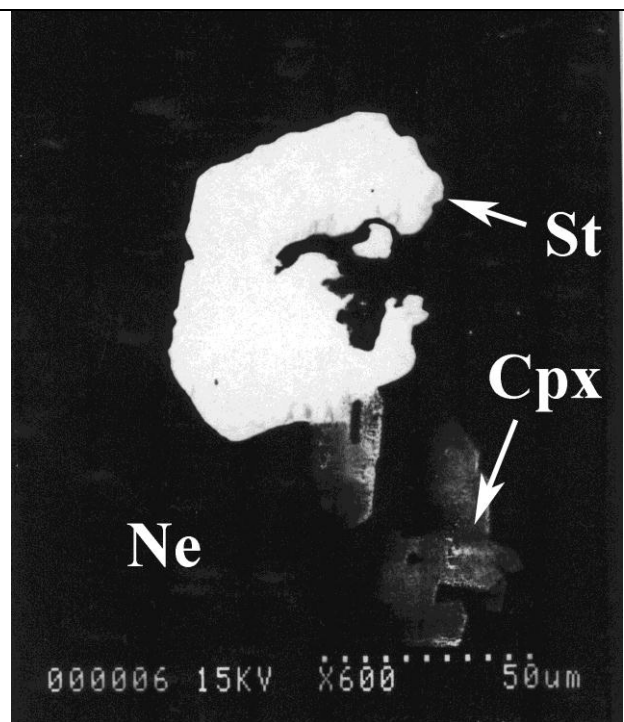


Рисунок 11. Изометричное зерно стенструпина с элементами огранки из луявритов эвдиалитового комплекса Ловозёрского массива (образец LOVO-156).

***Исследование химического состава стенструпинов методом электронно-зондового микроанализа***

Химический состав изученных в настоящей работе минералов ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин приведён в таблице 6. Расчёт формул стенструпина выполнен на  $(Si+P)=18$  в соответствии со структурными данными П.Б. Мура и Дж. Шена (1983). В таблице 7 для сравнения представлен состав стенструпина по литературным данным, а в таблице 8 показаны пределы содержаний химических элементов в стенструпине. 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 ( $Th > \Sigma REE$ ), в остальных случаях установлена принадлежность изученного материала к стенструпину-(Ce).

Содержание натрия в изученных минералах нестабильно и варьирует от 0.0 до 10.8 формульных единиц (ф. е.), причём стенструпин и торостенструпин из пегматитов Хибинского массива в большей степени обогащены натрием, чем стенструпин из пород и пегматитов Ловозёрского массива. Это может объясняться замещением  $Na^+ \rightarrow H^+$ , что отмечалось Э. Маковицки и С. Каруп-Мёллером (1981). Содержание калия во всех случаях мало; в образцах из высококалиевого Хибинского массива этого элемента несколько больше, чем в стенструпине из Ловозёрского и Илимаусакского массивов.

Ловозёрский стенструпин магматических пород по сравнению со стенструпинном из пегматитов обогащён тяжёлыми редкоземельными элементами (таблица 8).

Минералы из пегматитов Ловозёрского и Хибинского массивов характеризуются меньшим разбросом величин отношений  $Mn:Fe$  и  $Si:P$ , чем стенструпин из магматических пород Ловозера и пегматитов Илимаусака.

Для ловозёрского стенструпина - как из магматических пород, так и из пегматитов - типичны в целом более высокие содержания  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Zr$  и  $Nb$  по сравнению с образцами из пегматитов Илимаусака и Хибин.

Таблица 6. Химический состав стенструпина из Ловозёрского, Илимаусакского и Хибинского щелочных массивов (данные настоящей работы).

	1	2	3	4	5	6	7	8
	LOVO 110	LOVO 110	LOVO 145	LOVO 145	LOVO 145	LOVO 156	LOVO 156	LOVO 156
	45	46	101	102	103	40	66	68
мас. %								
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.10	0.24	0.21	0.23	0.96	0.98	0.31
K <sub>2</sub> O	н.п.о.	0.05	0.02	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.06	0.13
CaO	3.42	2.75	3.14	3.15	3.20	2.92	2.39	2.95
SrO	0.66	0.47	0.66	0.68	0.47	0.39	0.39	0.59
BaO	н.п.о.	0.09	н.п.о.	0.08	0.10	0.09	0.09	н.п.о.
MgO	0.38	0.37	0.34	0.33	0.34	0.18	0.22	0.26
MnO	5.20	4.62	6.63	6.78	6.51	5.37	5.34	4.79
PbO	0.30	0.05	0.17	0.18	0.19	н.п.о.	н.п.о.	0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34	3.21	2.47	2.15	2.22	2.56	2.79	2.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.08	0.09	0.06	0.07	0.03	0.02	0.07
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.75	4.74	10.09	9.89	9.80	8.68	8.86	9.38
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.38	11.11	14.63	14.67	14.47	19.16	19.34	17.00
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.48	0.81	0.54	0.74	1.05	0.99	1.07
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.20	3.36	2.92	2.74	2.77	4.75	4.99	3.49
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.31	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.28	0.52	0.31
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.35	0.24	0.31	0.29	0.32	0.42	0.39
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.21	0.17	0.20	0.19	н.п.о.	н.п.о.	0.13
ThO <sub>2</sub>	17.22	14.82	8.67	8.90	9.07	3.06	1.91	2.76
UO <sub>2</sub>	0.61	0.39	0.32	н.п.о.	0.18	0.16	н.п.о.	0.78
TiO <sub>2</sub>	0.15	0.81	0.65	0.68	0.62	1.17	0.78	0.34
ZrO <sub>2</sub>	0.18	0.66	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
HfO <sub>2</sub>	0.05	0.23	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.07	н.п.о.	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	31.58	32.44	33.20	33.25	32.96	33.02	31.68	29.58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.30	4.53	7.91	7.45	7.39	7.88	10.00	9.67
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	0.20	0.07	0.13	н.п.о.	н.п.о.	0.09
F	0.19	н.п.о.	0.19	н.п.о.	н.п.о.	0.21	0.17	0.21
SO <sub>3</sub>	н.п.о.	0.05	н.п.о.	0.05	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
-O=F <sub>2</sub>	0.08	0	0.08	0	0	0.09	0.07	0.09
Сумма	89.57	86.21	93.68	92.36	91.92	92.24	91.87	86.89
ф. к. (расчёт на (Si+P)=18)								
Na	0.20	0.10	0.21	0.19	0.21	0.85	0.85	0.28
K	0	0.03	0.01	0	0	0	0.03	0.08
Ca	1.83	1.46	1.52	1.54	1.57	1.42	1.15	1.51
Sr	0.19	0.13	0.17	0.18	0.12	0.10	0.10	0.15
Ba	0	0.02	0	0.02	0.02	0.02	0.02	0
Mg	0.29	0.27	0.23	0.22	0.23	0.12	0.15	0.18
Mn	2.20	1.94	2.53	2.61	2.53	2.06	2.03	1.93
Pb	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0	0	0.01
Fe	1.40	1.33	0.93	0.82	0.85	0.97	1.05	1.05
Al	0.03	0.05	0.05	0.03	0.04	0.02	0.01	0.04
La	0.87	0.87	1.68	1.66	1.66	1.45	1.47	1.65
Ce	2.08	2.02	2.42	2.44	2.43	3.18	3.18	2.97
Pr	0.09	0.09	0.13	0.09	0.12	0.17	0.16	0.19
Nd	0.57	0.60	0.47	0.45	0.45	0.77	0.80	0.59
Sm	0.04	0.05	0	0	0	0.04	0.08	0.05
Gd	0.07	0.06	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06
Y	0.10	0.06	0.04	0.05	0.05	0	0	0.03
Th	1.96	1.67	0.89	0.92	0.95	0.32	0.19	0.30
U	0.07	0.04	0.03	0	0.02	0.02	0	0.08
Ti	0.06	0.30	0.22	0.23	0.21	0.40	0.26	0.12
Zr	0.04	0.16	0	0	0	0	0	0
Hf	0.01	0.03	0	0	0	0.01	0	0
Si	15.76	16.10	14.98	15.13	15.13	14.97	14.20	14.10
P	2.24	1.90	3.02	2.87	2.87	3.03	3.80	3.90
Nb	0	0	0.04	0.01	0.03	0	0	0.02
F	0.31	0	0.27	0	0	0.31	0.24	0.32
S	0	0.02	0	0.02	0	0	0	0
∑(Th+U+REE)	5.85	5.46	5.70	5.66	5.72	6.00	5.94	5.92
∑A	4.03	4.08	4.00	3.92	3.89	3.58	3.50	3.34

	9	10	11	12	13	14	15	16
	LOVO 156	LOVO 156	144-186	521-434	521-434	521-434	LOVO 365	LOVO 365
	69	72	85	35	49	50	29	30
мас. %								
Na <sub>2</sub> O	1.28	1.06	н.п.о.	0.82	0.14	н.п.о.	0.24	0.26
K <sub>2</sub> O	0.04	н.п.о.	0.18	0.48	0.02	0.34	н.п.о.	0.02
CaO	3.28	3.03	4.29	7.68	2.65	2.03	2.94	2.84
SrO	0.57	0.59	0.06	0.16	0.38	0.20	0.20	0.24
BaO	0.11	н.п.о.	н.п.о.	0.26	0.13	0.45	н.п.о.	0.16
MgO	0.24	0.21	н.п.о.	0.10	0.31	0.02	0.40	0.38
MnO	5.39	5.08	2.15	9.30	7.91	4.21	8.28	8.02
PbO	0.11	0.08	н.п.о.	н.п.о.	0.42	0.14	0.22	0.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.44	2.62	10.30	2.60	0.99	0.94	1.70	1.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.04	0.11	0.27	0.05	0.02	0.07	0.05
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.97	8.78	2.76	2.64	6.22	8.93	5.09	5.33
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.62	18.45	6.31	12.02	13.85	19.29	11.44	11.20
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	0.98	0.58	1.13	1.31	1.89	1.10	0.97
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.95	5.11	1.61	5.13	4.83	6.09	3.55	3.03
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.51	н.п.о.	0.42	0.50	0.49	0.12	0.16
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.52	0.18	н.п.о.	0.13	0.33	н.п.о.	н.п.о.
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.10	н.п.о.	0.11	0.21	н.п.о.	0.14	0.23
ThO <sub>2</sub>	3.66	3.07	29.14	1.29	12.13	9.69	18.37	18.69
UO <sub>2</sub>	0.73	0.49	0.43	н.п.о.	0.85	2.56	0.83	0.78
TiO <sub>2</sub>	1.19	0.75	0.41	4.28	1.74	0.66	0.65	0.81
ZrO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	0.45	0.12	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
HfO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	32.72	31.37	29.48	27.76	35.77	21.20	34.16	33.65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.54	9.61	0.72	4.44	4.86	9.38	3.77	4.40
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.07	0.08	1.25	н.п.о.	0.06	н.п.о.	0.06
F	0.12	0.12	н.п.о.	0.36	н.п.о.	0.24	н.п.о.	н.п.о.
SO <sub>3</sub>	0.05	н.п.о.	0.15	0.14	0.07	0.06	н.п.о.	н.п.о.
-O=F <sub>2</sub>	0.05	0.05	0	0.15	0	0.10	0	0
Сумма	91.50	92.55	89.23	82.47	95.41	89.06	93.27	93.32
ф. к. (расчёт на (Si+P)=18)								
Na	1.15	0.93	0	0.91	0.12	0	0.22	0.24
K	0.02	0	0.13	0.35	0.01	0.27	0	0.01
Ca	1.62	1.48	2.75	4.70	1.28	1.35	1.52	1.46
Sr	0.15	0.16	0.02	0.05	0.10	0.07	0.06	0.07
Ba	0.02	0	0	0.06	0.02	0.11	0	0.03
Mg	0.16	0.14	0	0.09	0.21	0.02	0.29	0.28
Mn	2.10	1.96	1.09	4.50	3.02	2.20	3.38	3.27
Pb	0.01	0.01	0	0	0.05	0.02	0.03	0.08
Fe	0.94	1.00	5.16	1.24	0.37	0.49	0.69	0.58
Al	0.03	0.02	0.08	0.18	0.03	0.01	0.04	0.03
La	1.52	1.48	0.61	0.56	1.04	2.04	0.91	0.95
Ce	2.97	3.08	1.38	2.51	2.29	4.36	2.02	1.98
Pr	0.13	0.16	0.13	0.24	0.22	0.42	0.19	0.17
Nd	0.65	0.83	0.34	1.05	0.78	1.34	0.61	0.52
Sm	0.03	0.08	0	0.08	0.08	0.11	0.02	0.03
Gd	0.04	0.08	0.04	0	0.02	0.07	0	0
Y	0.04	0.02	0	0.04	0.05	0	0.04	0.06
Th	0.38	0.32	3.97	0.17	1.25	1.36	2.01	2.05
U	0.08	0.05	0.06	0	0.09	0.35	0.09	0.08
Ti	0.41	0.26	0.19	1.84	0.59	0.31	0.24	0.29
Zr	0	0	0.13	0.03	0	0	0	0
Hf	0	0	0	0	0	0	0	0
Si	15.06	14.29	17.64	15.85	16.14	13.09	16.46	16.20
P	2.94	3.71	0.36	2.15	1.86	4.91	1.54	1.80
Nb	0.02	0.01	0.02	0.32	0	0.02	0	0.01
F	0.18	0.17	0	0.65	0	0.48	0	0
S	0.02	0	0.07	0.06	0.02	0.03	0	0
∑(Th+U+REE)	5.84	6.10	6.53	4.65	5.82	10.05	5.89	5.84
∑A	3.66	3.39	6.67	8.20	4.22	3.05	4.64	4.46

	17 LOVO 365 31	18 LOVO 365 32	19 LOVO 365 43	20 LOVO 365 44	21 LOVO 365 45	22 LOVO 365 46	23 469-586 9	24 469-593 19
мас. %								
Na <sub>2</sub> O	0.17	0.20	0.14	0.10	0.15	0.31	0.47	7.66
K <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	0.07	0.07	0.12	4.57	0.06	0.03
CaO	3.01	2.98	1.65	1.76	1.51	0.91	2.54	2.84
SrO	0.22	0.26	0.55	0.37	0.54	0.27	0.51	0.63
BaO	н.п.о.	н.п.о.	0.10	н.п.о.	0.07	0.07	0.07	-
MgO	0.39	0.42	0.43	0.47	0.29	0.17	0.61	0.28
MnO	7.76	7.78	8.46	8.75	9.13	6.48	7.77	8.08
PbO	0.21	0.45	0.40	0.23	0.37	0.11	0.30	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.30	1.63	1.19	1.18	1.75	1.18	1.24	1.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.08	0.09	0.06	0.06	6.99	0.04	0.03
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.04	9.01	9.23	8.44	3.94	2.59	9.51	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.38	12.97	12.73	11.75	10.49	6.86	15.43	14.55
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87	0.76	0.93	0.81	1.07	0.81	1.07	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.45	2.34	2.28	2.09	3.34	2.20	2.92	-
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	0.12	0.13	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	н.п.о.	0.14	0.22	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.24	0.33	0.23	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO <sub>2</sub>	7.74	12.22	12.41	15.35	21.42	13.79	6.50	12.15
UO <sub>2</sub>	0.59	0.72	1.00	0.86	0.65	0.19	1.83	-
TiO <sub>2</sub>	0.91	0.75	0.66	0.59	0.93	0.81	0.59	1.22
ZrO <sub>2</sub>	0.07	0.19	0.27	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.09
HfO <sub>2</sub>	0.22	0.08	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.13	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	33.32	34.12	33.75	33.51	35.59	46.15	32.35	31.58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.93	5.68	6.48	6.04	2.41	1.67	8.28	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
F	0.10	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.15	-
SO <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
-O=F <sub>2</sub>	0.04	0	0	0	0	0	0.07	-
Сумма	92.14	93.00	93.40	92.88	93.83	96.12	92.28	80.31
ф. к. (расчёт на (Si+P)=18)								
Na	0.16	0.18	0.12	0.09	0.14	0.23	0.41	8.46
K	0	0	0.04	0.04	0.07	2.21	0.03	0.03
Ca	1.48	1.48	0.81	0.88	0.78	0.37	1.24	1.73
Sr	0.06	0.07	0.15	0.10	0.15	0.06	0.14	0.21
Ba	0	0	0.02	0	0.01	0.01	0.01	-
Mg	0.26	0.29	0.30	0.33	0.21	0.10	0.41	0.24
Mn	3.02	3.05	3.29	3.45	3.70	2.08	3.01	3.90
Pb	0.03	0.06	0.05	0.03	0.05	0.01	0.04	-
Fe	0.50	0.63	0.46	0.46	0.70	0.37	0.47	0.55
Al	0.02	0.04	0.05	0.03	0.03	3.12	0.02	0.02
La	1.87	1.54	1.56	1.45	0.70	0.36	1.60	-
Ce	2.42	2.20	2.14	2.01	1.84	0.95	2.58	3.04
Pr	0.15	0.13	0.16	0.14	0.19	0.11	0.18	-
Nd	0.40	0.39	0.37	0.35	0.57	0.30	0.48	-
Sm	0	0.02	0.02	0	0	0	0	-
Gd	0.02	0	0.02	0.03	0	0	0	-
Y	0.06	0.06	0.08	0.06	0	0	0	0
Th	0.81	1.29	1.30	1.63	2.33	1.19	0.68	1.58
U	0.06	0.07	0.10	0.09	0.07	0.02	0.19	-
Ti	0.32	0.26	0.23	0.21	0.34	0.23	0.20	0.52
Zr	0.02	0.04	0.06	0	0	0	0	0.03
Hf	0.03	0.01	0	0	0	0	0.02	0
Si	15.30	15.78	15.48	15.62	17.03	17.47	14.79	18.00
P	2.70	2.22	2.52	2.38	0.97	0.53	3.21	-
Nb	0.02	0	0	0	0	0	0	0
F	0.14	0	0	0	0	0	0.22	-
S	0	0	0	0	0	0	0	0
∑(Th+U+REE)	5.79	5.70	5.75	5.76	5.70	2.93	5.71	4.62
∑A	4.19	4.32	4.39	4.48	4.98	5.9	4.13	5.26



	25 469-593 20	26 1001	27 КДК-1423	28 МП-467	29 Ушк-547	30 КДК-1161	31 КДК-1523	32 КДК-1588
мас. %								
Na <sub>2</sub> O	4.27	2.61	6.26	7.43	3.61	7.61	14.16	15.33
K <sub>2</sub> O	0.25	0.50	н.п.о.	н.п.о.	0.33	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
CaO	3.00	1.88	2.05	0.84	1.24	1.39	0.50	1.44
SrO	н.п.о.	-	0.33	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
BaO	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MgO	0.47	0.27	0.30	н.п.о.	н.п.о.	0.34	1.20	н.п.о.
MnO	7.88	8.31	7.87	8.37	8.56	11.47	6.73	7.30
PbO	-	-	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.31	н.п.о.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.30	1.10	1.72	1.08	1.08	1.69	1.67	1.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.68	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	6.55	9.03	7.13	7.19	2.26	1.41	1.50
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.11	12.11	13.38	9.55	8.98	8.18	6.39	6.06
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1.12	1.12	н.п.о.	1.44	0.14	1.05
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3.11	2.86	2.72	2.46	3.40	3.34	2.13
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	-	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO <sub>2</sub>	11.18	11.54	10.24	14.75	15.54	24.14	20.13	23.39
UO <sub>2</sub>	-	0.77	0.64	1.44	1.68	н.п.о.	0.99	3.83
TiO <sub>2</sub>	1.16	0.63	1.06	н.п.о.	0.77	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ZrO <sub>2</sub>	0.23	1.04	0.49	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-	-
HfO <sub>2</sub>	0.23	-	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	31.05	32.36	30.84	29.77	29.91	32.31	35.21	30.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	8.68	6.22	5.96	5.60	2.90	5.43	2.54
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
F	-	-	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
SO <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
-O=F <sub>2</sub>	-	-	-	0	0	0	0	0
Сумма	75.20	91.46	94.41	90.15	86.95	97.13	89.29	96.68
ф. к. (расчёт на (Si+P)=18)								
Na	4.80	2.29	6.05	7.44	3.63	7.64	12.42	16.56
K	0.18	0.29	0	0	0.21	0	0	0
Ca	1.86	0.93	1.10	0.47	0.69	0.78	0.24	0.86
Sr	0	-	0.10	0	0	0	0	0
Ba	-	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0.41	0.18	0.22	0	0	0.27	0	0
Mn	3.87	3.19	3.32	3.67	3.77	5.04	2.58	3.45
Pb	-	-	-	0	0	0	0	0
Fe	0.63	0.42	0.64	0.41	0.41	0.73	0.57	0.83
Al	0.05	0	0	0	0	0	0.36	0
La	-	1.10	1.66	1.36	1.38	0.44	0.24	0.31
Ce	3.00	2.00	2.44	1.81	1.70	1.56	1.06	1.24
Pr	-	-	0.20	0.21	0	0.27	0.02	0.21
Nd	-	0.51	0.51	0.49	0.46	0.63	0.54	0.42
Sm	-	-	0	0	0	0	0	0
Gd	-	-	-	0	0	0	0	0
Y	0	-	-	0	0	0	0	0
Th	1.48	1.19	1.16	1.74	1.84	2.85	2.07	2.97
U	-	0.09	0.07	0.16	0.18	0	0.10	0.48
Ti	0.50	0.22	0.40	0	0.30	0	0	0
Zr	0.06	0.24	0.12	0	0	0	-	-
Hf	0.04	-	-	0	0	0	0	0
Si	18.00	14.67	15.38	15.36	15.54	16.74	15.92	16.80
P	-	3.33	2.62	2.61	2.46	1.26	2.08	1.20
Nb	0	-	0	0	0	0	0	0
F	-	-	-	0	0	0	0	0
S	0	0	-	0	0	0	0	0
∑(Th+U+REE)	4.48	4.89	6.04	5.77	5.56	5.75	4.03	5.63
∑A	5.56	4.25	4.70	4.08	4.48	6.04	3.51	4.28

	33 КДК-1691	34 КДК-1693	35 Ил 657	36 Ил 657	37 Ил 657	38 Ил 657	39 Ил 657a
мас. %							
Na <sub>2</sub> O	12.40	8.78	3.05	3.41	4.73	3.19	4.20
K <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.46	0.27	0.23	н.п.о.
CaO	1.23	0.46	3.49	1.99	2.60	3.01	3.39
SrO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
BaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MgO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MnO	7.95	9.51	4.64	2.76	3.38	3.73	4.68
PbO	н.п.о.	н.п.о.	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.94	2.06	0.84	5.48	1.62	1.88	1.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.05	2.22	9.93	9.53	10.08	10.14	10.15
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.84	9.16	15.44	14.62	15.10	15.13	15.64
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.46	н.п.о.	1.87	1.38	1.78	1.26	1.68
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.56	3.01	4.45	3.82	4.21	3.93	3.76
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	-	-	-	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	1.98	1.82	2.11	2.12	1.53
ThO <sub>2</sub>	8.39	20.87	5.07	4.79	5.24	5.03	4.92
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	3.71	0.84	1.45	1.05	1.17	0.92
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ZrO <sub>2</sub>	2.37	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
HfO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	32.12	30.17	28.46	27.85	27.64	28.20	30.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.61	2.63	11.19	10.80	12.67	11.27	8.26
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
F	н.п.о.	н.п.о.	-	-	-	-	-
SO <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
-O=F <sub>2</sub>	0	0	-	-	-	-	-
Сумма	98.46	92.58	91.25	90.16	92.48	90.28	90.37
ф. к. (расчёт на (Si+P)=18)							
Na	11.47	9.46	2.81	3.55	4.30	2.94	3.97
K	0	0	0	0.29	0.16	0.14	0
Ca	0.63	0.27	1.77	1.04	1.31	1.54	1.77
Sr	0	0	0	0	0	0	0
Ba	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	0	0	0
Mn	3.21	4.48	1.86	1.14	1.34	1.51	1.93
Pb	0	0	-	-	-	-	-
Fe	0.77	0.96	0.33	2.23	0.64	0.75	0.50
Al	0	0	0	0	0	0	0
La	1.24	0.45	1.74	1.71	1.47	1.78	1.82
Ce	2.59	1.86	2.68	2.60	2.59	2.64	2.79
Pr	0.43	0	0.32	0.24	0.30	0.22	0.30
Nd	0.61	0.60	0.75	0.66	0.71	0.67	0.65
Sm	0	0	0	0	0	0	0
Gd	0	0	-	-	-	-	-
Y	0	0	0.50	0.47	0.53	0.54	0.40
Th	0.91	2.64	0.55	0.53	0.56	0.55	0.54
U	0	0.46	0.09	0.16	0.11	0.12	0.10
Ti	0	0	0	0	0	0	0
Zr	0.55	0	0	0	0	0	0
Hf	0	0	-	-	-	-	-
Si	15.33	16.76	13.50	13.55	12.97	13.45	14.60
P	2.67	1.24	4.50	4.45	5.03	4.55	3.40
Nb	0	0	0	0	0	0	0
F	0	0	-	-	-	-	-
S	0	0	-	-	-	-	-
∑(Th+U+REE)	5.78	6.01	6.63	6.37	6.27	6.52	6.60
∑A	4.53	5.44	2.19	3.37	1.98	2.26	2.43

	40	41	42	43	44	45	46	47
	Ili 657a	Ili 657a	Ili 657a	Ili 657a	Ili 657a	Ili 657a	Ili 657a	Ili 657a
мас. %								
Na <sub>2</sub> O	7.19	7.17	5.51	5.14	7.79	9.62	7.60	8.49
K <sub>2</sub> O	0.79	0.56	0.31	0.64	0.65	0.17	0.78	0.32
CaO	1.93	2.20	2.50	1.63	2.28	3.91	1.98	2.92
SrO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
BaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MgO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MnO	2.05	2.64	2.77	1.81	3.19	4.71	2.83	3.51
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.57	4.71	2.45	8.39	6.16	1.84	7.51	2.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.13	9.42	9.94	7.93	10.00	10.31	9.19	8.79
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.18	15.35	15.62	14.91	14.34	15.38	15.03	14.74
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.04	2.07	1.43	1.78	1.65	1.36	1.29	1.91
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.88	4.45	3.30	4.19	3.44	3.64	4.21	4.17
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.75	1.67	н.п.о.	1.92	1.69	1.86	1.28	1.80
ThO <sub>2</sub>	5.36	5.00	3.76	4.31	3.99	4.81	3.54	5.26
UO <sub>2</sub>	1.23	1.06	н.п.о.	1.98	н.п.о.	н.п.о.	1.13	1.01
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ZrO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.97	н.п.о.
HfO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	31.15	27.37	26.37	27.71	28.66	28.79	32.42	28.27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.82	11.18	10.79	10.29	9.73	8.32	5.46	10.26
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
F	-	-	-	-	-	-	-	-
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
-O=F <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	93.07	94.85	84.75	92.61	93.56	94.71	95.20	94.24
ф. к. (расчёт на (Si+P)=18)								
Na	6.36	6.79	5.42	4.92	7.37	9.37	7.16	8.02
K	0.46	0.35	0.20	0.40	0.40	0.11	0.49	0.20
Ca	0.94	1.15	1.36	0.86	1.19	2.10	1.03	1.52
Sr	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0.79	1.09	1.19	0.76	1.32	2.00	1.16	1.45
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	2.50	1.93	1.04	3.47	2.51	0.77	3.05	1.14
Al	0	0	0	0	0	0	0	0
La	1.37	1.70	1.86	1.44	1.80	1.91	1.65	1.58
Ce	2.20	2.75	2.90	2.70	2.56	2.83	2.67	2.63
Pr	0.17	0.37	0.26	0.32	0.29	0.25	0.23	0.34
Nd	0.47	0.78	0.60	0.74	0.60	0.65	0.73	0.73
Sm	0	0	0	0	0	0	0	0
Gd	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	0.43	0.43	0	0.51	0.44	0.50	0.33	0.47
Th	0.56	0.56	0.43	0.49	0.44	0.55	0.39	0.58
U	0.13	0.11	0	0.22	0	0	0.12	0.11
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0
Zr	0	0	0	0	0	0	0.23	0
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	14.21	13.37	13.37	13.70	13.98	14.46	15.75	13.77
P	3.79	4.63	4.63	4.30	4.02	3.54	2.25	4.23
Nb	0	0	0	0	0	0	0	0
F	-	-	-	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-	-	-
∑(Th+U+REE)	5.33	6.70	6.05	6.42	6.13	6.69	6.12	6.44
∑A	3.29	3.02	2.23	4.23	3.83	2.77	4.44	2.59

	48 Ko-1312	49 Ko-1312	50 Ko-1437
мас. %			
Na <sub>2</sub> O	6.50	9.18	3.62
K <sub>2</sub> O	3.18	3.16	2.84
CaO	2.90	3.04	2.99
SrO	н.п.о.	н.п.о.	0.33
BaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MgO	н.п.о.	0.44	0.37
MnO	4.98	5.57	6.03
PbO	н.п.о.	н.п.о.	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62	1.32	1.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.58	4.53	9.07
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.50	6.33	12.20
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94	н.п.о.	0.86
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.74	н.п.о.	2.03
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	0.25
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	-
ThO <sub>2</sub>	26.05	20.81	16.51
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	0.57	0.81
ZrO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	0.26
HfO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	-
SiO <sub>2</sub>	27.52	26.20	31.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.54	3.98	4.03
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
F	н.п.о.	н.п.о.	-
SO <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	-
-O=F <sub>2</sub>	0	0	-
Сумма	90.05	85.13	94.90
ф. к. (расчёт на (Si+P)=18)			
Na	7.43	10.83	3.66
K	2.39	2.45	1.89
Ca	1.83	1.98	1.67
Sr	0	0	0.10
Ba	0	0	0
Mg	0	0.40	0.29
Mn	2.49	2.87	2.66
Pb	0	0	-
Fe	0.80	0.67	0.62
Al	0	0	0
La	1.00	1.02	1.75
Ce	1.40	1.41	2.33
Pr	0.20	0	0.16
Nd	0.37	0	0.38
Sm	0	0	0.04
Gd	0	0	-
Y	0	0	-
Th	3.09	2.88	1.96
U	0	0	0
Ti	0	0.26	0.32
Zr	0	0	0.07
Hf	0	0	-
Si	16.23	15.95	16.22
P	1.77	2.05	1.78
Nb	0	0	0
F	0	0	-
S	0	0	-
∑(Th+U+REE)	6.06	5.31	6.62
∑А	3.29	4.20	3.96

Примечание. Анализы 11, 31, 32, 48, 49 (образцы 144-186, Кдк-1523, Кдк-1588, Ko-1312) отвечают торостенструину. В сумму анализов входят также (мас. %): ZnO: 27 - 0.22; Cl: 11 - 0.06, 12 - 0.35, 14 - 0.20; -O=Cl<sub>2</sub>: 11 - 0.01, 12 - 0.08, 14 - 0.04. Образцы №№ 1-25 – Ловозеро, магматические породы; 26-34 – Ловозеро, пегматиты; 35-47 – Илимаусак, пегматиты; 48-50 – Хибины, пегматиты.  
 Прочерк (-) означает, что компонент не определялся. ∑А=∑(Mn+Fe+Mg+Al+Ti+Zr+Hf+Nb).

Таблица 7. Химический состав торостенструпина (№№ 1-4, 11, 12) и стенструпина-(Ce) (№№ 5-10, 13-20) (по литературным данным).

Компонент	1	2	3	4
мас. %				
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-
CaO	8.38	6.20	4.70	6.30
MnO	7.75	7.30	6.50	8.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	2.60	1.40	0.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	1.60	1.00	1.10
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1.30	1.40	0.60
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3.00	1.30	0.20
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.50	0.40	0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.20	3.80	0
$\Sigma REE_2O_3$	1.10	5.00	6.90	0.80
ThO <sub>2</sub>	35.70	32.10	33.00	40.50
UO <sub>2</sub>	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	31.87	34.00	32.30	31.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0
Сумма	85.76	88.80	85.80	88.90
ф. к.				
Na	0	0	0	0
K	-	-	-	-
Ca	5.05	3.49	2.80	3.87
Mn	3.68	3.30	3.08	4.00
Fe	0.27	1.03	0.58	0.34
Al	0.18	1.00	0.64	0.73
La	-	0.26	0.29	0.13
Ce	-	0.58	0.26	0.04
Pr	-	0	0	0
Nd	-	0.09	0.09	0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.04	1.08	0
$\Sigma REE$	0.23*	0.97	1.72	0.17
Th	4.59	3.87	4.19	5.32
U	-	-	-	-
Ti	0	0	0	0
Zr	-	-	-	-
Si	18.00	18.00	18.00	18.00
P	0	0	0	0

Компонент	5	6	7	8	9	10	11	12
мас. %								
Na <sub>2</sub> O	0.48	2.09	0	8.54	2.40	0.60	2.40	0.60
K <sub>2</sub> O	0.24	0	0	0.38	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
CaO	4.66	1.85	2.89	2.97	1.90	1.90	1.70	2.60
MnO	17.98	9.06	0	7.03	6.30	7.20	6.20	8.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.99	1.81	2.16	2.00	1.30	1.60	2.00	1.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91	0.34	0	0.44	-	-	-	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.27	9.17	4.55	-	8.70	5.70	2.80	3.80
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.79	11.40	8.16	-	15.10	14.20	10.10	8.60
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.99	0.79	-	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3.22	2.04	-	5.30	3.40	5.00	2.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	-	-	-	0	0	0	0
$\Sigma REE_2O_3$	20.19	24.78	15.54	24.10	29.10	23.30	17.90	14.40
ThO <sub>2</sub>	11.28	10.23	12.10	5.70	7.70	18.20	28.80	34.30
UO <sub>2</sub>	0.20	0	0	-	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
TiO <sub>2</sub>	1.49	2.13	2.93	1.08	2.00	0.50	2.30	0.60
ZrO <sub>2</sub>	1.08	0	0	0.72	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	21.36	32.10	7.00	27.66	29.80	33.00	31.80	33.90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.65	3.74	6.64	5.38	6.70	7.10	1.20	3.50
Сумма	99.75	100.92	98.50	75.72	87.50	94.00	94.60	100.60
ф. к.								
Na	0.77	2.07	0	9.25	2.37	0.54	2.63	0.50
K	0.25	0	0	0.27	0	0	0	0
Ca	4.10	1.01	4.41	1.78	1.04	0.95	0.78	1.37
Mn	12.51	3.92	28.67	3.75	2.74	2.84	2.87	3.60
Fe	1.37	0.07	2.32	0.84	0.52	0.61	0.93	0.57
Al	0.88	0.21	0	0.29	-	-	-	-
La	3.11	1.73	2.39	-	1.63	0.95	0.54	0.72
Ce	2.95	2.13	4.26	-	2.81	2.43	2.01	1.51
Pr	-	0.18	0.41	-	0	0	0	0
Nd	-	0.58	1.04	-	0.96	0.54	1.01	0.36
Y	0.05	-	-	-	0	0	0	0
$\Sigma REE$	6.11	4.62	8.10	4.93*	5.40	3.92	2.56	2.59
Th	2.11	1.19	3.92	0.73	0.89	1.89	3.57	3.81
U	0.03	0	0	-	0	0	0	0
Ti	0.92	0.82	3.14	0.57	0.81	0.13	0.93	0.21
Zr	0.43	0	0	0.20	-	-	-	-
Si	17.55	16.38	9.98	15.45	15.11	15.20	17.44	16.62
P	0.45	1.62	8.02	2.55	2.89	2.80	0.56	1.38

Компонент	13	14	15	16	17	18	19	20
мас. %								
Na <sub>2</sub> O	2.54	8.25	4.89	0.76	11.10	12.98	2.75	14.60
K <sub>2</sub> O	-	1.19	-	-	0.10	0.02	-	-
CaO	4.55	2.47	1.39	1.50	1.90	1.58	1.88	3.10
MnO	-	3.86	3.87	3.06	2.50	6.22	4.42	3.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.91	3.28	2.66	3.59	3.10	2.50	3.87	1.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	1.77	0.02	0.11	1.80	-	0.28	0.20
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.68	-	10.05	9.56	7.20	12.85	11.49	9.00
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	14.08	13.35	13.20	15.53	15.74	13.90
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1.79	2.07	1.20	1.04	2.39	0
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	3.60	3.00	4.40	2.80	4.01	3.20
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	-	0.08	0.69	1.60	1.05	1.05	1.10
$\Sigma REE_2O_3$	18.36	28.73	29.60	28.67	27.60	33.27	34.68	27.20
ThO <sub>2</sub>	4.13	2.42	1.61	5.69	2.80	0.42	5.04	2.80
UO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.70	-	-	0.80
TiO <sub>2</sub>	-	0.34	0.12	0.12	0	0.07	0.25	0
ZrO <sub>2</sub>	-	-	1.72	1.16	-	-	1.41	0
SiO <sub>2</sub>	21.30	29.78	12.63	12.73	29.90	27.75	27.40	24.60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.39	10.47	5.37	5.18	9.10	11.26	11.31	14.60
Сумма	101.01	78.21	63.88	62.57	90.60	96.64	93.99	92.20
ф. к.								
Na	3.54	7.45	9.93	1.55	10.30	12.15	2.59	13.79
K	-	0.71	-	-	0.06	0.01	-	-
Ca	3.51	1.23	1.56	1.69	0.97	0.82	0.98	1.62
Mn	3.72	1.52	3.44	2.72	1.01	2.54	1.82	1.28
Fe	2.66	1.74	2.10	2.84	1.12	1.01	1.58	0.49
Al	0.51	0.97	0.03	0.14	1.02	-	0.16	0.11
La	4.43	-	3.88	3.71	1.27	2.29	2.06	1.62
Ce	4.87	-	5.40	5.14	2.31	2.74	2.81	2.48
Pr	-	-	0.69	0.80	0.21	0.18	0.42	0
Nd	-	-	1.35	1.13	0.75	0.48	0.70	0.56
Y	0.64	-	0.04	0.39	0.41	0.27	0.27	0.29
$\Sigma REE$	9.94	4.90*	11.36	11.17	4.95	5.96	6.26	4.95
Th	0.67	0.26	0.38	1.36	0.30	0.05	0.56	0.31
U	-	0.04	-	-	0.07	-	0.07	0.09
Ti	-	0.12	0.09	0.09	0	0.03	0.09	0
Zr	-	-	0.88	0.59	-	-	0.33	0
Si	15.32	13.87	13.23	13.39	14.31	13.40	13.34	11.98
P	2.67	4.13	4.77	4.61	3.69	4.60	4.66	6.02

\* Рассчитано исходя из атомной массы церия.

Примечания. В сумму анализов входят также (мас. %): SrO: 9 – 0.30, 10 – 0.60, 11 – 0.30, 12 – 0.60, 18 – 0.14; BaO: 7 – 0.62; BeO: 13 – 1.93; MgO: 5 – 0.70, 6 – 0.05, 14 – 0.09; FeO: 14 – 1.52; PbO: 5 – 0.10, 13 – 0.78; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 13 – 6.80; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7 – 0.11, 18 – 0.19; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7 – 0.05; Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7 – 0.02; CeO<sub>2</sub>: 13 – 19.40; MnO<sub>2</sub>: 7 – 29.10; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 7 – 0.70, 8 – 0.22, 13 – 1.02, 14 – 0.09, 18 – 0.24; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: 14 – 0.39, 19 – 0.70; F: 1 – 2.43, 8 – 0.26, 14 – 1.32; CO<sub>2</sub>: 8 – 2.59; O: 15 – 32.10; H<sub>2</sub>O: 1 – 13.77, 5 – 16.44, 6 – 12.74, 7 – 18.64, 8 – 10.86, 13 – 10.30, 14 – 4.31; -O=F<sub>2</sub>: 1 – 1.02, 8 – 0.11, 14 – 0.55.

В формулы входят также (ф. к.): Sr: 9 – 0.07, 10 – 0.13, 11 – 0.08, 12 – 0.14, 18 – 0.04; Ba: 7 – 0.34; Be: 13 – 3.34; Mg: 5 – 0.86, 6 – 0.04, 14 – 0.06; Pb: 5 – 0.02, 13 – 0.15, 14 – 0.07; Sm: 7 – 0.05, 18 – 0.03; Gd: 7 – 0.03; Dy: 7 – 0.01; Nb: 7 – 0.45, 8 – 0.06, 14 – 0.02, 18 – 0.05; F: 1 – 4.32, 14 – 1.94.

Образцы №№ 1-4 – Чергилен, метасоматиты; 5-12 – Ловозеро, пегматиты; 14 – Илимаусак, магматические породы; 13, 15-20 – Илимаусак, пегматиты.

Прочерк (-) означает отсутствие данных.

Литературные источники: анализ 1 (Куприянова и др., 1962); анализы 2-4, 9-12, 17 (Пеков и др., 1997); анализ 5 (Буссен, Елина, 1965); анализ 6 (Власов и др., 1959); анализ 7 (Семёнов, 1963); анализ 8 (Буссен и др., 1978); анализ 13 (Bøggild, 1953); анализ 14 (Семёнов, 1969); анализы 15, 16 (Makovicky, Karup-Møller, 1981); анализы 18, 19 (Khomyakov, Sørensen, 2001); анализ 20 (Pekov, Ekimenkova, 2001).

Таблица 8. Пределы колебаний содержаний элементов в стенструпине из Ловозёрского, Илимаусакского и Хибинского щелочных массивов (формульные единицы, расчёт на (Si+P)=18).

Объект, источник	Ловозеро (магматические породы) – данные настоящей работы	Ловозеро (пегматиты) - данные настоящей работы	Ловозеро (пегматиты) - литературные данные	Илимаусак (пегматиты) - данные настоящей работы	Илимаусак (пегматиты) - литературные данные	Хибины (пегматиты) – данные настоящей работы
Na	0-8.5	2.3-16.6	0.5-9.3	2.8-9.4	1.6-13.8	3.7-10.8
K	0-2.2	0-0.3	0-0.27	0-0.5	0-0.4	1.9-2.5
Ca	0.4-4.7	0.2-1.1	0.8-4.4	0.9-2.1	0.8-3.5	1.7-2.0
Sr	0-0.2	0-0.1	0.1	0	0	0-0.1
Ba	0-0.1	0	0.3	0	0	0
Mg	0-0.4	0-0.3	0-0.9	0	0	0.2-0.4
Mn	1.1-4.5	2.6-5.0	2.7-3.9	0.8-2.0	1.0-3.7	2.5-2.9
Fe	0.4-5.2	0.4-0.8	0-0.9	0.3-3.5	0.5-2.8	0.6-0.8
Pb	0-0.1	0	0	0	0-0.1	0
Zn	0	0-0.1	0	0	0	0
Al	0-0.2	0-0.4	0.2-0.3	0	0-1.0	0
La	0.4-2.0	0.2-1.7	0.5-1.7	1.4-1.9	1.3-4.4	1.0-1.8
Ce	1.0-4.4	1.1-2.6	1.5-2.8	2.2-2.9	2.3-5.4	1.4-2.3
Pr	0-0.4	0-0.4	0-0.2	0.2-0.4	0-0.8	0.1-0.2
Nd	0.3-1.3	0.4-0.6	0.4-1.0	0.5-0.8	0-1.4	0.1-0.4
Sm	0-0.1	0	0-0.1	0	0	0
Gd	0-0.1	0	0	0	0	0
Y	0-0.1	0	0	0-0.5	0-0.6	0
Th	0.2-4.0	0.9-3.0	0.7-3.8	0.4-0.6	0.1-1.4	2.0-3.1
U	0-0.4	0-0.5	0	0-0.2	0-0.1	0
Ti	0.1-1.8	0-0.4	0.1-0.9	0	0-0.1	0.1-0.3
Zr	0-0.2	0-0.6	0	0-0.2	0-0.9	0
Hf	0	0	0	0	0	0
Si	13.1-18.0	14.7-16.8	15.1-17.4	13.0-15.8	12.0-15.3	16.0-16.2
P	0-4.9	1.3-3.3	0.6-2.9	2.3-5.0	2.7-6.0	1.8-2.0
Nb	0-0.3	0	0-0.5	0	0-0.1	0
$\Sigma A^*$	1.1-10.4	3.5-17.4	1.6-11.3	4.6-11.6	3.2-15.4	7.3-15.3
$\Sigma B^*$	4.5-6.5	4.0-6.0	0.7-12.1	5.3-6.7	5.3-12.5	5.3-6.6
$\Sigma REE$	1.7-5.8	1.9-4.9	0-8.2	4.6-6.1	5.0-11.4	2.4-4.6
$\Sigma Th+U$	0.2-4.0	0.9-3.5	0.7-3.9	0.4-0.7	0.1-1.4	2.0-3.1
$\Sigma M^*$	3.1-8.2	3.5-6.0	3.6-5.7	2.0-4.4	1.9-6.9	3.3-4.2
$\Sigma Mn+Fe+Mg$	2.6-6.3	3.2-6.0	3.3-4.6	2.0-4.2	1.8-6.4	3.3-3.9
$\Sigma Ti+Zr+Nb$	0.1-2.2	0-0.6	0.1-0.9	0-0.2	0-1.0	0-0.4
Число анализов	22	9	6	13	8	3

\*Примечание:  $\Sigma A=Na+K+Ca+Sr+Ba$ ;  $\Sigma B=REE+Th+U$ ;  $\Sigma M=Fe+Mn+Mg+Zn+Al+Ti+Zr+Hf+Nb$

На рисунках 12-20 приведены соотношения некоторых элементов в минералах ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин, по литературным данным и данным настоящей работы.



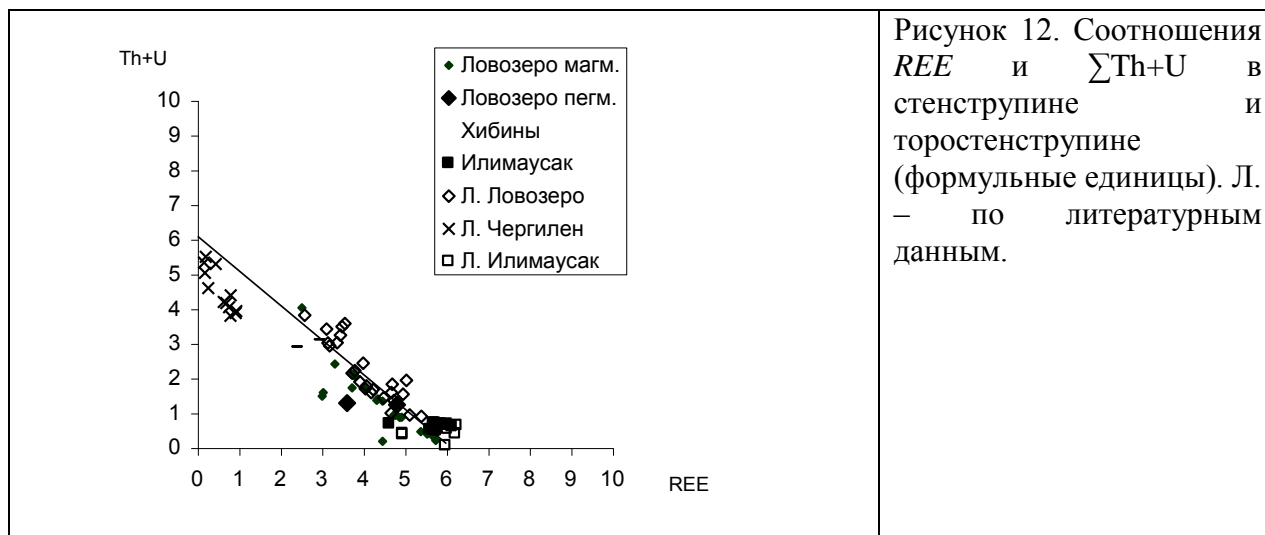


Рисунок 12. Соотношения  $REE$  и  $\sum Th+U$  в стенструпине и торостенструпине (формульные единицы). Л. – по литературным данным.

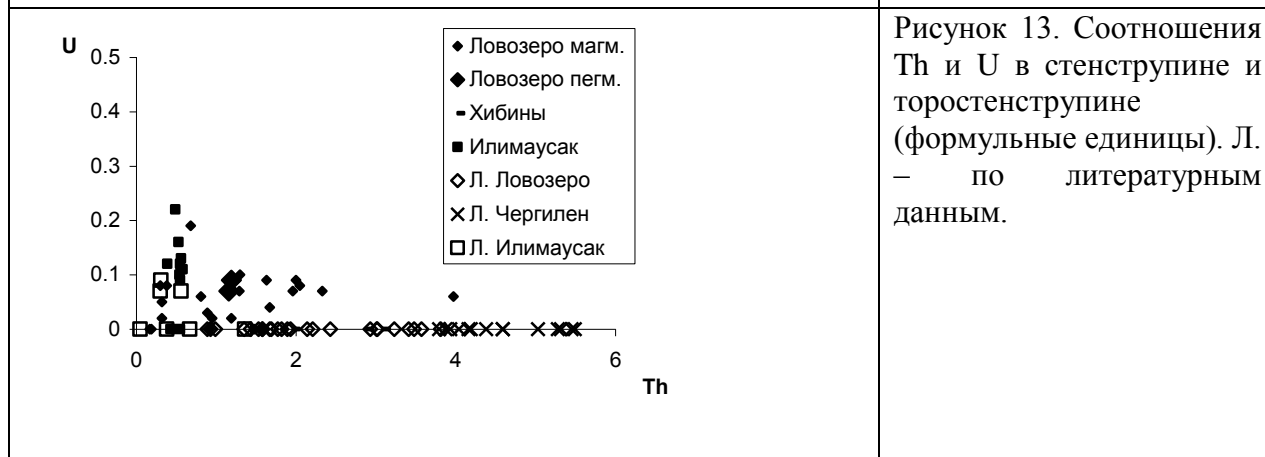


Рисунок 13. Соотношения Th и U в стенструпине и торостенструпине (формульные единицы). Л. – по литературным данным.

В составе минералов из Ловозера, Чергилен и Хибин содержание тория обратно коррелирует с суммарным содержанием  $REE$  (рисунок 12). Количества урана невелики (рисунок 13).

Среди редкоземельных элементов всех изученных нами образцов стенструпина преобладает церий (см. рисунок 14).

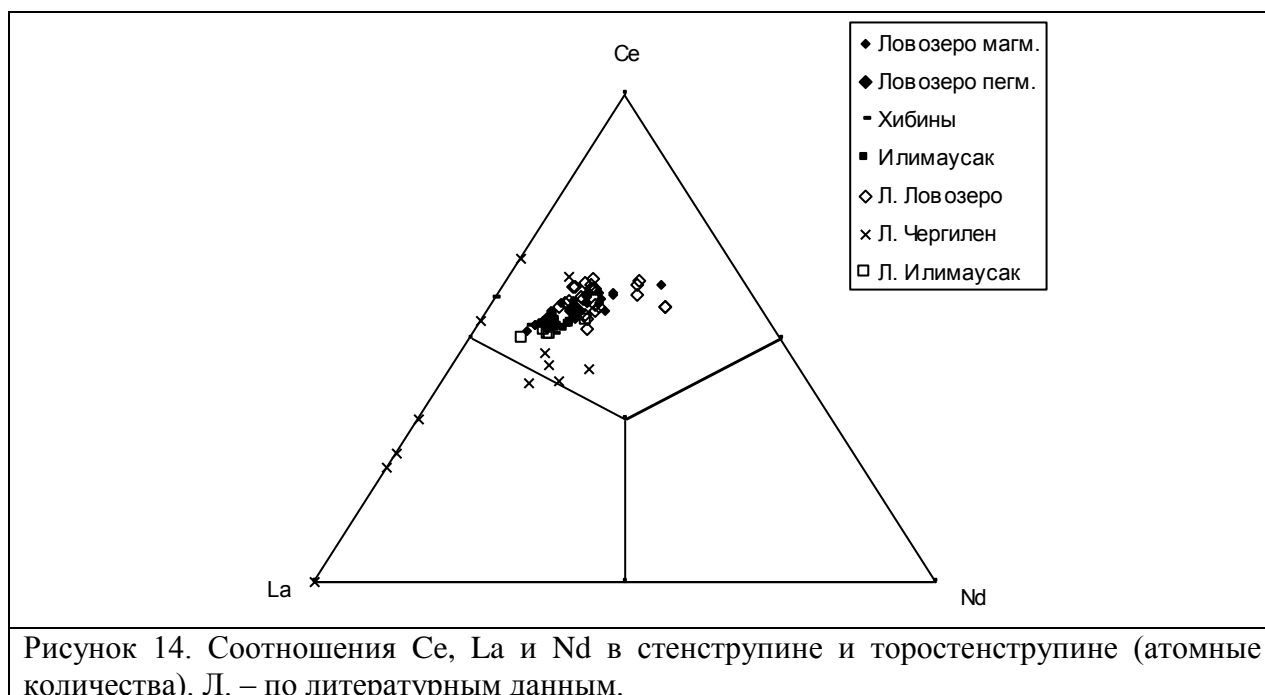
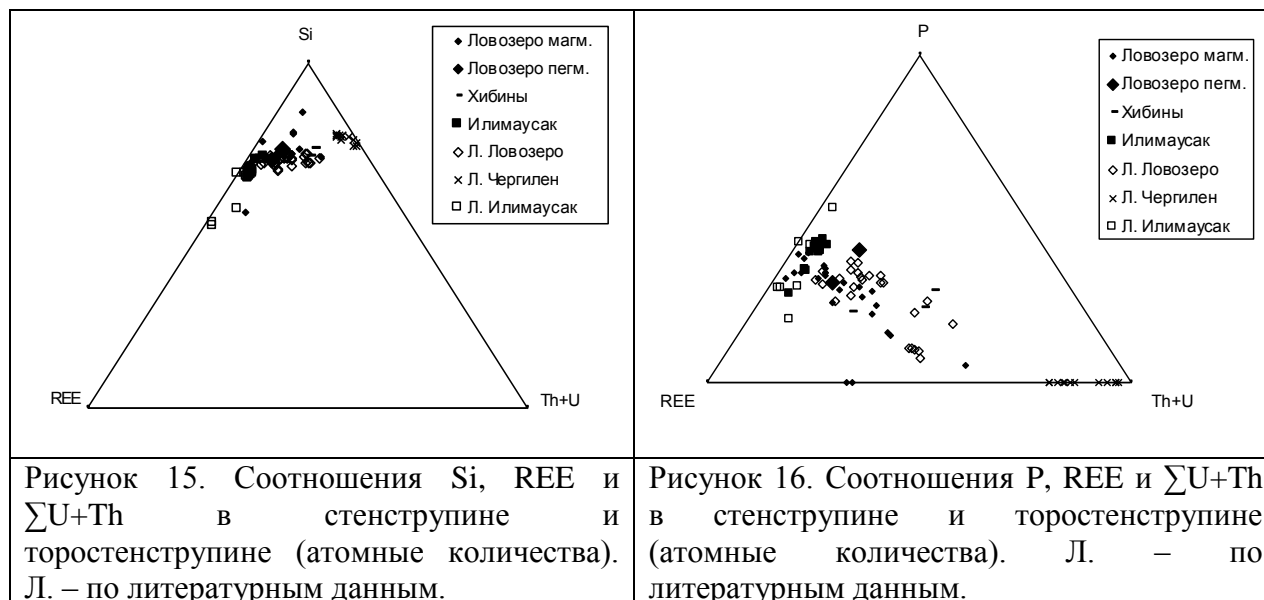


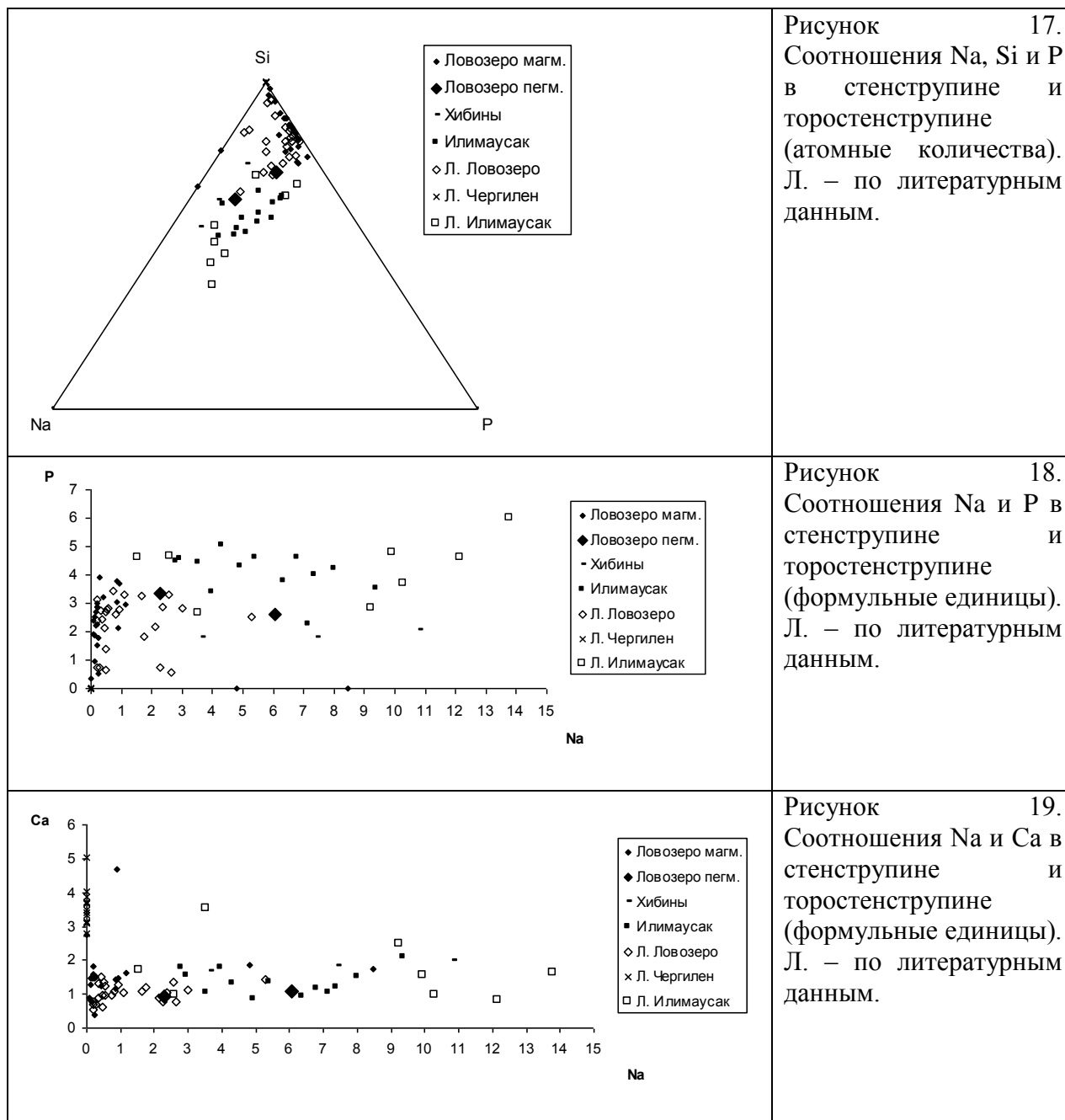
Рисунок 14. Соотношения Ce, La и Nd в стенструпине и торостенструпине (атомные количества). Л. – по литературным данным.

Из рисунка 15 видно, что для низкоторийевого стенструпина характерно более низкое содержание кремния, чем для высокоторийевого, а на рисунке 16 более высокое содержание фосфора наблюдается для низкоторийевого стенструпина (в первую очередь, из Илимаусака), а с возрастанием роли тория уменьшается количество фосфора.

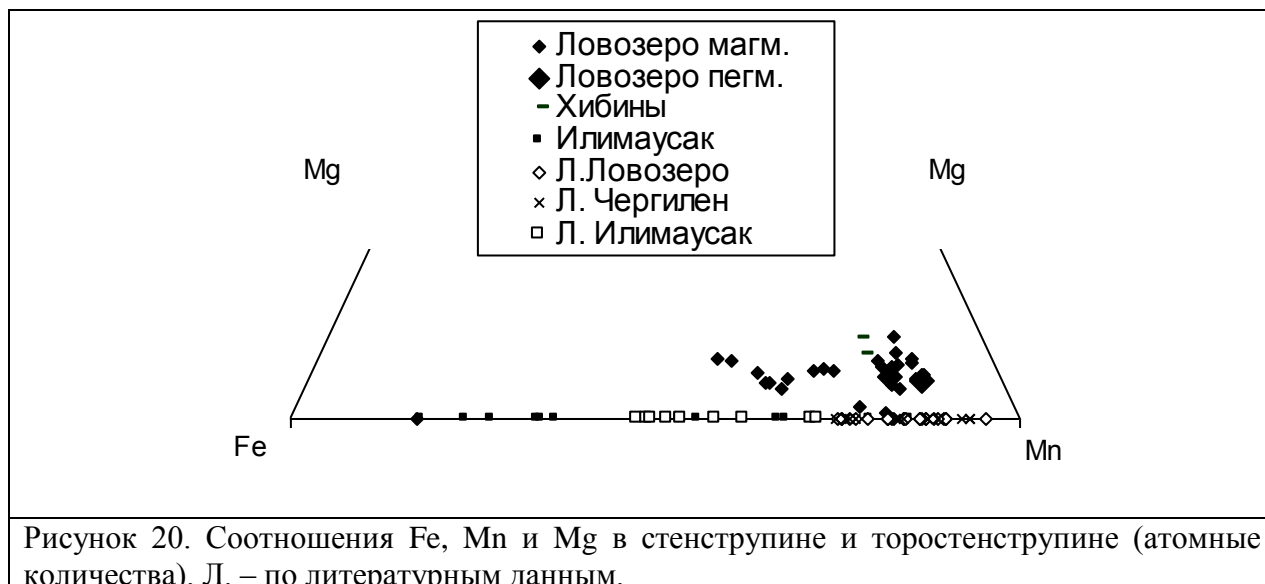


На рисунке 17 видна обратная корреляция между содержаниями кремния и натрия, а на рисунке 18 – слабая прямая корреляция между содержаниями фосфора и натрия. Отношение Si/P в минералах ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин широко варьирует - от  $Si_{18.0}P_{0.0}$  до  $Si_{13.0}P_{5.0}$ . Для стенструпина луявритов дифференцированного и эвдиалитового комплексов характерно содержание фосфора от 1.0 до 3.9 ф. е., за исключением образца торостенструпина из луяврита эвдиалитового комплекса, в котором отмечено 0.4 ф. е. фосфора. Стенструпин фойяитов дифференцированного комплекса содержит от 0.0 до 3.2 ф. е. фосфора.

Большинство образцов стенструпина характеризуется широко варьирующими содержаниями натрия при количестве кальция от 1 до 2 ф. е. (рисунок 19). Образцы торостенструпина из Чергилены безнатриевые и содержат от 3 до 5 ф. е. кальция (Куприянова и др., 1962; Пеков и др., 1997).



На рисунке 20 для интерстициального стенструпина Ловозёрского массива виден постепенный переход от существенно марганцевистой разновидности к железистой. Ловозёрский стенструпин из магматических пород, подобно минералу из Илимаусака, характеризуется широким диапазоном содержаний Mn и Fe (от  $Mn_{4.5}Fe_{1.2}$  до  $Fe_{5.2}Mn_{1.1}$ ), в отличие от стенструпина и торостенструпина из пегматитов Ловозёрского и Хибинского массивов, в составе которых марганец устойчиво преобладает над железом.



Относительно высокое содержание титана (до 1.8 ф. е.) также является отличительной чертой ловозёрского стенструпина из магматических пород. В одном образце стенструпина из луявритов эвдиалитового комплекса обнаружено высокое содержание алюминия (3.1 ф. е.), возможно, обусловленное механической примесью алюмосиликата. Во многих образцах в малых количествах (до 0.08 ф. е.) найден свинец, являющийся, вероятно, продуктом радиоактивного распада тория.

В составе позднепегматитового стенструпина (образец Кдк-1161) и торостенструпина (образцы Кдк-1523, Кдк-1588) содержится больше  $\text{Na}_2\text{O}$  (7.6-15.3 мас. %) и  $\text{ThO}_2$  (20.1-24.1 мас. %), и меньше  $\text{P}_2\text{O}_5$  (2.5-5.4 мас. %), чем в раннепегматитовом стенструпине (образцы МП-467, Ушк-547), содержащем 2.6-7.4 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10.2-15.5 мас. %  $\text{ThO}_2$  и 5.6-8.7 мас. %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

## 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 собственно ториевые минералы из пегматитов Ловозера: умбозериты, титан-ториевые и натрий-ториевые силикаты, торит, фосфат тория и стеклоподобный ториевый силикат.

### 4.1. Химический состав

Химический состав изученных образцов приведён в таблицах 9-13.

Практически все изученные минералы полностью метамиктны. Расчёт формул умбозеритов и титан-ториевых силикатов произведён на  $(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})=8$ , а группировка элементов

производилась согласно их ионным радиусам и зарядам: (Na,K,Ca)(Sr,Ba)(Mn,Zn,Fe,Ti,Mg)(Th,U)(Si,Al,P). Размещение *REE* проводилось исходя из их соотношений: в случаях с преобладанием La над Ce они помещались в группу, возглавляемую Sr, с преобладанием Nd над La – в «ториевую группу». Это связано с тем, что ионный радиус  $\text{Th}^{4+}=1.06$ ,  $\text{Nd}^{3+} - 1.12$ ,  $\text{La}^{3+} - 1.18$ ,  $\text{Sr}^{2+} - 1.25$  (все данные – для КЧ=8: Shannon, Prewitt, 1969). Расчёт формул натрий-ториевых силикатов выполнен на Si=8, а фосфата тория – на O=16.

Таблица 9. Химический состав умбозеритов из пегматитов Ловозёрского массива, мас. % (1-7 – данные автора, 8-9 – литературные данные).

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Кдк-1141	Кдк-578	Ушк-582	Ушк-548	77840	Кар-579	Кар-579А	Еськова и др., 1974 г.	Хомяков и др., 1979 г.
$\text{Na}_2\text{O}$	6.64	5.10	4.60	4.01	5.20	0.18	н.п.о.	6.13	6.15
$\text{K}_2\text{O}$	0.17	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.12	0.18	0.29	0.74	0.19
$\text{CaO}$	н.п.о.	0.11	н.п.о.	н.п.о.	0.27	0.90	0.75	0.20	0.59
$\text{SrO}$	26.97	29.95	27.58	29.66	28.40	н.п.о.	н.п.о.	27.70	29.74
$\text{BaO}$	н.п.о.	1.36	0.52	н.п.о.	1.77	н.п.о.	н.п.о.	2.00	2.05
$\text{MnO}$	1.52	0.86	2.91	2.22	2.54	0.64	н.п.о.	2.20	1.89
$\text{FeO}$	1.36	1.53	0.18	0.98	0.92	5.42	3.81	?	1.88
$\text{ZnO}$	1.62	3.32	2.69	2.44	2.06	н.п.о.	н.п.о.	не опр.	1.80
$\text{MgO}$	0.32	0.26	н.п.о.	н.п.о.	0.23	0.12	0.10	0	0.43
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.80	0
$\text{La}_2\text{O}_3$	н.п.о.	0.53	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.20	0.28	н.п.о.	н.п.о.
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	н.п.о.	0.30	н.п.о.	н.п.о.	0.62	0.45	0.32	0.30	0.37
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.43	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.18	0.12	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.11	6.01	0	0
$\text{SiO}_2$	33.09	36.52	35.74	35.70	37.33	32.54	26.87	37.10	36.35
$\text{ThO}_2$	19.81	22.12	21.27	18.81	22.31	49.68	41.70	17.60	18.13
$\text{UO}_2$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.40	0
$\text{TiO}_2$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.16	0.19	0.30	0
$\text{P}_2\text{O}_5$	н.п.о.	0.33	0.59	н.п.о.	0.45	н.п.о.	0.32	н.п.о.	н.п.о.
$\text{H}_2\text{O}$ (п.п.п.)	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0.43	0.48
<b>сумма</b>	91.68	102.41	96.08	93.82	102.22	93.01	80.64	96.90	100.05

Примечание. 1,2 - жильные гидротермалиты г. Кедыкверпахк; 3,4 - г. Аллуайв, пегматит "Шкатулка"; 5 - жильные гидротермалиты г. Карнасурт (образец из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН); 6,7 – пегматит № 60, г. Карнасурт; 8,9 – жильные гидротермалиты г. Карнасурт, литературные данные. Общая потеря массы при прокаливании образца Ушк-582 составляет 5.52%.

Нами исследованы пять образцов свежих **умбозеритов** из подземных выработок г. Кедыкверпахк и г. Карнасурт, а также из пегматита "Шкатулка" на г. Аллуайв, и два образца сильно изменённого, возможно уже в гипергенных условиях, умбозерита из пегматита № 60 на г. Карнасурт. Состав наших умбозеритов отличается от "идеального", соответствующего формуле  $\text{Na}_3\text{Sr}_4\text{M}^{2+}\text{ThSi}_8\text{O}_{24}(\text{OH})$ , где  $\text{M}^{2+}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg}$ , 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 до нуля (видимо, вследствие их выщелачивания), а соотношения Si, Th- и  $\text{M}^{2+}$ -катионов при этом остаются стабильными:  $\text{M}^{2+}:\text{Th}:\text{Si}\approx 1:1:8$ . Содержание *REE* в этих минералах незначительно - не более 0.3 ф.е. Судя по морфологии, а также близости составов и ИК-

спектров, умбозериты представляют собой не один минеральный вид, а группу близких минералов, в протофазах которых двухвалентные катионы (Mn, Fe и Zn) играют самостоятельную кристаллохимическую роль (таблица 9).

Таблица 10. Химический состав титан-ториевых силикатов из пегматитов Ловозёрского массива, мас. % (данные автора).

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Ушк-580	Ушк-1380	Ушк-549	Ушк-547	ИК-1509	ИК-1510	МП-467 UG	МП-467 DG	МП-670
Na <sub>2</sub> O	14.80	5.70	5.82	0.52	17.12	14.28	н.п.о.	н.п.о.	0.28
K <sub>2</sub> O	0.14	0.05	0.34	н.п.о.	0.37	0.46	0.05	0.18	0.35
CaO	0.27	0.35	0.24	0.41	0.10	0.08	0.43	6.66	3.13
SrO	3.93	4.41	8.22	н.п.о.	4.40	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
BaO	1.39	1.03	0.87	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.66	0.90	0.57
MnO	0.50	0.06	0.68	0.74	0.40	1.00	0.09	н.п.о.	0.14
FeO	н.п.о.	н.п.о.	0.65	н.п.о.	н.п.о.	0.78	н.п.о.	0.23	2.41
ZnO	н.п.о.	н.п.о.	не опр.	н.п.о.	0.19	н.п.о.	не опр.	не опр.	0.12
MgO	н.п.о.	0.05	не опр.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.17
PbO	н.п.о.	0.11	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	н.п.о.	н.п.о.	5.14	н.п.о.	0.69	5.10	4.80	3.09
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	н.п.о.	1.44	5.31	0.44	0.97	2.97	6.96	1.86
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.30
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	0.12	0.92	1.11	н.п.о.	н.п.о.	0.67	1.31	0.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	н.п.о.	н.п.о.	1.12	н.п.о.	0.34	0.89	0.73	0.96
SiO <sub>2</sub>	41.88	44.76	47.30	37.67	40.56	38.22	34.10	32.21	27.85
ThO <sub>2</sub>	21.61	25.64	20.25	12.74	20.57	23.83	18.61	7.81	14.60
UO <sub>2</sub>	0.03	н.п.о.	0.46	н.п.о.	н.п.о.	0.42	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ZrO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	н.п.о.	н.п.о.	1.21
TiO <sub>2</sub>	6.07	7.22	6.30	9.61	6.54	6.85	8.65	10.55	10.89
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	не опр.	н.п.о.	не опр.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	не опр.	не опр.	0.93
сумма	92.36	89.67	93.49	74.37	90.69	87.92	72.22	72.34	69.41

Примечание. 1-6 - г. Аллуйв, пегматит "Шкатулка"; 7-9 - г. Малый Пункаруайв, пегматит № 71. Образцы 5 и 6 – материал А.К. Шпаченко. В состав образца Ушк-1380 входит также F (0.30 мас. %), -O=F<sub>2</sub> 0.13. Общая потеря массы при прокаливании образца Ушк-580 составляет 19.53%.

Состав **титан-ториевых силикатов** приведён в таблице 10. Он отвечает общей формуле Na<sub>0-7</sub>Sr<sub>0-1</sub>ThTi<sub>1-2</sub>Si<sub>8</sub>(O,OH)<sub>24-25</sub>·nH<sub>2</sub>O. В образцах из "Шкатулки" соотношения Ti:Th:Si≈1:1:8 устойчивы. Здесь выделяются:

- 1) образцы Ушк-580 и ИК-1509 с большим содержанием Na (5.5-6.6 ф.е.) и малым - Sr (0.4-0.5 ф.е.);
- 2) образец ИК-1510 без Sr, но с высоким содержанием Na (5.7 ф.е.);
- 3) образцы Ушк-549 и Ушк-1380 с малыми количествами Na (1.9–2.0 ф.е.) и Sr (0.5–0.8 ф.е.);
- 4) образец Ушк-547 с малым количеством Na (0.2 ф.е.) и без Sr.

Минерал из пегматита № 71 (г. Малый Пункаруайв), подвергшийся гипергенному изменению, характеризуется малым содержанием Na (0.14 ф. е.), отсутствием Sr и повышенным содержанием Ti (1.4-2.1 ф.е.).

Идеализированная формула **натрий-ториевого силиката** M33 представлена А.П. Хомяковым (1990) так: Na<sub>4</sub>Th<sub>3</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>24</sub>. 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) при расчете на Si<sub>8</sub>. 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 (таблица 11).

Таблица 11. Химический состав натрий-ториевых силикатов из пегматитов Ловозёрского массива, мас. % (данные автора).

Компонент	1	2	3	4	5	6
	ИК-1508	Ушк-559	3387	3920-1	Кдк-15/2	Кдк-1418
Na <sub>2</sub> O	3.03	5.00	2.10	4.85	3.41	8.21
K <sub>2</sub> O	0.35	н.п.о.	1.00	0.97	1.10	0.95
CaO	0.13	н.п.о.	н.п.о.	0.26	0.19	н.п.о.
SrO	н.п.о.	н.п.о.	0.34	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
PbO	не опр.	н.п.о.	0.65	н.п.о.	0.49	0.94
FeO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.14
SiO <sub>2</sub>	32.16	36.00	31.82	21.78	30.66	32.91
ThO <sub>2</sub>	51.27	51.69	52.88	58.75	48.80	50.76
UO <sub>2</sub>	1.27	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
H <sub>2</sub> O	12.29	не опр.	10.98	13.39	15.35	5.5
сумма	100.50	92.69	99.77	100.00	100.00	99.41

Примечание. 1,2 - г. Аллуайв, пегматит "Шкатулка" (обр. 1 – материал А.К. Шпаченко); 3 - жильные гидротермалиты г. Карнасурт; 4, 5 - жильные гидротермалиты г. Кедыкверпахк; 6 - г. Кедыкверпахк, пегматит "Палитра".

Составы **торита, фосфата тория и стеклоподобной торийсодержащей фазы** приведены в таблице 12. Состав исходного стенструпина, замещаемого последней фазой, приведён в таблице 6. Формулы минералов даны в таблице 13.

Таблица 12. Химический состав торита (1–2), фосфата тория (3) и стеклоподобной торийсодержащей силикатной фазы (4) из пегматитов Ловозёрского массива, мас. % (данные автора).

Компонент	1	2	3	4
	ИК-1461	Тав-1099	МП-669	ИК-1510А
Na <sub>2</sub> O	н.п.о.	0.37	0.61	2.32
K <sub>2</sub> O	н.п.о.	0.34	0.37	0.35
CaO	2.41	н.п.о.	0.25	н.п.о.
SrO	н.п.о.	н.п.о.	0.19	н.п.о.
BaO	0.50	н.п.о.	0.42	н.п.о.
PbO	0.50	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MgO	н.п.о.	н.п.о.	0.10	н.п.о.
MnO	3.37	12.36	н.п.о.	1.49
ZnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	0.57	1.93	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.58	н.п.о.	н.п.о.	5.13
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.58	н.п.о.	н.п.о.	11.15
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.19
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.83	н.п.о.	н.п.о.	4.12
SiO <sub>2</sub>	17.05	11.44	2.46	45.59
ThO <sub>2</sub>	55.84	54.46	63.59	5.87
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	0.42	0.77
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	1.55	н.п.о.	1.05
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	1.05	н.п.о.	1.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	13.88	н.п.о.
сумма	84.29	82.14	84.22	80.18

Примечание. 1 - р. Сулуай (материал Е.И. Семёнова); 2 – р. Тавайок; 3 - г. Малый Пункаруайв, пегматит № 71; 4 - г. Аллуайв, пегматит "Шкатулка".

Таблица 13. Эмпирические формулы изученных в работе минералов тория из пегматитов Ловозёрского массива (соответствуют анализам в таблицах 11-14).

### Умбозериты (расчёт на $(\text{Si}+\text{P}+\text{Al})=8$ )

**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 $(\text{Si}+\text{P}+\text{Al})=8$ )

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

### Умбозерит (по литературным данным) (расчёт на $\text{Si}=8$ )

**(Еськова и др., 1974)**  $(\text{Na}_{2.56}\text{K}_{0.20}\text{Ca}_{0.05})_{\Sigma 2.81}(\text{Sr}_{3.46}\text{Ba}_{0.17}\text{Ce}_{0.02})_{\Sigma 3.65}(\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}^{3+}_{0.29}\text{Ti}_{0.05})_{\Sigma 0.74}(\text{Th}_{0.86}\text{U}_{0.02})_{\Sigma 0.88}[\text{Si}_{8.00}\text{O}_{23.29}]_{\Sigma 24.00}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$

**(Хомяков и др., 1979)**  $(\text{Na}_{2.62}\text{Ca}_{0.14}\text{K}_{0.05})_{\Sigma 2.81}(\text{Sr}_{3.80}\text{Ba}_{0.18}\text{Ce}_{0.03})_{\Sigma 4.01}(\text{Mn}_{0.35}\text{Fe}^{2+}_{0.35}\text{Zn}_{0.29}\text{Mg}_{0.14})_{\Sigma 1.13}\text{Th}_{0.91}[\text{Si}_{8.00}\text{O}_{23.95}]_{\Sigma 24.00}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$

### Титан-ториевые силикаты (расчёт на $(\text{Si}+\text{Al})=8$ )

**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**  $(\text{Na}_{1.98}\text{Ca}_{0.07}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 2.06}(\text{Sr}_{0.46}\text{Ba}_{0.07})_{\Sigma 0.53}(\text{Th}_{1.05}\text{Nd}_{0.01})_{\Sigma 1.06}(\text{Ti}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.04}[\text{Si}_{8.00}(\text{O}_{19.44}(\text{OH})_{4.56})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

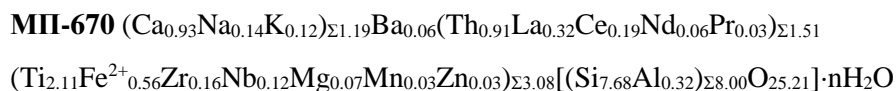
**ИК-1509**  $(\text{Na}_{6.55}\text{K}_{0.09}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 6.66}\text{Sr}_{0.50}(\text{Th}_{0.92}\text{Ce}_{0.03})_{\Sigma 0.95}(\text{Ti}_{0.91}\text{Mn}_{0.07}\text{Zn}_{0.03})_{\Sigma 1.01}[\text{Si}_{8.00}(\text{O}_{23.29}(\text{OH})_{0.71})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

**ИК-1510**  $(\text{Na}_{5.73}\text{K}_{0.12}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 5.87}(\text{Th}_{1.13}\text{Ce}_{0.07}\text{La}_{0.05}\text{U}_{0.02})_{\Sigma 1.27}(\text{Ti}_{1.00}\text{Mn}_{0.18}\text{Fe}^{2+}_{0.14})_{\Sigma 1.32}[(\text{Si}_{7.92}\text{Al}_{0.08})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{23.41}(\text{OH})_{0.59})_{\Sigma 24.00}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

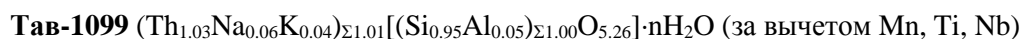
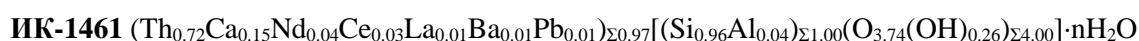
**МП-467 UG**  $(\text{Ca}_{0.11}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 0.13}\text{Ba}_{0.06}(\text{Th}_{0.96}\text{La}_{0.43}\text{Ce}_{0.24}\text{Nd}_{0.06})_{\Sigma 1.69}(\text{Ti}_{1.39}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 1.41}[(\text{Si}_{7.76}\text{Al}_{0.24})_{\Sigma 8.00}(\text{O}_{19.75}(\text{OH})_{4.25})_{\Sigma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

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

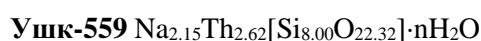
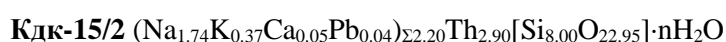
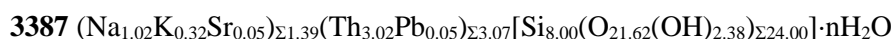




### Торит (расчёт на $(\text{Si}+\text{Al})=1$ )



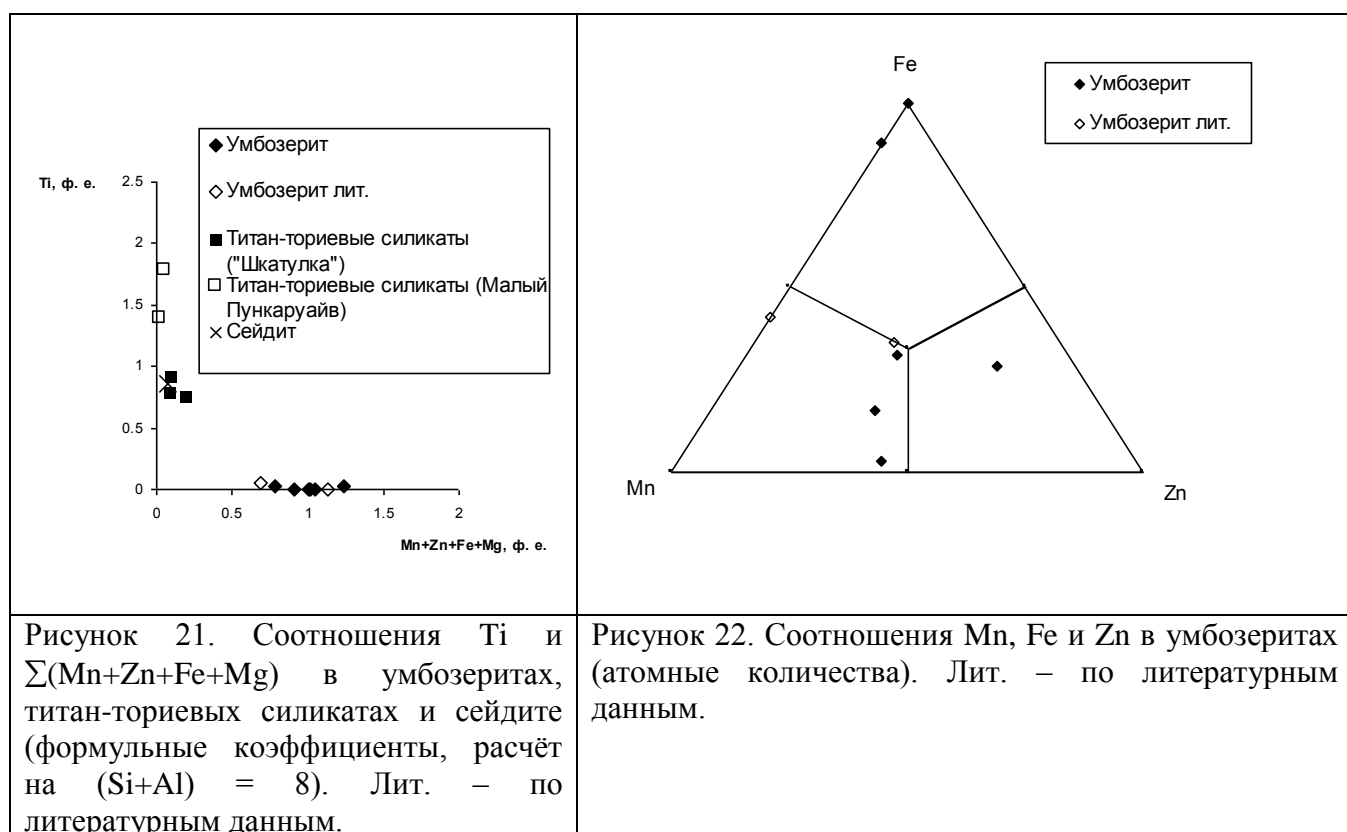
### Натрий-ториевые силикаты (расчёт на $\text{Si}=8$ )



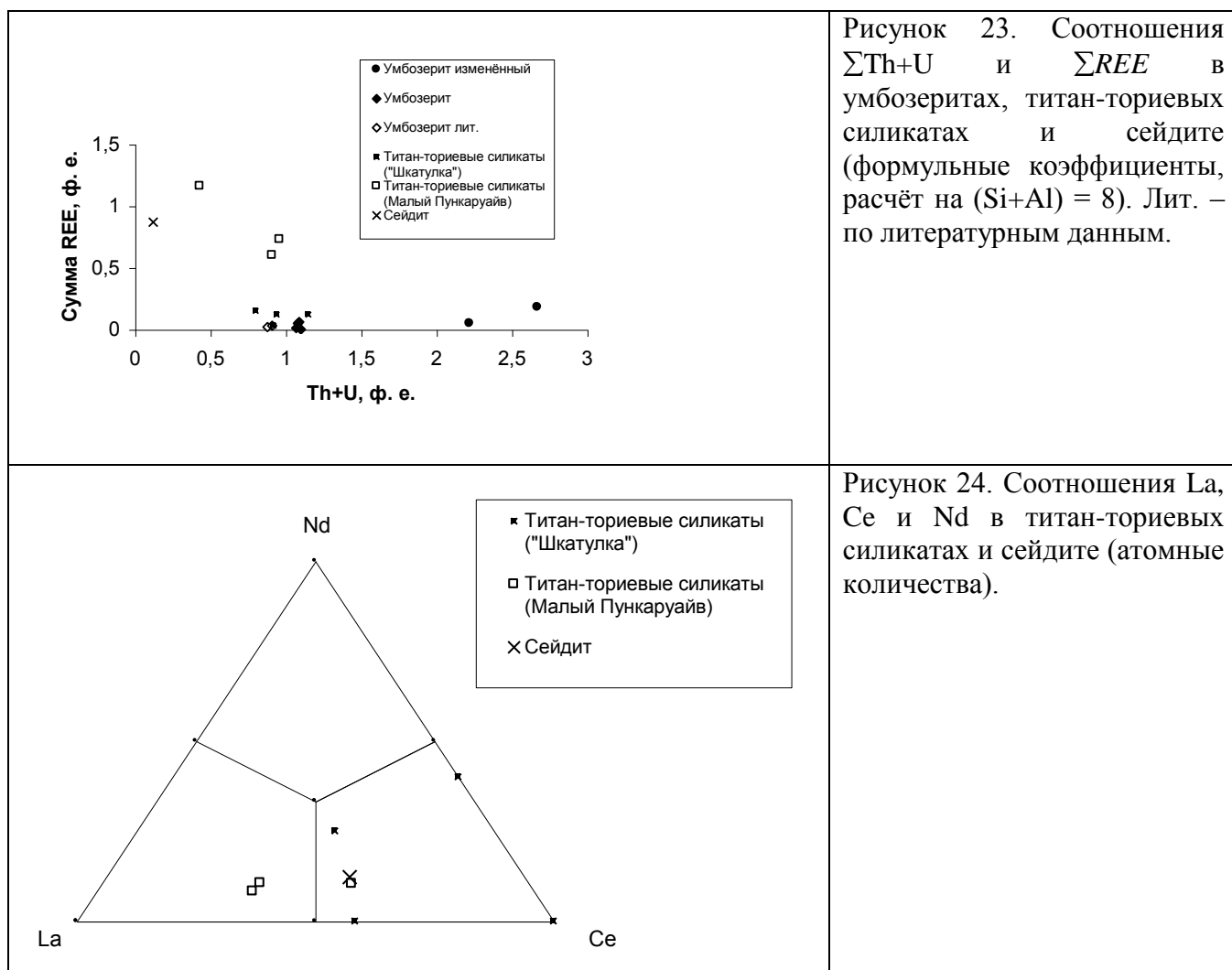
### Фосфат тория (расчёт на $(\text{P}+\text{Si}+\text{Al})=1$ )



На рисунке 21 чётко выделяются две группы образцов – умбозериты, содержащие  $M^{2+}$ -катионы, и титан-ториевые силикаты, где вместо них находится титан. Таким образом, непрерывного поля составов между умбозеритами и титан-ториевыми фазами не наблюдается. На рисунке 22 можно видеть точки, соответствующие Mn, Zn и Fe-доминантному умбозеритам.



Соотношения тория и редкоземельных элементов представлены на рисунке 23, а церия, лантана и неодима – на рисунке 24.



#### 4.2. ИК-спектроскопия

Получены ИК-спектры умбозеритов (рисунки 25, 26), титан-ториевых (рисунок 25) и натрий-ториевого (рисунок 27) силикатов, а также фосфата тория (рисунок 28). Положение и характер главных полос в ИК-спектрах умбозеритов и титан-ториевых силикатов говорят о сходстве этих минералов (рисунок 25). По положению самой интенсивной полосы Si-O-валентных колебаний ( $930-1055\text{ см}^{-1}$ ) можно также оценить стехиометрию кремнекислородного мотива, т. е. Si:O-отношение, используя уравнение, предложенное в работе (Чуканов, 1995). В умбозеритах и титан-ториевых силикатах оно близко к 1:3, что служит главным аргументом в пользу расчёта их формул на  $(Si_8O_{24})$ , за исключением сильно изменённого образца МП-670, формула которого для соблюдения условия баланса заряда рассчитывалась только на  $Si_8$ . Такое Si:O-отношение может говорить о цепочечном или простом кольцевом типе аниона (Чуканов, 1995) в протофазах умбозеритов и титан-ториевых силикатов. Наиболее свежий умбозерит из образца № 77840 характеризуется наилучшим разрешением полос ИК-спектра в области Si-O валентных колебаний (максимумы при 934, 1011 и плечо при  $1075\text{ см}^{-1}$ ). По положению полосы Si-O валентных колебаний умбозериты отвечают чуть менее конденсированному

кремнекислородному мотиву, чем Ti-Th силикаты: средневзвешенное положение этой полосы ниже  $1000\text{ см}^{-1}$  для умбозеритов и выше  $1000\text{ см}^{-1}$  для Ti-Th фаз.

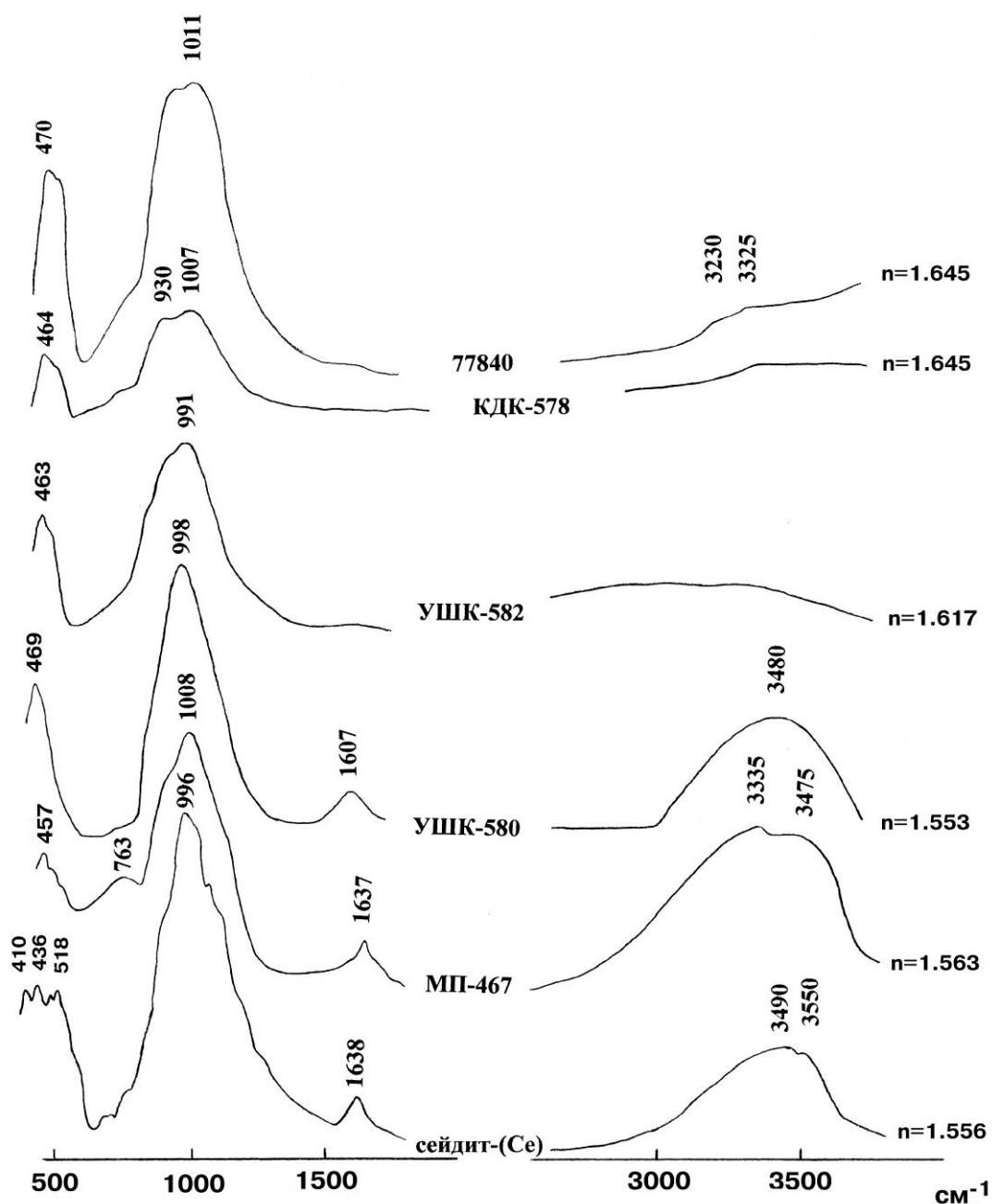


Рисунок 25. ИК-спектры умбозеритов (образцы 77840, Кдк-578 и Ушк-582), титан-ториевых силикатов (образцы Ушк-580 и МП-467) и сейдита-(Ce). Для каждого образца даны также величины среднего показателя преломления.

Полоса в интервале  $436\text{--}470\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах умбозеритов обусловлена комбинацией O-Si-O деформационных колебаний и валентных колебаний  $M^{2+}O_6$ -октаэдров ( $M^{2+} = \text{Mn, Zn, Fe, Mg}$ ). Слабоизменённые умбозериты (образцы Кдк-578, Ушк-582 и 77840) резко отличаются от титан-ториевых силикатов по содержанию воды. По наличию или отсутствию полос в областях  $1600\text{--}1650$  и  $3300\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  можно заключить, что слабоизменённые умбозериты низководные или безводные, а титан-ториевые силикаты всегда содержат достаточно большое количество воды (рисунок 25). ИК-спектры сильно изменённых умбозеритов (образцы Кар-579 и Кар-579А) в целом схожи со спектрами свежих умбозеритов, но отличаются от них наличием сильных полос

деформационных ( $1620-1635\text{ см}^{-1}$ ) и валентных ( $3415-3420\text{ см}^{-1}$ ) колебаний молекул воды, образующих водородные связи средней силы. Полосы в ИК-спектрах этих образцов более диффузны по сравнению со свежими умбозеритами (рисунок 26).

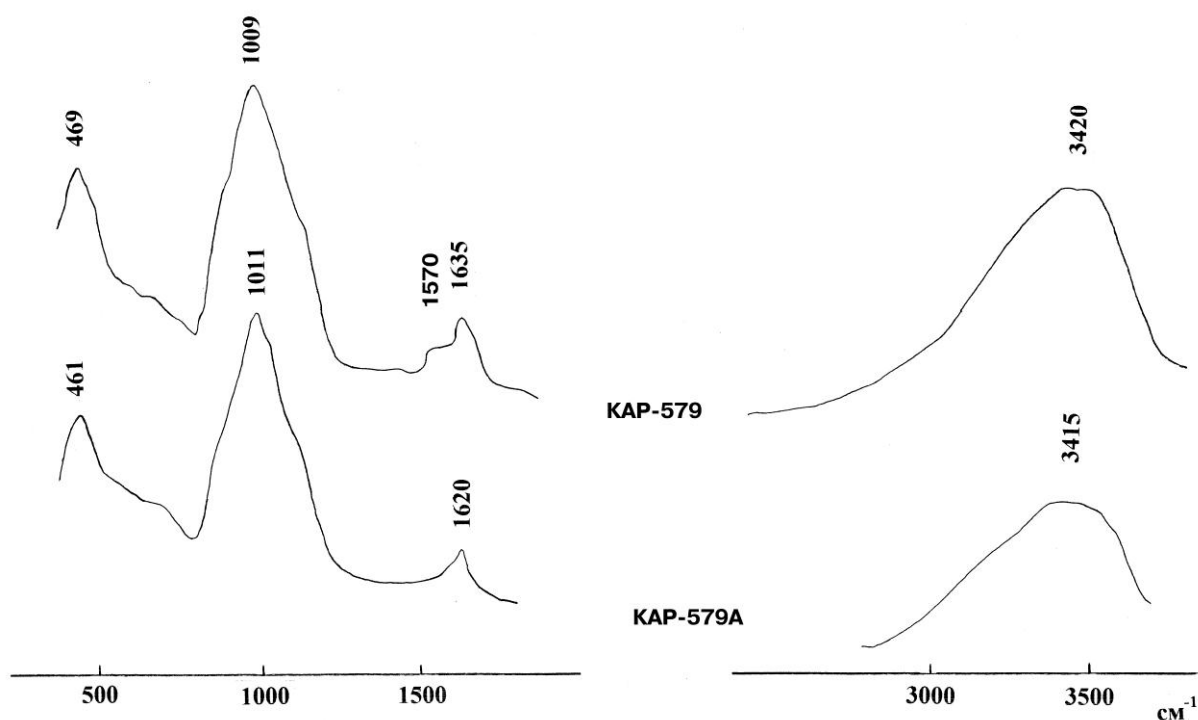


Рисунок 26. ИК-спектры умбозерита (образцы Кар-579 и Кар-579А), сильно изменённого (декаатионированного и гидратированного) в гипергенных условиях.

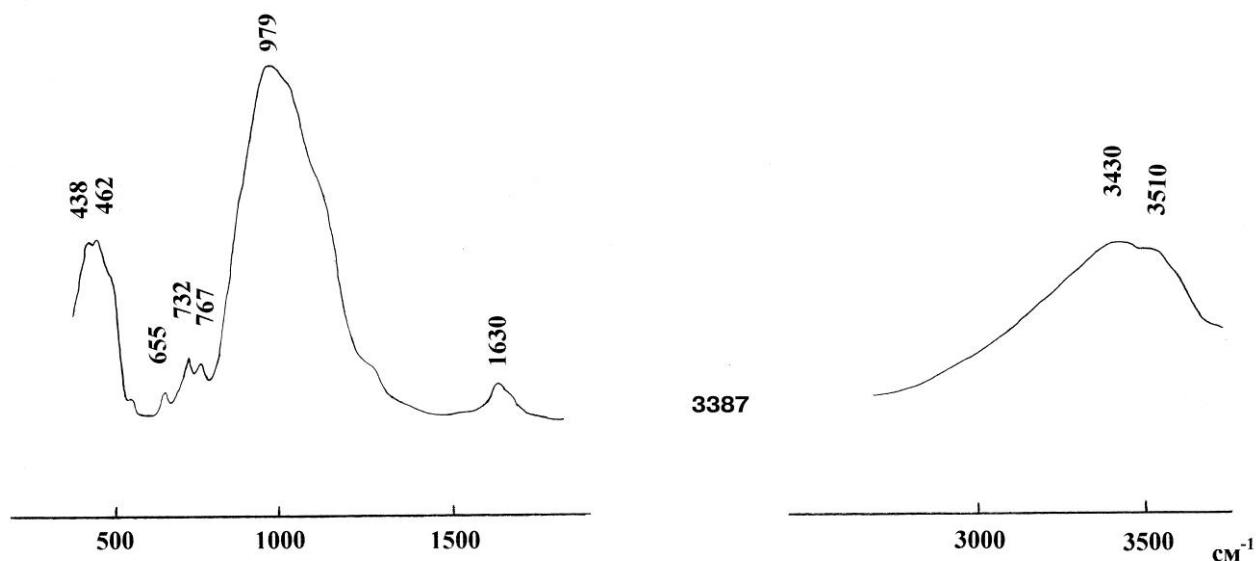


Рисунок 27. ИК-спектр натрий-ториевого силиката (образец 3387), г. Кедыкверпахк.

Слабо проявленные полосы в области  $500\text{--}540\text{ см}^{-1}$  говорят о присутствии в структуре титан-ториевых силикатов изолированных  $\text{TiO}_6$ -октаэдров (образцы МП-467 и Ушк-580).

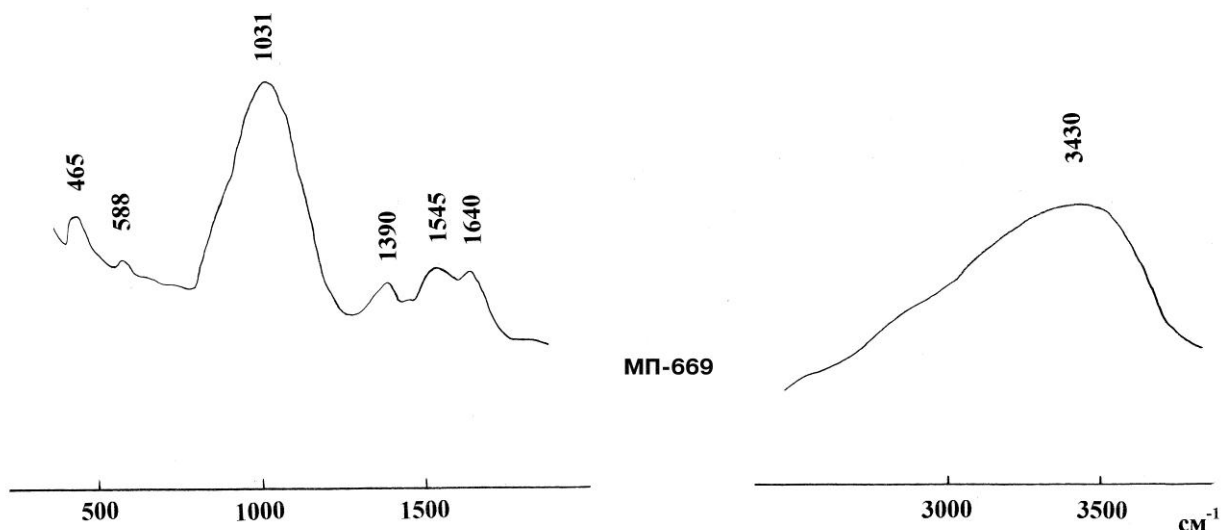


Рисунок 28. ИК-спектр фосфата тория (образец МП-669), г. Малый Пункаруайв.

По содержанию воды все эти образцы можно чётко разбить на две группы: слабоизменённые умбозериты – с малым количеством воды, сильно изменённые умбозериты и титан-ториевые силикаты – с большим. Проявление двух полос в области деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1595$  и  $1647\text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектре образца ИК-1510 говорит о присутствии молекул воды двух типов.

#### 4.3. Рентгенография и электронная микродифракция

Впервые для умбозеритов рентгенографические исследования проводились Е.М. Еськовой с соавторами (1974а). После прокаливания этого минерала до температуры  $1100^\circ\text{C}$  была получена рентгенограмма, многие линии которой соответствуют линиям торинита. Автором настоящей работы проводились рентгенографические исследования умбозеритов и титан-ториевого силиката.

На рентгенограмме умбозерита (образец Кдк-578) наблюдается гало с максимумом около  $4.17\text{ \AA}$ , дебаеграмма прокалённого до  $500^\circ\text{C}$  умбозерита (образец 77840) также представлена гало (максимум около  $3.13\text{ \AA}$ ), а в рентгенограмме образца Ушк-582 присутствует гало с максимумом около  $3.18\text{ \AA}$  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  $900^\circ\text{C}$  умбозерита Ушк-582 и по аналогии с сейдитом предположены параметры его элементарной ячейки (таблица 14).

Рентгеновские исследования титан-ториевого силиката проведены в настоящей работе впервые. В рентгенограмме прокалённого до 900°C титан-ториевого силиката (образец Ушк-580) наблюдается гало и один пик на его фоне. Дебаеграмма этого образца (непрокалённого) содержит следующий набор линий [ $d$ , Å (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).

Таблица 14. Результаты расчёта рентгенограммы порошка Mn-доминантного умбозерита (обр. Ушк-582), прокалённого до 900°C.

$d$ , Å	I, %	$d$ , Å ( $hkl$ ) расчётные, для тетрагональной ячейки с $a=14.5$ , $c=25.0$
5.05	11	5.02 (221)
4.20	15	4.18 (033)
4.03	14	4.02 (230)
3.58	38	3.59 (041); 3.58 (225); 3.57 (007)
3.36	21	3.37 (117)
3.31	18*	
3.17	29	3.16 (333)
2.901	100	2.900 (050, 340)
2.804	25*	
2.523	11	2.511 (442)
2.327	4	2.321 (063); 2.333 (1 2 10)
2.287	3	2.286 (239)
2.213	3	2.211 (263)
2.154	5	2.154 (361)
2.097	4	2.092 (363); 2.103 (158)
2.061	43	2.062 (0 1 12); 2.058 (0 4 10)
2.008	13*	
1.954	7	1.955 (463)
1.907	21	1.906 (0 1 13)
1.859	11	1.859 (0 2 13)
1.833	11	1.834 (458); 1.832 (3 5 10)
1.812	11	1.812 (563)
1.782	5	1.780 (182; 472)
1.684	10*	
1.595	5	1.595 (0 7 10)
1.569	4	1.569 (484)
1.520	10	1.521 (3 4 14; 0 5 14); 1.519 (1 2 16)
1.508	6	1.510 (189; 479); 1.506 (1 4 15)
1.503	5	1.503 (393)
1.475	5	1.476 (487)
1.458	5	1.460 (3 7 11); 1.456 (2 3 16)
1.349	3	1.348 (1 9 10)
1.304	10	1.304 (3 9 10)
1.283	3*	
1.260	4*	
1.191	6	1.191 (0 11 9)
1.156	4*	
1.077	3*	
1.007	3*	

Примечание. Параметры моноклинной ячейки сейдита-(Ce):  $a=24.74$ ,  $b=7.186$ ,  $c=14.47$  Å,  $\beta=95.25^\circ$  (Хомяков и др., 1998). \* - рефлексы торанита.

Умбозериты и титан-ториевые силикаты не дают хорошо разрешённых рефлексов. Нагревание до 900°C не приводит к восстановлению структур их протофаз: линии торанита в

рентгенограмме прокалённого умбозерита (образец Ушк-582) свидетельствуют о сильном разрушении этого силиката при высокой температуре, вплоть до распада на оксиды.

Также было выполнено исследование умбозерита методом электронной микродифракции. Для образца Ушк-582 получены три отражения с  $d = 3.23, 1.98$  и  $1.13 \text{ \AA}$ . Эти величины не схожи со значениями межплоскостных расстояний для прокалённого умбозерита и для других силикатов тория.

#### 4.4. Термогравиметрический анализ

Для образцов умбозерита (Ушк-582) и титан-ториевого силиката (Ушк-580) выполнены термогравиметрические исследования. Можно выделить четыре стадии потери воды в умбозерите (рисунок 29, кривая 2): 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  $720^\circ\text{C}$  (потеря массы 0.63%); общая потеря массы составляет 5.54%. Титан-ториевый силикат при прокаливании теряет воду в две ступени (рисунок 29, кривая 1): 1) с высокой энергией активации в диапазоне  $200-500^\circ\text{C}$  (потеря массы 12.33%); 2) с высокой энергией активации при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  (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.

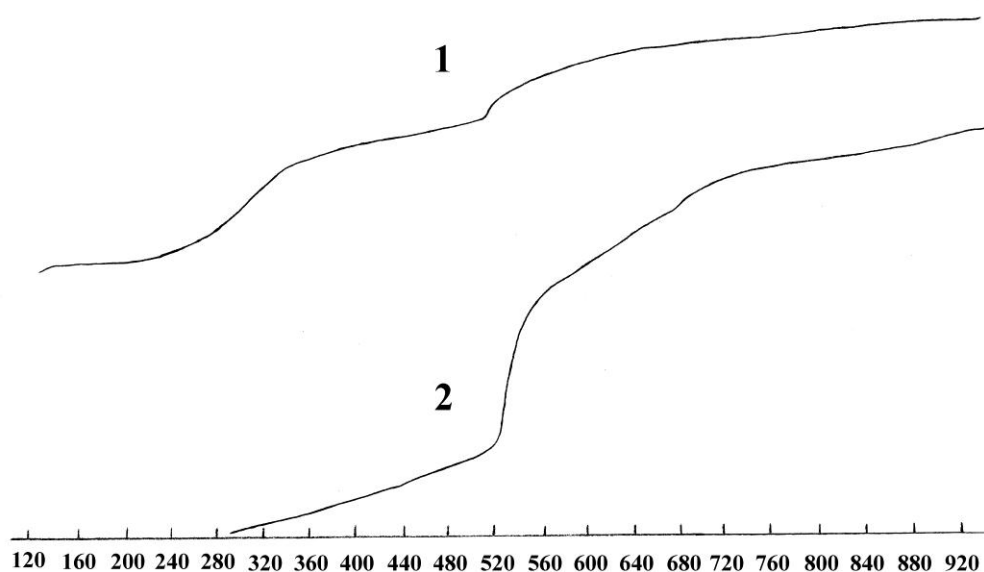


Рисунок 29. Кривые нагревания титан-ториевого силиката (обр. Ушк-580, кривая 1) и умбозерита (образец Ушк-582, кривая 2).

#### 4.5. Оптические характеристики

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

Умбозериты имеют следующие микроскопические оптические характеристики:

77840 - бесцветный,  $n=1.645\pm 0.002$ ;

Кдк-578 - бесцветный,  $n=1.645\pm 0.002$ ;

Ушк-582 - коричневый,  $n=1.617\pm 0.003$ ;

Кар-579 - неравномерно окрашенный, тёмно-коричневый,  $n=1.588\pm 0.003$ ;

Кар-579А - тёмно-коричневый,  $n=1.588\pm 0.003$ .

Титан-ториевые силикаты имеют следующие оптические характеристики:

Ушк-580 - светло-коричневый,  $n=1.553\pm 0.002$ ;

Ушк-549 - серый,  $n=1.624\pm 0.002$ ;

ИК-1509 - светло-бежевый,  $n=1.557\pm 0.002$ ;

ИК-1510 - светло-жёлтый, стекловидный,  $n=1.526\pm 0.003$ ;

МП-467 - от бесцветного до светло-бежевого, с прямым погасанием, оптически отрицательный, двуосный,  $n_{ср.}=1.563\pm 0.002$ ;

МП-670 - светло-бежевый,  $n=1.622\pm 0.002$ .

Зёрна торита под микроскопом коричневого цвета,  $n=1.648\pm 0.004$ .

Натрий-ториевый силикат (ИК-1508) под микроскопом имеет светло-серую окраску и  $n=1.583\pm 0.002$ .

Фосфат тория под микроскопом обладает неоднородной окраской (от бесцветной до коричневой),  $n=1.593\pm 0.002$ .

Для умбозеритов и титан-ториевых силикатов можно отметить уменьшение показателей преломления при переходе от относительно свежих образцов к более изменённым, гидратированным.

### Глава 5. Взаимосвязь ториевой минерализации с органическим веществом в агпайтовых пегматитах

#### 5.1. Проблема механизма переноса тория в низкотемпературных условиях

Расположенные на Кольском полуострове Хибинский и Ловозёрский массивы агпайтовых щелочных пород характеризуются уникальным разнообразием редкометальной минерализации (Костылёва-Лабунцова и др., 1978б; Хомяков, 1990; Яковенчук и др., 1999; Пеков, 2001а). К настоящему времени в пределах этих двух массивов обнаружено более 570 минеральных видов, большинство из которых содержит в качестве видообразующих или важных второстепенных



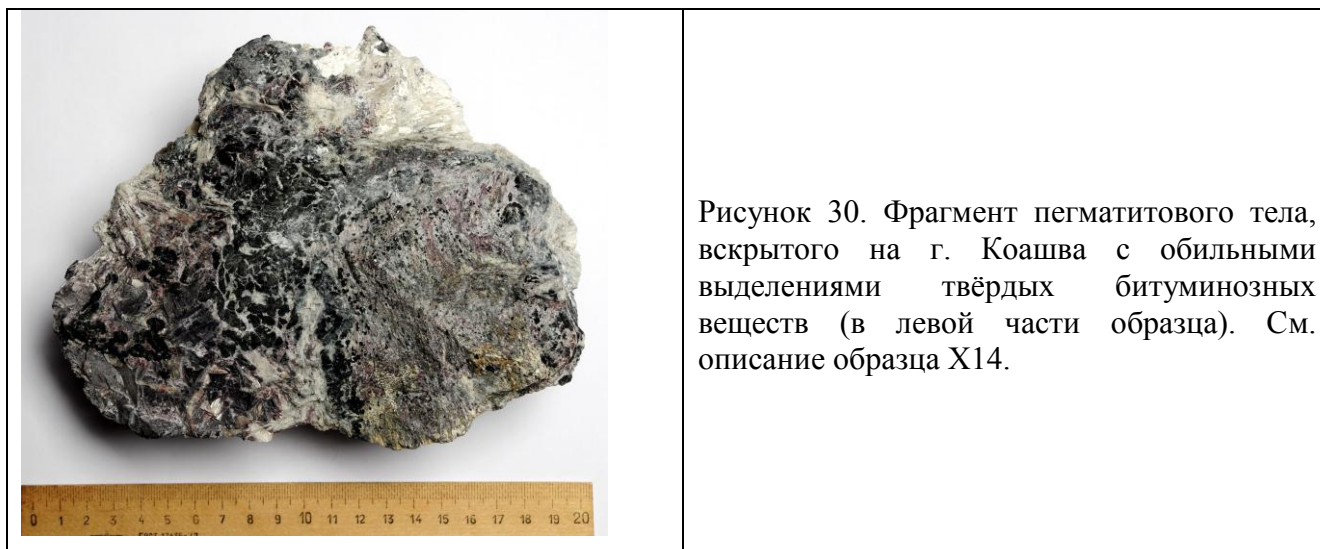
компонентов редкие (с кларками  $\leq 0.1\%$ ) элементы. Разнообразие минералов Th, *REE*, U, Ti, Nb, Zr, Be, Li возрастает в ряду стадий: магматическая  $\rightarrow$  раннепегматитовая  $\rightarrow$  позднепегматитовая. Соединения тория отличаются чрезвычайно низкой растворимостью в воде, а также в слабощелочных и близонейтральных растворах. Ещё В.И. Вернадский (1934) отнёс Th к числу элементов, которые «стоят вне геохимии водных растворов». Впоследствии эти представления получили экспериментальное подтверждение (Николаев и др., 1961; Дементьев, Сыромятников, 1965; Сыромятников и др., 1976). В частности, изучение современных гидротермальных растворов, формирующихся в районах активной вулканической деятельности, показало, что обычно они крайне обеднены Th (на уровне снеговой воды и даже еще меньше), хотя в принципе допускается присутствие в этих растворах чрезвычайно низких содержаний карбонатных, сульфатных и хлоридных комплексов Th; его наиболее высокие содержания в термальных водах Камчатки достигают значений порядка  $10^{-7}$  г/л (Леонова, Удальцова, 1974). Согласно термодинамическим расчётам (Дроздовская, Мельник, 1968), в поверхностных водах при pH = 5-8 в отсутствие сильных комплексообразователей Th может мигрировать лишь при концентрациях, не превышающих  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  г/л, образуя гидроксильные комплексы. При низких температурах в отсутствие комплексообразователей затруднён перенос таких элементов, как Th, Ti, Nb, Zr, *REE* (Герасимовский и др., 1966; Дроздовская, Мельник, 1968). Несмотря на низкую растворимость и малую подвижность при низких температурах ионов Th и ряда других высоковалентных металлов (*REE*, Ti, Nb, Zr) (Дементьев, Сыромятников, 1965; Семёнов, 1972; Сыромятников и др., 1976; Pekov et al., 1997; Пеков, 1998, 2001b; Чуканова, 2002; Азарова и др., 2002), 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, в некоторых случаях может быть объяснён образованием псевдоморфоз по ранним минералам в результате привноса или выноса подвижных компонентов (главным образом воды и щелочных катионов), тогда как менее подвижные компоненты (Nb, Ti, Zr, *REE*, Th) входят в состав новообразованных фаз. Частным случаем таких псевдоморфоз являются так называемые трансформационные минеральные виды (Хомяков, 1990).

Наряду с трансформационным, существует и другой, возможно, не менее важный путь формирования редкометальной минерализации в поздних производных щелочных пород (Чуканов и др., 2006; Ермолаева и др., 2008). Этот путь обусловлен возрастанием подвижности ряда высоковалентных элементов (Th, *REE*, Ti, Nb, Zr) в присутствии водорастворимых комплексообразователей. Во многих случаях на позднепегматитовой и даже гидротермальной стадии наблюдается образование минералов этих элементов в виде монокристаллических

индивидов, не несущих признаков их формирования в результате псевдоморфного замещения. Таким образом, привнос вышеперечисленных элементов к растущим монокристаллам может происходить при определенных условиях при низких температурах. По данным (Флоровская и др., 1968), полученным с использованием квазилинейчатых спектров флуоресценции, щелочные породы и пегматиты Хибинского массива характеризуются повышенными содержаниями полициклических ароматических углеводородов. Их общее содержание в породе достигает  $3 \cdot 10^{-7}\%$ , что значительно превосходит содержание полициклических ароматических углеводородов в породах и пегматитах Ильменогорского массива на Южном Урале, где в меньшей степени проявилась гидротермальная деятельность. В частности, в составе битумоидов, экстрагированных из хибинских пород, были идентифицированы пятиядерный 3,4-бензпирен, шестиядерный 1,12-бензперилен и семиядерный коронен. Однако, судя по данным ИК-спектроскопии (см. ниже), в составе твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) из хибинских пегматитов преобладают не сами многоядерные арены, а их окисленные производные. Следовательно, 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). Очень часто на позднепегматовой и гидротермальной стадиях минералы вышеперечисленных высоковалентных элементов ассоциируют с органическим веществом, причём в пегматитах содержания конденсированных органических соединений значительно более высокие, чем в магматических породах. По данным В.Н. Флоровской с соавторами (1968) в магматических щелочных породах Хибин среднее содержание и максимум функции распределения по содержанию «органического» углерода составляют 0.04 %, а в пегматитах Хибинского массива эти величины составляют 0.4 и около 1% соответственно. Содержание твёрдых битумов в магматических породах Хибин составляет от 0.0005 до 0.003 мас. % (Петерсилье, 1964), тогда как в пегматитах содержания твёрдых органических веществ, как правило, минерализованных (с микровключениями минералов Th, REE, Nb, Ti и др.) резко возрастают, в отдельных случаях до десятков мас. % (рисунок 30). На основании этого наблюдения можно предположить, что некоторые органические соединения могли служить комплексообразователями, обеспечивающими перенос Th и других высоковалентных элементов в низкотемпературных флюидах.

Участие органических соединений в мобилизации и концентрировании ряда редких элементов («феномен металобитумного оруденения») является твёрдо установленным фактом (Taylor, McLennan, 1985; Пеньков, 1996; McCready et al., 2003), однако природа комплексов, участвующих в этих процессах, изучена недостаточно. Так, обогащённые ураном (12.5 ppm) и торием (57.9 ppm) битумы (при среднем кларке для земной коры 2.5 ppm U и 10.5 ppm Th (Taylor & McLennan, 1985)) найдены в виде мелких (от 50 до 400  $\mu\text{m}$  в диаметре) изолированных

нодулей в архейских гранитах и палеопротерозойских метаосадочных породах Австралии (McCready et al, 2003). Также в виде включений в битумах найдены монацит, торит (хаттонит?).



В жильных образованиях, пересекающих все формации пород, присутствуют включения в битумах, представленные микрокристаллами уранинита до 20  $\mu\text{m}$  в диаметре. Авторы данной работы высказывают две гипотезы образования радиоактивных включений в нодулях битумов: 1 - перемалывание ранее образовавшихся крупных зёрен и 2 - осаждение из U/Th органических комплексов. По их мнению, включения радиоактивных минералов в битумах - результат обоих этих процессов (McCready et al, 2003). В современной литературе рассмотрены механизмы переноса тория природными органическими веществами в почвах семиаридных зон (Bednar et al., 2004). В качестве механизма миграции тория в почвах Киртланда, Альбикверка (Нью Мехико) авторы цитируемой работы предполагают его комплексные соединения с органическими веществами. Комплексная форма тория с простыми неорганическими лигандами и природным органическим веществом описана в литературных источниках (Murphy et al., 1999). Для определения содержания тория авторами был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Общее содержание тория составило 450 и 8.5 мг/кг в торийсодержащей и чистой почвах соответственно. Также измерялось общее содержание углерода. Между содержанием углерода и концентрацией тория наблюдается сильная положительная корреляция с коэффициентом 0.952, свидетельствующая о тесной ассоциации тория с природными органическими соединениями. Также торий и уран обнаружены в угольном месторождении Эль-Махара (Синай, Египет) (Amer et al., 2002), где торий встречен в составе монацита и апатита, а уран, помимо минеральной формы, также в органической фракции угля, и в угольном месторождении битуминозного типа в Нигерии (Balogun et al., 2003). По мнению В.В. Щербины (1957), растворимые комплексные соединения Th с органическими кислотами могут иметь большое значение в переносе этого элемента в гипергенных условиях. В.Н. Флоровская с соавторами (1968) отмечают, что “углеродистые вещества в составе летучих компонентов пегматитового и пневматолитового флюида

ассоциируют с некоторыми элементами (U, Ta, Nb, Th, Ti), концентрирующимися в этих условиях, и выделяются в форме титанатов, танталатов, титанониобатов, ниобатов, уранатов, содержащих C<sup>2+</sup>. Различные углеродистые вещества, содержащие U, Th, REE и другие редкие элементы (так называемые тухолит, карбоцер, карбуран и др.), давно известны в различных постмагматических образованиях (Ферсман, 1940). Способность асфальтитов и асфальтогеновых кислот (нефтяных гетероциклических соединений, в том числе ароматических, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы) сорбировать Th и U из водных растворов, также известна давно. Так, в опытах Г.Х. Эфендиева с соавторами (1964) было показано, что асфальтитовые сорбенты после длительного контакта с водными растворами, содержащими Th, могут накапливать этот элемент в количествах, достигающих 10 % от массы сорбента. В той же работе приводятся данные, показывающие, что нефть из месторождений Азербайджана существенно обогащена Th по сравнению с водами из этих месторождений (Эфендиев и др., 1964). Щелочные породы также нередко характеризуются повышенными содержаниями углеводородных газов и конденсированных органических веществ. Так, средняя концентрация "органического" углерода в породах Хибинского массива составляет 0.04 мас.%, а в изменённых на постмагматическом этапе ийолит-уртитов – еще на порядок выше, тогда как во вмещающих массив докембрийских породах эта величина лежит в пределах 0.005-0.01 мас.% (Флоровская и др., 1968). Содержание углеводородов в газовой фазе, извлечённой из закрытых пор щелочных пород Хибин (генеральная проба по массиву), составляет 16.5 см<sup>3</sup>/кг, средние количества газов в микровключениях щелочных пород Ловозёрского массива варьируют от 3.8 до 18.3 см<sup>3</sup>/кг (Икорский и др., 1992), а максимальные достигают более 100 см<sup>3</sup>/кг (Нивин, 2002). Исключительно высокие содержания углеводородных газов зафиксированы в дельхайелите из пегматитов ийолит-уртитового комплекса Хибинского массива: при дроблении 1 грамма этого минерала выделилось более 30 см<sup>3</sup> газа, содержащего метан (около 10 %), этан, бутан и пентан (Dorfman, 1995).

Органические вещества Хибинского и Ловозёрского массивов изучались целым рядом авторов (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; Когарко и др., 1981). Для обозначения минерализованных битуминозных веществ, обогащённых редкими элементами, из пород агпайтовых массивов, в том числе из пегматитов, использовались названия «карбоцер», «карботор», «твёрдое битуминозное вещество». Обзоры публикаций на эту тему даны в статьях (Nivin et al., 2005; Чуканов и др., 2005а; Чуканов и др., 2006). В литературе неоднократно отмечалось, что по сравнению с магматическими породами резко возрастает содержание "органического" углерода в пегматитах и постмагматических образованиях Хибин и Ловозера, где нередко наблюдаются даже макроскопические скопления ТБВ. В пегматитах этих двух агпайтовых массивов встречаются практически все типы твёрдых, жидких и газообразных

углеродистых соединений, а также графит и аморфный углерод (Флоровская и др., 1968; Линде, 1961; Петерсилье, 1964; Соколова, 1965; Зезин, Соколова, 1967; Икорский, 1977; Нивин, 1985). В качестве примера можно указать на залегающие среди хибинских рихторитов пегматитовые жилы с виллиомит-карбонатной минерализацией, вскрытые выработками Кировского подземного рудника на горе Кукисвумчорр. Здесь в минерализованных полостях обнаружены кристаллы натроксалата и сферулы чёрного ТБВ в ассоциации с содовыми минералами, карбонатом тория тулиокитом, цеолитами, виноградовитом, ферсманитом, расвумитом и др. По физическим свойствам и содержанию растворимой в органических растворителях фракции, среди твёрдых и вязких битуминозных веществ из хибинских пегматитов выделяются (по аналогии с битумами из других формаций (Козлов, Токарев, 1957; Успенский, Радченко, 1961)) антраксолит, импсонит, альбертит, асфальтит, асфальт, мальта (Флоровская и др., 1968; Костылева-Лабунцова и др., 1978б). Самым распространённым типом твёрдых углеводородов в постмагматических образованиях является керит, представленный двумя разновидностями – импсонитом (высший керит) и альбертитом (низший керит). В частности, импсонит был обнаружен в гигантском пегматите штольни Материальная на горе Юкспор в Хибинах среди продуктов гидротермального изменения эвдиалита, ломоносовита, дельхайелита. Содержание в породе импсонита в некоторых участках достигает 20-30%. Его наиболее крупные выделения (до 5 мм) и обильные скопления наблюдались в полевошпат-содалит-натролитовой пегматитовой жиле месторождения Кукисвумчорр в тесной ассоциации с натролитом, мурманитом, ненадкевичитом и др. (Флоровская и др., 1968; Соколова, 1965). Характерной особенностью хибинских импсонитов является повышенная зольность (обычно 5-10%) и высокие содержания редких элементов. Неоднократно отмечалась способность углеродистых веществ из хибинских пегматитов концентрировать лантаноиды. Примером такого рода является так называемый карбоцер, впервые описанный из натролитизированного пегматита верховьев Лопарской долины. В растворимой части золы, образующейся при его сжигании, обнаружено 8.2%  $REE_2O_3$  (Антонов и др., 1933). По данным (Флоровская и др., 1968), "карбоцер" содержит 71.94% С, 7.01% Н, 1.12% N, 0.12% S, 18.98% О при зольности 15%, однако данных о составе золы не приводится. Исследование высокозольного ТБВ из натролитизированной пегматитовой жилы с г. Кукисвумчорр (Лоскутов, Полежаева, 1968) показало, что он содержит 7.2%  $ThO_2$  и лишь 1.1%  $REE_2O_3$ , а основную его массу составляет рентгеноаморфное органическое вещество (57-60% С, 5.1% Н) и вода (22-33%).

В поздних дифференциатах щелочных пород Ловозёрского массива органические вещества также широко распространены и нередко образуют макроскопические скопления. Примерами объектов, содержащих ТБВ, являются два крупных гидротермально переработанных пегматитовых тела на г. Аллуайв – "Шомиокитовое", где развита уникальная для агпаитовых пород иттриевая и оксалатная минерализация, и "Эльпидитовое" (Пеков, 2001а). В обоих

случаях обильные скопления ТБВ ассоциируют с микропористыми цеолитоподобными титано-, ниобо- и цирконосиликатами (коробицынит, ненадкевичит, эльпидит и др.).

Для обогащённых радиоактивными элементами агрегатов углеродистых веществ из гранитных пегматитов в литературе часто можно встретить специфические термины «тухолит» и «карбуран». Название «тухолит» (данное по химическому составу -  $\text{ThUCHO-lite}$ ) впервые было применено (Ellsworth, 1928a) к U- и Th-содержащему углеродистому веществу из гранитно-пегматитовой жилы, секущей докембрийские гнейсы близ посёлка Конгер (Онтарио, Канада). Здесь тухолит образует псевдоморфозы по ураниниту и самостоятельные обособления – нодулы в агрегатах полевого шпата, слюды и кварца. Углеродистое вещество здесь нередко ассоциирует с цирконом (циртолитом), титанитом и алланитом. Впоследствии аналогичное вещество было найдено в ряде других пегматитов Канады – на территории провинций Онтарио (Spence, 1930; Joubin, 1954; Boyle, Steacy, 1973; Charbonneau et al., 1975; Jonasson et al., 1977; Stevenson et al., 1990) и Квебек (Ellsworth, 1928b; Spence, 1940). Для этих объектов типично совместное нахождение тухолита с циртолитом, алланитом и уранинитом. В частности, в пегматитовой жиле близ Пэри Саунд (Онтарио) отмечена ассоциация сильно минерализованного (с зольностью 24-28%) углеродистого вещества с уранинитом, самарскитом, алланитом, циртолитом, титанитом. В гранитах Западных Судет (Польша) скопления тухолита приурочены к участкам с торитовой и гуммитовой минерализацией (Mikulski, Stein, 2007). Детально изучена фазовая неоднородность урансодержащих битуминозных веществ из различных формаций Великобритании, Скандинавии и Южной Африки (Eakin, Gize, 1992). В настоящее время название «тухолит» (в широком смысле) нередко применяется ко всем минерализованным углеродистым веществам из гранитных пегматитов, несмотря на то, что в большинстве случаев эти вещества характеризуются низкими содержаниями тория. Содержащее уран углеродистое вещество из гранитно-пегматитовых жил Северной Карелии описано под названием «карбуран» (Лабунцов, 1939; Жиров, Бандуркин, 1968). Это лёгкое, хрупкое и гигроскопичное фазово-неоднородное вещество чёрного цвета, содержащее до 90 мас. % углерода и способное гореть на воздухе; зольный остаток его содержит в основном оксиды U и Pb, а также Fe, Th, Y, Nb, Zr, Sr и следовые количества других элементов (Ti, Sn, Be, Ba и др.). Иногда в карбуране наблюдается вкрапленность кальцита. Различаются две разновидности карбурана, образующие соответственно округлые или неправильной формы обособления от 1 до 30 мм среди породообразующих минералов и псевдоморфозы по кристаллам уранинита. Карбуран отмечался и в парагенезисе с неизменённым уранинитом, а также с титанитом, алланитом, циртолитом (Лабунцов, 1939). Отношение Pb/U в карбуране такое же, как в уранините; вероятно, свинец здесь радиогенный. В гранитных пегматитах Северной Карелии А.Е. Ферсман (1931) отмечает «углистый урановый минерал» и относит его образование к одной стадии с уранинитом, алланитом, циртолитом, ксенотимом, монацитом. С.М. Попов (1957) рассматривает карбуран как продукт поздней

пневматолитической деятельности. В гранитных пегматитах Норвегии углеродистое вещество формируется на одной стадии с уранинитом, монацитом, алланитом, торитом, иттрофлюоритом, ксенотимом, а в пегматитовой жиле Иттерби (Швеция) вещество типа карбурана ассоциирует с фергусонитом, иттротанталитом, гадолинитом, циртолитом, ксенотимом (Ферсман, 1931). В Северной Карелии и на Кольском полуострове карбуран характерен для плагиоклаз-кварц-мусковитовых пегматитовых жил. Последовательность образования аксессуаров в этих жилах следующая (Жиров, Бандуркин, 1968): алланит → монацит → ксенотим + циртолит + уранинит → пирротин + карбуран → пирит → халькопирит. Наиболее вероятными предшественниками тухолита, как и карбоцера, являются углеводородные газы, присутствующие изначально в остаточных порциях флюида, формирующего пегматитовое тело. В частности, к такому выводу пришли авторы работы (Бушев и др., 1997) в результате изучения органических соединений редкометального гранитного пегматита месторождения Кукурт (Восточный Памир, Таджикистан). В составе этого пегматита газово-хроматографическим и масс-спектрометрическим анализами летучих и экстрагируемых хлороформом компонентов обнаружено  $0.946 \text{ см}^3/\text{кг}$  алканов (до  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ),  $0.731 \text{ см}^3/\text{кг}$  алкенов (до  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ) и  $44.7 \text{ нг/г}$  ароматических углеводородов (в том числе полициклических).

В рамках настоящей работы проведено исследование гидротермальных ассоциаций, содержащих битуминозные вещества и минералы тория, из Ловозёрского и Хибинского массивов. В качестве объектов сравнения привлечены органические вещества из гранитных пегматитов. Детальное изучение минералов тория и других редких элементов из этих объектов указывает на их тесную пространственную связь с органическими соединениями, характеризующимися широкой распространённостью в высокощелочных магматических породах и их пегматитах (Чуканов и др., 2006). Естественно предположить, что органические комплексы могли быть той главной формой, которая обеспечивала перенос Th на низкотемпературных стадиях пегматитообразования в щелочных и гранитных массивах.

## **5.2. Результаты исследования парагенезисов, содержащих ториевую минерализацию и органическое вещество**

В настоящей работе излагаются результаты изучения парагенетических связей, микроструктуры, химического и фазового состава ТБВ из поздних гидротермальных ассоциаций, завершающих эволюцию пегматитовых систем, связанных с агпаитовыми щелочными породами Хибинского и Ловозёрского массивов, а также из пегматитов гранитных массивов.

### ***Исследование методом локального рентгеноспектрального анализа***

Содержания элементов с атомными номерами  $> 10$  в агрегатах ТБВ приведены в таблицах 15 и 16, а состав минералов, ассоциирующих с ТБВ, - в таблицах 17 и 18.

Таблица 15. 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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.
Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sup>1*</sup>	15.42 <sup>2*</sup>	28.87	6.68 <sup>3*</sup>	16.74 <sup>4*</sup>	10.60	2.08	2.51	43.44

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

В сумму также включены: <sup>1\*</sup> 2.83 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>2\*</sup> 0.07 % ZnO; <sup>3\*</sup> 0.21 % ZnO; <sup>4\*</sup> 1.50 % ZnO, 0.62 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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. Хибинпахкчорр; 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 16. 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 <sub>2</sub> O	0.60	4.85	1.51	1.03	14.80
K <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	н.п.о.	0.28	0.23	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	0.27	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	0.37	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO <sub>2</sub>	н.п.о.	0.41	н.п.о.	н.п.о.	0.74
SiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	0.02	0	0	0	0
Сумма	2.49	17.42 <sup>1*</sup>	5.24 <sup>2*</sup>	20.25	29.16 <sup>3*</sup>

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

В сумму также включены: <sup>1\*</sup> 3.64 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.68 % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.87 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.37 % UO<sub>3</sub>; <sup>2\*</sup> 0.08% Те; <sup>3\*</sup> 0.44 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

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

Из таблиц 15 и 16 видно, что многие образцы ТБВ содержат, наряду с такими широко распространёнными элементами, как Na, K, Ca, 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 (таблица 15) и Ловозёрского (таблица 16) массивов, легко убедиться, что первые беднее Na и S, но богаче K, Ca, Th и REE, чем вторые. В хибинских образцах содержание ThO<sub>2</sub>, как правило, выше, чем ΣREE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причём это относится и к так называемым “карбоцерам” (образцы X1-X4: №№ 40749, 41426, 41156, 44322 из Минералогического Музея им. А.Е. Ферсмана РАН), в связи с чем сам термин “карбоцер” в случае данных образцов представляется неудачным.

Локальный анализ органической матрицы “карбоцеров” вне минеральных включений показывает, что содержание Th не превышает 0.2 мас. %, из чего можно сделать вывод, что большая часть тория выделилась в процессе фазового распада в виде силикатов Th.

О строении зерна типичного “карбоцера” (образец X1) даёт представление рисунок 31. Как видно на изображениях в обратно-рассеянных электронах и в характеристическом излучении Th, Si и Ca, данный образец действительно представляет собой микрогетерогенное полифазное образование, обладающее типичными структурами распада. Химический состав образовавшейся при этом фазы отвечает ториту (таблица 17). Размер его индивидов в большинстве случаев составляет от 2 до 4 мкм, изредка до 30 мкм. Матрица, в которой находятся обособления торита, содержит (в рассеянном виде) кремний и торий.

Таблица 17. Химический состав минералов, образующих включения в ТБВ, из пегматитов Хибинского и Ловозёрского массивов.

Минерал	Торит	Торит	Стисит	Силикат Th и REE		Силикат Th и Ti		Силикат Th и Ti	Силикат Th и Ti	Силикат Th и Zn	Силикат Na и U
№ образца	X3	X4	X6	X7		X8		X9	X10	X10	Л6
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
мас. %											
Na <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	4.41	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.88	2.42	1.54	2.20
K <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	3.93	0.60	0.71	н.п.о.	н.п.о.	3.19	2.09	0.77	н.п.о.
CaO	2.85	3.60	5.41	1.94	1.77	2.08	2.21	2.12	1.90	1.52	0.18
FeO	н.п.о.	н.п.о.	0.77	н.п.о.	н.п.о.	0.54	0.71	0.58	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.81	н.п.о.	0.87	0.96	1.18	6.37	н.п.о.	н.п.о.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.32	0.79	0.96	0.80	0.72	н.п.о.	0.84	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.04	н.п.о.	2.86	2.11	2.03	1.44	1.70	н.п.о.
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	1.99	н.п.о.	5.41	2.55	3.37	2.12	1.66	3.36	3.81	н.п.о.
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.46	1.13	н.п.о.	н.п.о.	0.35	0.40	0.15	н.п.о.
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85	1.76	н.п.о.	2.36	3.06	н.п.о.	н.п.о.	1.46	0.87	1.26	н.п.о.
ThO <sub>2</sub>	66.00	59.72	30.69	48.15	57.18	38.31	41.01	8.49	35.06	45.02	0.46
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	12.20	12.25	11.15	8.22	1.32	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	15.45	15.79	53.62	24.16	21.59	13.57	14.84	30.51	24.02	19.07	34.78
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	7.16	7.06	5.37	4.24	н.п.о.	н.п.о.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.36	0.91	0.75	0.57	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Сумма	88.25	84.93	99.79	96.40	95.29	88.12	90.64	73.73	91.11	81.83	66.21
ф. к.											
Na	-	-	1.28	-	-	-	-	0.43	1.57	1.19	0.73
K	-	-	0.74	0.03	0.04	-	-	1.04	0.89	0.39	-
Ca	0.20	0.24	0.86	0.08	0.09	0.16	0.15	0.57	0.68	0.65	-
Fe	-	-	0.09	-	-	0.03	0.04	0.13	-	-	-
Mn	-	-	-	0.03	-	0.05	0.05	0.26	1.80	-	-
Al	-	-	-	0.06	0.04	0.08	0.06	0.22	-	0.39	-
La	-	-	-	0.02	-	0.08	0.05	0.19	0.18	0.25	-
Ce	0.02	0.05	-	0.08	0.04	0.09	0.05	0.15	0.41	0.55	-
Pr	-	-	-	0.02	0.02	-	-	0.03	0.05	0.03	-
Nd	0.02	0.04	-	0.03	0.05	-	-	0.13	0.11	0.18	-
Th	0.97	0.92	1.04	0.43	0.58	0.61	0.61	0.50	2.66	4.09	0.02
Ti	-	-	-	-	-	0.65	0.60	2.14	2.06	0.39	-
Si	1.00	1.00	8.00	0.96	0.97	0.96	0.97	7.78	8.00	7.61	6.00
Nb	-	-	-	-	-	0.23	0.21	0.62	0.64	-	-
P	-	-	-	0.04	0.03	0.04	0.03	-	-	-	-
S	0.10	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Способ расчета	Si=1.0 0	Si=1.00	Si=8.00	Si+P =1.00	Si+P =1.00	Si+P =1.00	Si+P =1.00	Si+Al= 8	Si+Al= 8	Si+Al= 8	Si=6.0 0

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

В сумму анализов также входят (№№ анализов, мас. %): 1 – SO<sub>3</sub> 2.15; 2 – SO<sub>3</sub> 2.07; 3 – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.96; 4 – PbO 1.97, ZnO 2.08, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.49, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.83, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.56, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.86; 5 – ZnO 0.64, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.82, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.88, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.32, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.00, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.94; 6 – SrO 0.95, PbO 2.42, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.08; 7 – SrO 1.52, PbO 1.77, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.71; 8 – BaO 4.04; 10 – ZnO 4.83; 11 – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.76, UO<sub>2</sub> 27.83. Это соответствует формульным количествам: 1 – S 0.10; 2 – S 0.10; 3 – Y 0.08; 4 – Pb 0.02, Zn 0.06, Sm 0.02, Gd 0.01, Y 0.01, Lu 0.01; 5 – Zn 0.02, Y 0.02, Sm 0.01, Eu 0.02, Gd 0.01, Tb 0.01; 6 – Sr 0.04, Pb 0.05, Y 0.08; 7 – Sr 0.06, Pb 0.03, Y 0.09; 8 – Ba 0.40; 10 – Zn 1.43; 11 – Y 0.06, U 1.07.

Места взятия образцов: X3 и X4 (№№ 41156, 44322, ММ РАН) – ловчоррит-апатитовая жила, Апатитовая гора, Хибины; X6 – подземная выработка Кировского рудника, Хибины; X7 – Коашва, Хибины; X8 – Кировский рудник, ВРШ гор. +252 м, Хибины; X9 – г. Хибинпахкчорр; X10 – г. Коашва; Л6 – пегматит «Шкатулка», г. Аллуайв, Ловозеро.

Кроме торита, в массе битуминозного вещества присутствует кальцит, иногда в виде правильных ромбоэдрических кристаллов размером до 30-40 мкм (рисунок 31). В образце X2 (рисунок 32), который отличается от других “карбоцеров” повышенным содержанием алифатических углеводородных групп (в его ИК-спектре С-Н-валентные колебания проявляются в диапазоне 2800-3000 см<sup>-1</sup>), торий, кремний и кальций сосредоточены в редких

вростках торита и кальцита (как правило, размером не более 10 мкм), а органическая матрица характеризуется очень низкими содержаниями тяжёлых элементов.

Таблица 18. Химические составы минералов–включений в битуминозной оторочке вокруг кристалла беловита-(Ce) (пегматитовое тело Шомиокитовое, Ловозёрский массив) - см. рис. 37.

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

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

Структуры распада с обособлением минеральных фаз в существенно органической матрице для образцов X5, X6 и X7 приведены на рисунке 32. В образце X6, который отличается относительно мелкими структурами распада, выделился не торит, а высококремниевый силикат тория стисиит.

Для пегматитов Хибинского массива характерны макрообособления ТБВ, обогащённые микровростками минералов Th и REE. В качестве примеров таких образований можно привести вростки торита, имеющие “мозаичную” структуру распределения (образец X3, рисунок 33), и

стисиита (образец Х6, рисунок 32), образующего в органической матрице многочисленные включения.

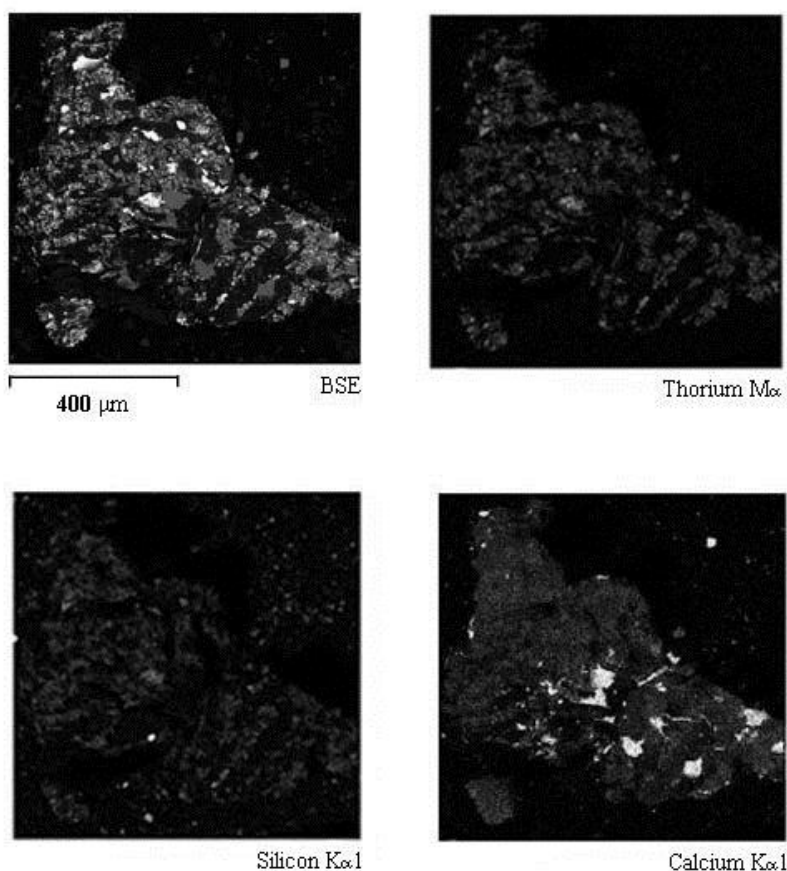


Рисунок 31. Карбоцер (образец X1, ММ РАН). Изображение в обратно-рассеянных электронах и в характеристическом излучении Th, Si и Ca.

Образцы Х6, Х9, Х10 и Х12 представляют собой микрогетерогенные срастания, включающие два типа фаз: существенно органические и минеральные (рисунки 34 и 35). Первые характеризуются однородностью в обратно-рассеянных электронах, низкими суммами анализов (как правило, не выше 20%), постоянным присутствием серы (0.4–2.4 %), а также кальция и/или калия (таблица 15). В отличие от хибинского «карбоцера», в этих образцах высокие концентрации тория и редкоземельных элементов обнаружены не только в минеральных фазах, но в ряде случаев и в составе существенно органической матрицы. Органическая фаза ТБВ из образца Х9 концентрирует *REE* и не содержит Th, причём среди *REE* доминирует La (6.1–6.7 мас. %), а Nd (2.5–2.7 мас. %) и Pr (0.6–1.1 мас. %) резко преобладают над Се, содержания которого находятся в пределах 0.2–0.4 мас. %. ТБВ из образцов Х6 и Х10 концентрируют Th и не содержат *REE* (таблица 15).

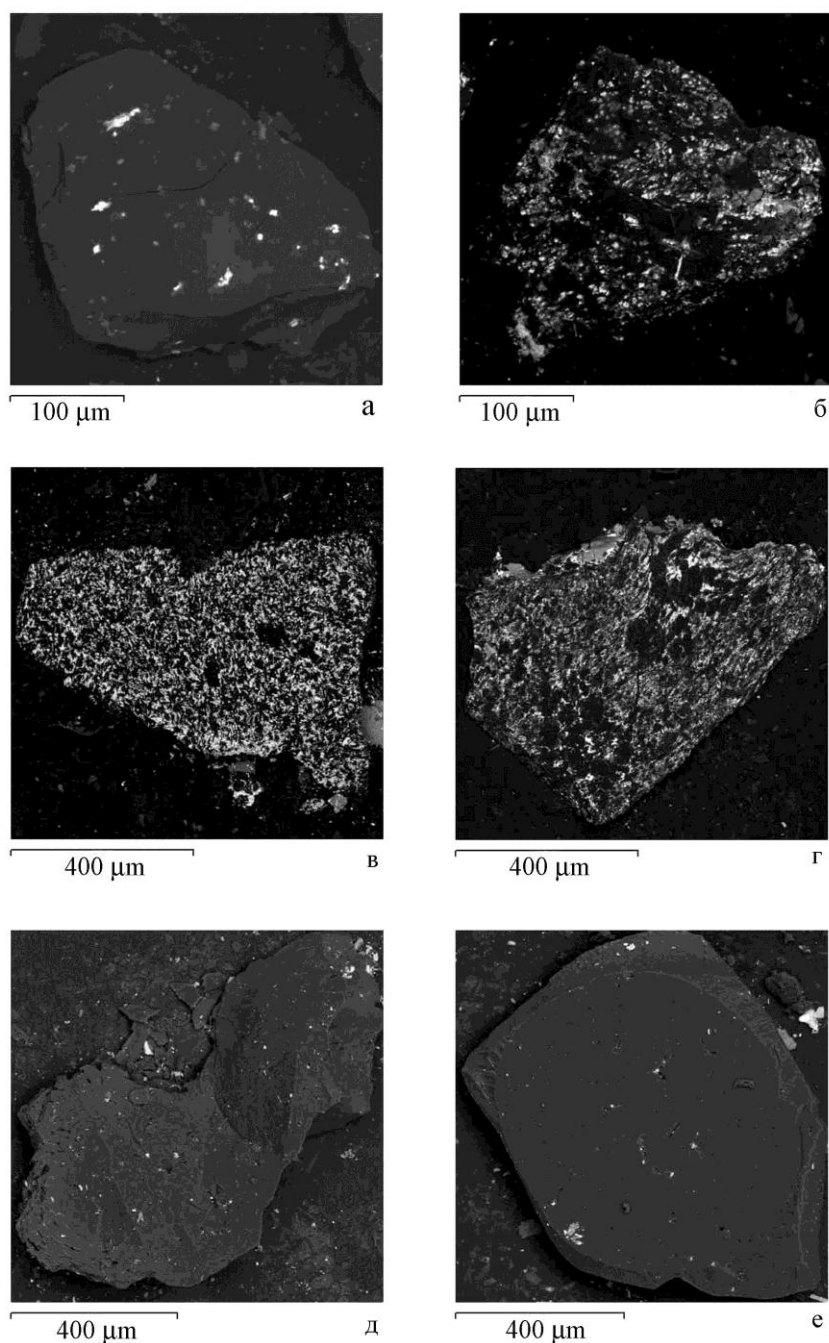


Рисунок 32. ТБВ из пегматитов Хибин (а – образец X2, б – образец X5, в – образец X6, г – образец X7) и Ловозера (д – образец Л1, е – образец Л2). Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Химические составы некоторых минеральных микрофаз из ТБВ в пегматитах Хибинского массива приведены в таблице 17. Как можно видеть из таблицы, минеральные фазы, находящиеся в сростаниях с ТБВ, разнообразны по химическому составу. Наиболее характерными компонентами в них являются Si, Mn, *REE*, Th, щелочные (Na, K) и щелочноземельные (Ca, Sr, Ba) элементы. В ряде случаев диагностика минералов может быть произведена однозначно на основе состава. Стисиит был также диагностирован по ИК-спектру, а торит – по рентгенограмме. В то же время, в ТБВ часто присутствуют включения редкометальных микрофаз с устойчивым химическим составом, не имеющие аналогов среди известных в природе минеральных видов. Состав этих фаз специфичен и характеризуется

широким набором редких элементов. Это минералы с упрощенными формулами:  $(Th, REE, Ca)_1-xSi(O, OH)_4 \cdot nH_2O$  (анализы 4 и 5);  $(Th, REE, Ca)(Ti, Nb)SiO_6 \cdot nH_2O$  (анализы 6 и 7);  $(Na, K, Ca, Ba)_2(Mn, Fe)_{0.5}(Th, REE)_1(Ti, Nb)_3(Si, Al)_8O_{25} \cdot nH_2O$  (анализ 8),  $(Na, K, Ca)_3(Mn, Fe)_2(Th, REE)_{3.5}(Ti, Nb)_3Si_8O_{32} \cdot nH_2O$  (анализ 9),  $(Na, K, Ca)_2(Th, REE)_5Zn_{1.5}(Ti, Nb)_{0.5}(Si, Al)_8O_{25} \cdot nH_2O$  (анализ 10),  $NaUSi_6O_{14}(OH) \cdot nH_2O$  (анализ 11) и другие.

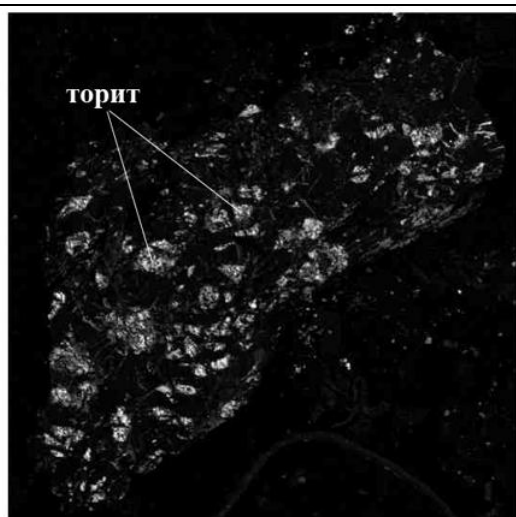
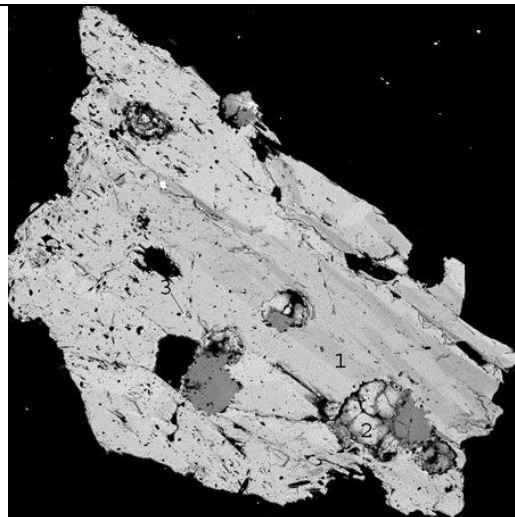
300  $\mu\text{m}$ 

Рисунок 33. Карбоцеер с включениями торита (ловчоррит-апатитовая жила, Апатитовая гора, склон в Лопарскую долину, Хибины, образец X3). Изображение в обратно-рассеянных электронах.



BSE

200  $\mu\text{m}$ 

Рисунок 34. Образец из пегматита г. Хибинпахчорр (образец X9): 1 – лабунцовит-(Mn), 2 – «силикооксид Mn и REE», 3 – Ti, Th-силикат. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

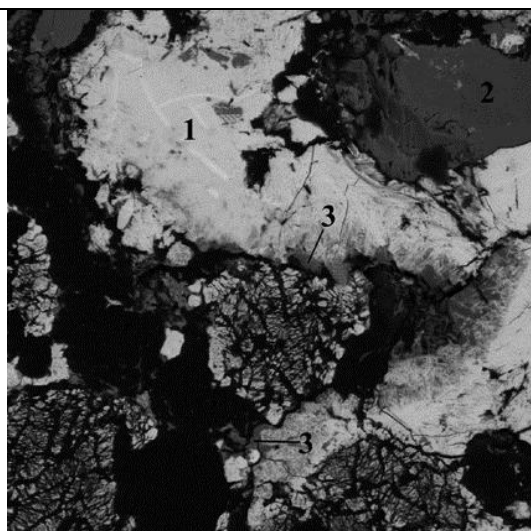
100  $\mu\text{m}$ 

Рисунок 35. Образец из пегматита г. Коашва (образец X10): 1 – ториевый титаносиликат, 2 – леммлейнит-К, 3 – биотит. Чёрное – органическое вещество. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

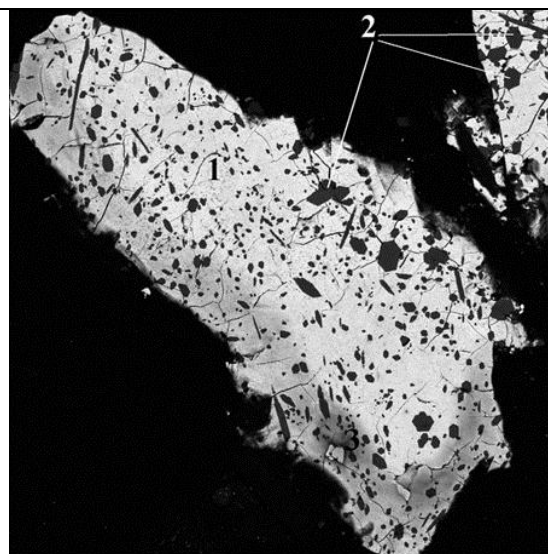
200  $\mu\text{m}$ 

Рисунок 36. Натрий-ториевый силикат (1) с включениями калиевого арфведсонита (2) и оторочками ТБВ (3) (пегматит «Палитра», Ловозёрский массив). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

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 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 на рисунке 36). О наличии ТБВ в составе таких образований свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, а также в ряде случаев – весьма низкие (от 8.5 мас. %) суммы анализов. В ассоциирующих минералах, не содержащих Th и *REE*, включения органических веществ, как правило, не обнаруживаются. На рисунке 37 приведено изображение в обратно-рассеянных электронах периферической части кристалла беловита из пегматитового тела Шомиокитовое. Вокруг зерна беловита присутствует оторочка, состоящая из тесно сросшихся зёрен Sr-*REE* карбонатов (бербанкита и ремондита-(Ce)), в интерстициях между которыми находятся микроскопические включения ТБВ (см. составы в таблице 18). Присутствие в этом образце ТБВ (чёрные участки с округлыми границами на рисунке) было подтверждено методом ИК-спектроскопии. По мере приближения к периферической более богатой битумами зоне оторочки происходит относительное обеднение карбонатов Sr и обогащение Ca, *REE*, Th. На рисунке 38 приведено изображение оторочек ТБВ вокруг зёрен карнасуртита-(Ce).

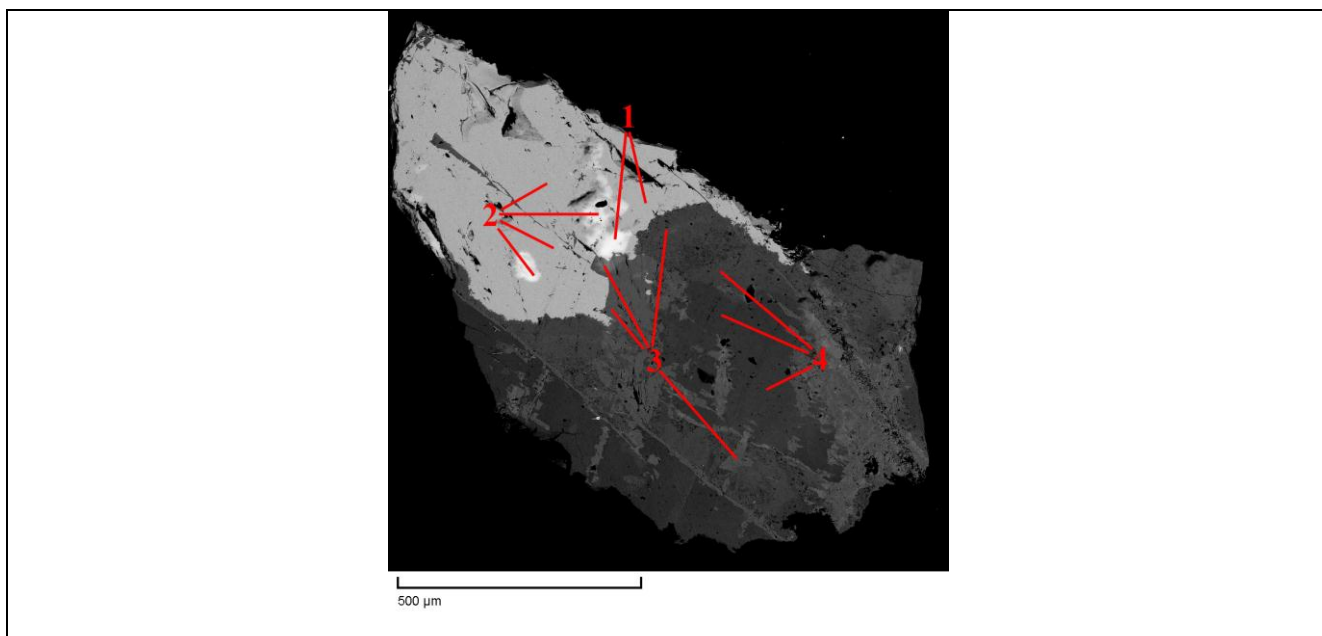


Рисунок 37. Зона контакта беловита с карбонатной оторочкой, содержащей ТБВ (чёрные участки). Точки соответствуют минералам: 1 – беловиту-(La); 2 – беловиту-(Ce); 3 – бербанкиту; 4 – ремондиту-(Ce). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

На рисунках 39 и 40 приведено изображение в обратно-рассеянных электронах полиминеральных псевдоморфоз по стенструпину (образцы Шкат-3 и Шкат-5 соответственно). Подобные псевдоморфозы широко распространены в пегматитовом теле Шкатулка.

Пространственное распределение в них различных минералов носит нерегулярный, мозаичный характер.



а



б

Рисунок 38. Обогащённые ТБВ оторочки (чёрные) вокруг обособления карнасуртита-(Ce) в натролите, г. Карнасурт (а) и вокруг кристалла беловита-(Ce) в альбите, г. Аллуайв (б) (Ловозеро). Ширина кадра 6 см.

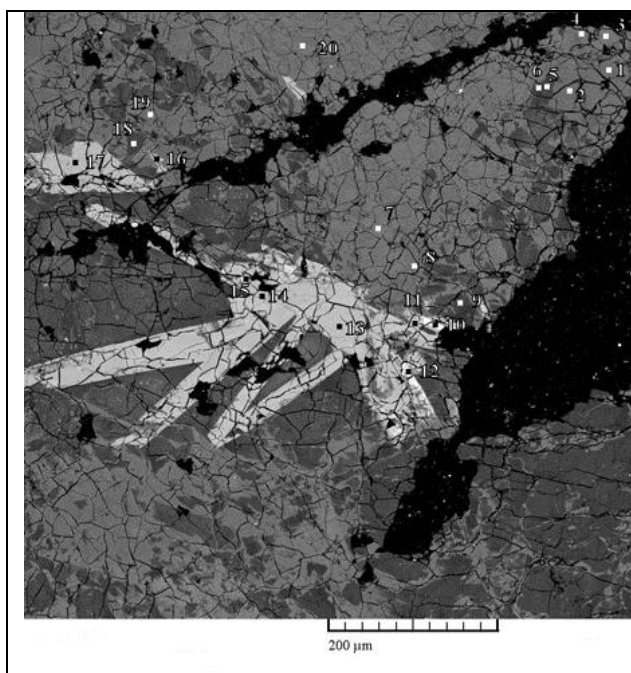


Рисунок 39. Фрагмент полиминеральной псевдоморфозы по стенструпину (обр. Шкат-3). Точки анализов соответствуют Na,Ti,Th-силикату (1, 2), витуситу-(La) (3, 4, 7, 20), сажиниту-(Ce) (5, 6, 9, 18), стенструпину-(Ce) (8, 19), фазе  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{Si}_3\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (10, 12), Na,U,Th-силикату (11, 15), фазе  $\text{Na}_2\text{USi}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (13, 14, 16, 17). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

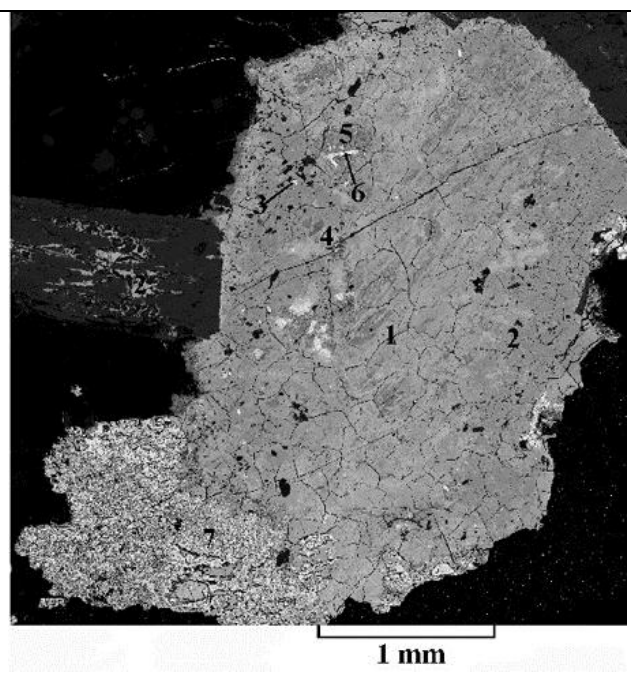


Рисунок 40. Изменённое зерно стенструпина (обр. Шкат-5), тесно ассоциирующее с изменённым зерном серандита (слева) и содержащее: 1 – реликты изменённого стенструпина, 2 – Na,Ti,Th-силикат, 3 – Na,U-силикат, 4 – витусит-(Ce), 5 – сажинит-(Ce), 6 – рабдофан-(La), 7 – рабдофан-(Ce). Na,Ti,Th-силикат присутствует также в зерне изменённого серандита. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Такие микрофазы из псевдоморфоз по стенструпину (пегматит “Шкатулка”, Ловозеро), а также в виде микровключений в макрообособлениях ТБВ (Хибины) описаны с участием автора



данной работы (Чуканов и др., 2005а; Чуканов и др., 2006). Составы минералов, формирующих псевдоморфозы по стенструпину, приведены в таблицах 19-21.

Таблица 19. Химический состав стенструпина и минералов, образующих псевдоморфозу по нему (Ловозеро, пегматит «Шкатулка», обр. Шкат-3).

Минерал	Na,Ti,Th- силикат	Сажинит- (Ce)	Na,U- силикат	Na,U- силикат	Na,U- силикат	Na,U,Th- силикат	Витусит -(La)	Стенструпин- (Ce) (реликт)
мас. %								
Na <sub>2</sub> O	6.05	4.49	5.38	8.40	7.6	4.92	21.11	5.41
K <sub>2</sub> O	0.22	1.12	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
CaO	0.43	0.21	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.76
SrO	0.47	0.37	0.40	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.22
BaO	н.п.о.	0.36	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.74	0.46
PbO	0.49	н.п.о.	н.п.о.	1.67	0.06	1.76	н.п.о.	0.42
MnO	0.79	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	5.40
FeO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.68
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	4.60	н.п.о.	н.п.о.	0.55	0.46	26.73	6.06
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84	11.63	н.п.о.	н.п.о.	0.81	0.45	8.09	8.41
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.53	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.84
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	3.29	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.90	2.03
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO <sub>2</sub>	23.17	2.03	1.92	4.25	3.77	14.46	н.п.о.	11.29
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	54.12	34.79	36.12	27.62	0.53	0.95
TiO <sub>2</sub>	6.54	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.55
SiO <sub>2</sub>	40.67	51.86	18.68	30.26	30.81	31.03	н.п.о.	29.32
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	32.35	5.79
Сумма	80.78	81.49	80.50	79.37	80.77	80.70	90.55	79.59
ф. к.								
Способ расчета	Si=8.00	Si=6.00	Si=3.00	Si=4.00	Si=4.00	Si=3.00	P=2.00	Si+P=18.00
Na	2.31	1.01	1.68	2.15	1.78	0.92	2.99	5.52
K	0.06	0.16	-	-	-	-	-	-
Ca	0.09	0.02	-	-	-	-	-	0.42
Sr	0.05	0.02	0.04	-	-	-	-	0.38
Ba	-	0.02	-	-	-	-	0.02	0.09
Pb	0.03	-	-	0.06	0.06	0.05	-	0.06
Mn	0.13	-	-	-	-	-	-	2.40
Fe	-	-	-	-	-	-	-	0.31
La	-	0.20	-	-	0.02	0.02	0.72	1.17
Ce	0.06	0.49	-	-	0.04	0.01	0.22	1.61
Pr	0.02	0.07	-	-	-	-	-	0.17
Nd	0.02	0.14	-	-	-	-	0.02	0.38
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	1.04	0.05	0.07	0.13	0.11	0.32	-	1.35
U	-	-	1.94	1.02	1.05	0.60	0.01	0.11
Ti	0.97	-	-	-	-	-	-	0.22
Si	8.00	6.00	3.00	4.00	4.00	3.00	-	15.42
Nb	0.04	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-	2.00	2.58

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

Псевдоморфоза образца Шкат-3 сложена редкоземельными (сажинит-(Ce), витусит-(La)), ториевой (Na,Ti,Th-силикат) и урановыми (Na,U-силикаты, Na,U,Th-силикат) фазами (таблица 19). Псевдоморфоза образца Шкат-5 сложена редкоземельными (рабдофан-(La), рабдофан-(Ce)),

сажинит-(Ce), витусит-(Ce)), ториевыми (Na,Ti,Th-силикаты) и урановыми (силикаты натрия и урана с гипотетическими формулами  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{Na}_2\text{USi}_4\text{O}_{11}$ ) фазами (таблица 20).

Таблица 20. Химический состав стенструпина и минералов, образующих псевдоморфозу по нему (Ловозеро, пегматит «Шкатулка», обр. Шкат-5).

Минерал	стенструпин	Na,Ti,Th- силикат	Na,U- силикат	витусит- (Ce)	сажинит- (Ce)	рабдофан- (La)	рабдофан- (Ce)
мас. %							
$\text{Na}_2\text{O}$	6.31	8.05	8.72	21.54	6.35	1.28	1.62
$\text{K}_2\text{O}$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.27	н.п.о.	н.п.о.
$\text{CaO}$	0.30	0.36	н.п.о.	н.п.о.	0.27	1.43	1.19
$\text{SrO}$	н.п.о.	3.52	н.п.о.	0.63	н.п.о.	4.47	3.69
$\text{BaO}$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.32	0.87
$\text{MnO}$	3.83	0.68	0.48	н.п.о.	2.13	н.п.о.	0.68
$\text{FeO}$	0.74	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
$\text{PbO}$	н.п.о.	н.п.о.	0.78	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
$\text{La}_2\text{O}_3$	8.13	1.43	н.п.о.	18.75	4.62	26.00	11.32
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	10.18	1.46	0.94	19.67	13.80	25.34	25.29
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	0.90	н.п.о.	н.п.о.	1.67	1.45	2.33	3.41
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	2.60	н.п.о.	н.п.о.	2.73	4.79	3.52	11.48
$\text{Al}_2\text{O}_3$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.35
$\text{SiO}_2$	32.45	43.79	33.76	н.п.о.	48.55	3.10	2.66
$\text{ThO}_2$	14.47	19.72	2.18	н.п.о.	6.21	1.02	н.п.о.
$\text{UO}_2$	н.п.о.	н.п.о.	36.91	н.п.о.	0.93	н.п.о.	н.п.о.
$\text{TiO}_2$	н.п.о.	6.86	0.58	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
$\text{P}_2\text{O}_5$	5.63	н.п.о.	н.п.о.	35.33	н.п.о.	25.56	25.01
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.22	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
$\text{SO}_3$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.45	н.п.о.	н.п.о.
сумма	88.47	88.40	86.21	102.97	90.95	97.04	88.34
ф. к.							
Способ расчёта	$\Sigma(\text{Si}+\text{P})=18$	$\text{Si}=8$	$\text{Si}=4$	$\text{P}=2$	$\text{Si}=6$	$\Sigma(\text{P}+\text{Si})=1$	$\Sigma(\text{P}+\text{Si}+\text{Al})=1$
Na	5.92	2.86	2.00	2.79	1.52	0.10	0.13
K	0	0	0	0	0.04	0	0
Ca	0.15	0.07	0	0	0.04	0.06	0.05
Sr	0	0.37	0	0.02	0	0.10	0.09
Ba	0	0	0	0	0	0.02	0.01
Mn	1.56	0.10	0.05	0	0.22	0	0.02
Fe	0.30	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0.02	0	0	0	0
La	1.45	0.10	0	0.46	0.21	0.39	0.17
Ce	1.80	0.11	0.04	0.48	0.62	0.37	0.38
Pr	0.15	0	0	0.04	0.06	0.03	0.05
Nd	0.46	0	0	0.06	0.21	0.05	0.17
Al	0	0	0	0	0	0	0.02
Si	15.70	8.00	4.00	0	6.00	0.13	0.11
Th	1.60	0.91	0.06	0	0.17	0.01	0
U	0	0	0.97	0	0.03	0	0
Ti	0	0.94	0.05	0	0	0	0
P	2.30	0	0	2.00	0	0.87	0.87
Nb	0	0	0	0.04	0	0	0
S	0	0	0	0	0.05	0	0

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

Таблица 21. Химический состав минералов, образующих псевдоморфозу по стенструпину (Ловозеро, пегматит «Шкатулка», образцы Шкат-6 и Шкат-7).

№ образца	Шкат-6		Шкат-7			
	Na,Th-силикат	Na,REE-силикат	Рабдофан-(Nd)	Беловит-(Ce)	Na,Y,Mn-силикат	«Абенакиит-(Nd)»?»?
№ анализа	11	12	13	14	15	16
Na <sub>2</sub> O	2.63	15.09	н.п.о.	4.61	8.0	27.14
K <sub>2</sub> O	0.35	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.2	0.02
CaO	н.п.о.	н.п.о.	0.69	0.09	1.7	0.22
SrO	н.п.о.	н.п.о.	0.98	24.67	н.п.о.	н.п.о.
BaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	20.51	н.п.о.	0.37
PbO	н.п.о.	н.п.о.	0.73	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2.9	0.17
FeO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.9	н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	2.98	4.20	4.13	н.п.о.	1.05
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	13.78	19.83	9.40	0.4	8.83
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	2.61	4.04	1.20	н.п.о.	2.03
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	11.45	22.48	5.39	1.0	13.40
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	3.16	7.53	1.08	1.0	4.79
ThO <sub>2</sub>	51.19	1.70	0.11	н.п.о.	3.2	0.19
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	1.01	н.п.о.	2.8	н.п.о.
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.6	н.п.о.
SiO <sub>2</sub>	31.24	33.21	н.п.о.	н.п.о.	53.4	12.51
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	1.72	27.99	27.25	н.п.о.	15.44
Сумма	85.41	87.23*	89.59	98.33	89.5**	90.11***
ф. к.						
Способ расчета	Si=8.00	Si+P=6.00	P=1.00	P=3.00	Si=12.00	Si+P=12.00
Na	1.30	5.06	-	1.16	3.48	24.70
K	0.11	-	-	-	0.06	0.01
Ca	-	-	0.03	0.01	0.41	0.11
Sr	-	-	0.02	1.86	-	-
Ba	-	-	-	1.04	-	0.07
Pb	-	-	0.01	-	-	-
Mn	-	-	-	-	0.55	0.07
Fe	-	-	-	-	0.36	-
La	-	0.19	0.07	0.195	-	0.18
Ce	-	0.87	0.31	0.45	0.03	1.52
Pr	-	0.16	0.06	0.06	-	0.35
Nd	-	0.71	0.34	0.25	0.08	2.25
Sm	-	0.19	0.11	0.05	0.08	0.77
Th	2.98	0.07	-	-	0.16	0.02
U	-	-	0.01	-	0.14	-
Ti	-	-	-	-	0.10	-
Si	8.00	5.75	-	-	12.00	5.87
Nb	-	-	-	-	-	-
P	-	0.25	1.00	3.00	-	6.13

**Примечание:** Способ расчёта формульных коэффициентов для стенструпина выбран в соответствии с общей формулой для минералов ряда стенструпин-(Ce)-торостенструпин (см. Пеков и др., 1997). В суммы анализов включены: \*1.53% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (соотв. Gd<sub>0,09</sub>); \*\*12.4% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (соотв. Y<sub>1,48</sub>); \*\*\*0.12% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.70% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.82% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.31% SO<sub>2</sub> (соотв. Y<sub>0,03</sub>, Eu<sub>0,11</sub>, Gd<sub>0,28</sub>, S<sub>0,54</sub>). Заниженные суммы некоторых анализов обусловлены рассеянными включениями ТБВ.

В левой части рисунка 40 видно изображение призматического кристалла серандита. В пределах зерна изменённого стенструпина присутствуют мелкие (до 0.1 мм) вкрапленники ТБВ. Таким образом, этот объект представляет собой яркий пример тесной ассоциации ТБВ с минералами редких элементов на гидротермальной стадии развития пегматита. Na,Ti,Th-силикат, образующий псевдоморфозы по стенструпину, обогащён титаном и торием по сравнению с протофазой и содержит включения ТБВ. При этом Na,Ti,Th-силикат не только замещает стенструпин, но и образует самостоятельные обособления, выполняя микроскопические гнёзда в кристалле серандита, не содержащего в своём составе Ti и Th. Да и в целом некоторые псевдоморфозы существенно обогащены титаном и торием по сравнению с незамещённым стенструпином. Эти факты указывают на то, что привнос Ti и Th скорее всего происходил в виде комплексов с органическими веществами. Среди соединений, формирующих псевдоморфозы по стенструпину, наряду с известными минеральными видами широко распространены фазы, ранее не описывавшиеся: лантановый аналог витусита-(Ce), минералы с упрощёнными формулами  $\text{Na}_{2-5}\text{ThTiSi}_8(\text{O},\text{OH})_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{USi}_4\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}(\text{U},\text{Th})\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (таблицы 19, 20); неодимовый аналог абенакиита-(Ce), минералы с гипотетическими идеализированными формулами  $\text{Na}_2\text{Th}_3\text{Si}_8\text{O}_{23}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5\text{REE}_2(\text{Si},\text{P})_6\text{O}_{18}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Mn},\text{Fe})(\text{Y},\text{HREE},\text{Th},\text{U})_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (таблица 21). Таким образом, при формировании псевдоморфоз по стенструпину-(Ce) – минералу с “усреднённым” 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 приведённых данных видно, что определённая 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. Отметим, что описанный выше стисиит является первой находкой этого минерала в Хибинском массиве, а ремондит-(Ce) и беловит-(La) - в Ловозёрском.

Органические соединения в пегматитах Хибино-Ловозёрского щелочного комплекса находятся также в тесной ассоциации с микропористыми силикатами, содержащими в составе гетерополиэдрических каркасов атомы Ti, Nb и Zr: обособления ТБВ врастают в агрегаты этих

минералов и нарастают на их поверхность. Эта связь проявляется настолько устойчиво и отчётливо, что цеолитоподобные титано-, ниобо- и цирконосиликаты, видимо, играли роль катализаторов синтеза битуминозных веществ (Чуканов и др., 2005a,b; 2006), тем более что аналогичные синтетические Ti-, Nb- и Zr-силикатные цеолитные (в широком смысле слова) материалы известны как сорбенты малых молекул и эффективные катализаторы многих реакций с участием органических соединений (см. обзор: Чуканов и др., 2004). При этом немаловажно, что агпаитовые щелочные пегматиты, а особенно их гидротермальные парагенезисы, являются уникальными объектами по обилию и разнообразию микропористых минеральных фаз с гетерополиэдрическими каркасами, построенными на основе тетраэдров SiO<sub>4</sub> и октаэдрически координированных атомов переходных элементов, в первую очередь Ti, Nb и Zr (Chukanov, Pekov, 2005; Pekov, Chukanov, 2005). Окисленные ТБВ с редкими высоковалентными (Th, U, REE, Nb, Zr, Ti) и щелочноземельными элементами являются сложными микрогетерогенными системами, содержащими минеральные (чаще всего силикаты тория, кальцит), металлоорганические (с REE, Ca, Sr, Ba) и органические фазы, образование которых предположительно происходило в результате распада исходного металлоорганического субстрата при понижении температуры. В пегматитах Хибинского массива встречены специфические высокониобиевые и при этом низкокремнистые силикаты с атомными отношениями (Nb+Ti) : Si ≥ 1 при Nb > Ti. В таких кристаллах значительная доля атомов кислорода (не относящихся к молекулам H<sub>2</sub>O) не участвует в образовании тетраэдров SiO<sub>4</sub>, а формирует мостики между октаэдрами. Таким образом, в структуре возникает оксидный мотив (фрагмент), и эти соединения наиболее корректно могут быть названы оксосиликатами. В хибинских пегматитах такие минеральные фазы и органическое вещество очевидно эндогенного происхождения находятся в тонких сростаниях друг с другом, что позволяет предположить генетическую связь между ними. Химические составы ниобиевых оксосиликатов, находящихся в сростаниях с битуминозными веществами (рисунки 41, 42), приведены в таблице 22.

Наиболее высоким содержанием ниобия характеризуется фаза из образца X16 (анализ 1 в таблице 22). Её эмпирическая формула (расчёт на 1 атом Si) может быть записана в виде (Na<sub>2.11</sub>K<sub>0.21</sub>Ca<sub>1.27</sub>Sr<sub>0.27</sub>Ce<sub>0.06</sub>La<sub>0.03</sub>)<sub>Σ3.97</sub>(Nb<sub>2.79</sub>Ti<sub>0.51</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.09</sub>)<sub>Σ3.39</sub>Si<sub>1.00</sub>O<sub>12.01</sub>F<sub>1.87</sub>·nH<sub>2</sub>O, что близко к удвоенной формуле пирохлора, если часть Nb «заменить» на Si.

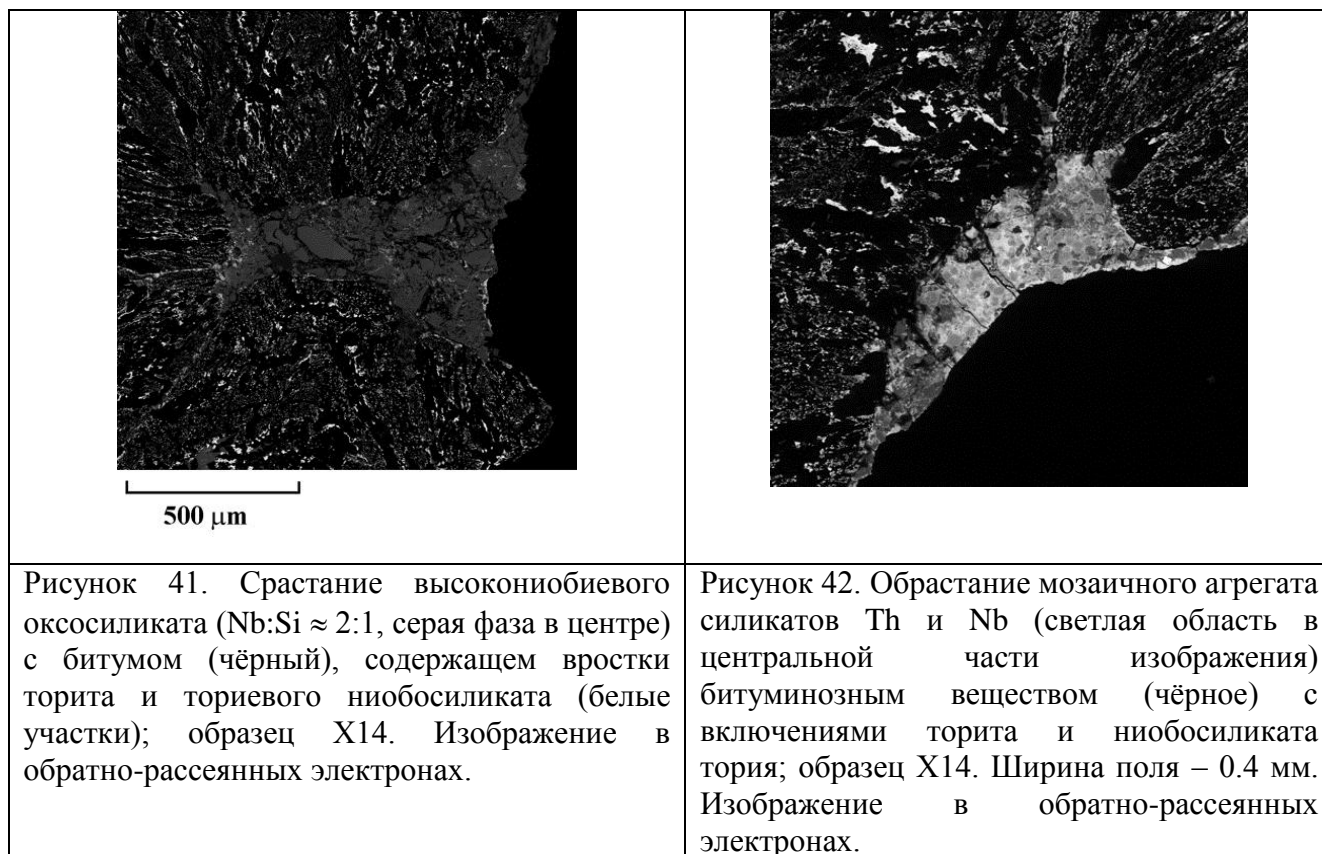


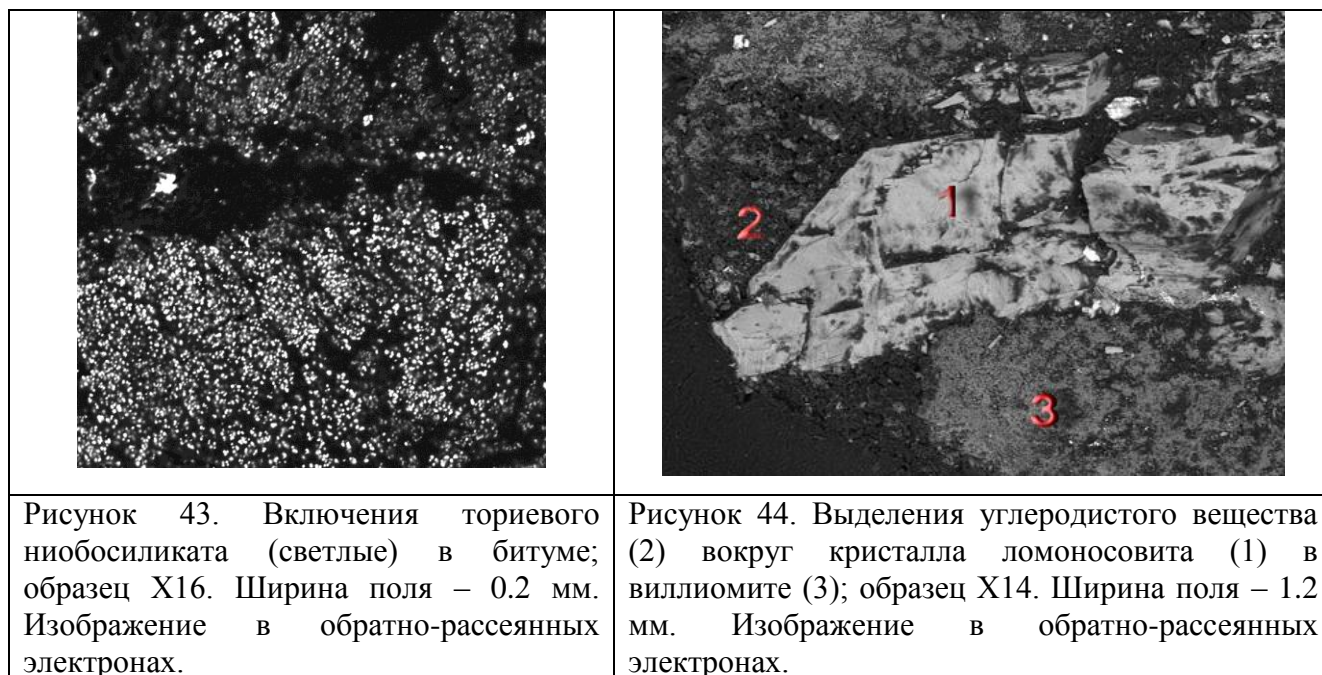
Таблица 22. Химические составы ниобиевых оксосиликатов (мас.%).

Образец	X16*	X15	X11**	X14
Номер анализа	1	2	3	4
Na <sub>2</sub> O	8.90	6.32	3.71	4.31
K <sub>2</sub> O	1.45	0.36	1.34	0.61
CaO	9.72	7.95	12.40	9.29
SrO	3.77	2.68	0.33	2.17
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	н.о.	н.о.	0.55
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.22	н.о.	н.о.	1.23
ThO <sub>2</sub>	н.о.	4.02	0.74	1.65
MnO	н.о.	0.83	1.69	н.о.
FeO	0.87	0.11	0.39	1.25
TiO <sub>2</sub>	5.50	9.95	11.07	5.60
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50.48	33.39	40.17	43.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.о.	0.14	1.00	н.о.
SiO <sub>2</sub>	8.18	15.01	15.57	11.08
F	4.83	н.о.	2.78	2.94
-O=F <sub>2</sub>	-2.03	н.о.	-1.17	-1.24
Сумма	93.49	86.51	91.18	83.09

Примечание: \*Среднее из трёх локальных анализов; \*\*среднее из двух локальных анализов; н.о. – содержание данного компонента ниже предела его обнаружения электронно-зондовым методом. Всё железо дано как FeO. Дополнительно обнаружены (%): ан. 2 – BaO 5.75; ан. 3 – UO<sub>2</sub> 0.26, SO<sub>3</sub> 0.90.

Минеральные включения в битумах образцов X14 и X16 представлены в основном торитом и ториевым ниобосиликатом (рисунки 41, 42, 43). Из-за малых размеров количественный анализ их химического состава затруднён. Стехиометрия ториевого ниобосиликата может быть описана обобщённой формулой (Na,Ca,K)<sub>1-2</sub>(Th,REE)<sub>4-3</sub>(Nb,Ti)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. В образце X14 аналогичная фаза иногда образует мозаичные срастания с

ниобиевым Na,Ca-оксосиликатом (анализ 4 в таблице 22). В образце X14 отмечено также обрастание битумом кристалла ломоносовита (рисунок 44). Битум в образце X11 слабо минерализован и содержит лишь редкие включения минеральных фаз, в том числе ниобиевого оксосиликата (анализ 3 в таблице 22) неправильной формы, размерами до 10-15 мкм. Органическая фаза всех изученных битуминозных веществ содержит серу (1.4 мас.% S в образце X16, 0.4% в образце X14, 1.0% в X11).



Содержания элементов с атомными номерами выше 10, определённые микрозондовым методом в углеродистой и минеральных фазах ТБВ из гранитных и агапитовых пегматитов, приведены в таблицах 23 и 24.

Таблица 23. Химические составы углеродистых фаз из гранитных и агапитовых пегматитов (по данным электроннозондовых анализов, мас.%).

Номер анализа	Тухолит (Виитаниеми), образец В2		Карбуран (Лопатова Губа), образец ЛГ1		Битум (Коашва), образец X14		Битум (Ловозеро), образец Л17	«Карбоцер» (Хибины) – образец X2
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	1.30	0.54	0.47	не обн.
Ca	3.58	3.86	не обн.	не обн.	не обн.	0.84	не обн.	13.96
Pb	1.02	0.76	11.76	10.39	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Fe	0.27	0.32	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.25
Al	3.64	4.17	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
La	0.10	0.11	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Ce	0.04	0.15	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
U	3.48	2.95	28.34	27.38	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
S	0.93	0.96	1.16	1.54	0.42	0.39	2.41	1.43
P	0.51	0.73	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Сумма	9.53	9.88	35.66	33.97	1.38	1.39	2.76	15.64

Примечание: не обн. означает, что содержание данного компонента ниже предела его обнаружения микрозондовым методом.

Таблица 24. Химические составы минеральных фаз углеродистых веществ из гранитных и агапитовых пегматитов.

Номер анализа	Тухолит (Виитаниеми), образец В2		Карбуран (Лопатова Губа), образец ЛГ1			Битум (Хибины), образец Х14					Битум (Ловозеро), образец Л7		«Карбоцер» (Хибины), образец Х2	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na <sub>2</sub> O	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.47	не обн.	1.13	4.31	0.75	не обн.	1.21	не обн.	не обн.
CaO	5.39	7.40	не обн.	не обн.	не обн.	3.03	3.10	2.25	9.29	38.55	2.01	2.42	не обн.	1.18
PbO	0.34	9.68	17.54	6.84	71.33	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
FeO	1.90	1.14	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	1.25	1.72	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не обн.	2.62	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.45	0.96	не обн.	не обн.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не обн.	0.25	не обн.	не обн.	не обн.	0.71	не обн.	0.48	0.55	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не обн.	0.24	не обн.	1.63	не обн.	4.18	3.15	3.43	1.23	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
ThO <sub>2</sub>	не обн.	28.23	не обн.	7.61	не обн.	39.19	46.19	44.11	1.65	1.94	31.34	40.51	80.03	75.50
UO <sub>3</sub>	64.35	2.98	69.01	41.60	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
TiO <sub>2</sub>	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	1.31	1.23	1.72	5.60	не обн.	1.84	1.60	не обн.	не обн.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	3.49	3.64	5.51	43.65	не обн.	2.75	1.82	не обн.	не обн.
SiO <sub>2</sub>	не обн.	не обн.	не обн.	7.64	не обн.	17.47	18.14	16.94	11.08	не обн.	8.43	12.26	18.52	17.34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.34	19.60	не обн.	5.18	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	2.38	4.10	не обн.	не обн.
SO <sub>3</sub>	не обн.	0.28	не обн.	не обн.	25.99	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.80	0.45	не обн.	0.51
Сумма	90.42	74.55	86.55	72.68	97.32	72.13	78.47	77.65	79.22	73.72	97.05	98.25	98.55	94.53
Формульные коэффициенты														
Na	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.42	не обн.	1.03	0.74	0.03	не обн.	0.65	не обн.	не обн.
Ca	0.89	0.48	не обн.	не обн.	не обн.	1.48	1.55	1.15	0.90	0.85	0.93	0.71	не обн.	0.07
Pb	0.02	0.16	0.98	0.15	0.98	не обн.	не обн.	не обн.	0.09	0.03	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Fe	0.25	0.06	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Al	не обн.	0.19	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.37	0.32	не обн.	не обн.
La	не обн.	0.01	не обн.	не обн.	не обн.	0.12	не обн.	0.08	0.02	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Ce	не обн.	0.01	не обн.	0.05	не обн.	0.71	0.52	0.60	0.04	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Th	не обн.	0.39	не обн.	0.14	не обн.	4.09	4.63	4.73	0.04	0.01	3.07	2.57	0.98	0.99
U	2.08	0.04	3.00	0.69	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Ti	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.45	0.41	0.62	0.39	не обн.	0.75	0.33	не обн.	не обн.
Nb	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.72	0.74	1.17	1.79	не обн.	0.54	0.23	не обн.	не обн.
Si	не обн.	не обн.	не обн.	0.61	не обн.	8.00	8.00	8.00	1.00	не обн.	3.63	3.68	1.00	1.00
P	2.00	1.00	не обн.	0.35	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.87	0.96	не обн.	не обн.
S	не обн.	0.03	не обн.	не обн.	1.00	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.02
Базис расчёта формулы	P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	U <sub>3</sub>	(Si,P,As) <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>18</sub>	S <sub>18</sub>	S <sub>18</sub>	Si <sub>1</sub>	(Ca,Sr,Pb,Na,Th) <sub>1</sub>	(Si,Al) <sub>4</sub>	(Si,Al) <sub>4</sub>	Si <sub>1</sub>	Si <sub>1</sub>

**Примечания.** не обн. означает, что содержание данного компонента ниже предела его обнаружения микронзондовым методом. Дополнительно обнаружены: Анализ 1 – SrO 1.23% (Sr<sub>0.11</sub>), ZrO<sub>2</sub> 0.57% (Zr<sub>0.04</sub>), Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.30% (Sb<sub>0.07</sub>); Анализ 2 – TiO<sub>2</sub> 0.22% (Ti<sub>0.01</sub>), SrO 0.86% (Sr<sub>0.03</sub>), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.85 (Y<sub>0.03</sub>), ZrO<sub>2</sub> 0.20% (Zr<sub>0.01</sub>); Анализ 4 – As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.09% (As<sub>0.05</sub>), Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.09% (Dy<sub>0.03</sub>); Анализ 6 – Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.80% (Pr<sub>0.12</sub>), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.48% (Nd<sub>0.24</sub>); Анализ 7 – K<sub>2</sub>O 0.74% (K<sub>0.11</sub>), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.28% (Nd<sub>0.36</sub>); Анализ 8 - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.08% (Nd<sub>0.35</sub>); Анализ 9 – K<sub>2</sub>O 0.61% (K<sub>0.07</sub>); Анализ 10 – SrO 7.49% (Sr<sub>0.08</sub>), F 40.19% (F<sub>1.89</sub>), -O=F<sub>2</sub> - 16.92%; Анализ 11 – MnO 2.05% (Mn<sub>0.75</sub>), C 38%, O<sub>избыт</sub> 7%; Анализ 12 – MnO 1.92% (Mn<sub>0.46</sub>), C 26%, O<sub>избыт</sub> 5%.



В данном случае под углеродистой фазой имеется в виду однородное вещество, в котором электронная микроскопия не выявляет присутствия других фаз, а полуколичественный рентгеноспектральный анализ показывает многократное преобладание (в атомных количествах) углерода над другими элементами с атомными номерами выше 5. Несмотря на однородность углеродистых фаз, микрозондовый анализ постоянно выявляет присутствие в них примесных элементов с атомными номерами выше 10 (таблица 23). В карбоцере главным таким элементом является кальций (анализ 8 в таблице 23; см. также (Чуканов и др., 2005а; Чуканов и др., 2006)). В других случаях углеродистая фаза содержит натрий (битуминозные вещества из щелочных пегматитов), уран и радиогенный (?) свинец (углеродистые вещества из гранитных пегматитов), алюминий (тухолит) и другие компоненты. Углеродистые фазы всех изученных образцов, независимо от их генезиса, содержат серу (от 0.4 до 2.4 мас.%). Присутствие серы вообще является характерной особенностью углеродистых веществ геосферы (Пеньков, 1996).

Как видно из таблицы 24, углеродистые вещества из пегматитов разных формаций характеризуются различными типами минеральных включений. Как правило, последние также содержат субмикроскопические вростки углеродистой фазы, расстояния между которыми меньше размера области возбуждения электронным пучком. Это приводит к некоторому занижению сумм микрозондовых анализов.

Высокосернистый битум из Ловозера (рисунок 45; анализы 11, 12 в таблице 24) импрегнирован многочисленными несовершенными изометричными кристаллами размером до 5 мкм, чья форма позволяет предположить тетрагональную симметрию минерала, состав которого может быть приблизительно описан идеализированной формулой  $(\text{Th,Ca,Na})_4(\text{Mn,Ti,Nb})_{1-2}(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

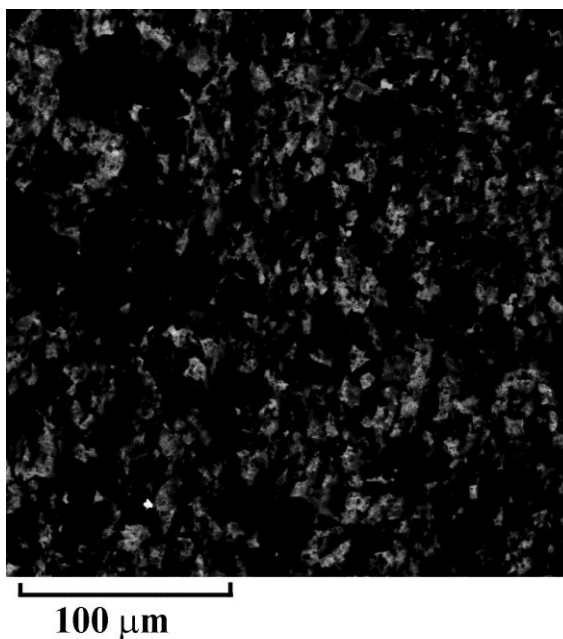
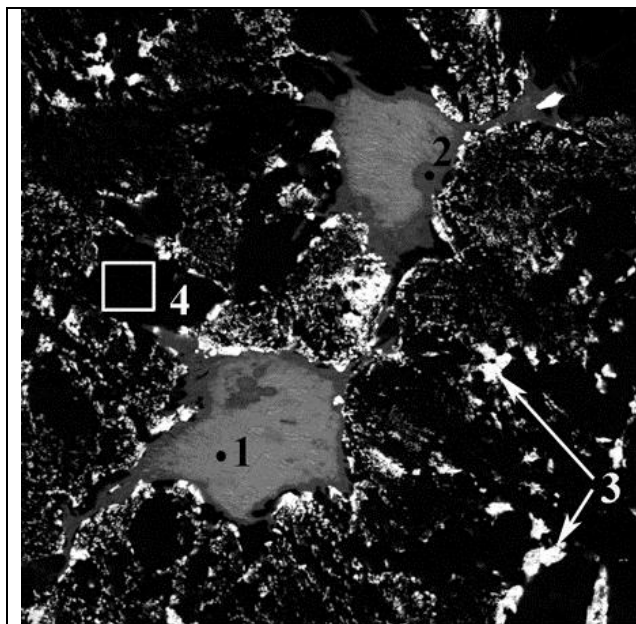


Рисунок 45. Вростки распада торий-кальциевого силикофосфата в битуме, пегматитовое тело Настрофитовое (Ловозеро) (образец Л17). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

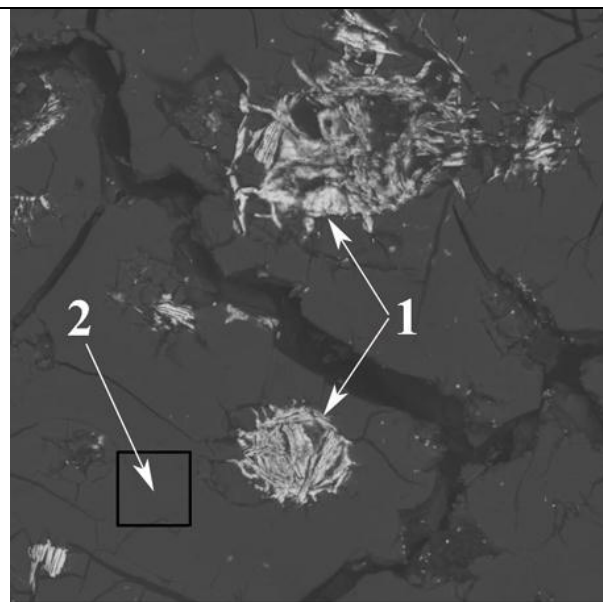
В низкосернистом битуме из Хибин (рисунки 41, 46) значительная часть вростков представлена ториевым ниобосиликатом (анализы 6-8 в таблице 24). Состав этого минерала отвечает упрощённой формуле  $(Ca,Na)_2RETh_4(Nb,Ti)_{1+x}Si_{7-8}(O,OH)_y \cdot nH_2O$ . Среди других минеральных фаз в этом образце битума можно отметить высокониобиевый силикат с  $Nb:Si \approx 2:1$  (рисунок 41, анализ 9 в таблице 24) и стронцийсодержащий флюорит (анализ 10 в таблице 24), образующий оторочки вокруг зёрен расвумита (рисунок 46).

В тухолите из зоны пластинчатого альбита пегматита Виитаниеми микронзондовый анализ позволил выявить присутствие очень мелких (менее 1 мкм) изометричных частиц фазы, содержащей только уран (предположительно, уранинит). Более крупные минеральные включения (до 30 мкм) содержат 62-67 мас. %  $UO_2$  и 4-10 мас. %  $PbO$ . Постоянное присутствие в последних серы (до 1 мас. %) и низкие суммы анализов свидетельствуют о возможном присутствии рассеянного углеродистого вещества. В тухолите из зоны сахаровидного альбита Виитаниеми уран распределён между углеродистой фазой и сферическими включениями агрегатов отенита или метаотенита (рисунок 47, анализ 1 в таблице 24), тогда как торий находится только в минеральной фазе, а именно в минерале ряда брокит-грейит (рисунок 48, анализ 2 в таблице 24). Углеродистое вещество тухолита содержит алюминий и кальций, которые, судя по результатам электронно-микроскопического исследования, не образуют собственных минеральных фаз.



100  $\mu m$

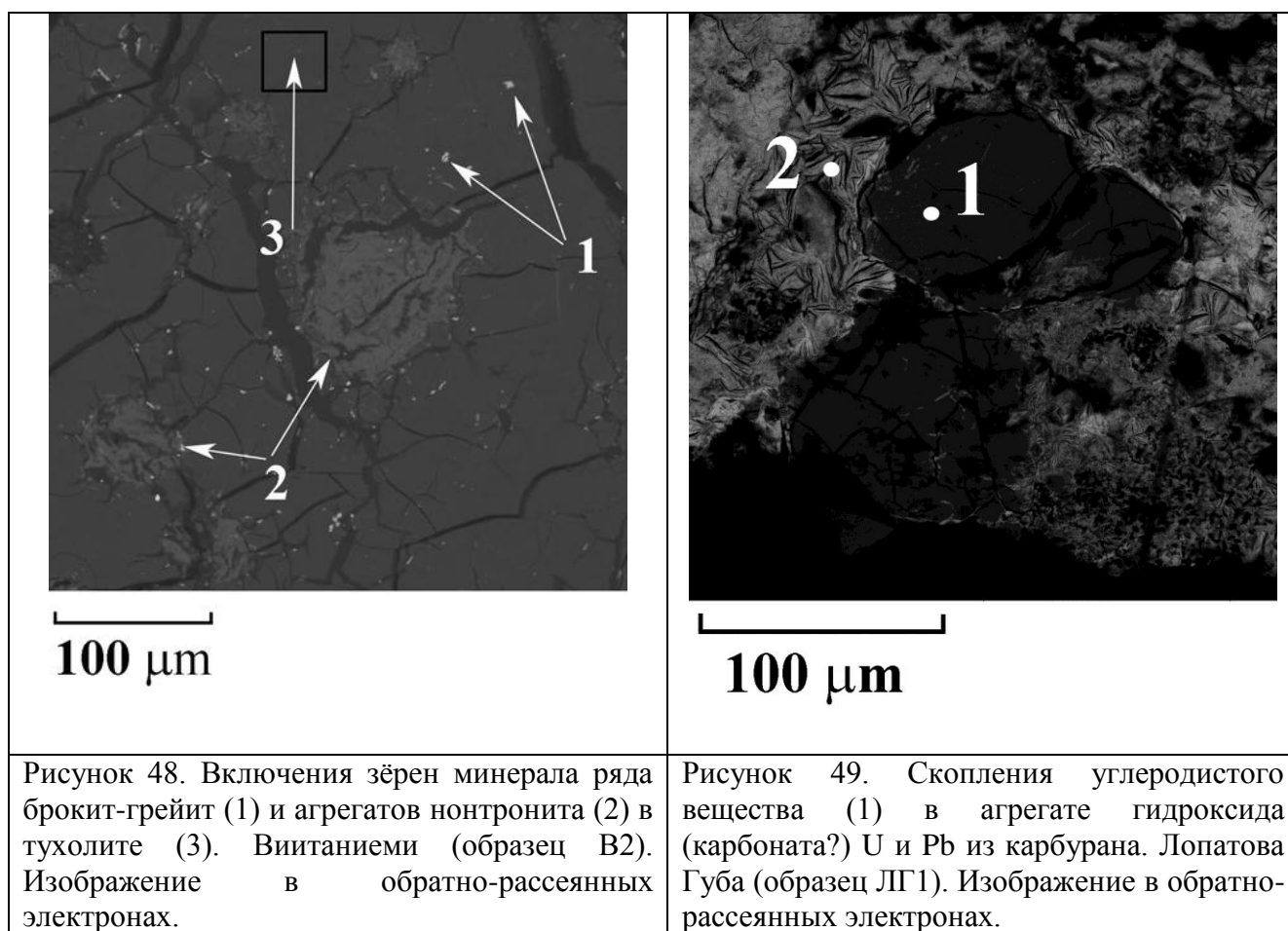
Рисунок 46. Расвумит (1) с оторочками Sr-содержащего флюорита (2) и вростки ториевого ниобосиликата (3) в высокосернистом битуме (4); Хибин (образец Х14). Изображение в обратно-рассеянных электронах.



100  $\mu m$

Рисунок 47. Агрегаты (мета)отенита (1) в тухолите (2). Виитаниеми (образец В2). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

В противоположность описанным выше образцам, представляющим собой глобулярные скопления углеродистого вещества с минеральными включениями, несущими признаки зарождения и кристаллизации внутри ранее сформировавшейся существенно органической фазы (Eakin, Gize, 1992), карбуран из Лопатовой Губы несёт явные признаки замещения минеральной фазы (уранинита) привнесённым позднее углеродистым веществом. Глобулярные скопления последнего, не содержащие минеральных вростков, обнаруживаются внутри многофазного агрегата, образующего псевдоморфозу по кубическому кристаллу уранинита (рисунок 49). Минеральные фазы карбурана представлены оксидами и/или карбонатами U и Pb, силикатами U, а также англезитом (анализы 3-5 в таблице 24).



### *ИК-спектроскопическое исследование*

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  $\text{см}^{-1}$  (рисунки 50, 51). Относительно аналогичных полос алифатических карбоксилатных соединений, ароматические производные имеют пониженные частоты С-О-валентных колебаний, а по сравнению с кристаллическими ароматическими карбоксилатными солями (см.,

например, спектр водного меллата Al – минерала меллита  $\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  на рисунке 50) они характеризуются сильным уширением соответствующих полос. Двойные связи  $\text{C}=\text{O}$  (карбоксильные и карбоксилатные группы) проявляются в диапазоне  $1680\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ , что также характерно для ароматических соединений. В случае карбоксилатных групп в ИК-спектре наряду с полосой в диапазоне  $1680\text{--}1710\text{ см}^{-1}$  присутствует полоса (или серия полос) валентных колебаний слабокислотных гидроксидов (типичный интервал  $2520\text{--}2680\text{ см}^{-1}$ ). Наконец, значительная часть кислорода находится в ТБВ из хибинских пегматитов в виде групп  $\text{C}-\text{OH}$  (возможно, фенольные группы) и молекул воды, образующих относительно прочные водородные связи, чему соответствуют широкие полосы в диапазоне  $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Присутствие молекулярной воды, очевидно, обусловлено гидрофильными свойствами карбоксильных, карбоксилатных и гидроксильных соединений.

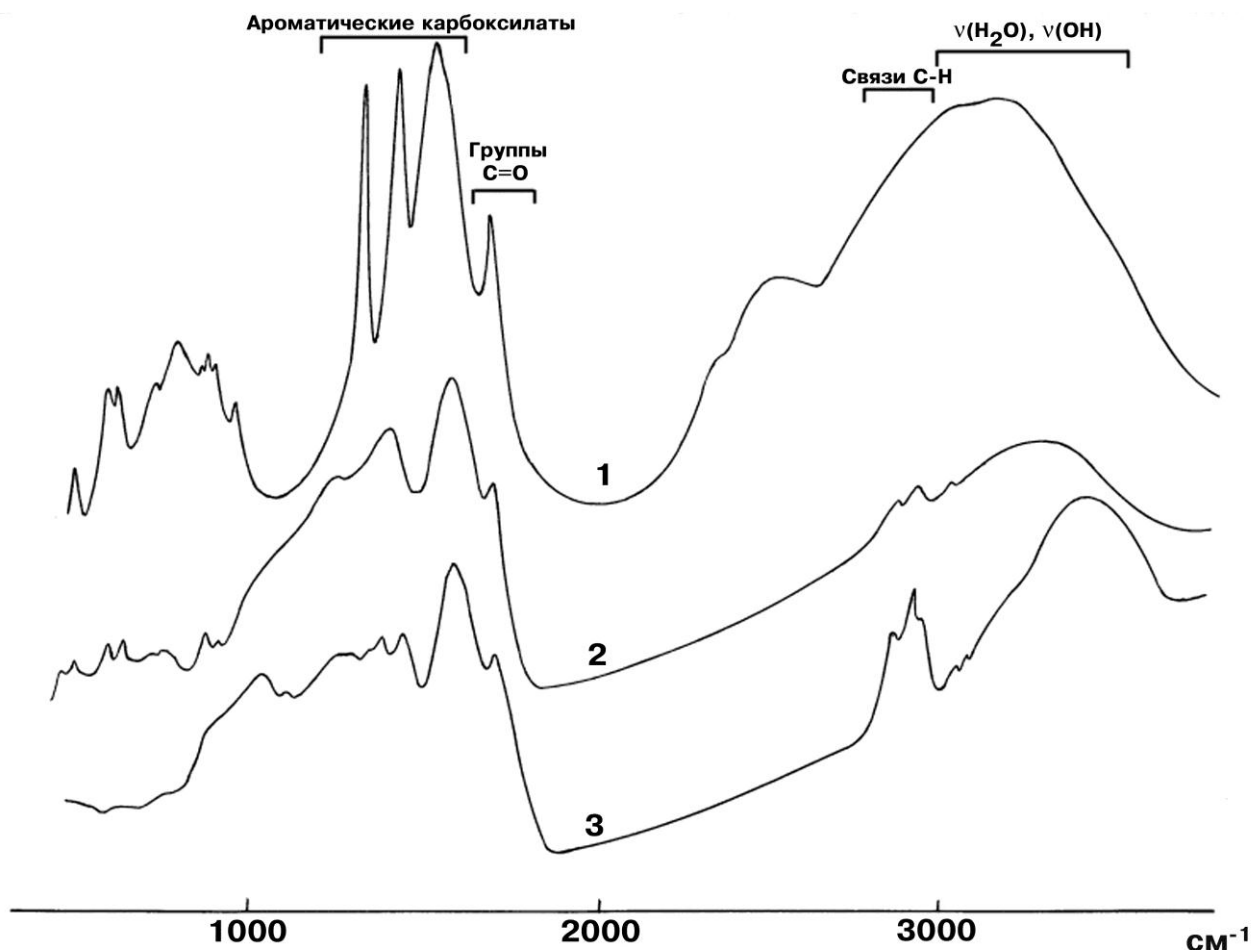


Рисунок 50. ИК-спектры меллата Al меллита  $\text{Al}_2[(\text{C}_6(\text{COO})_6)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (кривая 1) и ТБВ из хибинских пегматитов – образец X5 (кривая 2) и образец X9 (кривая 3).

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. Судя по данным ИК-спектроскопии, в составе битуминозных образований из хибинских пегматитов преобладают не

сами ароматические углеводороды, а их окисленные производные. Таким образом, 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).

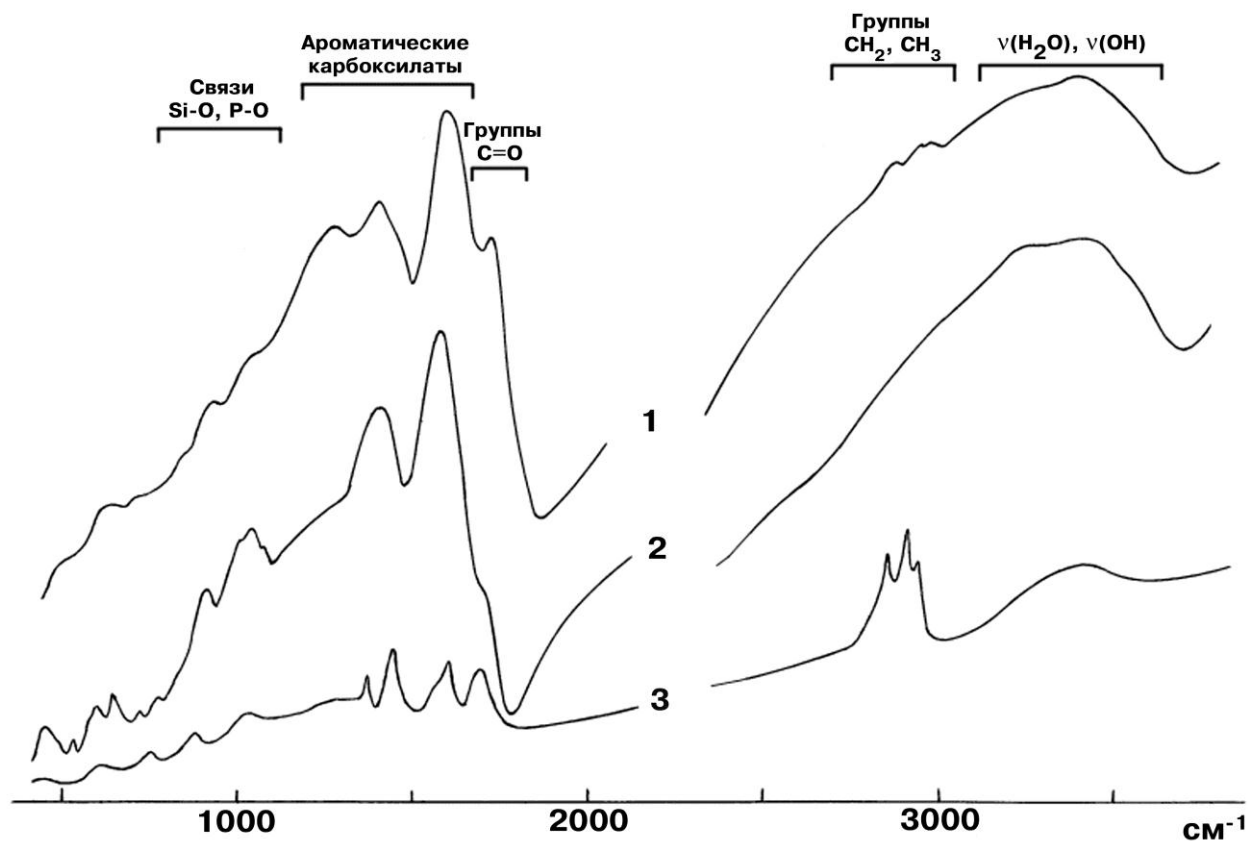


Рисунок 51. ИК-спектры «карбоцеров» из Хибин (образцы X3 и X1, соответственно кривые 1 и 2) и ТБВ, рассеянного в виллиомите 3 генерации, пегматит «Палитра», Ловозеро (образец Л5).

Два образца из Хибин, в том числе образец X2 (низкоторийевый “карбоцер”) и образец X11 (торий отсутствует) – отличаются от прочих хибинских образцов большей интенсивностью полос валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в интервале  $2850\text{--}2960\text{ см}^{-1}$  (рисунки 50 и 51), что свидетельствует о повышенном содержании алифатических углеводородных групп; в их спектрах иногда также наблюдаются слабые узкие полосы ароматических групп C-H (область  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ). Низкие интенсивности полос, отвечающих связям C-H, свидетельствуют о высокой степени конденсации ароматических колец в хибинских битуминозных веществах.

ИК-спектры битумов из сростаний с ниобиевыми оксосиликатами приведены на рисунке 52. Для сравнения на этом же рисунке дан спектр битума из гранитного пегматита Гласбергет (Glasberget), Швеция, образец которого любезно предоставлен В.В. Гордиенко. Описание последнего образца содержится в работе (Юшкин и др., 2000). В его ИК-спектре преобладают характерные полосы алифатических углеводородных групп (наиболее сильные – полосы веерных колебаний групп  $\text{CH}_2$  при  $1382\text{ см}^{-1}$ , ножничных колебаний групп  $\text{CH}_2$  при  $1463\text{ см}^{-1}$ , и C-H-валентных колебаний алифатических групп при  $2852, 2923$  и  $2953\text{ см}^{-1}$ . В полосы при  $1382$

и  $1463\text{ см}^{-1}$  могут вносить вклад близкие по частотам полосы групп  $\text{CH}_3$ . В этом спектре также присутствуют характеристические полосы цепочек  $(\text{CH}_2)_n$  с  $n = 3$  ( $810\text{ см}^{-1}$ ),  $n = 4$  ( $748\text{ см}^{-1}$ ) и  $n > 4$  ( $725\text{ см}^{-1}$ ) (Loghinov e. a., 1979; Chukanov, Kumpanenko, 1988), О-Н-валентных колебаний ( $3400\text{ см}^{-1}$ ), групп  $\text{C}=\text{O}$  ( $1714\text{ см}^{-1}$ ) и изолированных (не сопряжённых) связей  $\text{C}=\text{C}$  ( $1608\text{ см}^{-1}$ ).

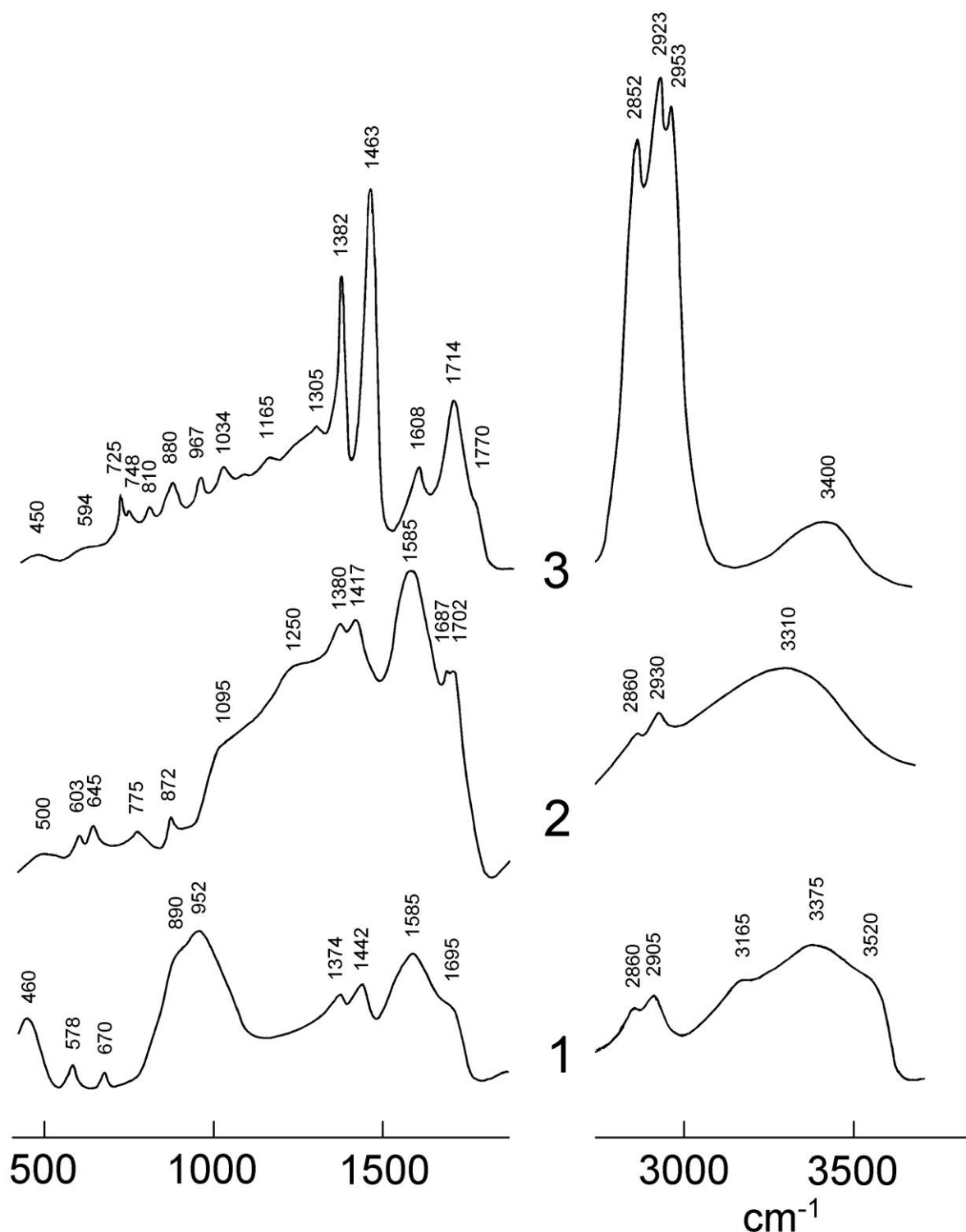


Рисунок 52. ИК-спектры битуминозных веществ из образцов X14 (1) и X11 (2). Для сравнения приведён спектр битума с преобладанием алифатических углеводородов из пегматита Гласбергет, Швеция (3).

От ИК-спектра алифатического битуминозного вещества кардинально отличаются спектры хибинских битумов из ассоциаций с ниобиевыми оксосиликатами (кривые 1, 2 на

рисунке 52). В последних полосы С-Н-валентных колебаний (в диапазоне 2800-3200  $\text{см}^{-1}$ ), а также карбонильных групп С=О значительно более слабые, но при этом присутствует сильная полоса при 1585  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям ароматических колец. Связи С-Н, содержание которых значительно ниже, чем в парафинах, в основном относятся к боковым углеводородным группам (полосы в интервале 2860-2930  $\text{см}^{-1}$ ); поглощение при 3165  $\text{см}^{-1}$  в спектре образца Х14 может быть обусловлено колебаниями атомов водорода, непосредственно связанных с ароматическими кольцами. Характерной особенностью хибинских битумов является высокое содержание воды (видимо, сорбированной) и/или гидроксильных групп, образующих довольно прочные водородные связи (широкие полосы в диапазоне 3200-3600  $\text{см}^{-1}$ ). Полоса при 952  $\text{см}^{-1}$  (с плечом при 890  $\text{см}^{-1}$ ) в спектре битума из образца Х14 относится к включениям диортосиликата (по-видимому, отмеченного выше ториевого ниобосиликата).

На рисунке 53 приведены ИК-спектры ниобиевого оксосиликата Кир-2335 и натрокомаровита Кир-355.

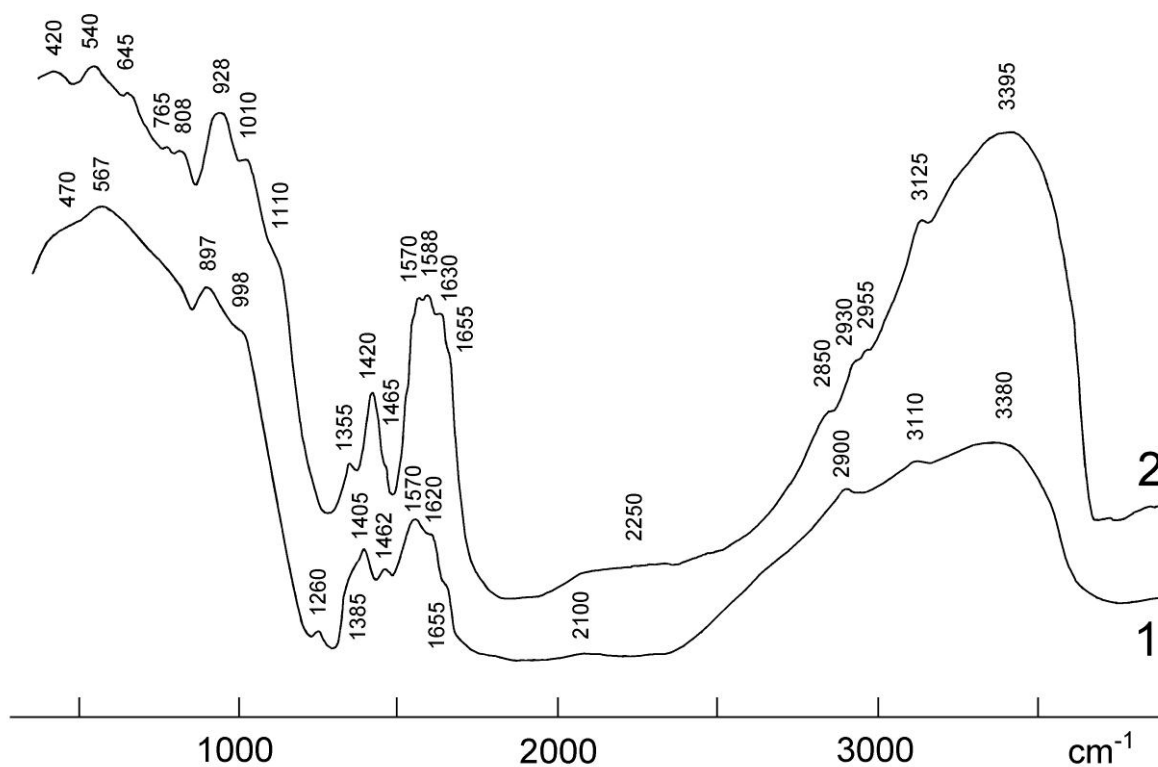


Рисунок 53. ИК-спектры натрокомаровита Х15 (1) и ниобиевого оксосиликата Х16 (2).

Оба спектра содержат набор полос ароматических карбоксилатов. Как известно (Dunn, McDonald, 1969), для монокарбоксилатных ароматических солей характеристические полосы наблюдаются при 1377-1406  $\text{см}^{-1}$  (симметричные валентные колебания групп  $-\text{CO}_2^-$ ), 1570-1610  $\text{см}^{-1}$  (антисимметричные валентные колебания групп  $-\text{CO}_2^-$ ), 1570-1566  $\text{см}^{-1}$  (ароматические кольца). Валентные колебания атома водорода, связанного с ароматическими кольцами, проявляются в диапазоне 3000-3200  $\text{см}^{-1}$ . Для поликарбоксилатных ароматических солей

полосы групп  $-\text{COO}^-$  могут немного смещаться в результате расщепления, вызванного резонансными взаимодействиями между карбоксилатными группами (например, в спектре меллита  $\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – природного меллата алюминия – в области симметричных валентных колебаний групп  $-\text{CO}_2^-$  присутствует дублет с компонентами при 1340 и 1437  $\text{cm}^{-1}$ ). Сильные широкие полосы в диапазоне 400-700  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям октаэдров  $\text{NbO}_6$ , причём спектр образца X16 в этом диапазоне близок к спектру пирохлора. Полосы в диапазоне 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  относятся к Si-O-валентным колебаниям; в частности, максимум поглощения при 897  $\text{cm}^{-1}$  в спектре образца X16 обусловлен колебаниями изолированных групп  $\text{SiO}_4$  (см. Чуканов, 1995).

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 C-H-валентных колебаний (при 2877, 2930 и 2960  $\text{cm}^{-1}$ ) и узкие полосы деформационных колебаний групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  при 1450 и 1376  $\text{cm}^{-1}$ . К этим же группам относится слабая полоса C-C-валентных колебаний при 875  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы кислородсодержащих органических групп при 3430, 1697 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  относительно слабы, несмотря на то, что их коэффициенты экстинкции более чем на порядок превосходят соответствующие коэффициенты полос, относящихся к углеводородным группам. 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  $\text{cm}^{-1}$  говорит о низком содержании линейных фрагментов  $(\text{CH}_2)_n$  с  $n > 4$ ).

Битумы из пегматитового тела «Настрофитовое» (Ловозеро, образец Л7) и из пегматита г. Коашва (Хибины, образец X14) (рисунок 54) характеризуются высокими содержаниями как алифатических углеводородных групп (соответствующие C-H-валентные колебания проявляются в виде полос в диапазоне 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ), так и ненасыщенных органических соединений, дающих серию полос в частотном интервале 1200-1680  $\text{cm}^{-1}$ . В последнем интервале проявляются деформационные колебания групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , валентные колебания карбоксилатных групп, а также деформационные колебания молекул воды. Из-за перекрывания полос точное их отнесение в данном интервале затруднительно, однако высокая интегральная интенсивность поглощения свидетельствует о присутствии ароматических соединений. Полоса в интервале 1680-1740  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для ИК-спектров битумов из пегматитов, относится к карбонильным группам (C=O-валентные колебания).

По данным ИК-спектроскопии наблюдается ярко выраженная тенденция к обогащению ТБВ из Хибин ароматическими компонентами и преобладание в большинстве образцов ловозёрских ТБВ алифатических углеводородов. Следствием этого является значительное обогащение хибинских ТБВ редкими элементами, водой и кислородсодержащими органическими группами по сравнению с ловозёрскими.



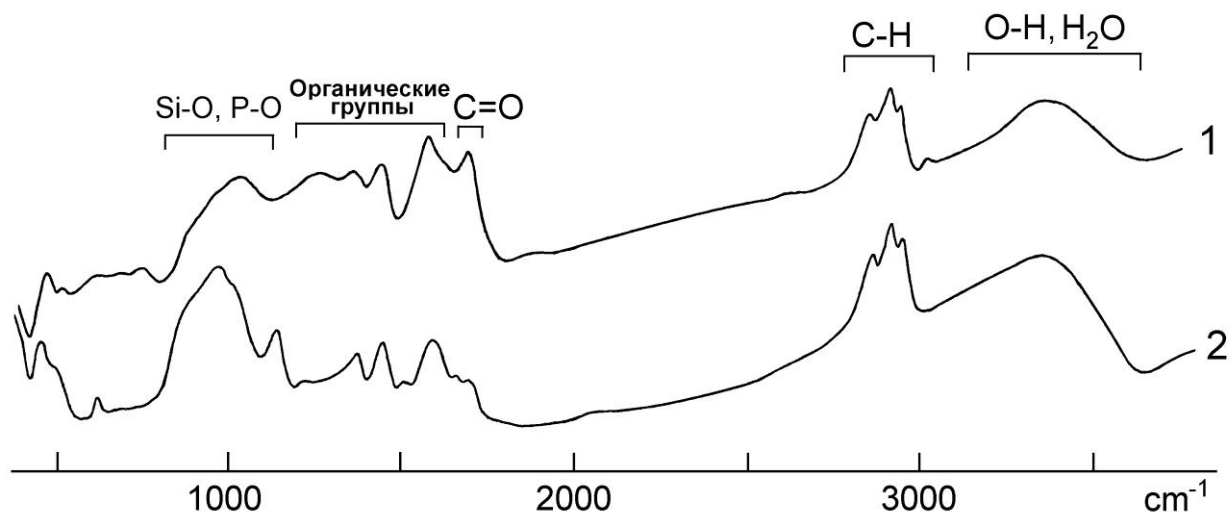


Рисунок 54. ИК-спектры битумов из пегматитового тела Настрофитовое, Ловозеро (1), и из пегматита г. Коашва, Хибинь (2).

ИК-спектр тухолита из альбитита Виитаниеми (рисунок 55) близок к спектрам «карбоцеров» с низкими содержаниями алифатических углеводородных групп (Чуканов и др., 2006): полосы С-Н-валентных колебаний слабые или отсутствуют, тогда как полосы поглощения ароматических и карбоксилатных групп очень сильные. В спектре тухолита присутствуют также полосы карбонильных и уранильных групп (соответственно диапазоны 1680-1740 и 900-950  $\text{cm}^{-1}$ ).

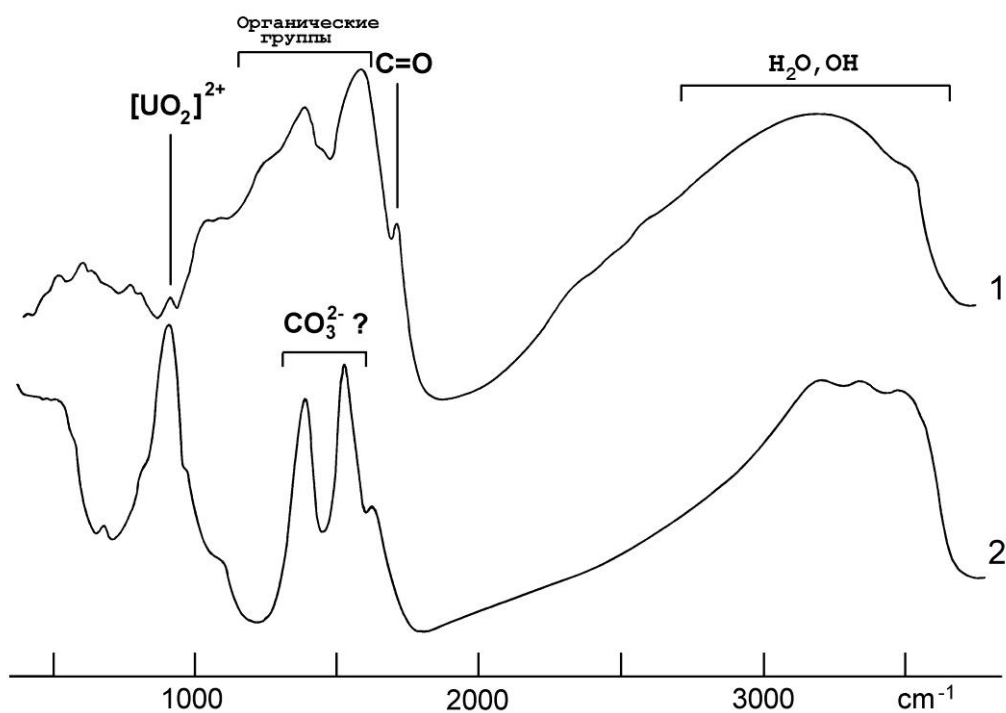


Рисунок 55. ИК-спектры тухолита (Виитаниеми – кривая 1) и карбурана (Лопатова Губа – кривая 2).

В ИК-спектре карбурана (рисунок 55) вообще отсутствуют полосы, которые достоверно могут быть отнесены к каким-либо органическим группам. Наиболее сильные полосы в диапазонах 1400-1550 и 900-950  $\text{см}^{-1}$  предположительно относятся, соответственно, к валентным колебаниям ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ . При этом микрозондовые анализы показывают присутствие, наряду с уранильным карбонатом, значительного количества углеродистого вещества. Последнее характеризуется низкими суммами анализов по элементам с атомными номерами выше 10 и высокими (выше 50%) содержаниями углерода. В совокупности эти факты означают, что значительная часть углерода находится в состоянии, которое характеризуется низкими коэффициентами поглощения во всём среднем ИК-диапазоне. Учитывая, что коэффициент экстинкции валентных колебаний пропорционален квадрату частной производной дипольного момента связи по её длине, можно сделать вывод, что значительная часть углеродистого вещества карбурана представляет собой чистый углерод с неполярными связями С-С.

Минералы Th из магматических щелочных пород и их пегматитов за редкими исключениями метамиктны и рентгеноаморфны, поэтому их ИК-спектры плохо разрешены и малопригодны для диагностических целей. При метамиктном распаде силикатов Th иногда не только разрушается кристаллическая структура (нарушается дальний порядок), но и происходят кардинальные изменения локальных структур, меняется степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров, осуществляется гидратация. С другой стороны, метод ИК-спектроскопии очень удобен для выявления включений органических веществ в минералах.

На рисунке 56 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.

В обоих образцах фойяита из углеродсодержащих компонентов обнаружены только небольшие количества газообразного  $\text{CO}_2$ , проявляющегося в виде слабого дублета в диапазоне частот 2300-2400  $\text{см}^{-1}$ . К сожалению, проверить присутствие в этих образцах СО с помощью метода ИК-спектроскопии не удаётся из-за наложения обертонов силикатных минералов породы на область характеристических колебаний молекулы СО (1800-2100  $\text{см}^{-1}$ ). Для всех магматических пород Ловозёрского массива типично присутствие цеолитов и других низкотемпературных минералов, содержащих слабосвязанную структурную воду. В наших образцах это гоннардит и паранатролит. По относительным интенсивностям характерных для этих минералов групп слабо разрешённых полос в области 3200-3600  $\text{см}^{-1}$  можно оценить общее содержание этих цеолитов в породе, составляющее от 0.5 до 1 мас. %. Вероятно, эти минералы

находятся в интерстициях между зёрнами более ранних минералов магматической стадии или входят в состав мелких прожилков. В уссингитовой породе (кривые 3 и 4) уже появляются органические соединения: присутствие углеводородных групп фиксируется по полосам в диапазоне 2800-3100  $\text{см}^{-1}$ .  $\text{CO}_2$  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  $\text{см}^{-1}$ , кривая 4). В отличие от пород магматической стадии, цеолитовая составляющая существенно уссингитовой породы представлена гмелинитом.

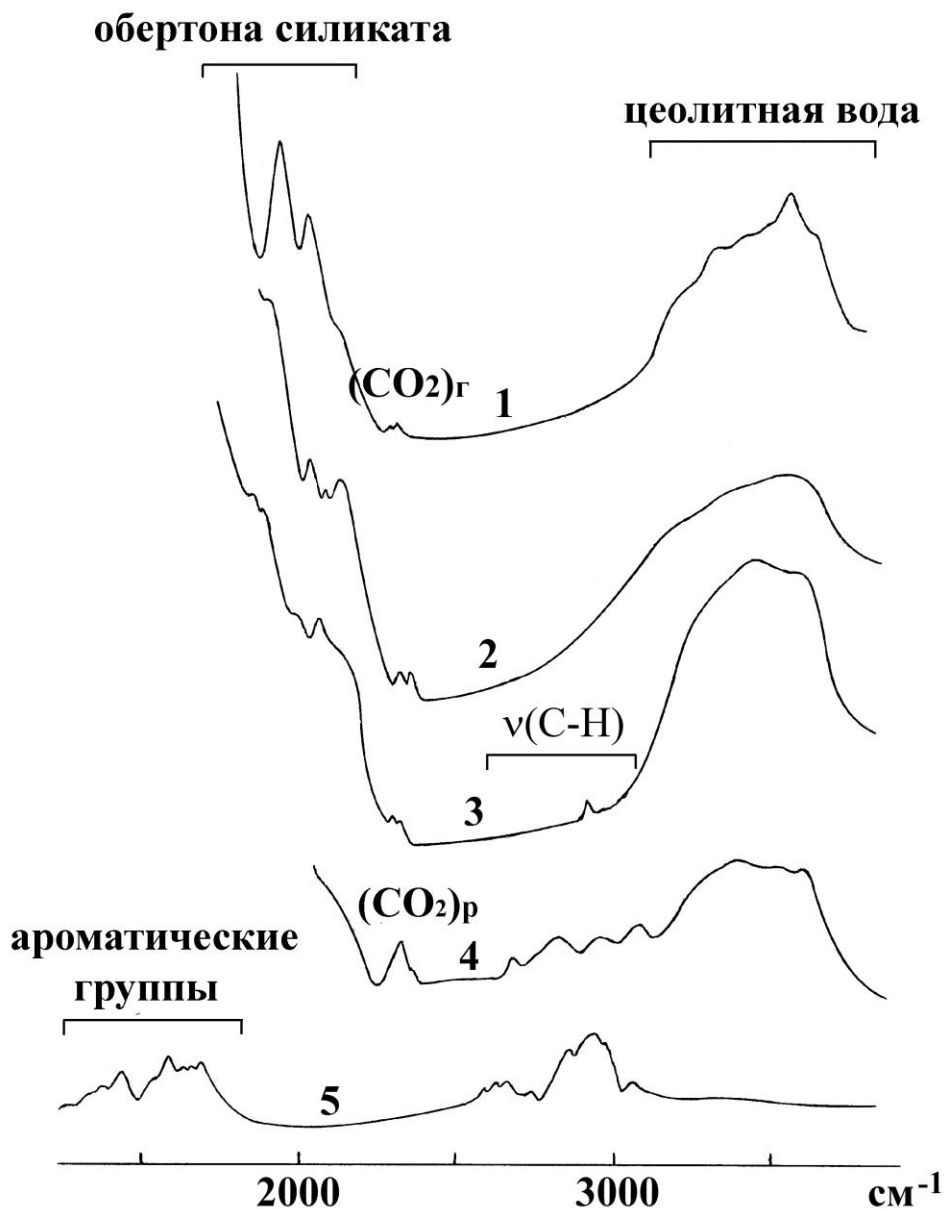


Рисунок 56. ИК-спектры, полученные для полированных пластинок фойяитов г. Аллуайв (кривые 1 и 2); уссингита из пегматита «Шкатулка» (кривая 3, образец Шп-11) и из пегматита, вскрытого подземным рудником г. Карнасурт (кривая 4, образец 3387) и виллиомита из пегматита «Палитра» (кривая 5, образец Л5). Толщина пластинок 2 мм.

Наконец, включения в виллиомите позднепегматитовой стадии (кривая 5) представлены сложными органическими веществами, содержащими карбонильные (1680-1750  $\text{см}^{-1}$ ),

алифатические ( $2800-3000\text{ см}^{-1}$ ) и ароматические ( $1250-1690\text{ см}^{-1}$ ) углеводородные группы. Таким образом, углеродсодержащие компоненты последовательно сменяют друг друга в эволюционном ряду от высокотемпературных до низкотемпературных минеральных образований.

В титан-ториевом силикате и умбозерите (рисунок 57), которые образуются на раннепегматитовой стадии, органические вещества при обычных условиях съёмки ИК-спектров (с использованием малых (порядка 1 мг) количеств вещества и таблетирования с бромистым калием) не обнаруживаются. Также полосы органических веществ, как правило, отсутствуют в спектрах стенструпина раннепегматитовой (уссингитовой) стадии, тогда как некоторые образцы изменённого стенструпина из более поздней ассоциации с натролитом дают в ИК-спектре слабые полосы С-Н-валентных колебаний в диапазоне  $2800-3000\text{ см}^{-1}$  (рисунок 58). Стенструпин, расположенный в ассоциации с натролитом, видимо, маркирует собой начало позднепегматитовой стадии (поле устойчивости натролита ограничено  $250\pm 50^\circ\text{C}$  (Сендеров, Хитаров, 1970)), и его ИК-спектр содержит слабые полосы органических соединений.

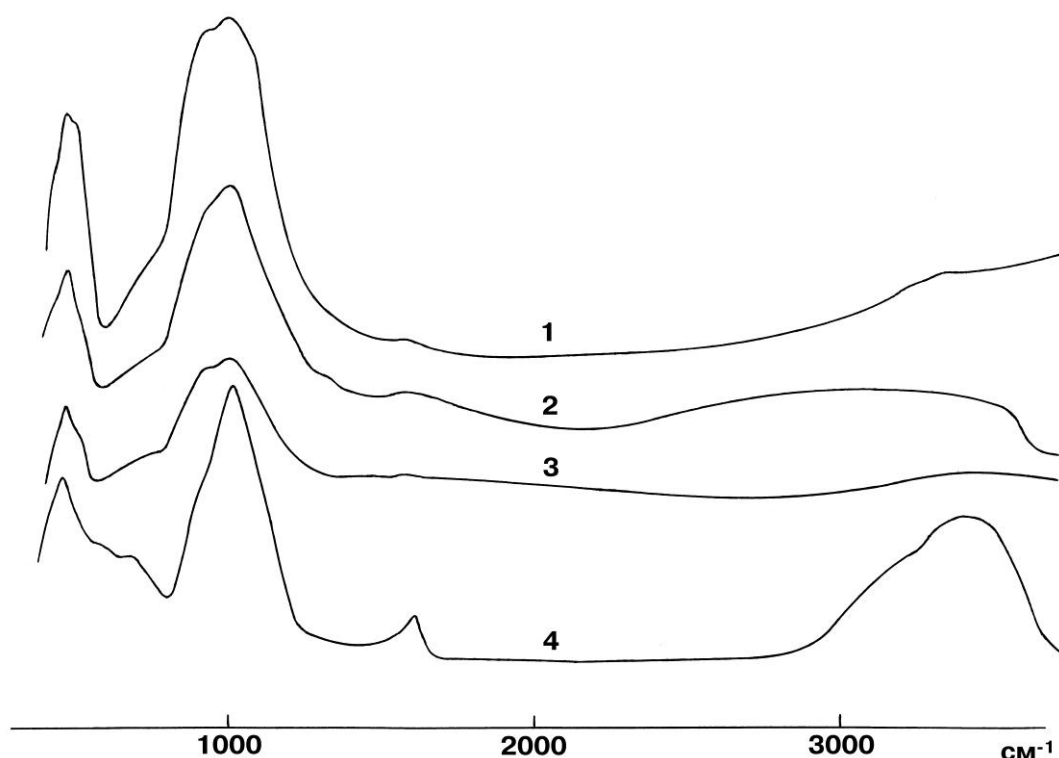


Рисунок 57. ИК-спектры умбозеритов (кривая 1 – образец 77840; кривая 2 – образец Ушк-582; кривая 3 – образец Кдк-578; кривая 4 – образец Кар-579 А).

Как можно видеть, в ториевых минералах магматической и раннепегматитовой стадии органические соединения при обычных условиях съёмки ИК-спектров не обнаруживаются, в то время как для минералов Th и REE, образовавшихся в пегматитах Хибино-Ловозёрского комплекса на низкотемпературной, гидротермальной стадии, весьма характерны высокие содержания ароматических углеводородных групп. Особенно показателен в этом отношении пример “сквозных” минералов, присутствующих как в ранних, так и в поздних парагенезисах.

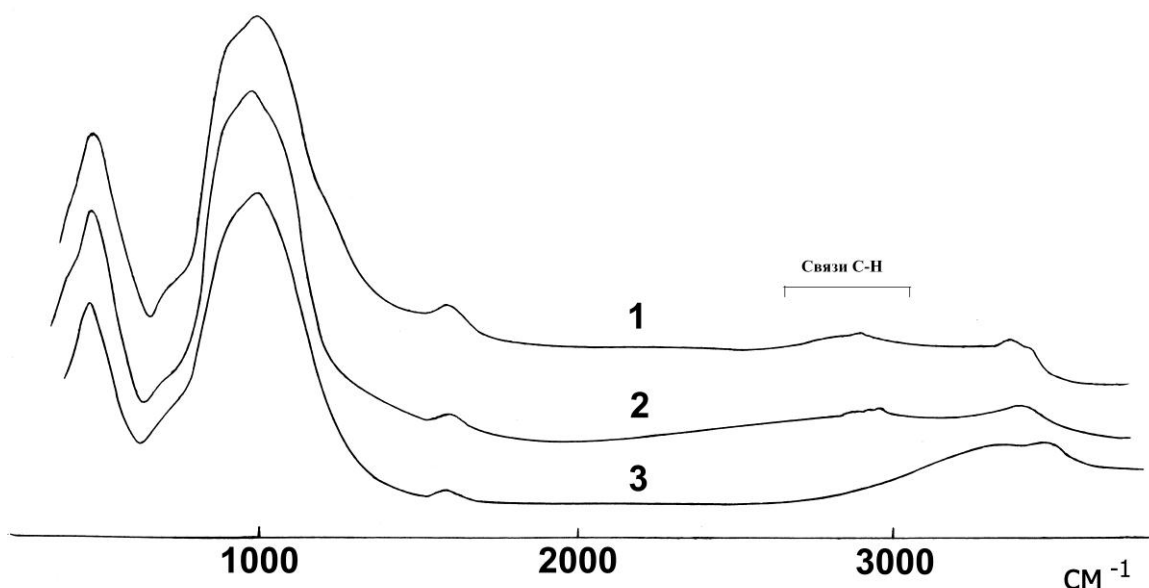


Рисунок 58. ИК-спектры стенструпина из натролитсодержащего уссингитового пегматита Кедыкверпахк-21 (кривая 1, образец Кдк-1691) и натролитовой жилы Кедыкверпахк-19 (кривая 2, образец Кдк-1693) и из уссингитового пегматита подземной выработки г. Карнасурт (кривая 3, образец 1001).

Примером таких минералов являются члены изоморфного ряда стисиит-туркестанит. Образцы этих минералов из гидротермальных полостей в пегматитах Хибин и Нарсарсука дают в ИК-спектрах характерные полосы ароматических соединений в диапазоне  $1200-1800\text{ см}^{-1}$  (кривые 1 и 2 на рисунке 59), тогда как кристаллы туркестанита из пегматита Дарай-Пиоза (кривая 3 на рисунке 59), а также из альбитита Джелисуйского массива и из чароитовой породы Мурунского массива таких полос не дают. Известны и другие примеры “сквозных” минералов – торит (рисунок 60) и Na, Th-силикаты (рисунок 61).

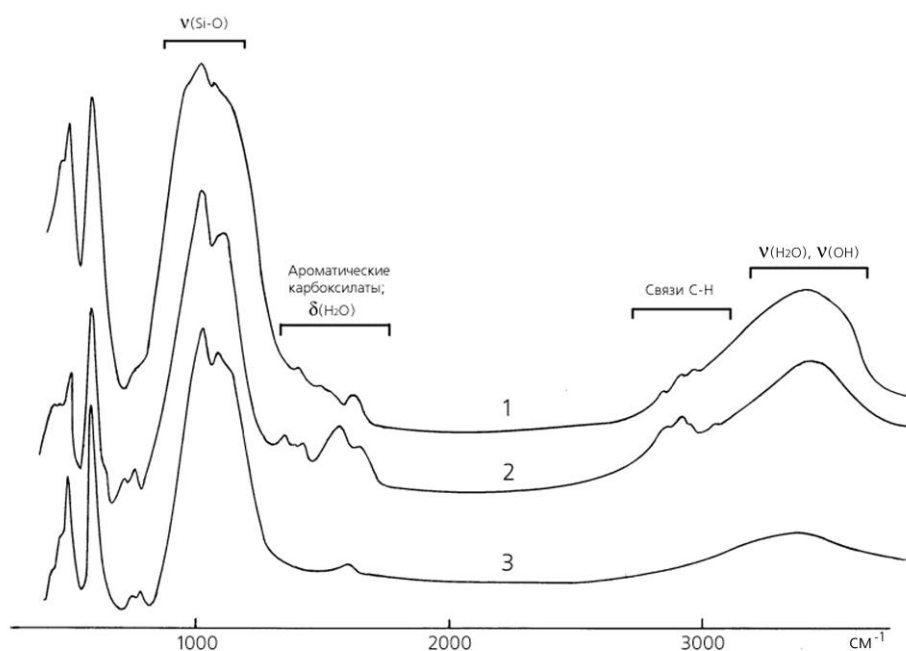


Рисунок 59. ИК-спектры стисиита из Хибинского массива, Кировский рудник (кривая 2, образец X8) и туркестанита из массивов Нарсарсука (кривая 1) и Дарай-Пиоза (кривая 3).

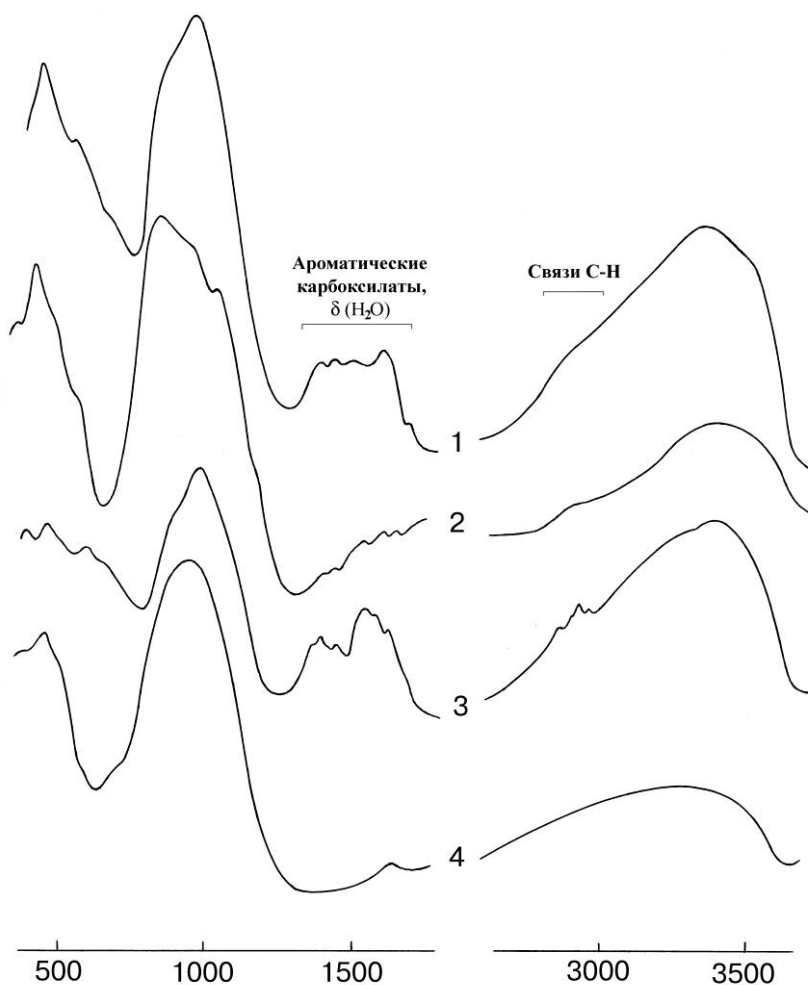


Рисунок 60. ИК-спектры торита (кривая 1 – г. Расвумчорр, Хибины, образец Р-1760; кривая 2 – г. Эвеслогчорр, Хибины, образец Э-1046; кривая 3 – р. Сулуай, Ловозеро, образец 1461; кривая 4 – Лангезундфьорд, Норвегия).

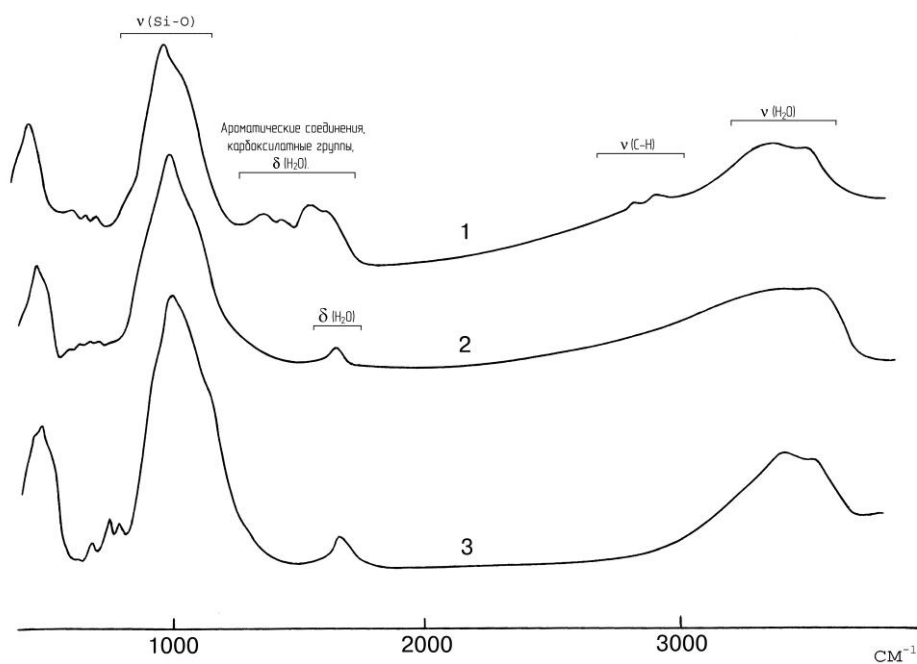


Рисунок 61. ИК-спектры натрий-ториевых силикатов из гидротермальной (кривая 1 и 2, образцы 1418 и Кдк-15/2 соответственно) и раннепегматитовой (кривая 3, образец № 3387) ассоциаций.

И в этих случаях образцы из позднепегматитовых парагенезисов содержат обильные включения ароматических (реже также алифатических) органических соединений, тогда как в ИК-спектре торита из нефелинового сиенита и Na,Th-силиката из уссингита полосы органических веществ отсутствуют.

Ранее, в результате изучения форм нахождения битуминозных веществ в агпаитовых пегматитах Ловозёрского массива, был сделан вывод о том, что минералы тория, кристаллизующиеся на поздних стадиях формирования пегматитов, концентрируют органические вещества в виде рассеянных микроскопических включений (Чуканов и др., 2005а; Чуканов и др., 2006; Ермолаева и др., 2007; Ермолаева и др., 2008). Аналогичное наблюдение сделано нами при ИК-спектроскопическом изучении минералов амазонитовых пегматитов Западных Кейв. Высокие содержания органических веществ были зафиксированы только в позднем торите («торит-II» – (Волошин, Пахомовский, 1986)), см. рисунок 62. Для сравнения на рисунке приведён спектр Na,Th-силиката из ультраагпаитового пегматита «Палитра» (г. Кедыкварпахк, Ловозеро).

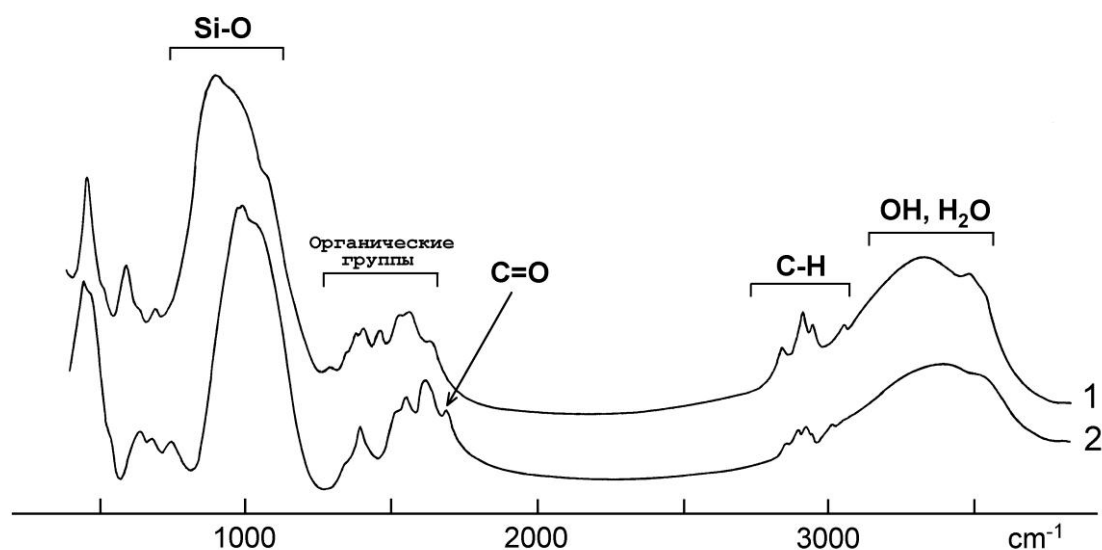


Рисунок 62. ИК-спектры торита из амазонитового пегматита (г. Плоская, Западные Кейвы, образец К1 – кривая 1) и натрий-ториевого силиката из ультраагпаитового пегматита «Палитра» (г. Кедыкварпахк, Ловозеро, образец Л5 – кривая 2).

### *Рентгенодифракционное исследование битуминозных веществ*

Дифрактограммы образцов ТБВ четырёх основных типов, предварительно выявленных методами ИК-спектроскопии и рентгеноспектрального анализа, приведены на рисунке 63. Следует сразу заметить, что выделение типов ТБВ условно, т. к. между ними существуют постепенные переходы.

Дифрактограмма типичного хибинского «карбоцера» (первый тип; к которому принадлежит образец Х3) представляет собой суперпозицию гало от ароматической составляющей с

максимумом около  $3.5 \text{ \AA}$  и серии узких линий, наиболее сильные из которых относятся к ториту (соответствующие им межплоскостные расстояния равны  $4.74, 3.59, 2.86, 2.70, 2.22, 1.89, 1.84 \text{ \AA}$ ). В одном случае (образец X6) минеральная составляющая представлена не торитом, а другим ториевым силикатом - стисиитом.

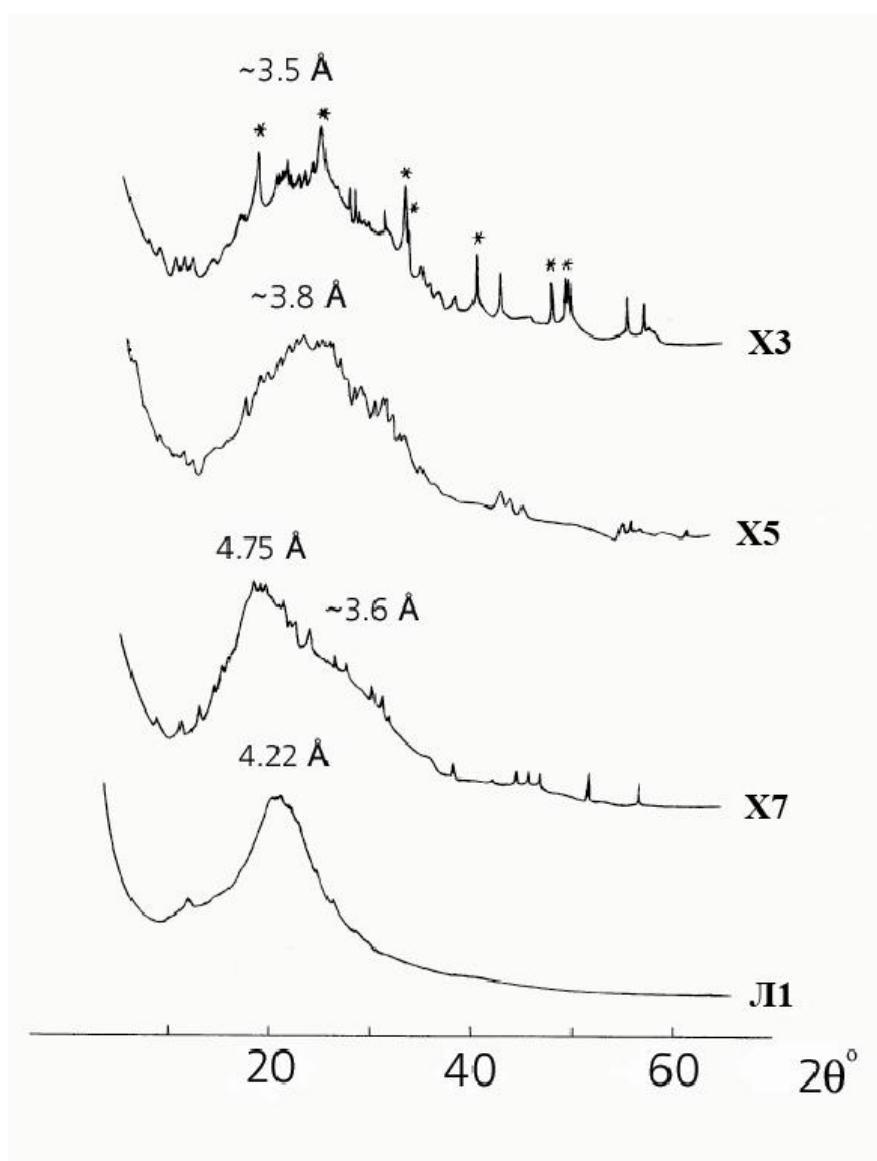


Рисунок 63. Дифрактограммы ТБВ из Хибин (образцы X3, X5, X7) и Ловозера (образец Л1).

Ко второму типу, представителем которого является образец X5 (рисунок 63), относятся ТБВ с преобладающей ароматической составляющей (дифракционный максимум около  $3.8 \text{ \AA}$ ) и с незначительным содержанием кристаллических минеральных вrostков. Этот тип также характерен для пегматитов Хибинского массива.

Третий тип ТБВ (примером его является образец X7, см. рисунок 63) характеризуется одновременным присутствием значительных количеств ароматических и алифатических органических соединений, что проявляется в асимметрии дифракционного гало. Положение дифракционного максимума ( $d > 4 \text{ \AA}$ ) отвечает алифатической, а плечо (точка перегиба  $d < 4 \text{ \AA}$ ) – ароматической составляющей. ТБВ этого типа обычно содержат небольшое количество вrostков силикатных и карбонатных фаз, трудно поддающихся диагностике из-за малого



размера выделений, а зачастую и из-за отсутствия аналогов среди известных минералов. Битуминозные вещества этого типа более характерны для пегматитов Хибинского массива (образец Х11 и др.), но и образец Л5 из Ловозера также принадлежит к третьему типу.

Наконец, ТБВ четвёртого типа, органическая компонента которых представлена почти исключительно алифатическими углеводородами, дающими относительно узкий дифракционный максимум около  $4.2 \text{ \AA}$ , встречены нами только в пегматитах Ловозёрского массива (образцы Л1-Л4).

### *Экстракция и хроматографический анализ битумов*

Для извлечения растворимой части битумов мелкоизмельчённые образцы Х14 (487 мг) и Х11 (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 Х14 и 10.73 % для образца Х11.

После этого растворимые в ТГФ части обоих образцов анализировались методом эксклюзионной хроматографии. Гель-хроматограммы представлены на рисунках 64 и 65. В таблице 25 представлены значения среднечисленной и средневесовой молекулярных масс обоих образцов.

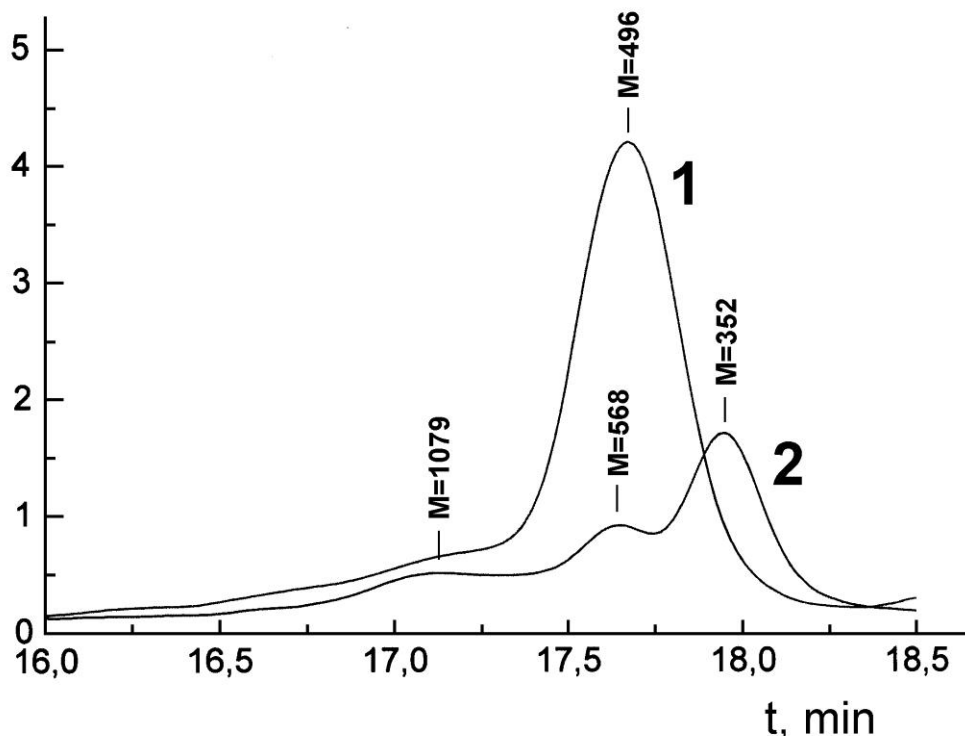


Рисунок 64. Хроматограммы битумов из образцов Х14 (1) и Х11 (2). По оси ординат отложены показания рефрактометра (усл. ед.).

Как видно из рисунка 64, распределения по молекулярным массам для обоих образцов носят полимодальный характер, особенно ярко выраженный для растворимой в ТГФ части образца Х11, 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  $M_n > 1000$ .

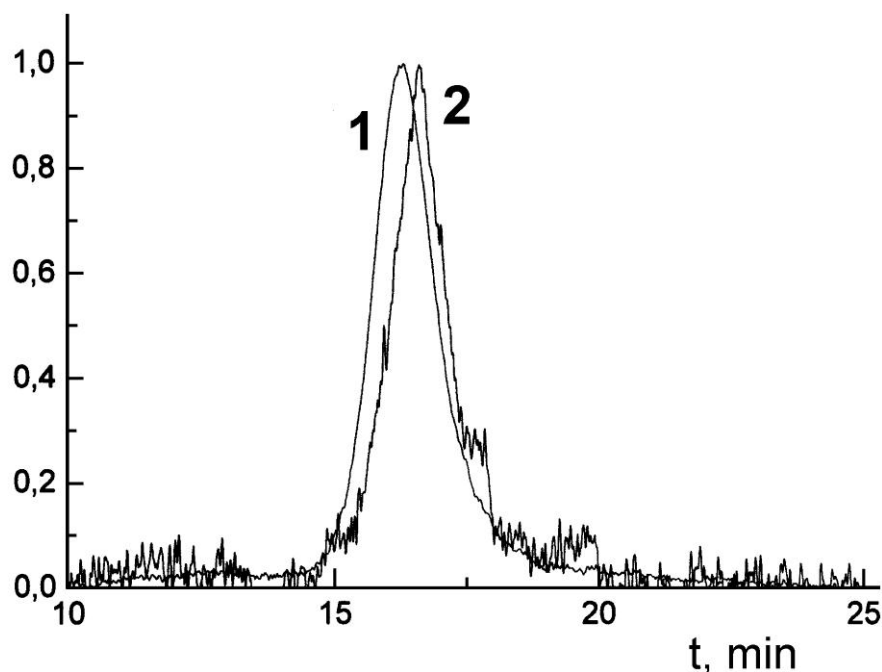


Рисунок 65. Хроматограммы битумов из образцов X14 (1) и X11 (2). По оси ординат отложены показания детектора светорассеяния (усл. ед.).

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 25. 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.

### *Типы микрогетерогенных сростаний минералов Th с органическим веществом*

По результатам исследования образцов из пегматитов Хибинского и Ловозёрского массивов можно выделить по меньшей мере четыре типа гетерогенных образований, содержащих органические вещества.

1. **Макрообособления ТБВ** с высоким содержанием кислородсодержащих ароматических соединений. Такие образования могут формировать каплевидные обособления, плёнки (часто нарастающие на агрегаты титано-, ниобо- и цирконосиликатов с микропористым строением). Нередко (особенно в гидротермалитах Хибинского массива) они содержат обильные микроскопические вроски минералов, в составе которых главными компонентами являются Th, REE, Ca, реже U, Y, Nb, Ti, Ba, Sr. Образование этих микрогетерогенных систем, очевидно, связано с распадом некогда однородной металлорганической фазы на органическую, минеральную и вторичную металлорганическую (рисунки 31-33). Битуминозные вещества, в составе которых преобладают алифатические углеводороды, обычно слабо минерализованы; их обособления более характерны для гидротермалитов Ловозёрского массива (рисунок 32д, 32е).

2. Ко второму типу относятся **минералы редких элементов** (чаще всего Th и REE), **содержащие рассеянную вкрапленность ТБВ**, легко выявляемых методом ИК-спектроскопии. Так, в подавляющем большинстве случаев в обособлениях ториевых минералов из поздних ассоциаций в пегматитах Ловозера обнаруживаются большие количества окисленных ароматических соединений (Чуканов и др., 2005а), очевидно, захваченных при кристаллизации.

3. Третий тип гетерофазных агрегатов с органическими веществами в щелочных пегматитах представлен **обогащёнными ТБВ микрогетерогенными оторочками** вокруг крупных кристаллов минералов Th и REE. Такие образования также характерны для Ловозёрского массива. В качестве примеров можно привести Na,Th-силикат, беловит-(Ce), карнасуртит-(Ce) с оторочками ТБВ (рисунки 36-38).

Преобладание образований второго или третьего типа зависит от особенностей кристаллизации, в ходе которой лимитирующей стадией может являться либо захват металлорганического комплекса растущим кристаллом, либо синхронное процессу роста кристалла разложение этого комплекса и вытеснение органической части на периферию формирующегося минерального индивида. Образования второго типа наиболее характерны для гидротермальных ассоциаций минералов тория. Особенно показателен в этом отношении пример «сквозных» минералов, устойчивых в широком интервале температур (торит, натрий-ториевый силикат, минералы ряда стисиит-туркестанит). Как отмечалось выше (рисунки 59-61), образцы этих минералов из гидротермальных ассоциаций почти всегда содержат вроски ТБВ, фиксируемые методом ИК-спектроскопии, тогда как в этих же минералах из более ранних парагенезисов в щелочных породах и пегматитах органическое вещество не обнаруживается.

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

### 5.3. Некоторые аспекты эволюции органического вещества на поздних стадиях формирования агпаитовых ассоциаций

Имеется много свидетельств того, что поведение углеродистых веществ в разных геологических формациях имеет ряд общих закономерностей; эти вещества могут быть парагенетическими спутниками рудных минералов на месторождениях различных типов (Пеньков, 1996). В этом аспекте пегматиты, нередко проявляющие чёткую стадийность формирования при малых объёмах минералообразующей среды, являются хорошими модельными системами для выявления общих закономерностей рудогенеза. Восстановленные формы углерода (графит, аморфный углерод, битуминозные вещества) – обычные акцессорные компоненты многих поздне- и постмагматических парагенезисов, связанных с формациями разных типов, в том числе щелочными агпаитовыми, гранитоидными, с кимберлитами. Характерной особенностью всех этих объектов является пространственная связь битуминозных веществ с редкометальной минерализацией. Поэтому наряду с битуминозными веществами из агпаитовых пегматитов, в качестве объектов сравнения в настоящей работе рассмотрены также битуминозные вещества из гранитных пегматитов разных типов.

По мнению большинства исследователей, образование углеводородных газов в агпаитовых массивах происходило абиогенным путем, преимущественно на магматическом этапе, за счёт синтеза из CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (Петерсилье, 1960; Кравцов, 1961; Линде, 1961; Петерсилье, 1964; Флоровская и др., 1968; Зубков, 2001), хотя некоторые авторы (см., например, (Шлюкова, 1986)) допускают, что не только часть углерода, но и органические вещества могли заимствоваться из вмещающих пород. По данным Г. Фора, окисленные формы углерода обогащены изотопом <sup>13</sup>C (для известняка характерны значения  $\delta^{13}\text{C}$  -1.06-1.67), а восстановленные – изотопом <sup>12</sup>C (для стандарта графита значение  $\delta^{13}\text{C}$  составляет -27.79, а для стандарта нефти -29.4) (Фор, 1989). Э.М. Галимов и И.А. Петерсилье (1968), изучив изотопный состав углерода щелочных пород Хибинского, Ловозёрского и Илимаусакского массивов, пришли к выводу, что в случае магматических расплавов первичным углеродом является графитный углерод мантии. В предположении, что в процессах, протекающих на магматической стадии, фракционирование изотопов углерода ограничено, данные по изотопному составу углерода метана из пород и минералов Хибин и Ловозера ( $\delta^{13}\text{C}$  от -0.32 до -1.28) были использованы для обоснования мантийного происхождения этого углерода (Галимов, Петерсилье, 1968; Петерсилье и др., 1969). Углерод битумов из агпаитовых пегматитов по своему изотопному составу ( $\delta^{13}\text{C}$  от -2.91 до -2.97) оказался близок к углероду углистых хондритов. Однако впоследствии неоднократно отмечались противоречия в данных

по изотопному составу углеводородных газов нефелин-сиенитовых комплексов (Beeskow et al., 2006; Potter, Longstaffe, 2007), на основании чего было высказано предположение о возможном привносе органического вещества (Нивин, 2008). По-видимому, следует с большой осторожностью относиться к оценке источника углерода битумов по его изотопному составу, так как подобные вещества, особенно эндогенного происхождения, представляются продуктами каталитических реакций радикальной полимеризации, диспропорционирования, риформинга и окисления (Руденко, Кулакова, 1986; Чуканов и др., 2005а; Чуканов и др., 2006; Ермолаева и др., 2007; Ермолаева и др., 2008). В присутствии переходных металлов свободно-радикальный механизм полимеризации ненасыщенных углеводородов возможен в условиях, аналогичных гидротермальным (см. обзор: (Mecking et al., 2002)). Во всех этих процессах может проявляться сильная ядерно-спиновая селективность, приводящая к эффективному изотопному фракционированию  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  (см. обзоры: (Бучаченко, 1995; Buchachenko, 2001)). Постоянная тесная ассоциация битумов пегматитов с радиоактивными элементами (ураном и торием) приводит к образованию радиационно-генерируемых свободных радикалов, что является дополнительным источником спин-селективных каналов процессов с участием органических реагентов. В частности, в результате гамма-облучения, создаваемого радиоактивными элементами, молекулы ароматических карбонильных соединений переходят в триплетное состояние и распадаются на фрагменты. Ядро  $^{13}\text{C}$ , в отличие от  $^{12}\text{C}$ , обладает магнитным моментом. Из-за сверхтонкого взаимодействия с таким ядром неспаренный электрон свободного радикала быстро переходит в синглетное состояние, что делает возможной рекомбинацию и, как следствие, обогащение исходных молекул ядрами  $^{13}\text{C}$ . Ядра  $^{12}\text{C}$  накапливаются в продуктах рекомбинации – полициклических ароматических соединениях. Это явление известно как магнитный изотопный эффект (Buchachenko, 2001).

По изотопным данным (Когарко и др., 1981), в генезисе щелочной магмы Хибин коровые источники не принимали участия. Следовательно, вся цепочка химических превращений углерода связана с эволюцией магмы начиная с её отделения от мантийного источника и вплоть до самых низкотемпературных стадий.

Образование органических веществ возможно только в восстановительной обстановке. По данным работы (Kogarko et al., 2006), на магматической стадии эволюции Ловозёрского массива условия кристаллизации пироксена характеризовались низкими значениями редокс-потенциала по отношению к QFM-буферу, следовательно, восстановительная обстановка имела место уже на магматической стадии развития массива. С помощью микроаналитического метода, основанного на рамановской спектроскопии, установлено, что преобладающими компонентами газовых микровключений, захваченных эвдиалитами из Ловозёрского массива, являются  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . Термодинамические расчёты показывают, что газы подобного состава могли образоваться при температуре около  $400^\circ\text{C}$  и давлении 0.5-1 кбар (Когарко и др., 1986). В качестве возможных механизмов возникновения метана на магматической стадии

рассматривались реакции углерода с водородом по схеме  $C+2H_2 \rightarrow CH_4$  (Петерсилье, 1964), или монооксида углерода с водой по схеме  $4CO+2H_2O \rightarrow CH_4+3CO_2$  (Кравцов, 1961), или же диоксида углерода с водородом по схеме  $CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$  (Berndt et al, 1996). В дальнейшем из метана могли образоваться более конденсированные углеводороды (Петерсилье, 1959, 1960, 1964; Нивин, 2002). С точки зрения каталитического синтеза углеводородов находит объяснение высокое содержание в агпаитовых породах аморфного сажистого углерода, который осаждается на вероятных минералах-катализаторах (нефелин и другие алюмосиликаты) – процесс, аналогичный отравлению поверхности катализатора, хорошо известный из практики органического синтеза (Флоровская и др., 1968; Петерсилье, 1964).

Сам факт присутствия углеродистых веществ является индикатором достаточно низкой активности кислорода в момент их образования, т. к. в противном случае происходило бы осаждение углерода только в форме карбонатов. В агпаитовых породах главной причиной «отвода» кислорода из флюида является, по-видимому, кристаллизация эгирина, в результате которой железо связывается в основном в форме  $Fe^{3+}$  (Ермолаева и др., 2008). В случае гранитных пегматитов возможные механизмы формирования восстановительной обстановки менее очевидны. Вероятно, определённую роль в этом процессе играет кристаллизация полевых шпатов, содержащих, в случае пегматитов Северной Карелии, 0.12-0.13 мас.%  $Fe_2O_3$ , а также мусковита с 1-7 мас. %  $Fe_2O_3$  при 0.3-0.4 мас.%  $FeO$  (Лабунцов, 1939). В качестве главных окислительно-восстановительных пар в щелочном флюиде выступают  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ ,  $H_2O - H_2$ ,  $C - CO$  и  $CO - CO_2$  (Ермолаева и др., 2008). Обращает на себя внимание тот факт, что образованию значительных скоплений битуминозных веществ, как правило, предшествует массовая кристаллизация эгирина  $NaFe^{3+}Si_2O_6$  (вплоть до возникновения почти чисто эгириновых зон в пегматитовых телах). Если предположить, что исходный флюид содержал  $Na$ ,  $Fe^{2+}$  и  $CO_2$ , то кристаллизация эгирина должна сопровождаться окислительно-восстановительными процессами, которые упрощённо могут быть описаны следующими реакциями, где степень окисления углерода изменяется от +4 до +2 и даже до 0:



Аналогичные процессы могут происходить и при кристаллизации  $Fe^{3+}$ -содержащих щелочных амфиболов серий арфведсонита, рибекита и ликита.

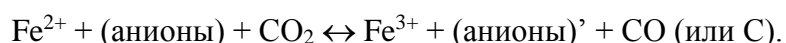
Заметим, что если исходный флюид беден натрием, но обогащён кальцием, то вместо эгирина будет кристаллизоваться геденбергит, а восстановления углерода не произойдёт:



Возможно, этим и объясняется практически полное отсутствие битуминозных веществ в агпаитовых пегматитах, например, Ковдорского массива на Кольском полуострове, в которых гидротермальной стадии предшествовала массовая кристаллизация пироксенов ряда диопсид-геденбергит, а не эгирина. В этих пегматитах почти весь углерод присутствует в предельно

окисленной форме (в составе карбонатов). Таким образом, в соответствии с «эгириновой схемой» повышения восстановительного потенциала флюида, вероятность возникновения восстановленных форм углерода, в том числе органических веществ, в пегматитообразующем щелочном флюиде должна повышаться с ростом активности натрия (но не калия, который не играет значительной роли в образовании минералов с  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Заметим, что если в исходном флюиде присутствуют как  $\text{Fe}^{2+}$ , так и  $\text{Fe}^{3+}$ , причём только  $\text{Fe}^{3+}$  порождает непосредственно эгирин, то и в этом случае удаление части  $\text{Fe}^{3+}$  из подвижной фазы должно приводить к окислению в ней части  $\text{Fe}^{2+}$  (в соответствии с константой равновесия между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при данных условиях) и, как следствие, к восстановлению части углерода согласно окислительно-восстановительному равновесию:



Геологические условия нахождения углеводородных газов и ТБВ в Хибинском и Ловозёрском массивах свидетельствуют об абиогенном происхождении и сингенетичности этих веществ со щелочными породами и их дериватами. В частности, установлена связь содержания углеводородных газов с химическим составом пород, а именно с концентрацией в них алюминия, который мог служить катализатором синтеза метана, и показано, что в молодых жильных образованиях и в зонах разломов, секущих массивы уже после их формирования, эти газы присутствуют в незначительных количествах (Петерсилье, 1964). Помимо того, смена типов углеродистых веществ, происходящая от магматического к пегматитовому и далее к гидротермальным этапам, носит столь же направленный характер, как и смена минеральных ассоциаций (Флоровская и др., 1968).

В случае гранитных пегматитов вопрос происхождения углерода и углеродистого вещества трактуется неоднозначно. В ряде работ (Ellsworth, 1928a; Ellsworth, 1932; Barthauer et al., 1953; Mueller, 1969) обосновывается гипотеза магматического происхождения углерода, входящего в состав тухолита. Однако в ряде работ содержатся предположения о возможности контаминации пегматитового флюида битуминозным веществом из вмещающих пород. Так, пегматит, вскрытый на руднике Беснер (Онтарио, Канада), содержит нефте- и асфальтоподобные битумы в поперечных разломах жил, и тухолит также приурочен к этим зонам, что трактовалось как указание на проникновение нефти сверху, из какой-то более не существующей осадочной свиты (Spence, 1930). Впоследствии это объяснение подверглось критике (Ферсман, 1931). Исходя из наличия поблизости ряда нефтяных проявлений, приуроченных к нижнепалеозойским породам, допускалось (Parnell, 1990), что нефтяной «флюид» просачивался из них в нижележащий докембрийский фундамент, а в непосредственной близости от пегматитовых тел и внутри них полимеризовался и твердел под воздействием излучения расположенных рядом радиоактивных минералов. Аналогичный вывод сделан в работе Стивенсона (Stevenson et al., 1990) на основании результатов изучения органического вещества из кварц-кальцитовых (с сульфидами) жил уранового месторождения

Пэнел (Канада). Это вещество практически не содержит Th и U ( $< 0.5$  ppm), при том что вмещающие толщи обогащены ураном. Предполагалось также (Жиров, Бандуркин, 1968), что источником углерода для карбурана из пегматитов Северной Карелии и Кольского полуострова мог быть графит вмещающих метаосадочных пород. Вместе с тем, большинство исследователей считает углеродистые вещества пегматитов продуктом их собственной естественной эволюции. Формы нахождения этих веществ в пегматитах разных типов, их микроструктура, приуроченность их скоплений к участкам развития специфической редкометальной минерализации – всё это свидетельствует в пользу того, что в большинстве случаев битумы, тухолит и карбоцер должны рассматриваться как вещества, образовавшиеся в результате естественной эволюции, в тесной связи с эндогенными процессами минералообразования. Из приведённого краткого обзора литературных данных просматривается закономерный ряд преобразования органического вещества в ходе эволюции щелочных и гранитных массивов, начиная от магматической стадии и кончая гидротермальной. Однако, несмотря на относительно большое число публикаций, посвящённых углеродистым веществам из пегматитов, остаётся много нерешённых проблем, касающихся генезиса и эволюции восстановленных форм углерода на поздних стадиях формирования агпайтовых и гранитоидных комплексов. Кроме того, большая часть работ, посвящённых этой теме, относится к углеводородным газам в породах собственно магматической стадии, тогда как о битуминозных веществах пегматитов известно относительно немного. При изучении химического состава твёрдых битуминозных веществ (ТБВ) из щелочных пород в большинстве случаев определялись лишь содержания лёгких элементов (H, C, N, O) и серы. Несмотря на широкую распространённость ТБВ в хибинских и ловозёрских пегматитах и большое количество публикаций, посвящённых твёрдым органическим веществам из этих объектов, состав их зольной части остался практически неисследованным, а органическое вещество чаще всего изучалось отдельно от минералов пегматитов.

В пегматитах Ловозёрского и Хибинского щелочных массивов ТБВ являются характерными компонентами поздних гидротермальных парагенезисов, имеют явно эндогенное происхождение и нередко образуют скопления, достигающие в размерах нескольких сантиметров (Антонов и др., 1933; Лабунцов, 1937; Соколова, 1965; Зезин, Соколова, 1967; Лоскутов, Полежаева, 1968; Флоровская и др., 1968; Костылёва-Лабунцова и др., 1978б; Пеков, 1998, 2001а; Kartashov et al., 2006). Обычно органические соединения находятся здесь в тесной ассоциации с минералами редких элементов, а также с микропористыми силикатами, содержащими в составе гетерополиэдрических каркасов атомы Ti, Nb и Zr: обособления ТБВ врастают в агрегаты этих минералов и нарастают на их поверхность. Эта связь проявляется настолько устойчиво и отчётливо, что для этих объектов была высказана гипотеза о том, что цеолитоподобные титано-, ниобо- и цирконосиликаты играли роль катализаторов синтеза битуминозных веществ (Чуканов и др., 2005а, б; 2006), тем более что аналогичные



синтетические Ti-, Nb- и Zr-силикатные цеолитные (в широком смысле слова) материалы известны как сорбенты малых молекул и эффективные катализаторы многих реакций с участием органических соединений (см. обзорную работу Чуканова с соавторами (2004)), в том числе реакций органического синтеза, полимеризации, риформинга и селективного окисления. При этом немаловажно, что агпаитовые щелочные пегматиты, а особенно их гидротермальные парагенезисы, являются уникальными объектами по обилию и разнообразию микропористых минеральных фаз с гетерополиэдрическими каркасами, построенными на основе тетраэдров SiO<sub>4</sub> и октаэдрически координированных атомов переходных элементов, в первую очередь Ti, Nb и Zr (Chukanov, Rekov, 2005; Rekov, Chukanov, 2005). Изучение природных процессов с участием гетерокаркасных цеолитоподобных минералов важно не только с точки зрения генетической минералогии, но и с целью поиска общих закономерностей, знание которых позволяет облегчить получение материалов с технологически важными свойствами. Хорошо известен принцип биомиметики, заключающийся в лабораторной имитации природных биологических систем для развития новых технологий. Издаётся даже специальный журнал, посвящённый этому направлению исследований (Journal of Biomimetics, Biomaterials, and Tissue Engineering). Представляется, что аналогичный подход и в науках о Земле (для него можно предложить термин «геомиметика») имеет право на существование.

Принципиальным моментом является постоянная приуроченность битуминозных веществ, с одной стороны, к минералам редких элементов (U, Th, REE, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Sn), а с другой стороны, к скоплениям цеолитоподобных микропористых водных титано-, ниобо- и цирконосиликатов, которые можно рассматривать как специфические катализаторы образования, полимеризации и других сложных превращений органических соединений.

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

В связи с очень высокими содержаниями Th, U, REE щелочные породы Ловозёрского массива могут рассматриваться как потенциальный объект для извлечения радиоактивных и редких элементов. Добиться повышения объёма извлекаемой из редкометального сырья продукции, как известно, можно как за счёт освоения новых месторождений, так и путём разработки совершенно новых технологий, включающих снижение расхода реагентов и энергии при обеспечении экологической безопасности работ (Шаталов, Фазлуллин, 2003). 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 (1970) проводились работы по выщелачиванию Th из пород Ловозёрского щелочного массива оксалатом аммония. Й. Коннеруп-Мадсен с соавторами (1981)

проводили опыты по выщелачиванию U из стенструпина массива Илимаусак растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$  при нагреве до 200-600 °С и давлении 1 кбар. Авторами показано, что стенструпин достаточно устойчив к выщелачиванию – он присутствует в продуктах даже при высокой температуре эксперимента (разрушаются только края зёрен толщиной 10 мкм). В случае с 1М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  отмечено уменьшение эффективности выщелачивания урана с увеличением температуры эксперимента – авторы полагают, что это связано с кристаллизацией монацита и фазы 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.

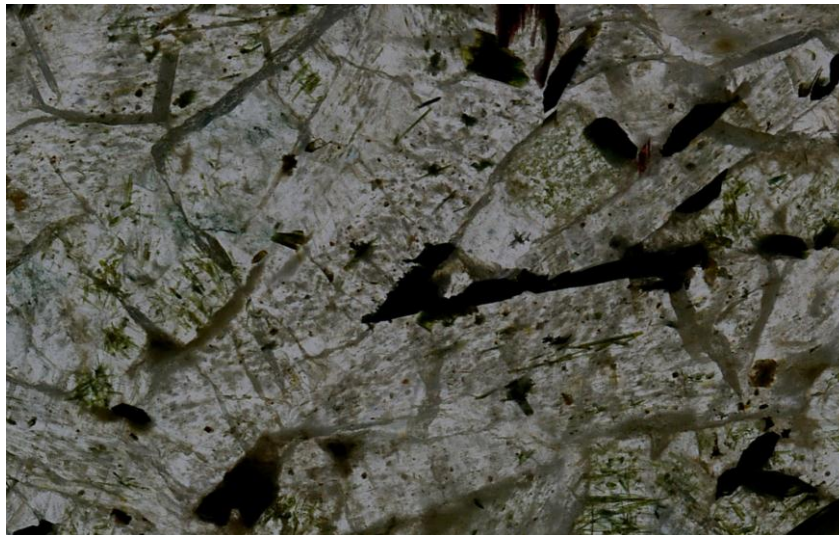
Автором проведён ряд опытов по выщелачиванию Th, U и REE из стенструпина пегматитов и из магматических пород Ловозёрского массива несколькими реагентами из разных групп химических соединений: 1Н растворами  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2% растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (оксалата аммония) и  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (динатриевой соли ЭДТА – трилона Б) с целью поиска реагентов, дающих максимальную степень извлечения.

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.

При определении редких элементов в многокомпонентных растворах методом ICP MS возникают проблемы, связанные в первую очередь с высоким солевым фоном растворов. При попытке их сильного разбавления (в 1000-1000000 раз) содержание редких элементов (REE, Th, U) зачастую оказывается ниже предела обнаружения. В этом случае необходимо применять другие методы анализа, позволяющие измерять содержания редких элементов при высоких концентрациях макрокомпонентов, например, нейтронно-активационный – (НАА). Метод НАА основан на определении скорости распада радиоактивных ядер и включает операции облучения анализируемого образца и измерения наведённой активности. Метод, впервые применённый в 1936 г., в настоящее время существенно модифицирован. Он имеет такие положительные показатели, как возможность многоэлементного определения, низкие пределы обнаружения, высокую избирательность, малую погрешность определения, широкий диапазон определяемой массы пробы, её неразрушаемость, возможность высокой автоматизации анализа, простоту и экономичность (Колесов, 1994). Метод активно используется при анализе горных пород и минералов.

В щелочных породах Ловозёрского массива нами обнаружена новая важная форма концентрации Th, U и REE – минералы ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин  $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{1.3}(\text{REE}, \text{Th})_6(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_{4.5}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2[(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4]_6(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Они широко распространены также в пегматитах массива, содержание Th в них достигает 29.14 мас. %, а U – 2.56 мас. %

(Чуканова и др., 2004). В связи с этим опыты по выщелачиванию радиоактивных и редкоземельных элементов проводились именно для минералов ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин (пегматит «Шкатулка», г. Аллуайв, Ловозеро) и для стенструпинсодержащих пород Ловозёрского массива – луяврита (Л-00-11) и фойяита (521/434) (рисунок 66), содержащих также поздние цеолиты: натролит, тетранатролит или паранатролит.



**0.5 см**

Рисунок 66. Фотография фойяита в проходящем свете (пластинка толщиной 2 мм).

После выщелачивания растворы анализировались методом ICP MS в случае стенструпина и методом нейтронно-активационного анализа (НАА) в случае стенструпинсодержащих пород. Исходные образцы пород дробили до размера  $\leq 0.25$  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 из стенструпинсодержащих пород сильно набухающих (в большом объёме воды в отсутствие внешних сил) полимерных гидрогелей на основе полиакриламида, способных удерживать большие количества воды (до  $104 \text{ см}^3$  на 1 г полимера) и растворённых в ней веществ (Саввин и др., 2009). Гидрогели такого типа нашли широкое применение в качестве влагоабсорбентов в агротехнике и в медицине. Их применение способствует также снижению объёмов растворов. В технологических геохимических процессах обогащения и извлечения основных и попутных компонентов и в аналитической химии для анализа растворов сложного солевого состава и высокой минерализации гидрогели не применялись. В работе использовали полиакриламидные гидрогели, полученные путём  $\gamma$ -радиационного сшивания высокомолекулярных сополимеров акриламида с акрилатом калия в водных растворах. 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  $105^\circ\text{C}$  (высушенные гидрогели снова приобретают первоначальный малый размер). Последующее

определение элементов проводили в фазе гидрогеля с использованием метода НАА. Применяли метод в инструментальном варианте, т. е. без разрушения пробы (ИНАА). Содержание элементов устанавливали путём сравнения активности (интенсивности излучения) радиоизотопов в исследуемом образце и стандартах, одновременно облучённых в ядерном реакторе и измеренных на гамма-спектрометрах с полупроводниковыми Ge(Li) или Ge-детекторами и 4096-канальном анализаторе импульсов. Используемый оптимизированный вариант инструментального анализа позволяет, в принципе, определять в природных и техногенных продуктах на навесках малой массы свыше 40 элементов с пределами обнаружения до  $10^{-9}\%$ . В оптимизированном варианте с использованием разработанных компьютерных программ учитывали основные этапы анализа - подготовку проб, условия их облучения в реакторе, измерения и обработку гамма-спектров радионуклидов (Колесов, 1994). В анализе предпочтительно использовать компактные твёрдые образцы, так как упаковка в кварцевые капсулы жидких проб лимитируется ограниченным рабочим объёмом реактора. В данной работе это достигалось применением гидрогелей.

Полученные данные приведены в таблицах 26-28. 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.

Таблица 26. 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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	оксалат аммония	трилон Б	HCl	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	оксалат аммония	трилон Б
Ca	29.00	2.58	13.4	1.63	17.5	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	14.1	3	1	1	1	2
<b>Ce</b>	<b>347.00</b>	<b>0.02</b>	<b>13.00</b>	<b>2.13</b>	<b>122.00</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>La</b>	<b>216.00</b>	<b>0.01</b>	<b>4.65</b>	<b>1.20</b>	<b>68.90</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>Nd</b>	<b>80.20</b>	<b>0</b>	<b>2.49</b>	<b>0.81</b>	<b>29.00</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>Th</b>	<b>110.00</b>	<b>0</b>	<b>13.30</b>	<b>4.01</b>	<b>128.00</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>U</b>	<b>111.00</b>	<b>2.33</b>	<b>2.92</b>	<b>2.81</b>	<b>46.50</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>3</b>
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

Из таблицы 26 видно, что максимальная степень выщелачивания как петрогенных, так и редких элементов из минералов ряда стенструпин-(Ce) – торостенструпин наблюдается для HCl и трилона Б. Результаты выщелачивания из пород свидетельствуют, что Th из люаврита наиболее эффективно выщелачиваются растворами HCl, (NH<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, а REE – HCl (таблица 27). Для проб фойяита растворы HCl, (NH<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> в целом наиболее эффективны для выщелачивания радиоактивных и редкоземельных элементов (таблица 28).

Таблица 27. Результаты ИНАА эвдиалитового луюврита Л-00-11 (Ловозёрский массив, Кольский полуостров).

Элемент	Общее содержание в пробе, ppm	Содержание элементов в растворе, ppm					Результаты выщелачивания (в % от общего содержания)				
		HCl	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Трилон Б	HCl	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Трилон Б
Rb	201.29	0.24	0.1	0.01	0.09	н.п.о.	23.85	9.94	0.99	8.94	0
Sr	1467.25	2.18	0.45	0.57	0.5	1.15	29.72	6.13	7.77	6.82	15.68
Cs	3.52	0.01	0.002	н.п.о.	0.002	0.001	56.77	11.35	0	11.35	5.68
Ba	468.20	2.02	0.55	0.13	0.21	0.18	86.29	23.49	5.55	8.97	7.69
La	206.94	1.06	0.02	0.01	0.01	0.02	99.45	1.93	0.97	0.97	1.93
Ce	416.50	2.07	0.04	0.03	0.02	0.04	99.40	1.92	1.44	0.96	1.92
Pr	60.22	0.24	0.004	0.003	0.003	0.003	79.71	1.33	1.00	1.00	1.00
Nd	248.99	1	0.016	0.01	0.013	0.012	80.33	1.29	0.80	1.04	0.96
Sm	65.50	0.25	0.004	0.003	0.004	0.003	76.34	1.22	0.92	1.22	0.92
Eu	21.19	0.02	0.0001	0.0003	0.001	0.0003	18.88	0.09	0.28	0.94	0.28
Gd	66.77	0.31	0.006	0.004	0.005	0.004	92.85	1.80	1.20	1.50	1.20
Tb	12.28	0.05	0.013	0.001	0.001	0.001	81.44	21.17	1.63	1.63	1.63
Dy	73.16	0.28	0.006	0.003	0.004	0.004	76.55	1.64	0.82	1.09	1.09
Ho	14.41	0.06	0.006	0.001	0.001	0.001	83.27	8.33	1.39	1.39	1.39
Er	42.68	0.17	0.004	0.002	0.003	0.003	79.65	1.87	0.94	1.41	1.41
Tm	5.90	0.03	0.001	0.0003	0.0004	0.0005	98.73	3.39	1.02	1.36	1.70
Yb	37.10	0.14	0.004	0.001	0.002	0.003	75.48	2.16	0.54	1.08	1.62
Lu	4.86	0.02	0.001	0.0002	0.0003	0.001	82.33	4.12	0.82	1.24	4.12
Hf	227.50	0.6	0.001	н.п.о.	0.005	0.008	52.75	0.09	0	0.44	0.70
Ta	44.63	0.09	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.02	40.33	0	0	0	8.96
Th	22.21	0.11	0.001	0.0004	0.005	0.014	99.06	0.90	0.36	4.50	12.61
U	9.63	н.п.о.	0.039	н.п.о.	0.009	н.п.о.	0	81.03	0	18.70	0
Sc	12.68	0.007	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	11.04	0.32	0.32	0.47	0.47
Zr	10706.02	8.96	1.08	н.п.о.	0.26	0.25	16.74	2.02	0	0.49	0.47

Таблица 28. Результаты ИНАА фоййита 521/434 (Ловозёрский массив, Кольский полуостров).

Элемент	Общее содержание в пробе, ppm	Содержание элементов в растворе, ppm					Результаты выщелачивания (в % от общего содержания)				
		HCl	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Трилон Б	HCl	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Трилон Б
Rb	235.45	0.21	0.002	н.п.о.	0.09	0.08	17.84	0.17	0	7.64	6.80
Sr	550.81	0.94	1.04	н.п.о.	0.38	0.75	34.13	37.76	0	13.80	27.23
Cs	1.36	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	14.76	14.76	14.76	44.28	29.52
Ba	614.62	1.07	0.31	0.09	н.п.о.	0.46	34.82	10.09	2.93	0	14.97
La	343.40	0.55	0.02	0.02	0.17	0.15	32.03	1.16	1.16	9.90	8.74
Ce	677.93	0.86	0.02	0.04	0.22	0.25	25.37	0.59	1.18	6.49	7.38
Pr	73.80	0.09	0.002	0.003	0.019	0.02	24.39	0.54	0.81	5.15	5.42
Nd	239.14	0.27	0.006	0.01	0.05	0.08	22.58	0.50	0.84	4.18	6.69
Sm	31.37	0.05	0.001	0.003	0.01	0.016	31.88	0.64	1.91	6.38	10.20
Eu	8.16	0.011	0.001	0.00003	0.0002	0.0039	26.95	2.45	0.07	0.49	9.55
Gd	30.88	0.06	0.002	0.003	0.013	0.018	38.86	1.30	1.94	8.42	11.66
Tb	3.58	0.008	0.0002	0.0004	0.002	0.0026	44.73	1.12	2.24	11.18	14.54
Dy	15.05	0.04	0.002	0.002	0.013	0.014	53.17	2.66	2.66	17.28	18.61
Ho	2.57	0.008	0.0004	0.0004	0.003	0.003	62.36	3.12	3.12	23.39	23.39
Er	7.71	0.02	0.001	0.001	0.008	0.007	51.86	2.59	2.59	20.75	18.15
Tm	0.89	0.003	0.0002	0.0001	0.001	0.001	67.16	4.48	2.24	22.39	22.39
Yb	5.62	0.012	0.001	0.0006	0.007	0.005	42.71	3.56	2.14	24.92	17.80
Lu	0.75	0.002	0.0002	0.0001	0.001	0.001	53.33	5.33	2.67	26.66	26.66
Hf	84.76	0.07	0.001	0.001	0.0003	0.003	16.52	0.24	0.24	0.07	0.71
Ta	39.22	0.1	н.п.о.	н.п.о.	0.009	н.п.о.	51.00	0	0	4.59	0
Th	165.96	0.3	0.0002	0.006	0.14	0.18	36.15	0.02	0.72	16.87	21.69
U	25.74	0.03	н.п.о.	н.п.о.	0.029	0.06	23.31	0	0	22.54	46.63
Sc	5.05	0.0003	0.0002	0.0001	0.001	0.0001	1.19	0.79	0.40	3.96	0.40
Zr	4454.44	0.61	0.22	0.34	0.09	н.п.о.	2.74	0.99	1.53	0.40	0

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.

## Глава 7. Синтез ториевых силикатов в щелочных условиях

В Ловозёрском массиве в уссингитовых пегматитах натрий-ториевый силикат  $(\text{Na},\text{K})_4\text{Th}_3[\text{Si}_8(\text{O},\text{OH})_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  является одним из основных 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 высоким содержанием воды). С целью оценки параметров образования данного ториевого силиката мы провели ряд опытов. Предварительные результаты исследования устойчивости уссингита показали, что он стабилен в условиях повышенной щёлочности (Котельников и др., 2007а,б), поэтому мы проводили опыты по синтезу натрий-ториевого силиката в щелочной среде. Опыты проводили на установках внешнего нагрева с холодным затвором. Точность контроля температуры  $\pm 5^\circ\text{C}$ ; давления  $\pm 50$  бар. Опыты проводили по ампульной методике; исходная смесь закладывалась в платиновые ампулы, добавляли необходимое количество раствора  $\text{NaOH}$ , а также других солей ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Продолжительность опытов составляла 14-15 суток. Условия и результаты опытов приведены в таблице 29. Как можно видеть из таблицы, в ходе экспериментов с данными стехиометрическими составами при температурах 400, 550 и 800 °С и давлении 1 и 2 кбар натрий-ториевый силикат оказался неустойчив. Возможно, поле устойчивости этого минерала лежит в области более низких температур.

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  $(\text{Na},\text{Ca})_2\text{K}_{1-x}\text{Th}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$  или торнаситу  $\text{Na}_{12}\text{Th}_3[\text{Si}_8\text{O}_{19}]_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$ . Торнасит был впервые обнаружен в массиве Сент-Илер (Квебек, Канада) в броките в тесной ассоциации с йофортьеритом, анальцимом (Ansell, Chao, 1987). Позднее была изучена его структура и уточнена идеализированная формула (Li et al.,

2000). Стисиито- или торнаситоподобная фаза могла вырасти в условиях завершения эксперимента при невысоких температурах и давлениях в качестве закалочной фазы, так как она формирует неидиоморфные зёрна (рисунок 67).

Таблица 29. Данные по синтезу натрий-ториевого силиката.

Номер эксперимента	Состав исходной смеси	T, °C	P, кбар	Время, сутки	Фазовый состав
5564	20,4 мг SiO <sub>2</sub> , 33,61 мг ThO <sub>2</sub> , 340,6 мг 27% NaOH	400	1	14	Na,Si-гель и окись тория
5565	20,4 мг SiO <sub>2</sub> , 33,61 мг ThO <sub>2</sub> , 150,8 мг 27% NaOH, 150,8 мг H <sub>2</sub> O дист. (301,6 мг 13% NaOH)	400	1	14	Na,Si-гель и окись тория
5662	17,74 мг Na <sub>2</sub> O, 68,79 мг SiO <sub>2</sub> , 113,44 мг ThO <sub>2</sub> , 60 мг NaF, 140 мг H <sub>2</sub> O дист.	800	2	15	торит
5681	10,25 мг Na <sub>2</sub> O, 39,75 мг SiO <sub>2</sub> , 65,54 мг ThO <sub>2</sub> , 40 мг NaF, 80 мг H <sub>2</sub> O дист.	550	2	14	торит, торнаситоподобная фаза
5682	10,25 мг Na <sub>2</sub> O, 39,75 мг SiO <sub>2</sub> , 65,54 мг ThO <sub>2</sub> , 25 мг NaF, 70 мг H <sub>2</sub> O дист., 25 мг Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	550	2	14	торит



Рисунок 67. Результат опыта 5681 (светлые идиоморфные зёрна (1) – торит, серые неидиоморфные зёрна (2) – стисиито- или торнаситоподобная фаза). Изображение в обратно-рассеянных электронах.



## Глава 8. Особенности поведения тория на постмагматических стадиях.

### Эволюция ториевой минерализации в Ловозёрском массиве

Ловозёрский массив уникален по разнообразию и своеобразию ториевой минерализации. Собственные фазы тория в массиве представлены умбозеритами (Zn-, Mn- и Fe-доминантными), титан-ториевыми силикатами, натрий-ториевыми силикатами, ториевым фосфатом, торостенструпином, торитом. Кроме того, многие минералы содержат значительную (десятые доли процента - целые проценты) изоморфную примесь Th, замещающего *REE*, Ca, Na.

Торий в магматических породах Ловозёрского массива главным образом связан с аксессуарными минералами, содержащими *REE*, причём не только с лопаритом (Kogarko et al, 2002), но, как показывают данные настоящей работы, и со стенструпином (Чуканова и др., 2004). В составе стенструпина и торостенструпина из Ловозера, Чергилена и Хибин содержание Th обратно коррелирует с суммарным содержанием *REE*, что позволяет говорить об их изоморфизме в неметамиктных протофазах. Роль урана здесь невелика. Для илимаусакского низкоториевого стенструпина столь чёткой корреляции между содержаниями Th и *REE* не наблюдается. Возможность нахождения части тория в обособленной от *REE* позиции структуры обсуждалась в ряде работ (Moore, Shen, 1983; Пеков и др., 1997), а в приведённой П.Б. Муром и Дж. Шеном (1983) формуле стенструпина  $\text{Na}_{14}\text{Ce}_6\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{Zr,Th})(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  торий находится в позиции, возглавляемой цирконием, тогда как редкоземельные элементы располагаются в отдельной позиции. Ранее для минералов ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин были предложены следующие схемы изоморфных замещений:  $\text{CeP} \leftrightarrow \text{ThSi}$ ,  $\text{NaCe} \leftrightarrow \text{Th}$ . (Семёнов, 1972; Пеков и др., 1997). В изученных автором образцах высокое содержание фосфора характерно для низкоториевого стенструпина (в первую очередь из Илимаусака), а с возрастанием роли тория уменьшается количество фосфора. Это может свидетельствовать о сопряженном изоморфизме по схеме:  $\text{Si}^{4+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{5+} + \text{REE}^{3+}$ . Обратная корреляция между содержаниями кремния и натрия и слабая прямая корреляция между содержаниями фосфора и натрия могут указывать на изоморфизм:  $\text{P}^{5+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Si}^{4+} + \text{M}^{2+}$ , где  $\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Mg, Zn}$ .

По степени распространённости стенструпина в магматических породах Ловозера 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 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. При формировании эвдиалитоносной интрузии Ловозера насыщение щелочного расплава относительно стенструпина в комплексе эвдиалитовых луявритов, по-видимому, происходило на более ранних стадиях по сравнению с дифференцированным комплексом. Это подтверждается более правильными формами выделения стенструпина в эвдиалитовых луявритах. 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 стенструпина в эвдиалитовых луявритах 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 луявритах, науяитах и какортokitах Илимаусакской интрузии. Отсутствие промышленной стенструпиновой минерализации в Ловозёрском массиве связано с поздним характером выделения стенструпина в этих породах. Он выделяется позже главных породообразующих минералов и нацело заполняет промежутки между их индивидами (червеобразные обособления в луявритах и фойяитах дифференцированного комплекса) или же даёт кристаллы изометричной формы при наличии достаточного объёма межзернового пространства (луявриты эвдиалитового комплекса).

В пегматитах Ловозера большую роль, помимо минералов ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин, играют 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 в настоящей работе 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 30): 1) раннепегматитовую, 2) ультращелочную позднепегматитовую (уссингитовую), 3) высокощелочную раннегидротермальную, 4) относительно низкощелочную позднегидротермальную.

Таблица 30. Порядок кристаллизации ториевых (\*) и торийсодержащих минералов в Ловозёрском массиве.

Минерал	Стадия				
	Магматическая	Ранне-пегматитовая	Уссингитовая	Высокощелочная раннегидротермальная	Низкощелочная позднегидротермальная
Лопарит (Na,Ce)(Ti,Nb)O <sub>3</sub>	—————				
Минералы группы пирохлора (Ca,Na) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH,F)	—————				
Стенstrupин Na <sub>0.5</sub> Ca <sub>1.3</sub> (REE,Th) <sub>6</sub> (Mn,Fe) <sub>4-5</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>2</sub> [(Si,P)O <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (OH,F,O) <sub>x</sub> ·nH <sub>2</sub> O	—————	-----	—————	----	—————
Торостенstrupин* Na <sub>0.5</sub> Ca <sub>1.3</sub> (Th,REE) <sub>6</sub> (Mn,Fe) <sub>4-5</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>2</sub> [(Si,P)O <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (OH,F,O) <sub>x</sub> ·nH <sub>2</sub> O	—————	-----	—————	—————	—————
Умбозерит* Na <sub>3</sub> Sr <sub>4</sub> Th (Mn,Zn,Fe) [Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> ](OH)			—————		
Фосфат тория* Th <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O			-----		—————
Беловит-(Ce) NaCeSr <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)			—————		
Na,Th-силикаты* (Na,K) <sub>4</sub> Th <sub>3</sub> [Si <sub>8</sub> (O,OH) <sub>24</sub> ]·nH <sub>2</sub> O			—————		
Бербанкит (Na,Ce) <sub>3</sub> (Sr,REE) <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>			—————		
Лапландит-(Ce) Na <sub>4</sub> CeTiPSi <sub>7</sub> O <sub>22</sub> ·5H <sub>2</sub> O				—————	
Сейдит-(Ce) Na <sub>4</sub> SrCeTiSi <sub>8</sub> O <sub>22</sub> F ·5H <sub>2</sub> O				—————	
Сажинит-(Ce) Na <sub>2</sub> CeSi <sub>6</sub> O <sub>14</sub> OH·nH <sub>2</sub> O				—————	
Стеклоподобные Na,Th,REE-силикаты* (Na,REE,Th,Mn,Ti) <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ·nH <sub>2</sub> O				—————	
Тундрит-(Ce) Na <sub>3</sub> Ce <sub>4</sub> (Ti,Nb) <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH)·2H <sub>2</sub> O				—————	
Na,Ti,Th-силикаты* (Na,Ca) <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.1</sub> (Th,REE) Ti(Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> )·nH <sub>2</sub> O				—————	(декатинированная форма)
Карнасуртит-(Ce) (Ce,La,Th)(Ti,Nb) (Al,Fe)(Si,P) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O				-----	—————
Торит* Th(SiO <sub>4</sub> )				-----	—————
Минералы группы рабдофана (Ce,La,Nd)PO <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O					—————
Минералы группы монацита REE(PO <sub>4</sub> )					—————

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). Для апатита Е.И. Семёнов (1972) предлагает следующую схему изоморфного замещения:  $2\text{Ca} \leftrightarrow \text{Th} + \square$ . Собственно ториевые минералы на магматической стадии неизвестны. Таким образом, на магматической стадии большая часть тория концентрируется в оксидных фазах, в первую очередь в лопарите.

Парагенезис раннепегматитовой стадии представлен ранними генерациями полевых шпатов, фельдшпатоидов (нефелина и содалита), эгирина, арфведсонита, эвдиалита. На раннепегматитовой стадии, как и в магматических породах массива, собственные минералы тория неизвестны, а из торийсодержащих минералов характерен лопарит. По содержанию тория (0.9 %  $\text{ThO}_2$ ) он близок к лопариту магматических пород (0.4-1.3 %  $\text{ThO}_2$ ) (Герасимовский и др., 1966; Kogarko et al, 2002). Е.И. Семёнов (1972) предлагает следующую схему изоморфных замещений в лопарите:  $\text{NaCe} \leftrightarrow \text{Th} + \square$ . 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, 2001a; Kogarko et al, 2002).

Уссингитовый парагенезис (термин «парагенезис» здесь и далее применен в широком смысле и означает фактически совокупность нескольких минеральных парагенезисов, образованных на фоне кристаллизации уссингита) начинает формироваться при температурах не ниже 400°C (данные по натритовому термометру: см. Zubkova et al, 2002) и представлен уссингитом, вуоннемитом, серандитом, манганнептунитом, ломоносовитом, виллиомитом, цирсиналитом, 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 стенstrupин-(Ce) - торостенstrupин, умбозериты, натрий-ториевые силикаты), а также фосфат тория (Хомяков, 1990; Пеков, 2001a).

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, 2001a). По минералам ряда стенstrupин-(Ce) - торостенstrupин 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 широкопористые цеолиты (шабазит, гмелинит и др.), а из минералов, содержащих торий – торит, карнасуртит, члены групп рабдофана (развиваются, обычно путём замещения, по минералам ряда стенструпина, витуситу, беловиту) и монацита (Пеков, 2001a). Для рабдофана Е.И. Семёнов (1972) предлагает следующие схемы изоморфных замещений:  $CeP \leftrightarrow ThSi$ ,  $2Ce \leftrightarrow CaTh$ . 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 (таблица 30). 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.

Основными концентраторами тория в уссингитовых и апоуссингитовых (натролитовых) пегматитах являются стенструпин-(Ce), умбозериты и натрий-ториевые силикаты. Представители ряда стенструпина присутствуют в большинстве таких пегматитов, а содержание тория в этих минералах варьирует в очень широких пределах - от 5.7 до 34.3 мас. %  $ThO_2$  (в большинстве случаев 10-17 мас. %). Эволюция состава стенструпина в пегматитах Ловозера идёт в сторону накопления натрия и тория и уменьшения содержания фосфора. При гидротермальном изменении стенструпина образуются, нередко путём его прямого замещения, собственные ториевые фазы – титан-ториевые и натрий-ториевые силикаты, а также стеклоподобный Th-содержащий силикат. В уссингитовых и натролитовых пегматитах достаточно широко распространены натрий-ториевые силикаты. Они практически не содержат *REE* и обычно ассоциируют с низкоториевыми минералами группы рабдофана, витуситом-(Ce), фосинаитом-(Ce), беловитом-(Ce) и другими редкоземельными минералами, то есть наблюдается почти полное разделение тория и *REE*. Торий отделяется и от урана, который концентрируется в собственных фазах – рентгеноаморфных натрий-урановых силикатах и уранпирохлоре, иногда тесно ассоциирующих с силикатами тория (Задов и др., 1999; Пеков,

2001б). 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. Таким образом, в процессе эволюции высокощелочных природных систем от магматических к пегматитовым и гидротермальным усиливается тенденция тория к образованию собственных минералов. Интересно проследить соотношения тория и редкоземельных элементов в изученных образцах. В составе стенструпина содержания этих элементов могут находиться в обратной зависимости, либо вообще не коррелировать друг с другом (Пеков и др., 1997; Чуканова и др., 2004). Для титан-ториевых силикатов наблюдается обратная корреляция между торием и суммой редкоземельных элементов: вероятно, в неметамиктных протофазах эти элементы были изоморфны. В умбозеритах *REE* почти нет, а при появлении небольшого их количества наблюдается лантановый максимум, свидетельствующий о нахождении этих элементов скорее в стронциевой, нежели в ториевой позиции кристаллической протофазы. В составе умбозеритов и титан-ториевых силикатов преобладают самые лёгкие лантаноиды – церий и лантан.

Одна из особенностей пегматитов Ловозера – очень высокие содержания Na, Sr и *REE*. Здесь распространены минералы с каркасными структурами разных типов, зачастую цеолитоподобные. Типичным их представителем является сейдит-(Ce)  $Na_4SrCeTiSi_8O_{22}F \cdot 5H_2O$  (Хомяков и др., 1998). Этот минерал – высокоёмкий ионообменник: в его катионзамещённых формах содержание ( $REE_2O_3 + ThO_2$ ) уменьшается до 9.9 мас. % от 19.9 мас. % в исходном сейдите-(Ce). Мы обратили внимание на сходство стехиометрии, ИК-спектров, показателей преломления и морфологии умбозеритов, титан-ториевых силикатов и сейдита. По содержаниям многих компонентов (Ti, Mn, Zn, Fe, Th, *REE*) титан-ториевые силикаты являются промежуточными между умбозеритами и сейдитом. Вероятно, сейдит и кристаллические протофазы умбозеритов и титан-ториевых силикатов структурно родственны. В таком случае атомы тория, как и *REE*, в этих фазах находятся в цеолитных каналах и, следовательно, протофазы умбозеритов и титан-ториевых силикатов могли обладать ионообменными свойствами (это косвенно подтверждается широкими вариациями содержаний Na и Sr в их составе).

Сравнивая составы свежих и изменённых образцов умбозеритов, можно видеть, что в последних полностью отсутствуют Sr и Ba, практически полностью – Na, Ca и K (0.3 вместо 3 ф.е.) и понижено содержание Si. Аналогичная картина наблюдается и для титан-ториевых силикатов: свежих (“Шкатулка”) и изменённых (пегматит № 71). Содержания тория и *REE* относительно других катионов возрастают в изменённых образцах по сравнению со свежими. Отношение  $(Th+REE)/Ti$  колеблется от 0.99 до 1.25 для свежих и от 0.72 до 1.22 для изменённых образцов титан-ториевых силикатов. Поскольку титан является одним из наименее подвижных элементов, а отношение  $(Th+REE)/Ti$  в изменённых образцах по сравнению со свежими меняется мало, то остается предположить также устойчивость тория в этих фазах к

гипергенному воздействию. Торий в этих минералах не ведёт себя как обменный катион и даже при разрушении кремнекислородного каркаса и выносе части кремния проявляет тенденцию к накоплению в продуктах выветривания. Однако нельзя исключить и того, что в присутствии комплексообразователей, в том числе в высокощелочных водных средах, торий может приобретать подвижность (Рябчиков, Гольбрайх, 1960; Дёмин, Дёмина, 1999) и, перемещаясь на значительные расстояния, представлять экологическую опасность. Ловозёрские натрий-ториевые силикаты с переменным составом и легко гидратирующиеся торийсодержащие силикатные и фосфатные стёкла также очень нестабильны и могут являться вполне реальным “поставщиком” тория в ионизированной форме в окружающую среду, в том числе и в гидросферу.

В других агпаитовых комплексах мира минералы тория гораздо менее разнообразны и не образуют таких значительных скоплений, как в Ловозёрском массиве. Так, в породах и пегматитах Хибинского массива торий рассеивается в ринките, перовските, лопарите и крайне редко образует собственные фазы: торит, тулюокит (Хомяков, 1990), торостенструпин (Lisitsin, Bosio, 2001), стисиит (Чуканов и др., 2005а), известные в ничтожных количествах. В Мурунском (Сибирь) и Дарай-Пиозском (Таджикистан) массивах торий главным образом концентрируется в минералах ряда стисиит-туркестанит (Семёнов, Дусматов, 1975; Конев и др., 1996; Паутов и др., 1997). В Илимауске основная часть тория связана со стенструпином, изредка встречается туркестанит (Sørensen, 1962; Petersen et al, 1999). В Сент-Илере (Канада) ториевые минералы представлены незначительными количествами силикатов (стисиит, эканит, торнасит, торит) в составе поздних парагенезисов (Perrault, Richard, 1973; Ansell, Chao, 1987). Наибольшие для щелочных массивов концентрации тория, вплоть до промышленных месторождений, известны в уже упоминавшемся стенструпиновом месторождении Кванефельд в Илимауске и в дифференциатах комплекса Посус ди Калдас в Бразилии, но здесь торий не связан с агпаитовыми минералами и концентрируется в торогуммите, бастнезите и алланите (Семёнов и др., 1974).

Литературные данные указывают на широкое распространение органических веществ в пегматитах Хибинского и Ловозёрского агпаитовых массивов (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; Когарко и др., 1981; Нивин, 2002). Вследствие высокой щёлочности магматических расплавов, из которых формировались нефелиновые сиениты агпаитового ряда, эти массивы характеризуются высокими содержаниями ряда редких элементов (Th, U, Nb, Ta и др.) (Когарко, 1977), которые, являясь некогерентными, накапливаются на поздних стадиях формирования агпаитовых массивов. 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. 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., 2005а, 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 вростки 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. Например, главные носители Th, кристаллизующиеся на уссингитовой стадии (минералы ряда стенструпин–(Ce) – торостенструпин и умбозерит) не содержат (а стенструпин, ассоциирующий с натролитом, содержит очень мало) вростков органических веществ. Ещё более убедительны примеры "сквозных" минералов, которые могут присутствовать как в относительно ранних, так и в поздних гидротермальных парагенезисах (торит, Na,Th-силикаты, минералы ряда стисиит–туркестанит).

Минералогия гетерофазных образований, содержащих ТБВ, чрезвычайно разнообразна. Из минералов тория в этих объектах выявлены торит, стисиит, ториевые силикаты, Na,Th-, Ti,Th-, Na,Zn,Th-, Na,Ti,Th, Ca,Nb,Th-, K,Ca,Ti,Th-, Na,Ca,Mn,Ti,Th-силикаты и Mn,Th-фосфосиликат. Минералы *REE* и U, тесно ассоциирующие с ТБВ, представлены здесь редкоземельным карбонатом типа минеевита, ремондитом–(Ce), беловитом–(La), Na,U-силикатами. Из них стисиит является новым минеральным видом для Хибин, а ремондит–(Ce), беловит–(La) – для Ловозера (Чуканов и др., 2005а), 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 вростки в ТБВ (Чуканов и др., 2005а): например, в составе торита, стисиита, Na,Ti,Th-силиката содержатся незначительные количества *REE* и не обнаружен U, в составе Na,U-силиката не обнаружены *REE* и содержатся незначительные количества Th, а в составе карбоната *REE* типа минеевита обнаружены незначительные количества Th и не обнаружен U.



Природа и формы нахождения ТБВ в Хибинском и Ловозёрском массивах несколько различны. Для пегматитов Хибинского массива характерны макроскопические скопления ТБВ, содержащие микровростки минералов Th и REE. Распределение последних в органической матрице нередко имеет вид типичных структур распада. 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. В ТБВ из пегматитов Ловозёрского и Хибинского массивов наблюдается положительная корреляция содержаний кислородсодержащих органических групп (-CO, -COO и др.), воды и редких элементов. При этом хибинские ТБВ более обогащены кислородом и водой, а также, видимо, как следствие этого, и редкими элементами, чем ловозёрские. 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. Можно предположить, что в пегматитах Хибинского массива произошёл механический захват минералами Th и REE только части ароматических ТБВ, и их избыток выделился в виде макрообособлений, содержащих лишь незначительные количества минеральных включений. В пегматитах Ловозёрского массива наблюдается более интенсивное развитие ториевой минерализации: не исключено, что это способствовало захвату большей части ароматических ТБВ в виде микровростков минералами Th и REE, и менее распространённые здесь макрообособления ТБВ оказались представлены главным образом алифатическими углеводородами. Окисленные ТБВ с редкими и щелочноземельными элементами в обоих массивах представляют собой сложные микрогетерогенные системы, содержащие минеральные (силикаты и фосфаты тория, урана, REE, кальцит и др.), металлоорганические (с REE, Th, U, Nb, Ti, Zr, Ca, Sr, Ba) и существенно органические фазы, образование которых могло происходить в результате распада исходного металлоорганического субстрата при понижении температуры.

Образование твёрдых битуминозных веществ 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. Так, модифицированные микропористые титаносиликаты ETS-10 и ETAS-10 эффективны в процессе риформинга н-гексана (Philippou et al., 1998), а ETS-10 помимо того катализирует реакцию полимеризации алкинов (Zecchina et al., 2000). Синтетический микропористый ниобосиликат AM-11, структура которого до сих пор не изучена, катализирует синтез диметилового эфира из метанола в проточном реакторе (Philippou et al., 2001). Реакции селективного окисления различных органических субстратов (алифатических и ненасыщенных, в том числе ароматических углеводородов, спиртов и др.), катализируемые синтетическими

микропористыми титано- и ниобосиликатами в гетерогенных условиях, весьма многочисленны (Чуканов и др., 2004), причём некоторые из используемых при этом катализаторов являются прямыми аналогами природных минералов, которые характерны для поздних гидротермальных парагенезисов щелочных пегматитов (чаще всего в химической технологии применяется ETS-10 – синтетический аналог цеолитоподобного титаносиликата зорита). Многие синтетические микропористые титаносиликаты являются не только катализаторами, но и активными сорбентами, проявляя способность поглощать малые молекулы из газов и растворов, концентрируя их таким образом вблизи каталитических центров. Так, ETS-10 и его аналоги, полученные путём ионообмена, эффективно сорбируют  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $C_2H_4$  и  $NH_3$  (Zecchina et al., 1999; Gervasini et al., 2000; Otero Arean et al., 2000). Хорошо известна каталитическая активность ниобиевых центров в различных реакциях органического синтеза, в том числе в процессах полимеризации, протекающих в гомогенных условиях (Srinivasan, Farona, 1988; Nakayama et al., 2008). Гораздо меньше изучены каталитические свойства ниобосиликатов. В частности, было показано, что микропористый ниобосиликат натрия AM-11 с отношением  $Si:Nb=4.6$ , структура которого не изучена, катализирует реакции дегидроксилирования и поликонденсации метанола с образованием диметилового эфира и смеси углеводородов от  $C_1$  до  $C_5$ , а также образование метил-трет-бутилового эфира в реакции метанола с трет-бутиловым спиртом (Philippou et al., 2001; Brandao et al., 2001). Эти процессы протекают в относительно мягких условиях: при температурах от десятков до первых сотен  $^{\circ}C$  и атмосферном давлении. Замещение  $Ti$  на  $Nb$  в титаносиликатном микропористом катализаторе ETS-10 позволяет резко повысить выход изобутена в реакции дегидроксилирования трет-бутанола при  $250^{\circ}C$  (Rocha e. a., 1999). Олефины (в частности, изобутен) склонны к полимеризации в присутствии атомов переходных металлов. Таким образом, последняя реакция представляет интерес для понимания возможных механизмов битумообразования в пегматитах. Исходя из вышесказанного, а также из результатов анализа микрогетерогенных сростаний битуминозных веществ с высокониобиевыми силикатами в пегматитах Хибин, можно заключить, что их тесная пространственная связь обусловлена каталитическими свойствами таких силикатов.

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 агапитовых 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, из сопоставления данных по гранитным и щелочным агапитовым пегматитам 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 и REE, U в углях могут достигать промышленно значимых концентраций (Арбузов, Ершов, 2007; Юдович, Кетрис, 2001).

Главные различия, отражающие геохимическую специфику двух формаций – редкометальных гранитных и агпаитовых пегматитов – заключаются в составе преобладающих минеральных вростков (силикаты Th в «карбоцере», фосфаты и оксиды U и Th в тухолите). Образование карбурана, в отличие от тухолита и битумов щелочных пегматитов, очевидно, происходило путём замещения кристаллов уранинита органическим веществом. Аналогичный процесс был воспроизведён в лабораторных условиях (Дымков и др., 2002), когда в результате взаимодействия настурана с тяжёлой нефтью при 300°C и 195 атм. в течение 72 часов произошло корродирование поверхности частиц настурана и их обрастание плёнкой твёрдого битума.

При сравнении углеродистых веществ из гранитных и агпаитовых пегматитов можно заметить, что, несмотря на то, что первые образовались при значительно более высоких температурах, чем битумы щелочных пегматитов, в обоих случаях отложению углеродистого вещества непосредственно предшествует (а в некоторых случаях также и сопутствует ему) кристаллизация минералов Ti, Zr, Nb (а для гранитных пегматитов – также фаз с высокими содержаниями Ta, Hf, Sn). Это лишний раз подтверждает гипотезу о каталитической роли перечисленных высоковалентных переходных элементов в эндогенных процессах образования органических веществ, их полимеризации и частичного окисления до карбонильных, карбоксильных и карбоксилатных соединений. В свою очередь, высокомолекулярные карбонильные, карбоксильные и карбоксилатные соединения обладают ярко выраженным сродством к крупным высоковалентным катионам, таким, как  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ , образуя с ними стабильные комплексы. Таким образом, вся цепь химических превращений, включающая каталитическое образование высокомолекулярных органических соединений (с участием Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Sn), их селективное окисление, образование металл-органических комплексов с  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ , радиолиз органического вещества и кристаллизация минералов перечисленных редких элементов внутри органической матрицы являются закономерными и обусловленными физико-химическими свойствами углерода, водорода, кислорода и высоковалентных редких элементов. В результате этих процессов формируются скопления минерализованных углеродистых веществ, являющиеся природными микрореакторами с повышенными концентрациями, с одной стороны, высоковалентных элементов с высокими силовыми характеристиками (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Sn), а с другой – редкоземельных и/или радиоактивных ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ) элементов. Образующиеся в этих микрореакторах минеральные фазы, среди которых преобладают силикаты (в том числе титано- и ниобосиликаты тория и лантаноидов – см. (Чуканов и др., 2005а; Чуканов и др., 2006; Ермолаева и др., 2007; Ермолаева и др., 2008;

Чуканов и др., 2009) характеризуются уникальным разнообразием. Многие из них неизвестны в других обстановках.

## Заключение

1. Впервые изучены минералы ряда стенструпин-(Ce) - торостенструпин из пород дифференцированного уртит-foyait-луявритового комплекса и комплекса эвдиалитовых луювритов Ловозёрского массива. С возрастанием содержания тория в составе этих минералов уменьшается количество фосфора, что может свидетельствовать о сопряженном 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 форме раннемагматических минералов (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 характером выделения стенструпина.

2. 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) ультращелочная позднепегматитовая, или 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, REE, Ca и Na 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 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 стенstrupин-(Ce) - торостенstrupин, Na,Th- силикатов, беловита, карнасуртита и др. обычно содержат микровключения и/или оторочки битуминозных веществ. Замещение стенstrupина 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 вышеперечисленных редких элементов более ранних стадий не содержат ТБВ. Окисленные производные полиядерных аренов, установленные в составе битумов из Ловозера и Хибин, являющиеся комплексообразователями для тория, способствуют его переносу и концентрированию именно при низких температурах, когда эти металлоорганические комплексы устойчивы. 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. Как показали проведённые автором эксперименты, торий из ловозёрского стенstrupинсодержащего луяврита лучше всего выщелачиваются растворами HCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а *REE* – HCl. Для выщелачивания радиоактивных и редкоземельных элементов из фойяита со стенstrupином наиболее эффективны 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 качестве концентратора при выщелачивании редкоземельных и радиоактивных элементов из ловозёрских пород оптимально использовать современные полимерные сорбенты – сильно набухающие гидрогели.

7. В ходе экспериментов при температурах 400, 550 и 800°C и давлении 1 и 2 кбар натрий-ториевый силикат не образуется. В результате эксперимента при 550°C и 2 кбар получены две фазы, встречающиеся в пегматитах щелочных пород: торит (стабильная фаза с большим полем устойчивости), а также фаза  $\text{H}_x\text{Na}_{3.49}\text{K}_{0.29}\text{Th}_{3.58}[(\text{Si}_{31.42}\text{Al}_{0.58})_{32.00}\text{O}_{76.00-2x}](\text{H}_2\text{O})_n$ , по составу близкая к стисииту  $\text{Th}(\text{Na,Ca})_2\text{K}_{1-x}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$  или торнаситу  $\text{Na}_{12}\text{Th}_3[\text{Si}_8\text{O}_{19}]_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$ . Она могла

вырасти в условиях завершения эксперимента при невысоких температурах и давлениях в качестве закалочной фазы, так как формирует неидiomорфные зёрна. Можно предположить, что поле устойчивости натрий-ториевого силиката лежит в области более низких температур.

## Литература

1. Агаханов А.А., Паутов Л.А., Уварова Ю.А., Соколова Е.В., Хавторн Ф., Карпенко В.Ю., Дусматов В.Д., Семенов Е.И. Араповит  $(U,Th)(Ca,Na)_2(K_{1-x}\square_x)Si_8O_{20}\cdot H_2O$  – новый минерал // Новые данные о минералах. 2004. Вып. 39. С. 14-19.
2. Азарова Ю.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. Продукты и процессы изменения вуоннемиита при низкотемпературном преобразовании ультраагпаитовых пегматитов // ЗВМО. 2002. № 5. С. 112-121.
3. Антонов Л.Б., Борнеман-Старынкевич И.Д., Чирвинский П.Н. Новые жилы с редкоземельными минералами горы Кукисвумчорр в Хибинских тундрах // Хибинские редкие элементы и пирротины. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 173-180.
4. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геология редких элементов в углях Сибири. Томск: Д-Принт, 2007. 468 с.
5. Беловицкая Ю.В. Минералогия и особенности кристаллографии карбонатов семейств бербанкита и анкилита // Дисс. канд. геол.-мин. наук. МГУ. М.: 2002. 177 с.
6. Бородин Л.С., Казакова М.Е. Беловит – новый минерал из щелочных пегматитов // ДАН. 1954. Т. 96. № 3. С. 613-616.
7. Буссен И.В., Елина Н.А. Новые данные о стенструпине Ловозёрского массива // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Т. 4. М.: Ленингр.: Наука, 1965. С. 182-189.
8. Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука, 1972. 295 с.
9. Буссен И.В., Ганнибал Л.Ф., Гойко Е.А., Мерьков А.Н., Недорезова А.П. Ильмайокит, новый минерал из Ловозёрских тундр // ЗВМО. 1972. Ч. 101. № 1. С. 75-79.
10. Буссен И.В., Еськова Е.М., Меньшиков Ю.П., Мерьков А.Н., Семёнов Е.И., Хомяков А.П. Минералогия ультращелочных пегматитов // Проблемы геологии редких элементов. М.: 1978. С. 251-271.
11. Бучаченко А.Л. Ядерно-спиновая селективность химических реакций // Успехи химии. 1995. Вып. 9. С. 863-871.
12. Бушев А.Г., Кузьмин В.И., Пеньков В.Ф., Новгородова М.И., Буслаева Е.Ю., Лобзин Е.В. Органические соединения в минералах пегматитов Памира // Геохимия. 1997. Т. 35. № 3. С. 348-352.
13. Векслер И.В., Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фазовые равновесия в системе лопарит-нефелин // Геохимия. 1983. № 8. С. 1203-1208.
14. Векслер И.В., Когарко Л.Н., Сенин В.Г. Состав равновесных фаз в системе лопарит-нефелин // Геохимия. 1985. № 5. С. 599-607.

15. Векслер И.В., Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Сенин В.Г. Кристаллизация лопарита из луювритового расплава в сухих и водонасыщенных условиях // Геохимия. 1989. № 2. С. 181-191.
16. Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.: Горгеонефтеиздат, 1934. 380 с.
17. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозёрский щелочной массив. М: 1959. 623 с.
18. Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова. Л., 1986. 168 с.
19. Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и CO<sub>2</sub>, содержащихся в щелочных изверженных породах Хибинского, Ловозерского и Илимаусакского массивов // Геохимия. 1967. Т. 176. № 4. С. 914-917.
20. Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Изотопный состав углерода битумов изверженных и метаморфических пород // ДАН. 1968. Т. 182. № 1. С. 186-189.
21. Герасимовский В.И. Геохимия Илимаусакского щелочного массива. М.: Наука, 1969. 172 с.
22. Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозёрского щелочного массива. М.: Наука, 1966. 395 с.
23. Дементьев В.С., Сыромятников Н.Г. О форме нахождения изотопов тория в грунтовых водах // Геохимия. 1965. № 2. С. 211-218.
24. Дёмин Ю.И., Дёмина Л.И. Торий в горных породах и рудах - источник радиационной опасности в горнорудных районах (соотношение природной и техногенной радиации). М.: ГЕОС, 1999. 51 с.
25. Дифрактометрическая диагностика природных рентгеноаморфных органических образований типа битумов. М.: ВИМС, 1986. 14 с.
26. Дроздовская А.А., Мельник Ю.П. Новые экспериментальные и расчетные данные о миграции тория в гипергенных условиях // Геохимия. 1968. № 4. С. 402-410.
27. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. Термодинамика сильнонабухающих полимерных гидрогелей // Высокомолекулярные соединения, А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321-327.
28. Дымков Ю.М., Кунц А.Ф., Дойникова О.А. Образование твёрдого битума в процессе взаимодействия настурана и нефти при 300°C // ДАН. 2002. Т. 387. №1. С. 90-94.
29. 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.
30. 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.



31. Еськова Е.М., Семёнов Е.И., Хомяков А.П. Умбозерит – новый минерал // ДАН СССР. 1974а. Т. 216. № 1. С. 169-171.
32. Еськова Е.М., Семёнов Е.И., Хомяков А.П., Казакова М.Е., Сидоренко О.В. Лапландит, новый минерал // ЗВМО. 1974б. Ч. 103. Вып. 5. С. 571-575.
33. Еськова Е.М., Семёнов Е.И., Хомяков А.П., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г. Сажинит, новый силикат натрия и редких земель // ЗВМО. 1974в. Ч. 103. Вып. 3. С. 338-341.
34. Жиров К.К., Бандуркин Г.А. Минералого-геохимические особенности акцессорных карбуранов из пегматитов Северной Карелии и Кольского полуострова // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, 1968. №6. С. 210-220.
35. Задов А.Е., Чуканов Н.В., Пеков И.В. Уранпирохлор из ультращелочного пегматита в Ловозерском массиве // Карбонатиты Кольского полуострова. СПб: СПбГУ, 1999. С. 57-58.
36. Зезин Р.Б., Соколова М.Н. Макропроявления углеродистых веществ в гидротермальных образованиях Хибинского массива // ДАН СССР. 1967. Т.177. № 4. С. 921-924.
37. Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы C-H-N-O-S в рТ-условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. №2. С. 131-145.
38. Икорский С.В. О закономерностях распределения и времени накопления углеводородных газов в породах Хибинского щелочного массива // Геохимия. 1977. № 11. С. 1625-1634.
39. Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. С-Пб: Наука, 1992. 179 с.
40. Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агпайтовых магм // М: Наука, 1977. 225 с.
41. Когарко Л.Н., Костольяни Ч., Рябчиков И.Д. Геохимия восстановленного флюида щелочных магм // Геохимия. 1968. № 12. С. 1688-1695.
42. Когарко Л.Н., Крамм У., Блэксланд А., Грауэрт Б., Петрова Е.Н. Возраст и происхождение щелочных пород Хибинского массива (изотопия рубидия и стронция) // ДАН СССР. 1981. Т. 260. № 4. С. 1001-1004.
43. Когарко Л.Н., Крамм У., Грауэрт Б. Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива (изотопия рубидия и стронция) // ДАН. 1983. Т. 268. № 4. С. 970-972.
44. Козлов В.П., Токарев Л.В. Основы генетической классификации каустобиолитов. М.: Гостоптехиздат, 1957. 88 с.
45. Колесов Г.М. Определение микроэлементов. Нейтронно-активационный анализ в геохимии и космохимии // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 1. С. 56.
46. Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1996. 221 с.

47. Костылёва-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Икорский С.В. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978а. Т. 1. Магматизм и постмагматические преобразования. 228 с.
48. Костылёва-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978б. Т. 2. Минералы. 585 с.
49. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М. Синтез уссингита в присутствии гидроксида натрия // Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2007а., с. 43.
50. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М., Ковальский А.М. Устойчивость уссингита в гидротермальных условиях // Международное совещание «Щелочной магматизм Земли и его рудоносность». Киев. 2007б. С. 122-124.
51. Кравцов А.И. Газоносность Хибинских апатитовых месторождений // В кн.: Вопросы геологии, минералогии и петрографии Хибинских тундр. М.-Л.: АН СССР, 1961. С. 77-88.
52. Кузьменко М.В. Гидроцерит // Тр. ИМГРЭ. 1961. Вып. 7. С. 25-26.
53. Кузьменко М.В., Кожанов С.И. Новый минерал карнасуртит // Тр. ИМГРЭ. 1959. 2. С. 95-98.
54. Куприянова И.И., Столярова Т.И., Сидоренко Г.А. О новом силикате тория – торостенструпине // ЗВМО. 1962. Ч. 91. Вып. 3. С. 325-330.
55. Лабунцов А.Н. Карбоцер. // Минералы Хибинских и Ловозёрских тундр. М.-Л.: АН СССР, 1937. С. 445-447.
56. Лабунцов А.Н. Пегматиты Северной Карелии и их минералы // В кн.: Пегматиты СССР. М.: АН СССР, 1939. Т. 2. 260 с.
57. Леонова Л.Л., Удальцова Н.И. Геохимия урана и тория в вулканическом процессе на примере Курило-Камчатской зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 103 с.
58. Линде И.Ф. О природных газах в горных породах Хибинского щелочного массива // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 1961. № 9. С. 78-93.
59. Лоскутов А.В., Полежаева Л.И. К вопросу о природе хибинских карбоцеров // Матер. по минер. Кольского п-ва. В. 6. Л.: Наука, 1968. С. 276-281.
60. Нивин В.А. Состав и распределение газовой фазы в породах Ловозёрского месторождения // Геология рудн. месторождений. 1985. Т. 27. № 3. С. 79-83.
61. Нивин В.А. Газонасыщенность минералов в связи с проблемой происхождения углеводородных газов в породах Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов // Геохимия. 2002. № 9. С. 976-992.

62. Нивин В.А. Вариации состава углеводородных газов в Ловозёрском массиве и возможные геологические следствия // Петрология и минералогия Кольского региона. 2008. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. С. 319-321.
63. Николаев Д.С., Лазарев К.Ф., Гращенко С.М. Концентрация изотопов тория в водах Азовского моря // ДАН СССР. 1961. Т. 138. № 3. С. 674-676.
64. Паутов Л.А., Агаханов А.А., Соколова Е.В., Кабалов Ю.К. Туркестанит –  $\text{Th}(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{K}_{1-x}\text{X})[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал со двойными четверными Si-O кольцами // ЗВМО. 1997. № 6. С. 45-55.
65. Пеков И.В. Минералогия редкоземельных элементов в высокощелочных пегматитах и гидротермалитах (на примере Хибинского, Ловозёрского и Илимаусакского массивов) // Дисс. канд. геол.-минер. наук. М.: МГУ, 1997. 237 с.
66. Пеков И.В. Иттриевая минерализация в Хибино-Ловозерском щелочном комплексе (Кольский полуостров) // ЗВМО. 1998. № 5. С. 66-85.
67. Пеков И.В. Ловозёрский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001а. 432 с.
68. Пеков И.В. Урановая минерализация и поведение урана в ультращелочных пегматитах Ловозерского массива. Кольский полуостров // Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях. Годичная сессия МО ВМО. М., 2001б. С. 115.
69. Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дисс. докт. геол.-минер. наук. М.: МГУ, 2005. 652 с.
70. Пеков И.В., Павлов Н.В. Пегматитовая залежь «Юбилейная» – заповедник редких минералов // Мир камня. 1995. № 5-6. С. 9-14.
71. Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). М.: ТО "Земля", 2004. 172 с.
72. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Елецкая О.В., Хомяков А.П., Меньшиков Ю.П. Беловит-(Ce): новые данные, уточненная формула и соотношение с другими минералами группы апатита // ЗВМО. 1995. № 2. С. 98-110.
73. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Кононкова Н.Н., Пушаровский Д.Ю. Редкометалльные «цеолиты» группы илерита // Новые данные о минералах. 2003. В. 38. С. 20-33.
74. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Турчкова А.Г. Новое в минералогии Хибинского массива // Тез. докл. Матер. Междунар. симпозиума “Минералогические музеи в XXI веке”. СПб. 2000. С. 80-82.
75. Пеков И.В., Екименкова И.А., Кононкова Н.Н. Торостенструпин из Ловозерского массива и изоморфный ряд стенструпин-(Ce) – торостенструпин // ЗВМО. 1997. № 6. С. 35-44.

76. Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В., Чуканов Н.В. Цеолиты щелочных массивов. М.: МГУ, 2004. 168 с.
77. Пеньков В.Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ. М.: Недра, 1996. 223 с.
78. Петерсилье И.А. Углеводородные газы и битумы интрузивных массивов центральной части Кольского полуострова // Изв. АН СССР. Серия геология. 1959. № 1. С. 56-62.
79. Петерсилье И.А. Газы и рассеянные битумы горных пород некоторых интрузивных массивов Кольского полуострова. Апатиты: изд-во АН СССР, 1960. 44 с.
80. Петерсилье И.А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.-Л.: Наука, 1964. 171 с.
81. Петерсилье И.А., Павлова М.А., Малашкина В.Т. Новые данные о составе органического вещества в породах и минералах Хибинского массива и характере его изменения при повышенных температурах // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, 1969. №7. С. 203-209.
82. Поляков А.И. Геохимия тория в щелочных породах Кольского полуострова. М.: Наука, 1970. 165 с.
83. Попов С.М. Содержание воды и газов в карбурате // Труды радиевого инст. 1957. Т. 5. Вып. 2. С. 256-286.
84. Руденко А.П., Кулакова И.И. Физико-химическая модель абиогенного синтеза углеводородов в природных условиях // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1986. Т. 31. № 5. С. 518-526.
85. Рябчиков Д.И., Гольбрайх Е.К. Аналитическая химия элементов. Торий. М.: 1960. 295 с.
86. Саввин С.Б., Колесов Г.М., Михайлова А.В. Водные системы: концентрирование и определение металлов с использованием полимерных гидрогелей и нейтронно-активационного анализа // Вода: химия и экология. 2009. № 9. С. 37-40.
87. Салтыкова А.К., Ситникова М.А., Шахмурадян А.Р., Евдокимов М.Д. Петролого-минералогические особенности мурманитовых люавритов северной части Ловозёрского щелочного массива // Тез. докл. Материалы Международного симпозиума "Минералогические музеи". СПб. 1998. С. 109-110.
88. Семёнов Е.И. Новые данные о нордите // Труды Мин. Музея. 1961. № 11. 199-201.
89. Семёнов Е.И. Минералогия редких земель. М.: ИМГРЭ АН СССР, 1963. 412 с.
90. Семёнов Е.И. Минералогия щелочного массива Илимаусак. М.: Наука, 1969. 165 с.
91. Семёнов Е.И. Минералогия Ловозёрского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.
92. Семёнов Е.И., Казакова М.Е. Гидроторит в пегматитах Ловозёрского щелочного массива // Тр. ИМГРЭ. 1961. Вып. 7. С. 123-129.
93. Семёнов Е.И., Дусматов В.Д. К минералогии щелочного массива Дара-и-Пиоз (Центральный Таджикистан) // ДАН Тадж. ССР. 1975. Т. 18. № 11. С. 39-41.

94. Семёнов Е.И., Кочемасов Г.Г., Быкова А.В. Циркелит и розенбушит из контактово-метасоматических пород Ловозёрского массива // Тр. ИМГРЭ. 1963. Вып. 15. С. 106-109.
95. Семёнов Е.И., Еськова Е.М., Капустин Ю.Л., Хомяков А.П. Минералогия щелочных массивов и их месторождений. М.: Наука, 1974. 247 с.
96. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: 1970. 283 с.
97. Соколова М.Н. К минералогии глубоких горизонтов апатитового месторождения Кукисвумчорр в Хибинских тундрах // ДАН СССР. 1965. 160. № 1. С. 193-203.
98. Субботин В.В., Субботина Г.Ф. Минералы группы пирохлора в фоскоритах и карбонатитах Кольского полуострова // Вестник МГТУ. Тр. Мурман. гос. техн. Ун-та. 2000. Т. 3. № 2. С. 273-284.
99. Сыромятников Н.Г., Иванова Э.И., Трофимова Л.А. Радиоактивные элементы как геохимические индикаторы породы- и рудообразования. М.: Атомиздат, 1976. 232 с.
100. Тихоненков И.П., Тихоненкова Р.П. Контактные породы Ловозёрского массива, их генезис и особенности распределения в них редкометальной минерализации // Тр. ИМГРЭ. 1960. Вып. 4. С. 185-202.
101. Тихоненков И.П., Тихоненкова Р.П. К минералогии контактной зоны Ловозёрского массива // Редкие элементы в массивах щелочных пород. Труды ИМГРЭ. 1962. Вып. 9. С. 3-35.
102. Тихоненкова Р.П., Казакова М.Е. Ортит из метасоматитов массивов нефелиновых сиенитов // Минералогия и генетические особенности щелочных массивов. М.: Наука, 1964а. С. 45-48.
103. Тихоненкова Р.П., Казакова М.Е. Первая находка бербанкита в массиве нефелиновых сиенитов // Минералогия и генетические особенности щелочных массивов. М.: Наука, 1964б. С. 40-44.
104. Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации // Тр. ВНИГРИ. 1961. Вып. 185. С. 47-54.
105. Ферсман А.Е. Пегматиты, их научное и практическое значение. Т. 1. Гранитные пегматиты. Л.: АН СССР, 1931. 646 с.
106. Ферсман А.Е. Пегматиты. М.-Л.: АН СССР, 1940. 712 с.
107. Флоровская В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И., Пиковский Ю.И., Теплицкая Т.А. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М.: Наука, 1968. 250 с.
108. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
109. Хомяков А.П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 195 с.

110. Хомяков А.П., Семёнов Е.И., Казакова М.Е. Новые данные об умбозерите // Новые данные по минералогии месторождений щелочных формаций. М: ИМГРЭ, 1979. С. 8-9.
111. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. Пятенкоит-(Y)  $\text{Na}_5(\text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd})\text{TiSi}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - новый минерал // ЗВМО. 1996. Ч. 125. № 4. С. 72-79.
112. Хомяков А.П., Феррарис Дж., Беллузо Е., Бритвин С.Н., Нечелюстов Г.Н., Соболева С.В. Сейдит-(Ce)  $\text{Na}_4\text{SrCeTiSi}_8\text{O}_{22}\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал с цеолитными свойствами // ЗВМО. 1998. Ч. 127. № 4. С. 94-100.
113. Чуканов Н.В. О инфракрасных спектрах силикатов и алюмосиликатов // ЗВМО. 1995. Ч. 124. № 3. С. 80-85.
114. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. 227-246.
115. 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). 2005а. Т. 40. С. 80-94.
116. Чуканов Н.В., Шлюкова З.В., Некрасов А.Н. Проявление битуминозных веществ в пегматите г. Хибинпахкчорр (Хибинский массив) // Минералогические исследования в решении геологических проблем. Материалы годичной сессии МО РМО, Москва, 14 декабря 2005б. С. 136-138.
117. 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.
118. Чуканов Н.В., Ермолаева В.Н., Пеков И.В., Лаhti С. Углеродистые вещества пегматитах различных генетических типов и их роль в формировании минеральных ассоциаций // Новые данные о минералах. М.: ООО «Альтум», 2009. Вып. 44. С. 11-23.
119. Чуканова (Ермолаева) В.Н. Особенности поведения тория на пегматитовом, гидротермальном и гипергенном этапах эволюции высокощелочных массивов // Всероссийский семинар “Геохимия магматических пород”. М.: ГЕОХИ РАН, 2002. С. 101-102.
120. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Когарко Л.Н., Вилльямс 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.

121. Чуканова (Ермолаева) В.Н., Пеков И.В., Чуканов Н.В. О натрий-ториевых силикатах в ультращелочных пегматитах Ловозёрского массива, Кольский полуостров // Тез. докл. Труды XXI Всероссийского семинара и школы Щелочной магматизм Земли. 3-5 сентября. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, 2003, с. 167-168.
122. Шаталов В.В., Фазлуллин М.И. Подземное выщелачивание урана и пути его совершенствования // Цветные металлы. 2003. № 4. С. 35–39.
123. Шахмурадян А.Р. Минералы группы перовскита из горных пород щелочных магматических формаций Кольского полуострова // Дисс. канд. геол.-минер. наук. СПб.: СпбГУ, 1996. 306 с.
124. Шлюкова З.В. Минералогия контактовых образований Хибинского массива. М.: Наука, 1986. 96 с.
125. Щербина В.В. Поведение урана и тория в условиях сульфатно-карбонатной и фосфатной среды зоны гипергенеза // Геохимия. 1957. № 6. С. 493-507.
126. Щёголева Г.Н., Когарко Л.Н., Романчев Б.П., Кригман Л.Д. Параметры ультраагпаитового щелочного пегматитообразования // Минералообразующие флюиды и рудогенез. Киев: Наукова Думка, 1988. С. 73-79.
127. Эфендиев Г.Х., Алекперов Р.А., Нуриев А.Н. Вопросы геохимии радиоактивных элементов нефтяных месторождений. Баку: Изд-во АН АзССР, 1964. 150 с.
128. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Уран в углях. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2001. 80 с.
129. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2006. 538 с.
130. Юшкин Н.П., Гордиенко В.В., Ковалёва О.В., Ликберг П.Л. Твёрдые углеводороды с самородными металлами из пегматита Гласбергет, Швеция // ЗВМО. 2000. Ч. 129. № 5. С. 1-12.
131. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, 1999. 326 с.
132. Amer H.A., Shawky S., Hussein M.I., Abd El-Hady M.L. Radiological study of exposure levels in El Maghara underground coal mine // Journal of Environmental Monitoring. 2002. Vol. 4. № 4. P. 583-587.
133. Ansell V.E., Chao G.Y. Thornasite, a new hydrous sodium thorium silicate from Mont St-Hilaire, Quebec // Can. Min. 1987. Vol. 25. P. 181-183.
134. Atencio D., Carvalho F.M.S., Matioli P.A. Coutinhoite, a new thorium uranyl silicate hydrate, from Urucum mine, Galileia, Minas Gerais, Brazil // Amer. Miner. 2004. Vol. 89. P. 721-724.
135. Balogun F.A., Mokobia C.E., Fasasi M.K., Ogundare F.O. Natural radioactivity associated with bituminous coal mining in Nigeria // Elsevier. 2003. A 505. P. 444-448.

136. Barthauer G.L., Rules C.L., Pearce D.W. Investigation of tucholite // *Am. Mineral.* 1953. 38. 802-814.
137. Bednar A.J., Gent D.B., Gilmore J.R., Sturgis T.C., Larson S.L. Mechanisms of thorium migration in a semiarid soil // *Journal of Environmental Quality*. 2004. Vol. 33. № 6. P. 2070-2077.
138. Beeskov B., Treloar P.J., Rankin A.H., Vennemann T.W., Spangenberg J. A reassessment of models for hydrocarbon generation in the Khibiny nepheline syenite complex, Kola peninsula, Russia // *Lithos*. 2006. V. 91. P. 1-18.
139. Berndt M.E., Allen D.E., Seyfried W.E. Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300°C and 500 b // *Geology*. 1996. V. 24. P. 351-354.
140. Bøggild O.B. The Mineralogy of Greenland // *Meddel. om Grønland*. 1953. Bd. 149. № 3. 442 p.
141. Boyle R.W., Steacy H.R. An auriferous radioactive hydrocarbon from the Richardson mine, Eldorado, Ontario // *Geol. Surv. Can. Pap.* 1973. 73-1A. 282-285.
142. Brandão P., Philippou A., Rocha J., Anderson M.W. Gas-phase synthesis of MTBE from methanol and t-butanol over the microporous niobium silicate AM-11 // *Catalysis Letters*. 2001. Vol. 73. No. 1. P. 59-62.
143. Buchachenko A.L. Magnetic isotope effect: Nuclear spin control of chemical reactions // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. P. 9995-10001.
144. Chakhmouradian A.R., Sitnikova M.A. Radioactive minerals from murmanite-lorenzenite tinguaites at Mt. Selsurt, Lovozero complex, Kola Peninsula // *Eur. J. Mineral.* 1999. V. 11. P. 871-878.
145. Charbonneau B.W., Jonasson I.R., Ford K.I. Cu-U mineralization in the Marth Formation Paleozoic rocks of the Ottawa – St. Lawrence Lowlands // *Geol. Surv. Can. Pap.* 1975. 75-1A. 229-233.
146. Chukanov N.V., Kumpanenko I.V. Cluster approach in the vibrational spectroscopy of polymers // *Chem. Phys. Letters*. 1988. Vol. 146. Nos. 3-4. P. 211-215.
147. Chukanov N.V., Pekov I.V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: mineralogical and crystal-chemical aspects // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2005. Vol. 57. P. 105-143.
148. Eakin P.A., Gize A.P. Reflected-light microscopy of uraniferous bitumens // *Mineral. Mag.* 1992. Vol. 56. P. 85-99.
149. Ellsworth R.V. Thucholite, a remarkable primary carbon mineral from the vicinity of Parry Sound, Ontario // *Am. Min.* 1928a. 13. 419-442.
150. Ellsworth R.V. Thucholite and uraninite from the Wallingford mine near Buckingham, Quebec // *Am. Min.* 1928b. 13. 442-448.



151. Ellsworth R.V. Rare-element minerals of Canada // Can. Dep. Mines Tech. Surv. Econ. Geol. 1932. Ser. 11. P. 268-269.
152. Gervasini A., Picciau C., Auroux A. Characterization of copper-exchanged ZSM-5 and ETS-10 catalysts with low and high degrees of exchange // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. Vol. 35-36. P. 457-469.
153. Jonasson I.R., Charbonneau B.W., Ford K.L. On the nature and formation of radioactive hydrocarbons from the Ordovician rocks of the Ottawa area // Geol. Surv. Can. Pap. 1977. 77-1B. 109-111.
154. Joubin F.R. Uranium deposits of the Algoma District, Ontario // Can. Inst. Min. Metall. Trans. 1954. 58. 431-437.
155. Kartashov P.M., Ferraris G., Soboleva S.V., Chukanov N.V. Caryochroite, a new heterophyllosilicate mineral from Kola peninsula (Russia) related to nafertisite // Canad. Miner. 2006. Vol. 44. P. 1331-1339.
156. Khomyakov A.P., Sørensen H. Zoning in steenstrupine-(Ce) from the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland: a review and discussion // Geology of Greenland Survey Bulletin. 2001. 190. P. 109-118.
157. Kogarko L. N., Williams C. T., Woolley A. R. Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, agpaitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia // Mineralogy and Petrology. 2002. Vol. 74. P. 1-24.
158. Kogarko L.N., Williams C.T. and Woolley A.R. Compositional evolution and cryptic variation in pyroxenes of the peralkaline Lovozero intrusion, Kola Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2006. Vol. 70(4), pp. 371-383.
159. Konnerup-Madsen J., Holm P.M., Rose-Hansen J. An experimental study of the composition of steenstrupine in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution // Rapp. Grøn. Geol. Unders. 1981. № 103. P. 113-118.
160. Lahti S. The granitoids and pegmatites of the Eräjärvi area. In: Geological Survey of Finland. 1989. Guide 26. P. 26-36.
161. Li Y., Krivovichev S.V., Burns P.C. The crystal structure of thornasite, Na<sub>12</sub>Th<sub>3</sub>[Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>]<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>: a novel interrupted silicate framework // American Mineralogist, vol. 85, № 10, october 2000, p. 1521-1525.
162. Lisitsin D., Bosio P. An interesting find of thorostenstrupine and steenstrupine-(Ce) at Mt. Koashva, Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) // Rivista Mineralogica Italiana. 2001. 4. P. 225-229.
163. Loghinov A.P., Kozyrenko V.N., Mikhailov I.D., Chukanov N.V., Kumpanenko I.V. Generalized Coupled Oscillator Model for Defect Polymers. I. Calculation of Frequency Bands of n-paraffins, Fatty Acids and Glymes // Chemical Physics. 1979. Vol. 36. No. 2. P. 187-196.

164. Makovicky E., Karup-Møller S. Crystalline steenstrupine from Tunugdliarfik in the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 1981. Bd. 140. Hf. 3. P. 300-330.
165. Mandarino J.A., Back M.E. *Fleischer's Glossary of Mineral Species*. Tucson: Mineralogical Record Inc., 2004. 309 pp.
166. McCready A.J., Stumpel E.F., Melcher F. U/Th-rich bitumen in Archean granites and Paleoproterozoic metasediments, Rum Jungle Moneral Field, Australia: implications for mineralizing fluids // *Geofluids*. 2003. Vol. 3. № 3. P. 147-159.
167. Mecking S., Held A., Bauers F.M. Aqueous catalytic polymerization of olefins. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 47. P. 544-561.
168. Mikulski S.Z., Stein H.J. Re-Os age for molybdenite from the West Sudetes, SW Poland // *Granitoids in Poland*. 2007. № 1. P. 203-216.
169. Moore P.B., Shen J. Crystal structure of steenstrupine: a rod structure of unusual complexity // *Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt.* 1983. Vol. 31. P. 47-67.
170. Mueller G. Discussion of evidences indicating the extence of petroleums of distinct genetical histories // *Rep. 22<sup>nd</sup> Int. Geol. Congr. (Delhi)*. 1969. 1. 38-63.
171. Murphy R.J., Lenhart J.J., Honeyman B.D. The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloids Surf.* 1999. A 157. P. 47-62.
172. Nakayama Y., Maeda N., Yasuda H., Shiono T. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by tantalum and niobium complexes with chelating O-donor ligands // *Polymer International*. 2008. Vol. 57. No. 7. P. 950-956.
173. Nivin V.A., Treloar P.J., Konopleva N.G., Ikorsky S.V. A review of the occurrence, form and origin of C-bearing species in the Khibiny alkaline igneous complex, Kola Peninsula, NW Russia // *Lithos*. 2005. V. 85. P. 93-112.
174. Otero Arean C., Turnes Palomino G., Zecchina A. et al. Vibrational spectroscopy of carbon monoxide and dinitrogen adsorbed on magnesium-exchanged ETS-10 molecular sieve // *Catalysis Letters*. 2000. Vol. 66. No. 4. P. 231-235.
175. Parnell J. Mineralogy of rare-earth «thucholite», Parry Sound, Ontario // *Can. Mineral.* 1990. 28. 357-362.
176. Pekov I.V. The Palitra Pegmatite, a newly discovered hyperalkaline pegmatite in the Lovozero Massif, Kola Peninsula, Russia // *Miner. Record*. 2005. Vol. 36. № 5. P. 397-416.
177. Pekov I.V., Chukanov N.V. Microporous framework silicate minerals with rare and transition elements: Minerogenetic aspects // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2005. Vol. 57: Micro-and mesoporous mineral phases. Editors: G.Ferraris & S.Merlino. P. 145-171.
178. Pekov I.V., Chukanov N.V., Rønsbo J.G., Sørensen H. Erikite – a pseudomorph after vitusite // *N. Jb. Miner. Mh.* 1997. № 3. P. 97-112.

179. Pekov I. V., Ekimenkova I. A. Two rare-earth-rich mineral associations in the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland // *Geology of Greenland Survey Bulletin*. 2001. 190. P. 143-144.
180. Perrault G., Richard P. L'ëkanite de Saint-Hilaire // *Can. Mineral*. 1973. V. 11. № 5. P. 913-929.
181. Petersen O.V., Johnsen O., Micheelsen H.I. Turkestanite from the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland // *N. Jb. Miner. Mh.* 1999. 9. P. 424-432.
182. Philippou A., Naderi M., Pervaiz N. et al. N-hexane reforming reactions over basic Pt-ETS-10 and Pt-ETAS-10 // *J. Catal.* 1998. Vol. 178. P. 174-185.
183. Philippou A., Brandão P., Ghanbari-Siahkali A., Dwyer J., Rocha J., Anderson M.W. Catalytic studies of the novel microporous niobium silicate AM-11 // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 207. No. 1-2. P. 229-238.
184. Platt R.G., Rose-Hansen J. The system ussingite-water and its bearing on crystallization in peritectic portions of the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  at 1 kb total pressure // *J. Geol.* 1975. V. 83. № 6. P. 763-772.
185. Potter J., Longstaffe F.J. A gas-chromatograph, continuous flow-isotope ratio mass-spectrometry method for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  measurement of complex fluid inclusion volatiles: Examples from the Khibina alkaline igneous complex, northwest Russia, and the South Wales coalfields // *Chemical Geology*. 2007. V. 244. P. 186-201.
186. Richard P. P., Perrault G. Structure Cristalline de l'ëkanite de St-Hilaire // *Acta Cryst.* 1972. B. 28. P. 1994-1999.
187. Rocha J., Brandão P., Pedrosa de Jesus J.D., Philippou A., Anderson M.W. Synthesis and characterization of microporous titanosilicate ETNbS-10 // *Chem. Commun.* 1999. P. 471-472.
188. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Cryst.* 1969. B. 25. P. 925-946.
189. Sørensen H. On the occurrence of steenstrupine in the Ilimaussaq massif, Southwest Greenland // *Grønlands Geologiske undersøgelse Bulletin*. 1962. № 32. P. 1-253.
190. Sørensen H., Rose-Hansen J., Nielsen B. L., Løvborg L., Sørensen E., Lundgaard T. The uranium deposit of Kvanefjeld, the Ilimaussaq intrusion, South Greenland // *Rapp. Grønlands Geologiske Undersøgelse*. 1974. № 60. P. 3-54.
191. Spence H.S. A remarkable occurrence of thucholite and oil in a pegmatite dyke, Parry Sound, Ontario // *Am. Min.* 1930. 15. 499-520.
192. Spence H.S. Uraninite and thucholite from Pied des Monts, Charlevoix County, Quebec // *Am. Min.* 1940. 25. 711-718.
193. Srinivasan R., Farnon M.F. Polymerization of terminal diynes by niobium(V) catalysts // *Polymer Bulletin*. 1988. Vol. 20. No. 4. P. 359-364.

194. Stevenson J., Mancuso J, Frizado J., Truskoski P, Kneller W. Solid pyrobitumen in veins, Panel mine, Elliot Lake District, Ontario // *Can. Mineral.* 1990. 28. 161-169.
195. Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: its composition and evolution* // Blackwell Scientific, Oxford. 1985. P.312.
196. Zecchina A., Llabre's i Xamena F.X., Paze C. et al. Alkyne polymerization on the titanosilicate molecular sieve ETS-10 // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2000. Vol. 3. P. 1228-1231.
197. Zecchina A., Otero Arean C., Turnes Palomino G. et al. The vibrational spectroscopy of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO and NO adsorbed on the titanosilicate molecular sieve ETS-10 // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 1999. Vol. 7. P. 1649-1657.
198. Zubkova N.A., Pushcharovsky D.Yu., Ivaldi G., Ferraris G., Pekov I.V., Chukanov N.V. Crystal structure of natrite,  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // *N. Jb. Miner. Mh.* 2002. № 2. P. 85-96.