

# МИНЕРАЛОГИЯ ВО ВСЕМ ПРОСТРАНСТВЕ СЕГО СЛОВА



*Часть I. Труды I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященной 120-летию со дня рождения А.Е. Ферсмана и А.Н. Лабунцова. г. Апатиты, 22-23 апреля 2004 г.*

*Часть II. Доклады на Минералогическом семинаре Кольского отделения Российского минералогического общества в 2004 г.*

*Российское минералогическое общество, Кольское отделение*

*Российская академия наук, Кольский научный центр  
Геологический институт*

## *МИНЕРАЛОГИЯ ВО ВСЕМ ПРОСТРАНСТВЕ СЕГО СЛОВА*



*Ч. I. Труды I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященной 120-летию со дня рождения А.Е. Ферсмана и А.Н. Лабунцова. г. Апатиты, 22-23 апреля 2004 г.*

*Ч. II. Доклады на Минералогическом семинаре Кольского отделения Российского минералогического общества в 2004 г.*

*г. Апатиты, 2004*

549(98K)  
M61

УДК 548.0

Минералогия во всем пространстве сего слова. Ч. I. Труды I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященной 120-летию со дня рождения А.Е. Ферсмана и А.Н. Лабунцова. г. Апатиты, 22-23 апреля 2004 г. Ч. II. Доклады на Минералогическом семинаре Кольского отделения Российского минералогического общества в 2004 г. / Ред. д.г.-м.н. Ю.Л. Войтеховский. – Апатиты: Изд-во “К & М”, 2004. – 135 с.

Под общим названием “Минералогия во всем пространстве сего слова” в сборнике объединены статьи, написанные по материалам докладов, оглашенных на I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященной 120-летию со дня рождения А.Е. Ферсмана (1883-1945) и А.Н. Лабунцова (1884-1963) и проходившей в стенах Геологического института КНЦ РАН в г. Апатиты 22-23 апреля 2004 г. (часть I), а также на постоянно действующем Минералогическом семинаре Кольского отделения Российского минералогического общества в течение 2004 г. (часть II). Статьи охватывают очень широкую тематику, актуальную для Кольского региона, и условно могут быть разделены на следующие темы: “Минералогия Хибино-Ловозерского комплекса”, “Минералогия щелочных гранитов и пегматитов”, “Минералогия благородных металлов”, “Общие вопросы минералогии”, “Геохимия и геохронология”, “Технологическая и экспериментальная минералогия”.

Сборник представляет интерес для широкого круга минералогов, геохимиков и технологов, имеющих дело с переработкой минерального вещества.

Рекомендовано к печати Советом Кольского отделения Российского минералогического общества и Ученым советом Геологического института КНЦ РАН.

Рецензент – А.А. Предовский, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Геологического института КНЦ РАН.

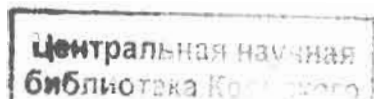


Фото на обложке – А.Е. Ферсман с А.Н. Лабунцовым после похода на озеро Имандра у дома научной станции Тьетта на берегу озера Малый Вудъявр, Хибины, июль 1930 г. Фото Е.Л. Кринова. Эмблема научной сессии на титульном листе – автор Ю.Л. Войтеховский.

- © Коллектив авторов, 2004
- © Кольское отделение Российского минералогического общества, 2004
- © Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, 2004

## СОДЕРЖАНИЕ

### ЧАСТЬ I. ТРУДЫ I ФЕРСМАНОВСКОЙ НАУЧНОЙ СЕССИИ КОЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА, ПОСВЯЩЕННОЙ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ А.Е. ФЕРСМАНА И А.Н. ЛАБУНЦОВА.

Ю.Л. Войтеховский. Открытие I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества . . . . .	6
Ф.П. Митрофанов. Приветствие участников I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества . . . . .	6

#### СЕКЦИЯ “МИНЕРАЛОГИЯ ХИБИНО-ЛОВОЗЕРСКОГО КОМПЛЕКСА”

О.А. Агеева. Минералогия ультракалийевых пород Хибинского массива . . . . .	8
Ю.В. Азарова. Эволюция минералообразования в породах комплекса луюврит-малиньитов Хибинского массива . . . . .	12
Ю.В. Азарова. “Высоконатриевый маунтинит” из “порфириовидных малиньитов” комплекса луюврит-малиньитов Хибинского массива . . . . .	15
Б.Е. Боруцкий. Минералогическое картирование мельтейгит-уртитов в Хибинском плутоно-вулканическом комплексе . . . . .	17
+ О.Б. Дудкин. О роли минералогических исследований в металлогеническом анализе . . . . .	24
+ О.Б. Дудкин. Минералого-геохимические признаки крупнейших эндогенных месторождений фосфора . . . . .	26
+ Ю.А. Михайлова, Я.А. Пахомовский, Ю.П. Меньшиков. Таусонит, бадделеит и вуорелайненит из роговиков г. Каскаснюнчорр, Хибинский массив . . . . .	28
И.В. Пеков, Н.В. Чуканов, А.Г. Турчкова, В.Г. Гришин. Новое в минералогии Ловозерского массива . . . . .	30
+ Н.В. Сорохтина, А.В. Волошин, Я.А. Пахомовский, Е.А. Селиванова. Первая находка дациншанита-(Се) на Кольском полуострове . . . . .	34
+ В.Н. Яковенчук, Г.Ю. Иванюк, Я.А. Пахомовский, Ю.А. Михайлова. Самородные элементы Хибинского и Ловозерского массивов . . . . .	37

#### СЕКЦИЯ “МИНЕРАЛОГИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ И ПЕГМАТИТОВ. МИНЕРАЛОГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ.”

+ Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенщиков. Комбинации куба и октаэдра в связи с кристалломорфологией алмаза (предварительные результаты) . . . . .	40
+ Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенщиков. Потенциально стабильные фуллерены, их (Au, PGE)-содержащие производные и биологические гомологи . . . . .	44
+ А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.Э. Савченко, Е.А. Селиванова. Необычные кварц-цирконовые агрегаты в пегматите Белых тундр. Псевдоморфозы и генезис . . . . .	48
+ А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.А. Селиванова, Е.Э. Савченко. Кристаллический гадолинит-(Y) в пегматите щелочных гранитов Белых тундр . . . . .	51
+ А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.Э. Савченко, Е.А. Селиванова. Морфология тенгерита-(Y) из пегматитового тела Белых тундр . . . . .	54
+ Д.А. Габов, В.В. Субботин. Минералы платиновых металлов в малосульфидных рудах Панского массива . . . . .	56
+ Б.В. Гавриленко, Н.Н. Галкин, С.М. Карпов. Месторождения и проявления Au, Ag и PGE с теллуридной и селенидной минерализацией в северо-восточной части Балтийского щита . . . . .	58
+ М.В. Ковалевский, Ф.Ф. Горбачевич, У. Хармс, Х.-А. Дальхайм. Упруго-анизотропные свойства горных пород по разрезу немецкой сверхглубокой скважины (КТВ) в интервале 4.1-4.7 км . . . . .	62
+ Ю.В. Костюк, Л.М. Лялина. Включения U-Th-Pb оксидов в цирконе из амазонитовых пегматитов Канозерского массива щелочных гранитов, Кольский полуостров . . . . .	65
+ В.П. Лютоев, Н.П. Виноградова, П.К. Скуфьин, Ю.В. Глухов, Е.Н. Котова. Дефекты решетки лейкократовых минералов в задачах геологической корреляции сложных полиминеральных комплексов . . . . .	68

† Л.М. Лялина, А.В. Волошин. Внутригранитное пегматитовое тело в массиве Белые тундры и его минералы	72
† П.К. Скуфьин, В.П. Люгоев, Ю.В. Глухов, Е.Н. Котова, Ю.Н. Яковлев. Структурно-минералогические исследования раннепротерозойских осадочных пород Печенгской структуры с разных уровней глубинности	74

### СЕКЦИЯ “ГЕОХИМИЯ И ГЕОХРОНОЛОГИЯ”

В.А. Даувальтер. Минералогический и химический составы донных отложений озер, подверженных влиянию выбросов и стоков ГМК “Норильской никель”	78
† В.А. Нивин, С.В. Икорский, А.А. Аведисян. Газовые компоненты $CH_4$ , $C_2H_6$ , He, Ar в минералах нефелин-сиенитовых и карбонатитовых комплексов Кольской провинции	81
† Е.А. Ниткина, Е.А. Апанасевич, Т.Б. Баянова. Морфологические особенности цирконов в магматических и метаморфических породах: методика выборки цирконов на U-Pb датирование	84
† П.А. Серов, О.Г. Шерстеникова, Т.Б. Баянова. Первичные и вторичные минералы для Rb-Sr и Sm-Nd датирования	87

### СЕКЦИЯ “ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ”

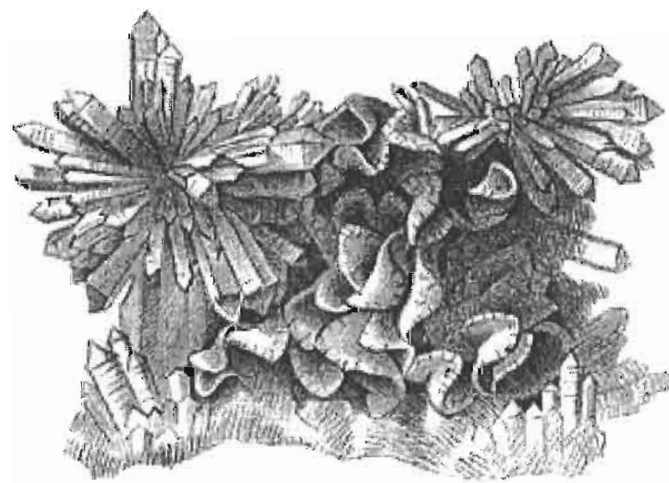
† Ю.Л. Войтеховский, В.И. Скиба. Баланс элементов в горных породах и рудах. Способы решения обратной задачи	91
† Ю.Л. Войтеховский, И.С. Красоткин, А.Л. Лесков. Техногенные сталактиты ловчорритовой и сфеновой обогатительных фабрик горно-химического треста “Апатит”	95
М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. Синтез искусственных галоидных минералов на основе элементов подгруппы титана	99
А.М. Калинин, Е.В. Калинин, В.Н. Макаров. Эффект глубокого насыщения силикатных минералов углекислым газом при тонком диспергировании	102
Е.В. Калинин, А.М. Калинин, В.Н. Макаров. Тонкое измельчение природных алюмосиликатов: механохимическая реакция с диоксидом углерода	106
В.В. Лашук, Т.П. Белогурова, Т.Т. Усачева. Влияние неоднородностей минерального состава и структуры пегматитов Кировогорского железорудного месторождения на их физико-технические свойства как сырья для производства строительного щебня	108
Д.В. Макаров. Исследование электрохимического окисления сульфидных минералов	111
Д.В. Макаров, В.Н. Макаров, И.П. Кременецкая. Закономерности образования гидросиликатов никеля в коре выветривания и техногенных продуктах	114
Д.В. Макаров, О.В. Суворова, Н.М. Кулькова. Диаграммы состояния некоторых систем пироксен-полевошпатового состава	117
Д.Л. Мотов, М.М. Годнева. Рефрактометрические исследования искусственных галоидных минералов	119
Д.П. Нестеров, Д.В. Макаров. Взаимодействие сульфидов медно-никелевых руд с фторирующими реагентами	122

### ЧАСТЬ II. ДОКЛАДЫ НА МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СЕМИНАРЕ КОЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА В 2004 г.

† В.В. Борисова, А.В. Волошин. Минералы Кольского полуострова и коллекция музея Геологического института КНЦ РАН	126
† Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенщиков. Реальный кристаллографический ромбододекаэдр: теория и приложение к гранатам г. Макзапахк	128
Н.А. Мельник, В.В. Лашук, Т.П. Белогурова. Радиационно-технические основы использования вскрышных пород ийолит-уртитового и рихчорритового составов	132

72  
74

78 **ЧАСТЬ I. ТРУДЫ I ФЕРСМАНОВСКОЙ НАУЧНОЙ СЕССИИ КОЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ**  
81 **РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА, ПОСВЯЩЕННОЙ 120-ЛЕТИЮ**  
84 **СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ А.Е. ФЕРСМАНА И А.Н. ЛАБУНЦОВА.**  
87



126  
128  
132

L. Bombicci, 1885

## ОТКРЫТИЕ I ФЕРСМАНОВСКОЙ НАУЧНОЙ СЕССИИ КОЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

Глубокоуважаемые коллеги,

имею честь объявить I Ферсмановскую научную сессию Кольского отделения Российского минералогического общества открытой. В этом году она посвящена знаменательной дате – 120-летию со дня рождения двух замечательных минералогов А.Е. Ферсмана (1883-1945) и А.Н. Лабунцова (1884-1963), много сделавших для изучения недр нашего замечательного края в самый начальный, а потому самый трудный период его освоения. Наша научная сессия проводится под лозунгом Российского минералогического общества “Минералогия во всем пространстве сего слова”, чем подчеркивается ее главная задача – оценить идейный и кадровый потенциал Кольского отделения, основу которого составляют научные сотрудники Геологического института Кольского научного центра РАН и других его подразделений. Заявленные доклады позволяют надеяться, что сессия пройдет плодотворно. Судите сами, среди 63 авторов 12 докторов и 23 кандидата наук из 14 научных и научно-производственных организаций. Из представленных 44 докладов 6 межинститутских, что представляется очень важным. Тематика докладов настолько широка, что позволила оргкомитету сформировать 4 секции с примерно равным представительством: “Минералогия Хибино-Ловозерского комплекса”, “Минералогия щелочных гранитов и пегматитов. Минералогия благородных металлов. Общие вопросы минералогии”, “Геохимия и геохронология” и “Технологическая и экспериментальная минералогия”. В каждой из них есть доклады, актуальные для нашего региона и затрагивающие фундаментальные проблемы минералогии. Мне приятно сообщить вам, что в адрес сессии поступила приветственная телеграмма от самого заслуженного первооткрывателя новых минералов в Хибинских и Ловозерских тундрах доктора геолого-минералогических наук А.П. Хомякова, поддержавшего начинание и пожелавшего нам успешной работы. Наконец, считаю важным отметить следующее. Российское минералогическое общество сегодня имеет статус общественной организации и может позволить себе лишь скромные расходы в рамках членских взносов. Это весьма ограничивает его деятельность. К счастью, в Геологическом институте Кольского научного центра РАН минералогические исследования всегда были в числе приоритетных. И наша научная сессия проводится при его организационной и технической поддержке. Слово для приветствия участников сессии я предоставляю директору института академику РАН Ф.П. Митрофанову.

Председатель Кольского отделения Российского минералогического общества  
Доктор геолого-минералогических наук

*Ю.А. Войтеховский*

## ПРИВЕТСТВИЕ УЧАСТНИКОВ I ФЕРСМАНОВСКОЙ НАУЧНОЙ СЕССИИ КОЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

Глубокоуважаемые коллеги,

мне чрезвычайно приятно приветствовать вас в стенах Геологического института Кольского научного центра РАН по очень торжественному поводу – открытию I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященной 120-летию со дня рождения двух выдающихся минералогов А.Е. Ферсмана и А.Н. Лабунцова. Сейчас много говорится о сложном положении российской науки, ее плохом финансировании и обеспеченности кадрами. Но не следует сбрасывать со счета и творческий подход к делу. Дирекция института целиком поддерживает инициативу Кольского отделения Российского минералогического общества об учреждении регулярной научной сессии имени первого директора Хибинской горной станции АН СССР академика А.Е. Ферсмана и обещает посильную помощь в ее проведении. Как известно, активное геологическое освоение края началось с находки глыб хибинского апатита в долине Вудъявра в 1921 г. Но в первое же десятилетие были найдены эвдиалиты и лопариты Ловозера, редкие металлы, абразивные гранаты и кианиты Кейв, мусковиты Кандалакшского района и Стрельны, медно-никелевые руды Монче-Тундры, ловчорриты Хибин, титаномагнетиты и перовскиты Африканды, железные руды Приимандровского района, магнетиты Ено-Ковдорского массива, оливиниты Хабозера. Сегодня этот список можно расширить, казалось бы, нетрадиционными для нас полезными ископаемыми: элементами группы платины Федорово-Панского интрузива, перспективы которых уже ясны, алмазами на шельфе и дисперсным золотом в зонах стресс-метаморфизма, перспективы которых еще выясняются. Как видите, у минералогов есть огромное поле деятельности. Поэтому предлагаю без лишних слов приступить к делу. Поздравляю вас с открытием I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества и желаю успешной работы.

Директор Геологического института Кольского научного центра РАН  
Академик РАН

*Ф.П. Митрофанов*

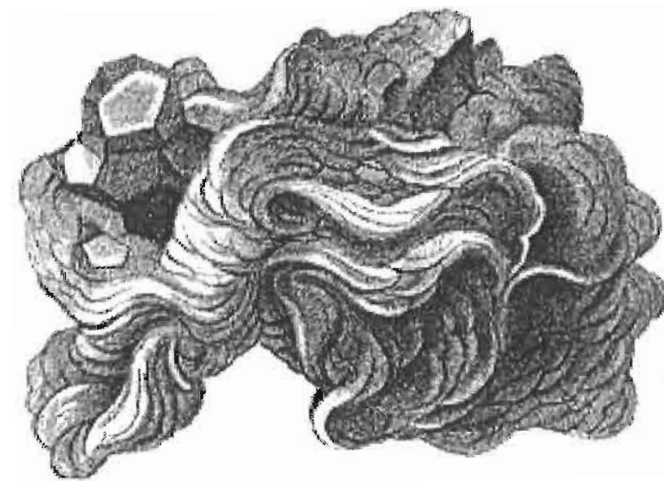
обще-  
льных  
нашего  
прово-  
", чем  
того  
разде-  
ров 12  
докла-  
ла орг-  
о ком-  
сы ми-  
из них  
е при-  
крыва-  
якова,  
е. Рос-  
е лишь  
огиче-  
етных.  
участ-

вский

РАН по  
о мине-  
мана и  
ании и  
а цели-  
и регу-  
мана и  
аходки  
опари-  
ельны,  
лезные  
список  
латины  
в зонах  
еятель-  
й науч-

фанов

## СЕКЦИЯ "МИНЕРАЛОГИЯ ХИБИНО-ЛОВОЗЕРСКОГО КОМПЛЕКСА"



L. Bombicci, 1885



## МИНЕРАЛОГИЯ УЛЬТРАКАЛИЕВЫХ ПОРОД ХИБИНСКОГО МАССИВА

О.А. Агеева. ИГЕМ РАН, Москва

Пойкилитовые нефелиновые сиениты (рискорриты) отличаются от типичных «натриевых» агпайтовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива (хибинитов, фойяитов и др.) текстурами, структурами и химическим составом. Их геохимическую специфику определяет повышенное содержание калия в составе главных породообразующих и аксессуарных минералов.

Еще одной особенностью рискорритов в Хибинском массиве является крайне неустойчивый минеральный и широкие вариации химического состава. Так, содержания главных петрогенных элементов в рискорритах варьируют от соответствующих «натриевым» нефелиновым сиенитам Хибинского массива до приближающих их к псевдолейцитовым сиенитам (Козырева и др., 1990), лейцитифирам (Боруцкий, 1990), фергуситам, италитам (Плечов, Серебряков, 2004) и другим породам калиевого ряда (Рис. 1).

Проведено детальное изучение минералогии и особенностей строения наиболее богатых калием рискорритов (пойкилитовых кальсилитовых сиенитов) Хибинского массива, содержащих 15-22 мас.%  $K_2O$  при 1-4 мас. %  $Na_2O$ . Они слагают локальные зоны или небольшие участки среди «умеренно калиевых» рискорритов ( $K_2O \sim 9-15$  мас. %,  $Na_2O \sim 8-5$  мас. %). Наиболее крупные выходы отмечены близ контакта рискорритов с породами ийолитуртитового комплекса (Плечов, Серебряков, 2004).

Для рассматриваемых пород характерна такситовая текстура, обусловленная неравномерным распределением лейкократовых и меланократовых участков, размер которых колеблется от 10 до 50 мм. Лейкократовые участки сложены гигантскими пойкилокристаллами ортоклаза, включающими скопления таблитчатых выделений кальсилита (размером от 0.01 до 50 мм), которые могут быть ориентированы по отношению друг к другу параллельно (Рис. 2), перпендикулярно или радиально. Отдельные вроски кальсилита внутри одной или нескольких соседних групп характеризуются единой оптической ориентировкой. Полевой шпат во всем объеме пойкилокристал-

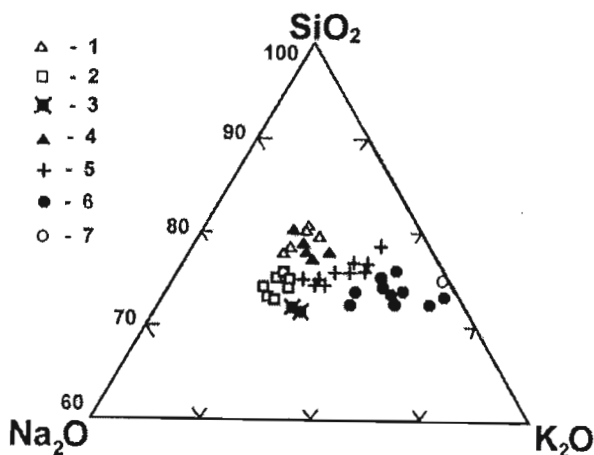


Рис. 1. Соотношение кремнезема и щелочей ( $SiO_2 + Na_2O + K_2O = 100$  мас.%) в рассматриваемых породах Хибинского массива: 1- нефелиновые сиениты (хибиниты, фойяиты); 2- массивные уртиты; 3- «перекристаллизованные уртиты» с содовой минерализацией; 4- «низкокалиевые» рискорриты; 5- «умеренно калиевые» рискорриты; 6 - ультракалиевые породы Хибинского массива; 7 - псевдолейцитовые сиениты Сыннырского массива.

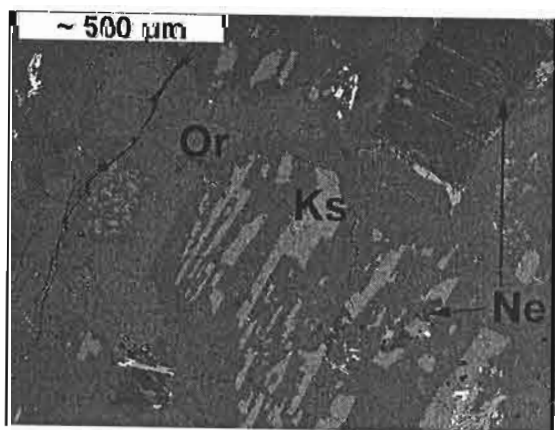


Рис. 2. Лейкократовые участки ультракалиевых пород: Or – ортоклаз (светлый – с повышенным содержанием Ва); Ks – кальсилит; Ne - нефелин (в обратнорассеянных электронах), JSM-5300, Link ISIS.

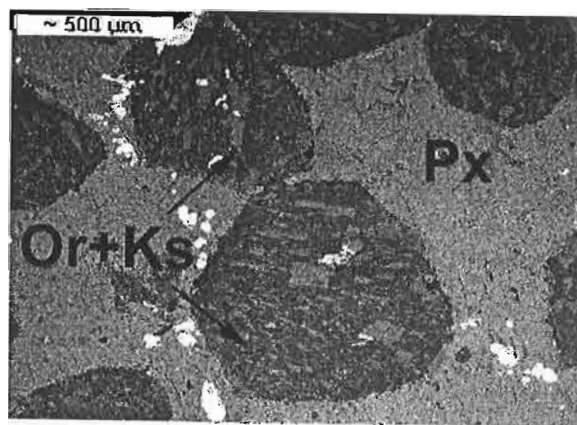


Рис. 3. Округлые ортоклаз-кальсилитовые сростки (Or+Ks) в меланократовых участках ультракалиевых пород (Px – эгирин-диопсид), JSM-5300, Link ISIS.

ла имеет одну оптическую ориентировку, но при переходе от мономинеральных участков (свободных от пойкилитовых включений) к участкам скопления кальсилитовых вросков отмечается уменьшение угла оптических осей 2V от 56-58° (соответствующему высокому ортоклазу) до 35° (соответствующему низкому санидину). Отмечено, что в мономинеральных участках полевой шпат содержит до 3 мас. % ВаО (Рис.2). Меланократовые участки сложены крупными пойкилокристаллами эгирин-диопсида (реже других темноцветных минералов),

содержащими относительно мелкие (0,5-2 мм) округлые включения Or-Ks-сростков (Рис. 3), причем ориентировка полевого шпата, а часто и фельдшпатоида, является единой для нескольких соседних сростков.

В качестве второстепенного минерала в породах встречается нефелин. Его выделения, как правило, корродированны ортоклазом, секутся прожилками кальсилита и приурочены к центральным частям Or-Ks-сростков (Агеева, Боруцкий, 2003). Реже встречаются идиоморфные зерна нефелина. В пойкилокристаллах ортоклаза нефелин, как и кальсилит, образует группы вростков с единой системой угасания. Часто в изолированных вростках наблюдаются срастания нефелина и кальсилита (Рис. 2, 4).

Темноцветные минералы представлены эгирин-диопсидом, замещающим его эгирином, Na-Ca-Mg-амфиболом, К-арфведсонитом, К-магнезиоарфведсонитом, лепидомеланом, аннитом. Микронзондовое исследование показало, что породообразующие минералы, кристаллическая структура которых допускает вхождение крупных катионов калия (нефелин, полевой шпат, амфибол и др.), насыщены им. Низкокальциевые разновидности присутствуют, как правило, в виде реликтов.

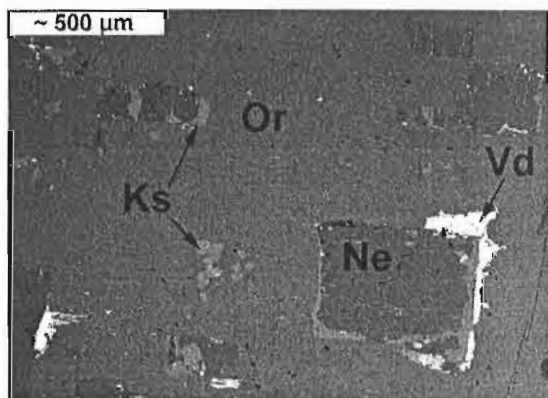


Рис. 4. Формы выделения нефелина (Ne), кальсилита (Ks) и вадеита (Vd) в лейкократовых участках ультракальциевых пород, JSM-5300, Link ISIS.

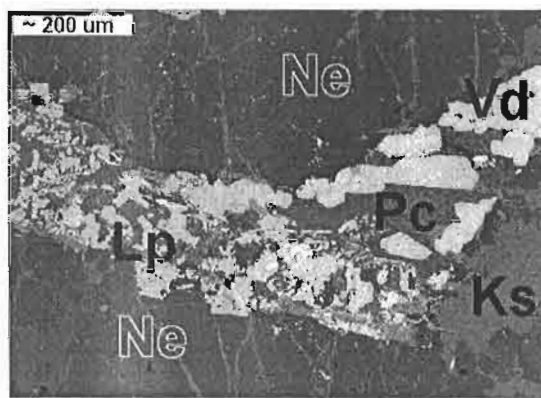


Рис. 5. Вадеит (Vd) – лопарит (Lp) – пектолитовые (Pc) псевдоморфозы по эвдиалиту в интерстициях зерен реликтового нефелина, JSM-5300, Link ISIS.

Среди аксессуарных также характерны калиевые или калийсодержащие минералы. Вадеит  $K_2ZrSi_3O_9$ , входит в состав псевдоморфоз по эвдиалиту, а также образует самостоятельные выделения неправильной формы (0.1-0.5 мм). Фенаксит  $KNaFe[Si_4O_{10}]$  и дельхайелит  $K_3Na_2Ca_2[(Si_{18}O_{19})(F,Cl)]$  ксеноморфны по отношению к Or-Ks-(Ne)-вросткам, но внутри пойкилокристаллов ортоклаза их выделения интенсивно корродированны. Аналогичные формы выделения и особенности взаимоотношений с полевым шпатом и фельдшпатоидами характерны для лампрофиллита, который обогащен калием и барием (табл., ан. 1). Но поздний тонкоигольчатый лампрофиллит имеет калий-стронциевый состав и практически не содержит бария (табл., ан. 2). В ультракальциевых породах установлены также: тонкоигольчатый астрофиллит; щербаквит  $(K,Ba)_2Na(Ti,Nb)_2O(OH)Si_4O_{14}$ ; калиевый батисит  $(Ba,K)_2NaTi_2Si_4O_{14}$ ; леммлейнит-К (табл., ан. 3). Часто наблюдаются корродированные зерна титанита и стронциевого апатита ( $SrO = 15-19$  мас. %), выделения барита (0.05 мм), Sr-лопарита (~0.2 мм), пектолита и др. минералов.

Особенностью рассматриваемых пород является широкое развитие псевдоморфоз. Отмечены вадеит-лопарит-пектолитовые псевдоморфозы по эвдиалиту. Они находятся в интерстициях зерен реликтового нефелина, пересекаемого многочисленными прожилками кальсилита (Рис. 5). Зерна вадеита (0.05-0.2 мм) отчетливо идиоморфны и занимают половину объема псевдоморфоз. Характерно, что содержание  $TiO_2$  в них, колеблется от 2.15 до 8.23 (возможно и более) мас. %. Внутри зерен наблюдается зональное распределение Ti и Zr (титаном, как правило, более обогащены центральные части зерен). Высокое содержание Ti отмечено и в изолированных выделениях вадеита, которые, как правило, корродированы ортоклазом (Рис. 4). Повышение содержания Ti четко коррелируется с понижением содержания Zr (Рис. 6). В наиболее обогащенном титаном вадеите оно составляет около 0.4 формульных единиц против 0.6 - циркония. Это может быть обусловлено как особенностями состава замещаемого эвдиалита (повышенным содержанием в нем Ti), так и характером воздействующих растворов. Ранее обогащенные титаном вадеит и эвдиалит (а также титановый аналог эвдиалита – аллуайвит) отмечены в массивных уртитях с содовой минерализацией (Агеева, 2002).

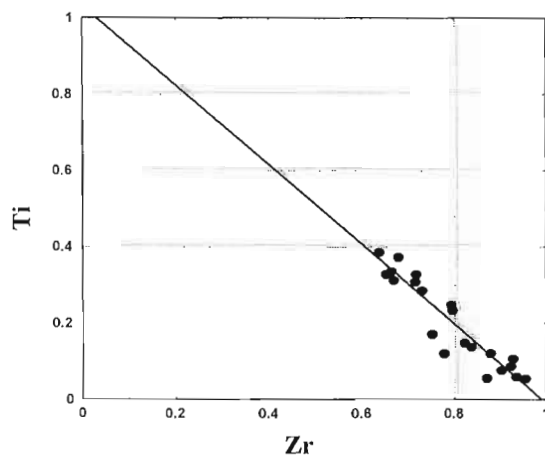


Рис. 6. Соотношение Zr и Ti (в формульных единицах) в аксессуарном вадеите из ультракальциевых пород Хибинского массива.

В изучаемых породах обнаружен не отмечавшийся ранее в Хибинском массиве калиевый батисит (табл., ан. 4-7). Он образует изометричные зерна (~0.02 мм) и вместе с щербаковитом (табл., ан. 8-11) входит в псевдоморфозы по раннему титаниту или лампрофиллиту (Рис. 7). Их зерна характеризуются различным содержанием бария, но наиболее распространены 3 группы с вариациями в содержании BaO: 18-20 мас. % в калиевом батисите (ан. 4-7); 10-11 мас. % (ан. 8-9) и 7 мас. % (ан. 10-11) в щербаковите.

В изученных образцах присутствует не диагностированный высокощелочной минерал, образующий округлые включения в пойкило-кристаллах ортоклаза (0.3-0.7 мм). Он неустойчив в поверхностных условиях и разрушается с образованием порошковатых агрегатов содовых минералов, что является причиной растрескивания и разрушения содержащих этот минерал образцов.

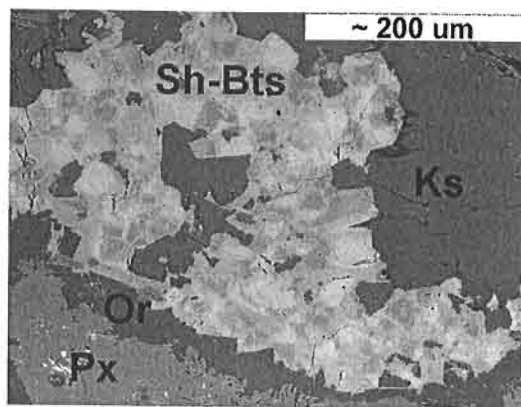


Рис. 7. Щербаковит (темно-серое, серое) и калиевый батисит (светло-серое) в псевдоморфозах (Sh-Bts) по реликтовому титаносиликату, JSM-5300, Link ISIS.

Таблица. Химический состав аксессуарных минералов ультракалиевых пород Хибинского массива.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	30,17	31,56	43,59	39,60	39,17	39,36	38,14	41,34	40,42	41,75	42,1
TiO <sub>2</sub>	26,93	31,39	26,02	24,64	24,35	23,98	23,32	27,33	26,40	26,62	29,2
ZrO <sub>2</sub>	-	-	1,22	-	-	-	-	-	-	-	6
Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,80	0	4,51	-	0,72	1,45	2,04	1,06	1,95	0,65	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0,91	0,66	0,64	0,61	0,57	0,57	0,33	0,40	0,21	0,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,78	0,80	0,66	0,54	0,99	0,97	0,68	0,31
FeO	3,09	6,16	0,71	-	-	-	-	-	-	-	0,61
MnO	1,02	1,77	-	-	-	-	0,23	0,07	-	-	-
MgO	0,19	0,45	0,18	-	0,03	-	0,16	0,38	0,17	0,11	0,07
CaO	0,67	1,23	0,50	0,06	0,06	0,20	-	0,06	0,27	0,26	0,24
SrO	1,05	13,07	-	-	-	-	-	1,78	0,94	1,93	1,75
BaO	20,67	-	-	19,00	19,40	18,30	17,99	10,06	10,00	6,94	6,71
Na <sub>2</sub> O	9,32	9,49	5,76	6,33	6,42	5,89	5,98	4,95	5,07	5,12	5,36
K <sub>2</sub> O	4,05	4,65	14,29	8,18	8,25	9,17	9,15	12,80	12,07	14,27	14,4
Σ	98,96	100,7	97,44	99,15	99,73	99,51	98,07	101,0	98,56	98,47	101,6
1. (Ba <sub>1,07</sub> Sr <sub>0,08</sub> K <sub>0,68</sub> ) <sub>1,84</sub> Na <sub>1</sub> (Na <sub>1,40</sub> Fe <sub>0,34</sub> Mn <sub>0,12</sub> Mg <sub>0,04</sub> Ca <sub>0,10</sub> ) <sub>2</sub> Ti <sub>1</sub> (Ti <sub>0,69</sub> Nb <sub>0,11</sub> ) <sub>0,79</sub> (Si <sub>4,00</sub> )O <sub>16,92</sub> - Σ <sub>Si,Al</sub> =4 2. (Sr <sub>0,93</sub> K <sub>0,73</sub> Na <sub>0,21</sub> ) <sub>1,86</sub> Na <sub>1</sub> (Na <sub>1,05</sub> Fe <sub>0,53</sub> Mn <sub>0,18</sub> Mg <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,16</sub> ) <sub>2</sub> Ti <sub>1</sub> (Ti <sub>0,89</sub> Fe <sub>0,11</sub> ) <sub>1,00</sub> (Si <sub>3,8</sub> Al <sub>0,13</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>17,45</sub> - Σ <sub>Si,Al</sub> =4 3. K <sub>6,57</sub> Na <sub>4,03</sub> Ca <sub>0,19</sub> Fe <sub>0,21</sub> Mg <sub>0,10</sub> (Ti <sub>7,06</sub> Nb <sub>0,73</sub> Zr <sub>0,21</sub> ) <sub>8,00</sub> (Si <sub>15,72</sub> Al <sub>0,28</sub> ) <sub>16,00</sub> O <sub>54,05</sub> - Σ <sub>Si,Al</sub> =16 4. (Ba <sub>0,75</sub> K <sub>0,25</sub> ) <sub>1</sub> (K <sub>0,79</sub> Na <sub>0,23</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>1,03</sub> Na <sub>1</sub> (Ti <sub>1,87</sub> Fe <sub>0,06</sub> Al <sub>0,05</sub> ) <sub>1,98</sub> (Si <sub>3,97</sub> Al <sub>0,03</sub> ) <sub>4,00</sub> O <sub>13,73</sub> - Σ <sub>кат.</sub> =9 5. (Ba <sub>0,76</sub> K <sub>0,24</sub> ) <sub>1</sub> (K <sub>0,82</sub> Na <sub>0,25</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>1,07</sub> Na <sub>1</sub> (Ti <sub>1,84</sub> Fe <sub>0,06</sub> Nb <sub>0,03</sub> ) <sub>1,93</sub> (Si <sub>3,93</sub> Al <sub>0,07</sub> ) <sub>4,00</sub> O <sub>13,70</sub> - Σ <sub>кат.</sub> =9 6. (Ba <sub>0,72</sub> K <sub>0,28</sub> ) <sub>1</sub> (K <sub>0,89</sub> Na <sub>0,15</sub> Ca <sub>0,02</sub> ) <sub>1,06</sub> Na <sub>1</sub> (Ti <sub>1,81</sub> Nb <sub>0,07</sub> Fe <sub>0,05</sub> Al <sub>0,02</sub> ) <sub>1,95</sub> (Si <sub>3,95</sub> Al <sub>0,05</sub> ) <sub>4,00</sub> O <sub>13,73</sub> - Σ <sub>кат.</sub> =9 7. (Ba <sub>0,72</sub> K <sub>0,28</sub> ) <sub>1</sub> (K <sub>0,90</sub> Na <sub>0,18</sub> ) <sub>1,08</sub> Na <sub>1</sub> (Ti <sub>1,79</sub> Nb <sub>0,09</sub> Fe <sub>0,05</sub> Mg <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,02</sub> ) <sub>1,97</sub> (Si <sub>3,88</sub> Al <sub>0,07</sub> ) <sub>3,95</sub> O <sub>13,66</sub> - Σ <sub>кат.</sub> =9 8. (K <sub>0,54</sub> Ba <sub>0,37</sub> Sr <sub>0,10</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>1,02</sub> K <sub>1</sub> Na <sub>0,91</sub> (Ti <sub>1,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> Mg <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,01</sub> ) <sub>2,08</sub> (Si <sub>3,91</sub> Al <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,05</sub> ) <sub>4,00</sub> O <sub>13,72</sub> - Σ <sub>кат.</sub> =9 9. (K <sub>0,50</sub> Ba <sub>0,38</sub> Sr <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,03</sub> ) <sub>0,96</sub> K <sub>1</sub> Na <sub>0,96</sub> (Ti <sub>1,93</sub> Nb <sub>0,09</sub> Mg <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,05</sub> ) <sub>2,09</sub> (Si <sub>3,93</sub> Al <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,02</sub> ) <sub>4,00</sub> O <sub>13,79</sub> - Σ <sub>кат.</sub> =9 10. (K <sub>0,72</sub> Ba <sub>0,26</sub> Sr <sub>0,11</sub> Ca <sub>0,03</sub> ) <sub>1,12</sub> K <sub>1</sub> Na <sub>0,94</sub> (Ti <sub>1,89</sub> Nb <sub>0,03</sub> Mg <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,01</sub> ) <sub>1,96</sub> (Si <sub>3,91</sub> Al <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,03</sub> ) <sub>3,98</sub> O <sub>13,56</sub> - Σ <sub>кат.</sub> =9 11. (K <sub>0,69</sub> Ba <sub>0,24</sub> Sr <sub>0,09</sub> Ca <sub>0,02</sub> ) <sub>1,05</sub> K <sub>1</sub> Na <sub>0,95</sub> (Ti <sub>2,02</sub> Nb <sub>0,03</sub> Mg <sub>0,01</sub> ) <sub>2,06</sub> (Si <sub>3,86</sub> Al <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,04</sub> ) <sub>3,93</sub> O <sub>13,62</sub> - Σ <sub>кат.</sub> =9											

Примечание. Анализы выполнены Н.В. Трубкиным (JSM-5300, Link ISIS, ИГЕМ РАН). 1- баритолампрофиллит; 2 - лампрофиллит; 3 - леммлейнит-К; 4-7 - калиевый батисит; 8-11 - щербаковит.

В целом минеральный состав ультракалиевых пород близок к таковому более распространенных в Хибинском массиве «умеренно калиевых» разновидностей рихсчорритов, но в первых в меньшей степени проявлена реликтовая ассоциация существенно натриевых минералов. Обращает внимание широкое развитие псевдоморфоз, в которых главная роль принадлежит калиевым редкометалльным минералам.

Проведенное ранее изучение минералогии «умеренно калиевых» рихсчорритов показало, что в их формировании большую роль играл процесс К-Si-метасоматоза (ортоклазизации). Вероятно, он был вызван воздействием отделенных от нефелин-сиенитовой магмы К-Na щелочных растворов на «натриевые» породы щелочно-

ультраосновного ряда (ийолит-уртиты). В результате последние были преобразованы в высококальциевые нефелиновые сиениты, геохимическая специфика которых, согласно (Зотов, 1989), обусловлена повышением активности наиболее основных компонентов (в первую очередь – К) при вхождении щелочных растворов в более высокоосновную среду в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского. Воздействие тех же растворов на менее основные породы – ранее образованные нефелиновые сиениты (предположительно хибиниты и ляхочорриты) не вызвало существенного повышения активности К и привело лишь к перекристаллизации пород и образованию «низкокальциевых» пойкилитовых нефелиновых сиенитов ( $K_2O = 6-8$  мас. % при  $Na_2O = 8-7$  мас. %), химический состав которых практически идентичен составу замещаемых пород (Агеева, 2002).

Причиной формирования ультракальциевых разновидностей рихчорритов могут являться особые геохимические условия, благоприятные для более резкого повышения активности К в метасоматических растворах. Следует отметить, что в поле развития пойкилитовых кальсилитовых сиенитов, а также в зонах контактов рихчорритов с породами ийолит-уртитового комплекса встречаются уртиты с такситовой текстурой. В них крупные идиоморфные зерна нефелина (5-10, до 50 мм) плотно примыкают друг к другу или разделены гигантскими ксено- и пойкилокристаллами эгирин-диопсида с мелкими включениями нефелина (Рис. 8). В данных участках выявлена ассоциация ультранатриевых неустойчивых в поверхностных условиях минералов (виллиомита, цирсианита и др.), вызывающих появление вторичной содовой минерализации. Эти породы характеризуются наибольшим суммарным содержанием щелочных элементов в рассматриваемом комплексе пород (Рис. 1). Вероятно на фронте К-Si метасоматоза ийолит-уртиты претерпевали перекристаллизацию. В отдельных участках происходило частичное осаждение выносимого Na, так как основное изменение состава пород в процессе К-Si метасоматоза происходит по схеме:  $Na_3KA_4Si_4O_{16}$  (нефелин) +  $3/2 K_2O + 8 SiO_2 \rightarrow 4 KAlSi_3O_8$  (ортотлаз) +  $3/2 Na_2O$  и требует выноса этого элемента.

Сходство текстур и структур (неравномерное распределение лейкократовых и меланократовых участков, характер распределения минералов в них), особенностей геологического положения (приуроченность к зонам контакта рихчорритов с ийолит-уртитам), геохимической специфики (близкое (Na+K) / Si-отношение, появление вторичной содовой минерализации, обогащенного титаном вадеита и др.) свидетельствует о генетической связи между перекристаллизованными уртитам и пойкилитовыми кальсилитовыми сиенитами. Можно предположить, что именно измененные на фронте К-Si метасоматоза уртиты послужили матрицей для образования ультракальциевых пород Хибинского массива.

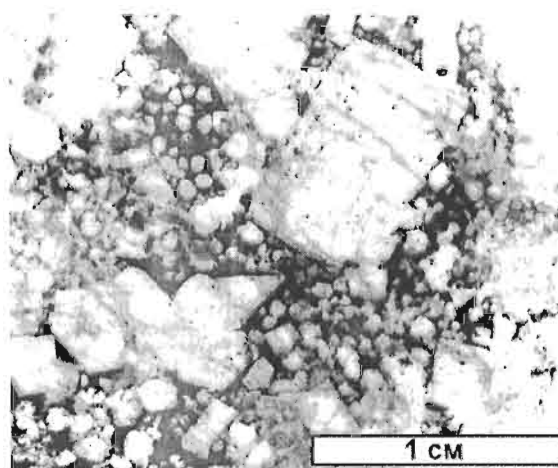


Рис. 8. Формы выделения нефелина (светлое) и эгирин-диопсида (темное) в «перекристаллизованных» урритах Хибинского массива. Фото шлифа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 03-05-64139.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агеева О.А. Дис. уч. ст. к.г.-м.н. Типоморфизм аксессуарных минералов и эволюция минералообразования в породах комплекса рихчорритов (Хибинский массив). М.: ИГЕМ РАН. 2002. 180 с.
- Агеева О.А., Боруцкий Б.Е., Хангулов В.В. Эвдиалит как минералого-геохимический индикатор метасоматических процессов при формировании пород комплекса пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива // Геохимия. 2002. №10. С. 1098-1105.
- Агеева О.А., Боруцкий Б.Е. Кальсилит в породах Хибинского массива: морфология, парагенезис, условия образования // Новые данные о минералах. Вып. 39. 2003. С. 25-30.
- Боруцкий Б.Е. Минералогическое картирование в Хибинском щелочном комплексе // Тез. докл. выездной сессии ВМО. Апатиты: КФАН СССР, 1990. С. 4-5.
- Зотов И.А. Трансмагматические флюиды в магматизме и рудообразовании. М.: Наука, 1989. 256 с.
- Козырева Л.В., Коробейников А.Н., Меньшиков Ю.П. Новая разновидность ультракальциевых пород в Хибинском массиве // Новое в минералогии Карело-Кольского региона. Петрозаводск: ИГ КарФАН СССР, 1990. С. 55-60.
- Плечов П.Ю., Серебряков Н.С. Реликты аполейцитовых пород в рихчорритовом комплексе Хибинского массива и их генетическое значение // Докл. АН. 2004. Т. 394. № 5. С. 1-4.

## ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ПОРОДАХ КОМПЛЕКСА ЛУЯВРИТ-МАЛИНЬИТОВ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Ю.В. Азарова. ИГЕМ РАН, Москва.

Детальное изучение минерального состава луюврит-малиньитов Хибинского массива выявило их минералогическую и генетическую неоднородность: состав, петрохимические и структурно-текстурные особенности луювритов позволяют охарактеризовать их как поздний меланократовый дифференциат нефелин-сиенитовой магмы, внедренный в виде пластовых тел в толщу дифференцированных мельтейгит-уртитов Центральной дуги. Формирование малиньитов в значительной мере обусловлено метасоматическими процессами. Об этом говорят особенности их типоморфных ассоциаций, состава породообразующих и акцессорных минералов, их контактовых взаимоотношений и посткристаллизационных преобразований.

Хибинские луювриты сложены высокобариевым ортоклазом, нефелином и темноцветными минералами (амфиболами ряда арфведсонит-магнезиоарфведсонит, эгирином и эгирин-салитом). Из акцессорных минералов распространены эвдиалит, высокобариевый и баритолампрофиллит, титанит, ринкит, иногда апатит. Выявлены две одновременные ассоциации минералов – кроме магматической, представленной названными фазами, широко распространена и низкотемпературная гидротермальная. Здесь обычны минералы групп содалита и канкринита, замещающие нефелин. На этой же стадии, по-видимому, эгирин-геденбергитом и эгирин-салитом замещается значительная часть арфведсонита и магнезиоарфведсонита. Более поздними являются гоннардит и филлипсит-Са (и/или шабазит-Са?). Обогащенность Са всех цеолитов в хибинских луювритах позволяет говорить о значительном возрастании его активности на самых поздних стадиях минералообразования. Итак, эволюция минералообразования в луювритах изучаемого комплекса может быть описана в рамках двух основных стадий. Магматическая (кристаллизация породообразующих и большинства акцессорных минералов) протекает при значительной активности К, Ва и редкометалльных элементов, гидротермальная – при постепенно снижающейся с падением температуры активности Na и повышающейся – Са.

По геологическому положению, особенностям минерального и химического составов малиньиты разделены нами на три типа: «малиньиты-L» сформированы при метасоматическом преобразовании луювритов; «малиньиты-U» - в результате преобразования сфеновых мельтейгит-уртитов; «порфиroidные малиньиты» - при изменении мелкозернистых пород нижней части дифференцированных мельтейгит-уртитов. «Малиньиты-L» сходны с луювритами по минеральному составу и отличаются от них структурой, обусловленной крупными пойкилообластами ортоклаза и амфибола. «Малиньиты-U» по составу ближе к мельтейгит-уртитам, сложены нефелином и темноцветными минералами, обогащены титанитом. Переход от мельтейгит-уртитов к малиньитам выражен в постепенном замещении первичного нефелина калиевым полевым шпатом и развитии пойкилитовой структуры за счет все более крупных пойкилобластов последнего, а также натриевых амфиболов. По мере приближения к рихсчорритам, перекрывающим породы комплекса луюврит-малиньитов, трахитоидные сфеновые мельтейгит-уртиты постепенно сменяются полевошпатовыми мельтейгит-уртитам, а последние - собственно малиньитами. «Порфиroidные малиньиты» характеризуются порфиroidной структурой, обусловленной крупными пойкилообластами лампрофиллита или «псевдолейстами» калиевого полевого шпата, замещающего нефелин, выделяющимися среди мелкозернистой массы, сложенной темноцветными минералами и нефелином.

Изучение минерального состава малиньитов позволило установить, что его формирование происходило в несколько стадий. Для всех перечисленных малиньитов установлена высокотемпературная стадия переработки первичных минералов (в результате процессов, которые можно охарактеризовать как K-Si метасоматоз), послуживших «матрицей» для малиньитов. Для «малиньитов-L» и «малиньитов-U» установлена, кроме того, низкотемпературная стадия преобразования ранее образованных минеральных фаз под действием гидротермальных растворов, обогащенных Sr, Са и Nb. В соответствии с этим, в «малиньитах-L» и «малиньитах-U» прослежены три генетические группы минералов: 1. Реликтовые минералы замещаемых пород (луювритов для «малиньитов-L» и сфеновых мельтейгит-уртитов для «малиньитов-U»); 2. Новообразованные минералы или преобразованные в ходе высокотемпературных постмагматических процессов при высокой активности К и Si; 3. Минералы, сформированные под действием низкотемпературных растворов.

Анализ высокотемпературных изменений породообразующих и акцессорных минералов в малиньитах показал, что изменение их химического состава и состава минеральных ассоциаций в двух из трех типов малиньитов («малиньитах-U» и «порфиroidных малиньитах») выражается в обогащении ранних (реликтовых) Na-минералов К (в некоторых случаях и Ва) и новообразовании К или высокощелочных Na-K минералов. В целом их преобразование аналогично изменению минералов при формировании рихсчорритов Хибинского массива (Агеева, 2002).

ИТОВ

Наиболее ярко процессы высокотемпературного преобразования минералов проявлены в «малиньитах-U» и «порфирированных малиньитах». Для них типоморфным является замещение нефелина калиевым полевым шпатом. Аналогичный процесс описан в рихсчорритах (Агеева, 2002). В отличие от рихсчорритов, в «малиньитах-U» он происходит в несколько этапов: сначала по нефелину развивается обычный калиевый полевой шпат, затем по нему развивается калиевый полевой шпат с высоким, в ряде случаев почти как в ортоклазе луювритов, содержанием Ва (Рис. 1). Кроме калиевого полевого шпата по нефелину развивается кальсилит. Но если в рихсчорритах этот процесс проявлен широко, здесь он редок и локализован. Отмечается изменение и темноцветных минералов – развитие по более ранним Na-Ca амфиболам арфведсонита или магнезиоарфведсонита с высоким содержанием К, а по ним или энigmatиту  $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{TiSi}_6\text{O}_{20}$  в «порфирированных малиньитах» – аннита  $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

Распространено изменение аксессуарных фаз. Характерно обогащение Sr-лампрофиллита  $(\text{Sr},\text{Ba})_2(\text{Na},\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Ti}_3(\text{Si}_4\text{O}_{16})(\text{O},\text{OH},\text{F})_2$  барием (и в некоторой степени – К) с образованием Ва-К лампрофиллита и баритолампрофиллита  $(\text{Ba},\text{Sr},\text{K})_2(\text{Na},\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Ti}_3(\text{Si}_4\text{O}_{16})(\text{O},\text{OH},\text{F})_2$  (Рис.2). Ранний «низко-Na» эвдиалит  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{73}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_5$  обогащается щелочами с образованием высоко-Na и Na-K эвдиалита  $\text{Na}_{12}(\text{Na},\text{K})_{3-5}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{73}(\text{Cl},\text{OH},\text{O})_5$ , образующего крупные скопления (Азарова, 2003, 2004). По ранним сульфидам развивается джерфшерит  $\text{K}_6(\text{Fe},\text{Cu})_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ , по ринкиту  $(\text{Na},\text{Ca})_3(\text{Ca},\text{REE})_4(\text{Ti},\text{Nb})[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{F}_2(\text{O},\text{F})_2$  – лоренценит  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  со значительной примесью К.

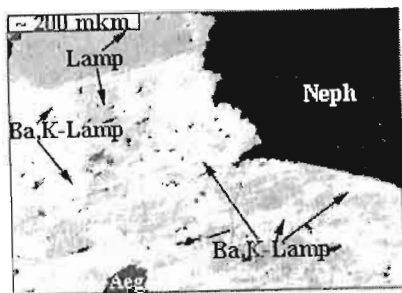


Рис. 2. Замещение первичного лампрофиллита Ва-К разновидностью в «малиньитах-U», отраженные электроны, JSM-5300.

лампрофиллита титанитом и лопаритом  $(\text{Na},\text{REE})(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ , кристаллизация в трещинах кристаллов измененного лампрофиллита мелких кристаллов пироклора  $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Nb},\text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$  и т.д. Для малиньитов обоих типов отмечено формирование еще более поздней цеолитной минерализации. Она представлена филлипситом-Са (и/или шабазитом-Са)  $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_x(\text{Al}_x\text{Si}_{16-x}\text{O}_{32}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или  $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_4(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , гоннардитом  $(\text{Na},\text{Ca})_{6-8}(\text{Al},\text{Si}_{20}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , иногда натролитом  $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В целом, в «малиньитах-L» и «малиньитах-U» прослежены две стадии эволюции аксессуарных минералов: а) щелочно-Ва (в высокотемпературных условиях K-Si метасоматоза), выраженная в обогащении первичных фаз К, Na, Ва и образовании высоко-К минералов; б) Sr-Ca-Nb, сопровождающаяся обогащением ранних аксессуарных минералов Sr, Ca, Nb и/или замещением их поздними минералами Са и Sr под действием поздних низкотемпературных растворов.

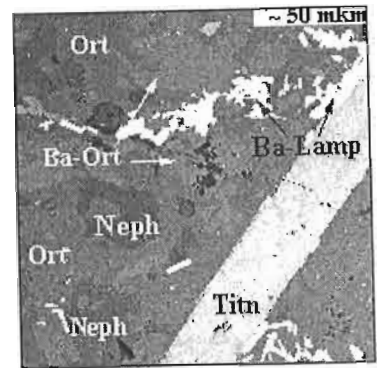


Рис. 1. Замещение нефелина безбариевым и высокобариевым калиевым полевым шпатом в «малиньите-U», отраженные электроны, JSM-5300.

Высокотемпературная стадия K-Si метасоматоза, протекающая на фоне возрастающей активности щелочных элементов, Ва и Si, в «малиньитах-L» и «малиньитах-U», сменяется низкотемпературной стадией с изменением щелочного режима и повышением кислотности минералообразующих растворов. Ей сопутствует процесс выщелачивания и гидратации более ранних минералов, обогащение их Nb, Sr и Са и образование поздних минералов, обогащенных ими. Информативными индикаторами процесса являются аксессуарные минералы. Для пород обоих типов характерно замещение ранних эвдиалитов Sr-Nb представителем группы – тасекитом  $\text{Na}_{12}(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Рис. 3), в «малиньитах-L» замещение Ва-К и баритолампрофиллита собственно лампрофиллитом (Sr), формирование в интерстициях между зернами других минералов ферсманиита  $\text{Ca}_4(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Nb},\text{Ti})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8\text{F}_3$  и иногда – пектолита  $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ . В «малиньитах-U» кроме изменения «высоко-Na и «Na-K» эвдиалита прослеживается замещение

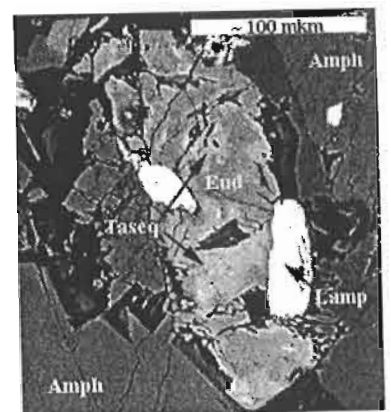


Рис. 3. Развитие тасекита по эвдиалиту в «малиньите-L», отраженные электроны, JSM-5300.

«Малиньиты-L»	«Малиньиты-U»	«Порфиридные малиньиты»
Перекристаллизация лейст Ва-ортоклаза $KAlSi_3O_8$ до пойкилобластов	→ Кальсилит Нефелин $K_4[AlSiO_4]_4$ $KNa_3[AlSiO_4]_4$ → Ортоклаз	Нефелин → КПШ $KAlSi_3O_8$
Арфведсонит $Na_3(Fe^{2+}, Mg)_4Fe^{3+}Si_8O_{22}(OH, F)_2$	Ва-Ортоклаз	Эгирин-салит → Эгирин
↓	Na-Са-амфиболы $Na_2Ca(Fe^{2+}, Mg)_4Fe^{3+}[Si_8O_{22}]OH)_2$	↓
Na-Са-амфиболы $Na_2Ca(Fe^{2+}, Mg)_4Fe^{3+}[Si_8O_{22}](OH)_2$	Арфведсонит $Na_3(Fe^{2+}, Mg)_4Fe^{3+}Si_8O_{22}(OH, F)_2$	Арфведсонит
	↓	↓
Перекристаллизация Ва-лампрофиллита $(Ba, Sr)_2(Na, Mn)_3Ti_3(Si_4O_{16})(O, OH)_2$	Эгирин-салит → Эгирин $(Na, Ca)(Fe, Mg)Si_2O_6$	Аннит $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$
↓	Лампрофиллит	↓
ЛАМПРОФИЛЛИТ $(Sr, Ba)_2(Na, Mn)_3Ti_3(Si_4O_{16})(O, OH)_2$	↓	Лампрофиллит
	Ва, К-лампрофиллит $(Ba, K)_2(Na, Mn)_3Ti_3(Si_4O_{16})(O, OH)_2$	↓
	ТИТАНИТ $CaTiSiO_5$	Ва, К-лампрофиллит
	↓	↓
Эвдиалит $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{73}(O, OH, Cl)_5$	Эвдиалит	Эвдиалит
↓	↓	↓
Незначительное обогащение Na	«Высоко-Na», «Na-К-эвдиалит» $(Na, K)_{15-17}Fe_3Zr_3Si_{26}O_{73}(Cl, OH, O)_5$	«Высоко-Na» эвдиалит»
↓	↓	
ТАСЕКИТ $Na_{12}(Sr, Ca)_3Ca_6Fe_3Zr_3NbSi_{25}O_{73}(O, OH, Cl)_5 \cdot nH_2O$	ТАСЕКИТ	
	↓	
	Халькопирит (?)	
	↓	
	Джерфишерит $K_6(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$	Ринкит $(Na, Ca)_3(Ca, REE)_4(Ti, Nb)[Si_2O_7]_2F_2(O, F)_2$
	ПИРОХЛОР $(Ca, Na)_2(Nb, Ti)_2O_6(OH, F)$	↓
ФЕРСМАНИТ $Ca_4(Na, Ca)_4(Nb, Ti)_4(Si_2O_7)_2O_8F_3$	ЛОПАРИТ $(Na, REE)(Ti, Nb)O_3$	Лоренценит $Na_2Ti_2Si_2O_9$
ПЕКТОЛИТ $HNaCa_2Si_3O_9$		

Рис. 4. Эволюция минеральных ассоциаций в малиньитах различных типов на высокотемпературной (→) и низкотемпературной (⇌) стадиях. Подчеркнуты реликтовые фазы, жирным шрифтом выделены фазы, образованные в постмагматических процессах, прописными буквами обозначены низкотемпературные фазы.

Эволюция минерального состава не одинакова в малиньитах различных типов. В полной мере она проявляется в «малиньитах-U» (Рис. 4). Это может быть объяснено различным составом исходных пород. В работе (Агеева, 2002) показано, что источником высокотемпературных растворов, обусловивших аналогичные процессы в массивных уртитах при K-Si метасоматозе, являются дериваты нефелин-сиенитовой магмы. Воздействие растворов на породы щелочно-ультраосновного состава (мельтейгит-уртиты) вызвало значительное повышение активности K, Na и других наиболее основных компонентов (в нашем случае Ва), что соответствует правилу кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского (1993). При этом происходит значительное изменение первичного минерального состава пород, образование ассоциации высокощелочных (Na-K) минералов. При взаимодействии этих же щелочных растворов с менее основными породами нефелин-сиенитового состава (луявритами) резкого повышения щелочности (и соответствующего преобразования реликтовых минералов) не произошло. Неодинаков и характер низкотемпературной минерализации малиньитов этих двух типов: для «малиньитов-L» характерно развитие собственных минералов Sr при его частичном рассеивании в других аксессуарных фазах и преимущественное рассеивание в этих же фазах Са, который почти не образует собственных фаз на поздних стадиях минералообразования. В «малиньитах-U», напротив, Sr на поздних стадиях минералообразования рассеивается в несобственных аксессуарных минералах, но распространены собственные минералы Са. Такое различие объясняется особенностями химического состава первичных пород: мельтейгит-уртиты существенно обогащены Са относительно луювритов, но характери-

зуются гораздо более низким содержанием Sr. На поздних постмагматических стадиях минералообразования в них создаются более благоприятные условия для кристаллизации собственных минералов Са.

Полученные данные указывают на то, что формирование минерального состава пород изучаемого комплекса происходило на протяжении двух стадий – высокотемпературной, обусловленной процессами K-Si метасоматоза в условиях высокой щелочной и активности наиболее основных элементов, и низкотемпературной, обусловленной воздействием гидротермальных растворов, обогащенных Sr, Са и Nb в условиях снижающейся щелочности и активности основных элементов. Эволюция минерального состава этих пород обусловлена, кроме изменения температуры и щелочности растворов, химическим и минеральным составом замещаемых пород.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 03-05-64139.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Агеева О.А. Типоморфизм акцессорных минералов и эволюция минералообразования в породах комплекса рисчорритов (Хибинский массив). Дис. уч. ст. к.г.-м.н. М: ИГЕМ РАН, 2002. 180 с.

Азарова Ю.В. Генезис и типохимизм минералов ряда лампрофиллит-баритолампрофиллит из комплекса луюврит-малиньитов Хибинского массива // Новые данные о минералах. 2003. Вып. 39. В печати.

Азарова Ю.В. Минералы группы эвдиалита и продукты их изменения как минералого-геохимический индикатор постмагматических процессов при формировании пород комплекса луюврит-малиньитов Хибинского массива // Геохимия. 2004. В печати.

Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие флюидов с породами и магмой // Основы метасоматизма и метамагматизма. М.: Наука, 1993. С. 217-221.

### “ВЫСОКОНАТРИЕВЫЙ МАУНТИНИТ” ИЗ “ПОРФИРОВИДНЫХ МАЛИНЬИТОВ” КОМПЛЕКСА ЛУЯВРИТ-МАЛИНЬИТОВ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Ю.В. Азарова. ИГЕМ РАН, Москва.

Луюврит-малиньиты в Хибинском массиве связаны с трахитоидными мельтейгит-уртитам Центральной дуги. Их пластовые тела прослежены в ее верхней части вдоль контакта с перекрывающимися рисчорритами до верховьев р. Кунийок. “Порфиоровидные малиньиты” прослежены в нижней части трахитоидных мельтейгит-уртитов на контакте с подстилающими рисчорритами в виде горизонта мелкозернистых трахитоидных ийолитов, измененных K-Si метасоматозом, и отмечены на г. Поачвумчорр. Их порфиоровидная структура обусловлена пойкилобластами лампрофиллита или полевого шпата среди мелкозернистой массы эгирин-салита и нефелина.

Скопления “высоко-На маунтинита” в “порфиоровидных малиньитах” (Рис.) приурочены к ореолам Са-минералов, формирующимся из остаточных растворов, кристаллам ринкита и их сросткам, в различной степени замещенным лоренценитом, и калиевому полевому шпату. Замещение лоренценитом ринкита – основного концентрата Са в “порфиоровидных малиньитах” – обуславливает “высвобождение” Са и формирование поздних Са-фаз: “высоко-На маунтинита”, пектолита, титанита, апатита и Са-цеолитов. Изученный нами минерал наиболее близок к маунтиниту –  $(\text{Na}_{2.68}\text{K}_{0.92}\text{Sr}_{0.38})_{3.98}\text{Na}_{4.00}\text{Ca}_{4.00}[(\text{Si}, \text{Al})_{16}\text{O}_{38}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , идеализированная формула –  $\text{K}_4\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Минералы..., 1992), но отличается низким содержанием К и высоким – Na.

Сегодня известна одна рентгенометрически изученная находка маунтинита из рудника Балтфонтин (Кимберли, ЮАР) (Минералы..., 1992). В Хибинском массиве он не найден, а в Ловозерском описан как поздний низкотемпературный минерал в пустотах натролитовых (Буссен и др., 1973), уссингитовых и анальцимовых пегматитов и прожилков в ассоциации с зоритом, ильмайтритом, райтом, стенструпином, вуоннемитом, канкринитом и другими минералами (Хомяков, 1990; Хомяков и др., 1992; Пеков, 2001). Но “маунтинит” из пегматитового тела Юбилейное (г. Карнасурт) (Буссен и др., 1973) (табл.) при пересчете на сумму (Si+Al)=16 плохо сопоставим с маунтинитом:  $\text{Na}_{4.0}(\text{Na}_{1.8}\text{K}_{1.68})_{3.48}\text{Ca}_{3.16}[(\text{Si}_{15.20}\text{Al}_{0.80})_{16}\text{O}_{38}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Возможно, в приведенной работе проанализирована смесь – маунтинит с некоторым количеством натролита, среди которого он был отобран, или другого не диагностированного алюмосиликата Na.

На Рис. “высоконатриевый маунтинит” виден между кристаллами измененного ринкита. Зерна “маунтинита” (40-60 мкм) различимы только с помощью электронного микроскопа. По сравнению с “идеальным” маунтинитом он сильно обеднен  $\text{K}_2\text{O}$  и обогащен Na (табл., № 1) – почти 7 ф.е. Na, вместо 4, при этом избыток Na полностью компенсирует дефицит К. Особенностью “маунтинита” из малиньитов является и примесь SrO, не отмеченная в минерале из Кимберли. Это объясняется, вероятно, скоплением Sr в остаточных растворах при замещении лампрофиллита Ва- и баритолампрофиллитом в ходе постмагматического преобразования породы.



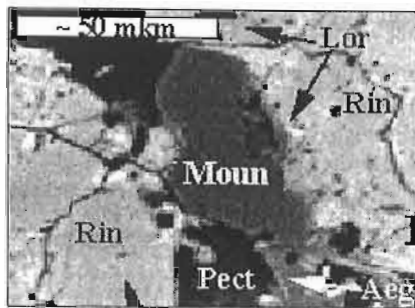


Рис. “Высоко-Na маунтинит” среди пектолита в “порфириовидных малиньитах”, JSM-5300.

Структура маунтинита не расшифрована, но по близости параметров элементарных ячеек и эмпирических формул его относят к одному структурному типу с дельхайелитом, родезитом и макдональдитом (Минералы..., 1992). По (Чирагов, Дорфман, 1981), атомы К в структуре дельхайелита расположены в цеолитных каналах, образованных 4- и 8-членными кольцами кремнеалюмоокислородной сетки, составляющей со стенками из Са- и Na-полиэдров основу каркаса. Вероятно, в нашем случае часть К в каналах замещена Na. Предполагая полное замещение цеолитного К на Na, можно охарактеризовать этот “маунтинит” как конечный высоко-Na член изоморфного ряда маунтинит  $K_4Na_4Ca_4[Si_{16}O_{38}](OH)_4 \cdot nH_2O$  – “высоконатриевый маунтинит” из хибинских малиньитов  $KNa_7Ca_4[Si_{16}O_{38}](OH)_4 \cdot nH_2O$  – “Na-маунтинит”  $Na_8Ca_4[Si_{16}O_{38}](OH)_4 \cdot nH_2O$ .

В маунтините из Кимберли тоже отмечается дефицит К по сравнению с идеальной формулой (табл., № 3). Его реальный состав  $K_2Na_4Ca_4[Si_{16}(O_{36}OH_2)](OH)_4 \cdot nH_2O$  или  $K_2Na_4Ca_4[Si_{16}O_{38}](OH_2(H_2O)_2)_4 \cdot nH_2O$ , т.е. в этом единственном рентгенометрически исследованном маунтините содержится половина К от его теоретического количества, при этом баланс зарядов может быть сохранен за счет замещения в структуре типа дельхайелита части атомов О (в апикальных связях Si-O) группами OH, изолированных групп OH молекулами  $H_2O$  или молекул  $H_2O$  ионами  $H_3O^+$  и  $H^+$ .

Таблица. Химический состав маунтинита и маунтинитоподобных фаз.

Компоненты	1		2		3	
	мас. %	форм. коэф.	мас. %	форм. коэф.	мас. %	форм. коэф.
Na <sub>2</sub> O	11.40	6.68	10.15	5.80	7.90	4.19
K <sub>2</sub> O	2.38	0.92	4.43	1.68	6.00	2.09
CaO	12.37	4.00	10.07	3.16	13.40	3.93
SrO	2.17	0.38	-	0.00	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	-	0.00	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51	0.16	2.31	0.80	0.00	-
SiO <sub>2</sub>	52.53	15.84	51.57	15.20	58.50	16.00
Сумма	81.27	27.98	78.57	26.64	85.80	26.21

Примечание: 1 – “высоконатриевый маунтинит” из “порфириовидных малиньитов” (г. Поачвумчорр, Хибин), данные автора, аналитик – Н.В. Трубкин (сканирующий электронный микроскоп JSM-5300 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром ISIS Link); 2 – маунтинит из пегматитового тела Юбилейное (г. Карнасурт, Ловозеро) (Буссен и др., 1973; Пеков, 2001); 3 – маунтинит из рудника Балтфонтин (ЮАР) (Минералы..., 1992). Формульные коэффициенты рассчитаны на сумму Si+Al=16.

Автор благодарит Н.В. Трубкина за аналитические данные, Н.В. Чуканова за помощь и обсуждение результатов работы. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-05-64139).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Буссен И.В., Латышева Л.Г., Меньшиков Ю.П. и др. Маунтинит – первая находка в Советском Союзе // Докл. АН. 1973. Т. 210. № 3. С. 674-677.
- Минералы (справочник). Т. 4. Вып. 2. М.: Наука, 1992. 661 с.
- Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001. 464 с.
- Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Хомяков А.П., Надежина Т.И., Расцветаева Р.К. и др. Гидроксиканкринит  $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](OH)_2 \cdot 2H_2O$  – новый минерал // Зап. ВМО. 1992. Ч. 121. № 1. С. 100-105.
- Чирагов М.И., Дорфман М.Д. Кристаллохимия минералов группы дельхайелита // Докл. АН СССР. 1981. Т. 281. № 4. С. 1125-1128.

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ МЕЛЬТЕЙГИТ-УРТИТОВ В ХИБИНСКОМ ПЛУТОНО-ВУЛКАНИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ

Б.Е. Боруцкий. ИГЕМ РАН, Москва.

Минералогами ИГЕМ РАН продолжается разработка метасоматической концепции формирования гиганто- и грубозернистых полевошпатсодержащих пород "Центральной дуги" Хибинского массива. Изучение состава породообразующих и акцессорных минералов под микроскопом позволило получить новые данные, использовать минералогические критерии как индикаторы генезиса пород. Их образование рассмотрено как результат процесса фенитизации ранних первично-магматических щелочно-ультраосновных пород, захваченных нефелиновыми сиенитами в виде ксенолита, под влиянием отщепленных от нефелин-сиенитовой магмы высокотемпературных щелочно-кремнекислых растворов. Активность Na, K, Si и других компонентов при этом менялась в силу кислотно-основного взаимодействия растворов с различным субстратом. Исследованиями О.А. Агеевой вскрыты новые детали метасоматического формирования "рисчорритов", "ювитов" и "полевошпатовых уртитов" по "грубозернистым массивным уртитам". Но детали формирования самих грубозернистых уртитов во многом остаются неясными.

Вспомним историю изучения пород мельтейгит-ийолит-уртитового ряда. По геолого-петрологическим данным они вначале рассматривались как жильная фация пойкилитовых нефелиновых сиенитов (Куплетский, 1928, 1937; Елисеев и др., 1939). Позднее их стали рассматривать как самостоятельную интрузию щелочно-ультраосновной магмы в нефелиновые сиениты в пять (Иванова, 1963; Иванова и др., 1970) или три (Минаков и др., 1967; Зак и др., 1972) субфазы, причем считалось, что поздние дифференциаты частично срезают ранние, из-за чего состав пород и их суммарная мощность могут меняться по падению и простиранию от 0.5 до 2.5 км. Предполагалось, что грубозернистые уртиты (изучение которых представляет особый интерес из-за их пространственной и генетической связи с апатит-нефелиновыми рудными залежами) внедрились в 3-ю из пяти (Иванова, 1963) или во 2-ю из трех (Зак и др., 1972) субфазу, поскольку они приурочены к средней части толщи и могут быть частично уничтожены последующим внедрением. Другие исследователи (Когарко, 1977, 1980; Когарко и др., 1984; Кравченко и др., 1976, 1979<sub>1,2</sub>, 1980, 1981, 1985; Новые., 1982) полагали, что дифференциация расплава на мельтейгиты, ийолиты и уртиты происходила после внедрения этой интрузии в окружающие нефелиновые сиениты путем кристаллизационной или гравитационно-кристаллизационной дифференциации "in situ".

С.М. Кравченко и др. по распределению Sr и REE в акцессорном и рудном апатите, сфене и пироксене, V в титаномагнетите выявлена скрытая расслоенность – обогащение минералов элементами от лежачего к висячему боку интрузии. Закономерности описываются логарифмически-нормальными и нормальными уравнениями с высокой степенью корреляции и согласуются с представлениями Уэйджера и Брауна (1970) о "направленной кристаллизации расплава". Так как коэффициенты распределения примесей между минералами и расплавом меньше 1 и они накапливаются в остаточных расплавах, это должно указывать на последовательную кристаллизацию мельтейгит-уртитовой толщи снизу вверх. Такая тенденция согласуется с последовательностью внедрения субфаз по Т.Н. Ивановой и С.И. Заку и считается "доказанным", что мельтейгит-уртитовая толща есть "расслоенная интрузия", и никакие метасоматические или ликвационные процессы в ней не имели место (Кравченко и др., 1976, 1979<sub>1,2</sub>, 1980). Исследователей не смущает, что слоистость в этих породах не горизонтальна, как это обычно в расслоенных породах (Уэйджер, Браун, 1970), а падает к центру массива (15-30 до 40-50°). Полагают, что это вызвано последующим опусканием вдоль кольцевого разлома. Есть претензии и к определению положений образцов в "нормальном обобщенном разрезе" мельтейгит-уртитов, так как мощность толщи принималась условно за 1 независимо от ее реального строения. В более поздней работе (Кравченко и др., 1985) приведены дополнительные данные о последовательном обогащении снизу вверх сфена Nb и Zr, нефелина – Ga, титаномагнетита – Fe, при обеднении его Ti и V (в отличие от предыдущих данных), а также об обеднении пироксена – V. Это позволило авторам "уверенно" объединить все породы от I субфазы к III в "единую петрогенетическую систему" и согласно модели направленной кристаллизации рассчитать "комбинированные коэффициенты распределения" для элементов с учетом "трендов эволюции апаитовых расплавов" и изменения их активности в соответствии с принципом Д.С. Коржинского (1960) о кислотно-основном взаимодействии компонентов в расплавах. Но при этом установлено выпадение из данного ряда уртитов, что объяснено резким изменением условий во время кристаллизации фосфатно-силикатного расплава, относительно обогащенного Sr и REE, когда комбинированные коэффициенты распределения для них стали больше 1. Якобы это привело к временному обеднению ими минералов уртитов в ходе последующей кристаллизации расплава.

Аналогичные представления развивались Л.Н. Когарко (1977, 1980), но касались в основном "рудовмещающего интервала" толщи – апатит-нефелиновых пород и подстилающих их грубозернистых уртитов. Предполагается, что "средний состав" исходного мельтейгит-уртитового расплава на диаграмме нефелин-диопсид-apatит попадает в поле нефелина, который должен кристаллизоваться первым, а затем пироксен и апатит. Опираясь на закон Стокса и физическую модель Бартлета, Л.Н. Когарко полагает, что главным фактором разделения кристаллизующихся минералов в расплаве был размер их зерен: крупные зерна нефелина оседали вниз и сформировали грубозернистые уртиты, а мелкие зерна пироксена, апатита (несмотря на их высокую плотность) и нефелина всплывали вверх и привели к

образованию мелкозернистых ийолитов и разнообразных по структуре апатит-нефелиновых руд. В поддержку этой гипотезы приводится гранулометрический анализ зерен и постоянство химического состава нефелина (что подтверждает его кумулятивную природу). Что касается пироксена, то мелкозернистый короткопризматический эгирин-геденбергит-диопсид в ийолитах и линзовидно-полосчатых рудах считается кумулятивным, а эгирин грубозернистых уртитов и богатых руд (действительно, более крупнозернистый – Б.) – интеркумулятивным, поскольку он занимает интерстиции между зернами нефелина и имеет существенно более натриевый состав. Прослой и линзы мелкозернистого пироксена в урритах считаются случайно “захваченными вместе с расплавом” (Когарко, 1980).

Сразу заметим, что “интерстиционный” пироксен в грубозернистых урритах на самом деле обычно образует пойкилокристаллы аналогично пойкилообластам адуляроподобного ортоклаза в полевошпатовых урритах, ювитах и рисчорритах (Солодовникова, 1959; Боруцкий, 1983, 1988). Такие же формы часто имеют сфен и титаномagnetит. Кроме того, этот пироксен часто неоднороден: зерна высокомагнезиального эгирин-геденбергит-диопсида насквозь пронизаны игольчатым эгирином, что указывает на необычные условия формирования этих пород (Боруцкий, 1997). Наличие в грубозернистых урритах обособлений мелкозернистых ийолит-уртитов (“реликты” – Б.) послужило основанием для гипотезы об их формировании путем перекристаллизации мелкозернистых пород мельтейгит-уртитовой дуги (Руденко, 1964, 1965; Титов и др., 1971; Руденко, Кузнецов, 1984; Титов, Кузнецов, 1985). Доизучение системы нефелин-диопсид-apatит (Когарко и др., 1984) показало, что состав ийолитового расплава дорудной и пострудной субфаз скорее всего попадает в поле пироксена, а не нефелина, и следовательно первым должен был кристаллизоваться пироксен. По уточненным представлениям, дифференциация исходного расплава шла в “промежуточном” очаге, из которого в первую фазу внедрился мельтейгит-ийолитовый меланократовый расплав, и из него путем направленной кристаллизации “in situ” сформировались “дорудные” и “пострудные” мельтейгит-уртиты. Остаточный расплав в “промежуточном очаге” смещался в сторону увеличения кремнекислотности, то есть обогащения нефелиновым (как считают данные авторы, “альбитовым”) компонентами, и во вторую фазу в уже закристаллизовавшуюся толщу расслоенных мельтейгит-уртитов интродировал новый расплав, из которого путем гравитационно-кристаллизационной дифференциации (с участием конвективных потоков) сформировались апатит-нефелиновые залежи и подстилающие грубозернистые уртиты. В поддержку этой гипотезы говорит приуроченность уртитов к ранним крутопадающим (к центру массива) разломам в породах “центральной дуги” в “зоне главного рудоконтролирующего разлома Хибин” (Вировлянский, Благодетелева, 1971; Вировлянский, Ноздря, 1984), пересечение телами уртитов слоистости “дорудных” и “пострудных” мельтейгит-уртитов (Титов и др., 1970). Но установлено также, что размещение апатитовых залежей контролируется другими, более глубокими разломами этой “зоны”.

Проведенное в Хибинах интенсивное поисково-разведочное бурение и огромные вскрышные работы на действующих апатитовых рудниках и широкие научные работы с применением минералого-петрографических методов изучения мельтейгит-уртитов привели к уверенному разделению их на два комплекса – “ранних, дифференцированных мелко-среднезернистых трахитоидных мельтейгит-уртитов” и “поздних грубозернистых массивных уртитов”. Последние были объединены в один комплекс с близкими по химизму, структуре и типоморфным особенностям минералов полевошпатовыми урритами, ювитами и рисчорритами (Арзамасцев, Кондратович, 1978; Иванова и др., 1978; Ноздря, 1978; Арзамасцев, Иванова, 1985; Иванова, Арзамасцев, 1985; Арзамасцев и др., 1987). Если первые из них близки к обычным щелочно-ультраосновным породам, хотя и в наибольшей степени обогащены щелочами и Fe (с высокими коэффициентами апатитности), то вторые – специфические полевошпатсодержащие гигантозернистые породы, со своеобразной пойкилитовой структурой, существенно обогащенные K и Si. Перечисленными петрологами они рассматриваются как последовательно внедрившиеся, сформировавшиеся в самостоятельном магматическом очаге путем направленной кристаллизационной дифференциации интрузивные породы. Вспомним, что согласно (Когарко и др., 1984), мельтейгит-уртитовый расплав в ходе кристаллизации эволюционирует в сторону обогащения остаточной жидкости полевошпатовым (альбитовым – Б.) компонентом. Я сомневаюсь, однако, что это могло привести к образованию столь огромного объема расплава, из которого сформировались рисчорриты, состояние в основном из полевого шпата, к тому же не альбита и не калинатрового, а чисто калиевого. Ряд текстурно-структурных признаков и особенностей химического состава и кристаллической структуры минералов также не позволяет считать их интрузивными образованиями (Боруцкий, 1983, 1988, 1997). Вопрос о генезисе мельтейгит-уртитов дифференцированного комплекса сразу оказался в центре внимания исследователей. Еще А.В. Галаховым (1966) в нефелиновых сиенитах на западе и юге массива, а также в районе “западной дуги” (на контакте между субфазами грубозернистых и среднезернистых трахитоидных хибинитов) были найдены ксенолиты щелочно-ультраосновных пород. Поэтому естественно было связать происхождение мелкозернистых меланократовых мельтейгит-уртитов с преобразованием древних щелочных ультрамафитов под влиянием нефелин-сиенитовой магмы – их перекристаллизацией или фенитизацией (ийолитизацией, нефелинизацией), как это предполагалось Л.С. Бородиным (1971). Эта идея стала привлекательной после обнаружения в ходе аэрофотосъемок массива ряда крупных тел меланократовых пород в нефелиновых сиенитах – “Путеличоррской”, “Гольцовской” и “Имандровской интрузий”, возможно соединенных на глубине с “главной интрузией мельтейгит-уртитов центральной дуги” (Сняткова и др., 1986).

Т.Н. Ивановой, А.А. Арзамасцевым (1984), И.И. Перекрестом, В.В. Смирновым (1985), О.Б. Дудкиным и др. (1986) обращено особое внимание на линзовидно-полосчатые апатит-нефелиновые руды, переполненные линзами

ийолита, и показано, что они брекчируются, цементируются и замещаются полевошпатовыми ийолитами, грубозернистыми уртитам, ювитами и рисчорритами – формирование этой руды оторвано от грубозернистых уртитов. Мелкозернистый ийолит в линзах аналогичен ийолиту щелочно-ультраосновных массивов и рассматривался ранее как наиболее ранняя разность в мельтейгит-уртитам (Иванова и др., 1978). Состав нефелина, пироксена и апатита в них наиболее близок их составу в ультрамафитах и наиболее отличается от такового в нефелиновых сиенитах. Это позволило О.Б. Дудкину и др. (1985) прийти к заключению о формировании хибинских апатит-нефелиновых пород в ходе перекристаллизации и замещения ийолит-уртитов ранее существовавшего здесь щелочно-ультраосновного массива. Баланс  $P_2O_5$  позволяет считать такой процесс вполне реальным. В поддержку этой гипотезы должны быть приняты во внимание обнаружение в Хибинах штока карбонатитов (Дудкин и др., 1984) и нодулей мантийных перидотитов в трубках взрыва (Арзамасцев и др., 1988), оливиновых пироксенитов и якупирангитов в дифференцированных мельтейгит-уртитам (Перекрест, Смирнов, 1985), перовскита в апатит-нефелиновых рудах (Дудкин и др., 1986).

Но те же факты можно объяснить и с позиций метасоматической гипотезы – как фенитизацию расслоенных трахитоидных мельтейгит-уртитов растворами, отщепленными от нефелин-сиенитовой магмы. Массивные грубозернистые уртиты, ювиты и рисчорриты с этих позиций рассматриваются как “фениты” – “метасоматиты магматической стадии” (Перекрест, Смирнов, 1985; Зотов, 1989). Эта гипотеза с рядом уточнений, касающихся различий в ходе замещения субстрата разного химического состава и роли постмагматических преобразований в породах, разделяется и нами (Боруцкий, 1988; 1997). В результате поисково-разведочного бурения подтверждены выводы о более позднем образовании всех нефелиновых сиенитов (лявочорритов, фойяитов, хибинитов) относительно мельтейгит-уртитов дифференцированного комплекса (Титов и др., 1970; Перекрест, Смирнов, 1985) – расслоенные породы являются не интрузией в нефелиновые сиениты, а захвачены ими в виде гигантского ксенолита, аналогичного ксенолиту палеовулканитов и щелочных ультрамафитов “западной дуги” в хибинитах. Хибинский массив представляет собой сложный “вулcano-плутонический комплекс” с интенсивно проявленными процессами преобразования ранних пород (Боруцкий, 1988, 1997). Представляет интерес палеорекострукция раннего этапа становления Хибинского комплекса, спектр участвующих в строении палеовулкана пород, последовательность их формирования и преобразований. История пород “центральной дуги” занимает в ней центральное место.

В ходе изучения химического состава минералов Хибинского массива было проведено “глубинное” минералогическое картирование мельтейгит-уртитов расслоенного комплекса. В отличие от С.М. Кравченко и др., мы не проектировали данные на “общий” разрез, а анализировали минералы из керна отдельных скважин. В качестве “типового” взят разрез 7а в районе Расвумчорра, наиболее полно отражающий строение центральной дуги от срезающих ее лявочорритов до подстилающих трахитоидных хибинитов. В статье приводятся результаты по опорной структурной скв. 541, в которой породы расслоенного комплекса наименее затронуты “наложенными” процессами, а грубозернистые уртиты и ювиты имеют мощность не более 50 м при мощности расслоенных мельтейгит-уртитов около 1200 м. Согласно (Арзамасцев и др., 1987), в расслоенных мельтейгит-уртитам выделяется “верхняя зона” среднезернистых трахитоидно-порфировидных (вкрапленники нефелина) мезократовых полевошпатсодержащих ийолитов (IA, ~150 м) и мелкозернистых трахитоидных мезократовых сфеновых ийолитов (IB, ~40-80 м), “средняя зона” (~150-180 м) с четырьмя пачками (II A-Г), две из которых (IIA и IIG) наиболее дифференцированы с ритмами (снизу вверх) линзовидно-полосчатого (линзы ийолита) и такситового (прорастание нефелина и пироксена) мельтейгита, сменяющегося равномернозернистым мельтейгитом, переходящим в мезократовый ийолит и трахитоидно-порфировидный уртит, а две (IIB и IIV) – менее дифференцированы, состоят из среднезернистых трахитоидно-порфировидных и мелкозернистых трахитоидных мезократовых ийолитов, и “нижняя зона” (~200-250 м) среднезернистых (IIIA) и мелкозернистых мезократовых полевошпатсодержащих ийолитов (IIIB). Согласно (Ноздря, 1978), в северо-западном секторе ийолит-уртитовой дуги суммарная мощность расслоенных пород больше (~1000 м) и в “верхней зоне” выделено пять горизонтов, из которых 2 и 4 (снизу вверх) менее мощные (~35 и 35-45 м), но более дифференцированные, с тремя ритмами, в каждом из которых трахитоидные уртиты сменяются ийолитами, а затем мельтейгитами. Кроме пироксеновых широко распространены амфиболовые и лепидомелановые пласты, а кроме сфеновых – титаномагнетитовые. В “нижней зоне” (~600 м) установлены 3 горизонта: мелкозернистые трахитоидные ийолиты сменяются трахитоидно-порфировидными и вновь трахитоидными ийолит-уртитам. “Средняя зона” сложена грубозернистыми уртитам и апатито-нефелиновыми породами, но среди массивных грубозернистых уртитов есть пласты мелкозернистых лейкокатовых и меланократовых мельтейгит-уртитов (в нижней части, ~50-200 м). Под сетчатыми и линзовидно-полосчатыми апатитовыми рудам залегает не грубозернистые уртиты, как принято считать, а обогащенные апатитом линзовидно-полосчатые ийолит-уртиты с линзами мелкозернистого ийолита в среднезернистом уртите.

Наши данные подтверждают широкое распространение в расслоенных мельтейгит-уртитам амфибола, концентрирующегося в их висячем боку. По составу он соответствует высокомагнезиальному катофориту (ф.е.: 0,62-1,04 Са, 0,09-0,45 Al;  $mg = 0,48-0,74$ ) при невысокой окисленности (15-60 %  $Fe^{3+}$ ) и повышенном содержании К (0,42-0,69 ф.е.); амфибол – “ультращелочной”, так как сумма щелочей и Са превышает их максимально возможное содержание в кристаллической структуре (3 ф.е.) и указывает на образование при экстремально высокой щелочности-основности минералообразующей среды. Обычны его тонкие прослойки с зернами нефелина, чередующиеся с прослойками пироксен-нефелинового состава в мелкозернистых ийолитах, но в некоторых прослоях развиваются крупные (до не-

скольких см) пойкилобласты, несогласные со слоистостью породы. Аналогичные пойкилобласты магнезиокатофорита (1,1-1,2 ф.е. Ca, 0,8-1,0 ф.е. Al, 0,3-0,5 ф.е. Ti;  $mg = 0,67-0,79$ ) и обогащенного К “ультращелочного” эденита (1,7 ф.е. Ca, 1,0-1,1 ф.е. Al,  $mg = 0,80-0,81$ ; 34-42% Fe<sup>3+</sup>) наблюдались нами в слабо метаморфизованных авгитовых порфирах и фонолитах “западной дуги” (Борущий, 1988). Возможно, верхние горизонты расслоенной мельтейгит-уртитовой толщи, как и ксенолиты вулканитов “западной дуги”, испытали термальный контактовый метаморфизм под влиянием нефелин-сиенитовой магмы в условиях амфиболитовой фации. Но при фенитизации мельтейгит-уртитов, как и при фенитизации вулканитов, образуется “ультращелочной” магнезиоарфведсонит (0,22-0,44 ф.е. Ca, 0,09-0,32 ф.е. Al;  $mg = 0,49-0,64$ ; 62-79% Fe<sup>3+</sup>) в ассоциации с содалитом, канкринитом, лампрофиллитом и ломоносовитом. Мельтейгит-уртиты рассматриваются как “трахитоидные” из-за близкой ориентировки призматических зерен пироксена. Но такая текстура видна только при наблюдении сбоку зерна, а в плоскости пироксены разорентированы и “придавлены”, часто собраны в лучистые сростки, что может указывать на “разгнейсованность” породы при термальном метаморфизме. Более крупные “вкрапленники” нефелина могут рассматриваться как “метакристаллы”, в ряде случаев они “раздвигают” мелкозернистую массу породы. Слоистость падает под углом ~30° к центру массива. Это согласуется с падением слоистости в вулканитах “западной дуги” и ксенолитов ромбен-порфиров в фойяитах, указывая на погружение мельтейгит-уртитового ксенолита по типу кальдеры проседания к центру вулканической постройки. В нижних горизонтах расслоенной толщи, в интерстициях между зернами нефелина широко развиты “симплектитовые срастания” нефелина с полевым шпатом (он корродирует нефелин), что указывает на образование небольшого объема остаточного полевошпатового расплава (Когарко и др., 1984) или частичное подплавление пород в нижнем контакте с нефелиновыми сиенитами. Так или иначе, расслоенные породы испытали ряд метаморфических преобразований при воздействии нефелин-сиенитовой магмы (горячей, но “сухой”) до того, как подверглись воздействию отщепленных от нее “метасоматирующих” растворов.

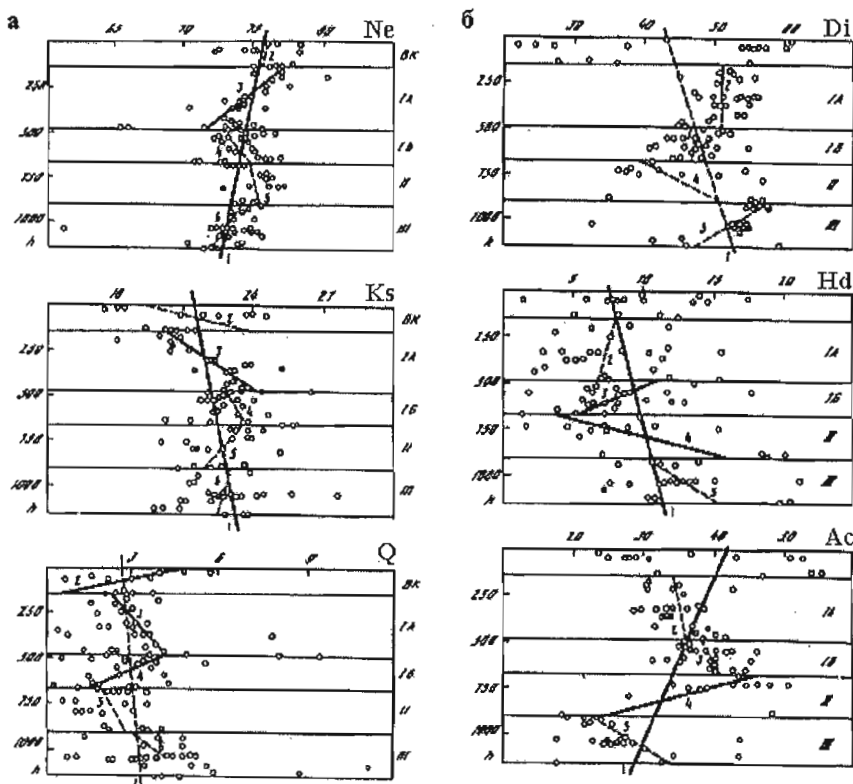


Рис. Изменение составов (в миналах) нефелина (а) и пироксена (б) с глубиной в толще расслоенных мельтейгит-уртитов “центральной дуги” Хибинского массива. Ne, Ks, Q – нефелиновый, кальсилитовый миналы и избыточный кремнезем в нефелине, Di, Hd, Ac – диопсидовый, геденбергитовый и акмитовый миналы в пироксене (мол. %), скв. 541 в районе г. Расвумчорр. Зоны: ВК – полевошпатовые ийолиты и малиниты верхнего контакта, I – “верхняя меланократовая” (мельтейгиты, ийолиты), IA – амфиболовая, IB – пироксеновая, II – “средняя лейкократовая” (ийолиты, мелкозернистые трахитоидные уртиты), III – “нижняя меланократовая”. Сплошные линии – со значимой, пунктир – с незначимой корреляцией.

“нижнюю” (III); две крайние сложены меланократовыми породами – мельтейгитами и ийолитами, “средняя” – лейкократовыми породами – ийолитами и трахитоидными мелкозернистыми уртиты. Изменение состава нефелина и пироксена с глубиной дано на Рис. Нефелин обнаруживает уменьшение Na компонента с глубиной и возрастание кальсилитового, содержание “избыточного кремнезема” также возрастает, но зависимость незначима. Аналогично в пироксене уменьшается содержание акмитового (Na), но возрастает – диопсидового (незначимо) и геденбергитового компонентов. Поведение микроэлементов в пироксене коррелируется с поведением макроэлементов: Mn и Al – с диопсидовым и геденбергитовым компонентами, Ti – с акмитовым. С позиций “направленной кристаллизации” это можно проинтерпретировать как остывание “протоинтрузии” (захваченной потом в виде ксенолита) снизу вверх с

Таблица. Протонно-эквивалентные формулы пород Хибинского массива и рассчитанные для них по методу А.А. Маракушева (1979) коэффициенты основности  $\Delta Z_{298}^{H_2O}$ .  
Нефелиновые сиениты.

Фойяиты (17 ан.):	$K_{2,15}Na_{5,32}Ca_{0,44}Sr_{0,01}Ba_{0,02}Mg_{0,25}Mn_{0,04}Fe_{2+0,51}Fe_{3+0,41}Ti_{0,17}Al_{7,33}Si_{16,30}P_{0,06}Co_{0,15}O_{49,99}F_{0,07}$	$\Delta Z_{298} = 3,34$
Хибиниты (40 ан.):	$K_{2,44}Na_{5,31}Ca_{0,55}Sr_{0,02}Mg_{0,28}Mn_{0,06}Fe_{2+0,78}Fe_{3+0,51}Ti_{0,24}Al_{7,22}Si_{16,06}P_{0,03}O_{49,87}F_{0,13}$	$\Delta Z_{298} = 3,60$
Лявочорриты (32 ан.):	$K_{2,34}Na_{5,40}Ca_{0,74}Sr_{0,04}Ba_{0,01}Mg_{0,31}Mn_{0,08}Fe_{2+0,77}Fe_{3+0,42}Ti_{0,32}Nb_{0,03}Al_{7,27}Si_{15,79}P_{0,05}Co_{0,11}O_{49,86}F_{0,14}$	$\Delta Z_{298} = 3,69$
Луавриты (12 ан.):	$K_{2,96}Na_{4,79}Ca_{1,15}Mg_{0,73}Mn_{0,06}Fe_{2+1,13}Fe_{3+0,74}Ti_{0,55}Al_{6,32}Si_{15,63}P_{0,04}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 3,97$
<i>Мельтейтит-уртиты дифференцированного комплекса "Центральной дуги"</i>		
Мельтейтиты расслоенных пачек средней части толщи (17 ан.):*	$K_{0,75}Na_{3,55}Ca_{4,73}Mg_{2,71}Mn_{0,13}Fe_{2+2,39}Fe_{3+2,41}Ti_{1,33}Al_{3,04}Si_{12,70}P_{0,67}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 3,91$
Ийолиты мелкозернистые меланократовые сфеновые нижней части толщи (15 ан.):*		
Ийолиты среднезернистые мезократовые верхней части толщи (21 ан.):*	$K_{1,75}Na_{6,69}Ca_{2,29}Mg_{1,17}Mn_{0,05}Fe_{2+1,02}Fe_{3+1,04}Ti_{0,79}Al_{7,26}Si_{13,32}P_{0,23}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,57$
Ийолиты мелко/среднезернистые мезократовые средней части толщи (21 ан.):*	$K_{1,78}Na_{6,51}Ca_{2,10}Mg_{1,12}Mn_{0,07}Fe_{2+0,95}Fe_{3+1,23}Ti_{0,71}Al_{6,58}Si_{14,00}P_{0,18}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,62$
Ийолиты мелко/среднезернистые мезократовые сфеновые верхней части толщи (9 ан.):*	$K_{1,62}Na_{6,19}Ca_{2,51}Mg_{1,55}Mn_{0,06}Fe_{2+1,06}Fe_{3+1,18}Ti_{0,61}Al_{6,26}Si_{14,15}P_{0,13}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,67$
Ийолиты среднезернистые мезократовые нижней части толщи (10 ан.):*	$K_{1,71}Na_{6,54}Ca_{2,14}Mg_{1,14}Mn_{0,06}Fe_{2+0,94}Fe_{3+1,27}Ti_{0,81}Al_{7,07}Si_{13,49}P_{0,20}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,68$
Ийолиты среднезернистые мезократовые нижней части толщи (10 ан.):*	$K_{1,62}Na_{6,25}Ca_{2,64}Mg_{1,43}Mn_{0,08}Fe_{2+0,91}Fe_{3+1,19}Ti_{0,81}Al_{6,49}Si_{13,73}P_{0,16}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,72$
Мельтейтит-уртиты дифференцированного комплекса в целом (109 ан):*		
Трахитоидные ургиты расслоенных пачек средней части толщи (16 ан.):*	$K_{1,71}Na_{6,46}Ca_{2,36}Mg_{1,29}Mn_{0,07}Fe_{2+1,02}Fe_{3+1,22}Ti_{0,74}Al_{6,74}Si_{13,79}P_{0,20}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,75$
Эпилейцитгофиты (3 ан.):	$K_{1,85}Na_{7,23}Ca_{1,86}Mg_{0,84}Mn_{0,05}Fe_{2+0,86}Fe_{3+1,04}Ti_{0,59}Al_{6,20}Si_{13,20}P_{0,16}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 5,05$
	$K_{6,70}Na_{1,96}Ca_{0,22}Sr_{0,00}Mg_{0,06}Mn_{0,01}Fe_{2+0,24}Fe_{3+0,49}Ti_{0,10}Al_{8,32}Si_{15,86}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 5,64$
<i>Аптитовые метасоматы "Центральной дуги"</i>		
Массивные грубозернистые ургиты (91 ан.):*	$K_{1,94}Na_{6,89}Ca_{1,72}Mg_{0,54}Mn_{0,05}Fe_{2+0,67}Fe_{3+0,82}Ti_{0,44}Al_{8,22}Si_{13,48}P_{0,48}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,73$
Ювиты (107 ан.):*	$K_{5,04}Na_{5,97}Ca_{1,32}Mg_{0,54}Mn_{0,05}Fe_{2+0,63}Fe_{3+0,76}Ti_{0,48}Al_{7,87}Si_{14,26}P_{0,20}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,73$
Ювиты (39 ан.):**	$K_{2,73}Na_{5,96}Ca_{1,16}Sr_{0,03}Ba_{0,01}Mg_{0,43}Mn_{0,04}Fe_{2+0,58}Fe_{3+0,74}Ti_{0,51}Al_{7,90}Si_{14,41}P_{0,14}Co_{0,15}O_{49,85}F_{0,15}$	$\Delta Z_{298} = 4,42$
Рисчорриты (46 ан.):*	$K_{5,65}Na_{4,63}Ca_{0,51}Mg_{0,31}Mn_{0,04}Fe_{2+0,79}Fe_{3+0,57}Ti_{0,30}Al_{7,65}Si_{15,65}P_{0,07}O_{50}$	$\Delta Z_{298} = 4,03$
Рисчорриты (98 ан.):**	$K_{4,16}Na_{4,24}Ca_{0,51}Sr_{0,02}Ba_{0,02}Mg_{0,27}Mn_{0,03}Fe_{2+0,56}Fe_{3+0,50}Ti_{0,23}Zr_{0,05}Al_{7,84}Si_{15,50}P_{0,05}Co_{0,09}O_{49,91}F_{0,09}$	$\Delta Z_{298} = 4,15$
* Рассчитано из данных А.А.Арзамасцева с соавт. (1987) ** Для сравнения, по нашим данным.		
<i>Палеовулканиты "Западной дуги"</i>		
Меллитовый пикрит	$K_{0,18}Na_{1,15}Ca_{6,52}Sr_{0,04}Ba_{0,01}Mg_{1,47}Mn_{0,12}Fe_{2+1,47}Fe_{3+2,92}Ti_{0,72}Al_{1,23}Si_{10,91}P_{0,03}Co_{0,08}O_{49,87}F_{0,13}$	$\Delta Z_{298} = 5,72$
Меллитит	$K_{0,41}Na_{1,24}Ca_{2,50}Sr_{0,07}Ba_{0,02}Mg_{4,54}Mn_{0,10}Fe_{2+1,94}Fe_{3+3,84}Ti_{1,75}Zr_{0,01}Al_{1,93}Si_{9,79}P_{0,45}Co_{0,07}O_{49,58}F_{0,42}$	$\Delta Z_{298} = 5,10$
Мельтейтиты (2 ан.)	$K_{0,86}Na_{1,36}Ca_{5,59}Sr_{0,05}Ba_{0,02}Mg_{5,78}Mn_{0,06}Fe_{2+1,59}Fe_{3+1,95}Ti_{1,29}Zr_{0,01}Al_{2,13}Si_{13,10}P_{0,28}Co_{0,10}O_{49,68}F_{0,32}$	$\Delta Z_{298} = 4,05$
Нефелиновые фонолиты (2 ан.)	$K_{1,12}Na_{5,19}Ca_{2,43}Sr_{0,09}Ba_{0,03}Mg_{2,17}Mn_{0,14}Fe_{2+1,91}Fe_{3+1,05}Ti_{1,22}Al_{5,09}Si_{13,74}P_{0,30}Co_{0,11}O_{49,25}F_{0,75}$	$\Delta Z_{298} = 3,90$
Щелочные пироксениты (2 ан.)	$K_{0,68}Na_{0,76}Ca_{4,34}Sr_{0,02}Mg_{8,26}Mn_{0,07}Fe_{2+2,23}Fe_{3+2,15}Ti_{1,31}Zr_{0,01}Al_{1,66}Si_{12,70}P_{0,19}Co_{0,06}O_{49,77}F_{0,23}$	$\Delta Z_{298} = 3,89$
Пикрит-порфириты (2 ан.)	$K_{0,28}Na_{1,56}Ca_{3,36}Sr_{0,02}Mg_{8,91}Mn_{0,06}Fe_{2+3,31}Fe_{3+0,96}Ti_{1,31}Zr_{0,01}Al_{1,75}Si_{13,04}P_{0,22}Co_{0,06}O_{49,79}F_{0,21}$	$\Delta Z_{298} = 3,81$
Авгитит-порфириты (3 ан.)	$K_{0,96}Na_{2,53}Ca_{2,96}Sr_{0,04}Ba_{0,01}Mg_{4,07}Mn_{0,07}Fe_{2+2,25}Fe_{3+1,09}Ti_{1,23}Al_{5,90}Si_{14,12}P_{0,20}Co_{0,13}O_{49,58}F_{0,42}$	$\Delta Z_{298} = 3,25$
Половошатовые фонолиты (4 ан.)	$K_{1,94}Na_{4,04}Ca_{1,13}Sr_{0,07}Ba_{0,02}Mg_{1,17}Mn_{0,10}Fe_{2+1,64}Fe_{3+0,76}Ti_{0,65}Zr_{0,05}Al_{6,54}Si_{14,85}P_{0,20}Co_{0,16}O_{49,60}F_{0,40}$	$\Delta Z_{298} = 3,22$
Нефелиновые мелафонолиты (3 ан.)	$K_{1,35}Na_{5,51}Ca_{0,59}Sr_{0,08}Ba_{0,03}Mg_{0,54}Mn_{0,07}Fe_{2+0,74}Fe_{3+0,55}Ti_{0,33}Zr_{0,04}Al_{1,60}Si_{15,51}P_{0,10}Co_{0,15}O_{49,76}F_{0,24}$	$\Delta Z_{298} = 3,21$
Ромбен-порфириты (4 ан.)	$K_{2,81}Na_{3,82}Ca_{0,46}Sr_{0,02}Ba_{0,01}Mg_{0,46}Mn_{0,08}Fe_{2+0,59}Fe_{3+0,57}Ti_{0,32}Zr_{0,05}Al_{6,55}Si_{16,60}P_{0,11}Co_{0,09}O_{49,81}F_{0,19}$	$\Delta Z_{298} = 2,96$

обогащением поздних порций расплава Na и Ti. Если расслоенность ксенолита другой природы (например, это бывшие вулканиды с наслоением потоков лавы), то тенденция сохранится – более горячие лавы сменяются менее горячими и более щелочными. Та же тенденция наблюдается в вулканидах ксенолита “западной дуги” – ромбен-порфиры и фонолиты лежат выше авгит-порфиров и пироксенитов (Боруцкий, 1988). Но если проанализировать состав минералов в отдельных зонах, то в “средней лейкократовой” зоне зависимости в нефелине меняются на обратные, а в пироксене они сохраняются и усиливаются, становясь противоположными в меланократовых зонах. Это связано с изменением порядка кристаллизации минералов – нефелин кристаллизуется раньше пироксена либо они кристаллизуются одновременно вблизи эвтектической точки и являются конкурентами в отношении Na.

Поскольку грубозернистые массивные уртиты формируются в средней части расслоенной мельтейгит-уртитовой толщи, замещающая по простираанию и восстанию близкие по составу мелкозернистые уртиты, то они образуются в результате “перекристаллизации” исходных пород. Но заметное обогащение нефелина грубозернистых уртитов K и переходы их в полевошпатовые уртиты-ювиты-рисчорриты показывают, что их формирование происходило под влиянием тех же растворов, что и последующих метасоматитов. Подобный “литологический контроль”, наиболее высокая интенсивность, длительность и многостадийность метасоматических преобразований в этой части толщи, возрастание активности основных компонентов в новообразующихся минералах обусловлены наибольшей основностью и щелочностью пород замещаемого субстрата (табл.). Этим метасоматиты отличаются от фенитов, vznikших в экзоконтактах Хибинского массива, и фенитизированных и сиенитизированных вулканидов “западной дуги” (Тихоненкова, 1967; Горстка, 1971), где наложенные процессы никогда не достигают такой интенсивности. Все эти породы, за исключением мелилита и мелилитового порфира, имеют более низкую основность (табл.).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арзамасцев А.А., Иванова Т.Н. Геология, условия формирования и рудоносность дифференцированного комплекса уртитов-мельтейгитов в Хибинах // Петрология и минералогия щелочных и щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Карело-Кольского региона. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1985. С. 21-31.
- Арзамасцев А.А., Иванова Т.Н., Коробейников А.Н. Петрология ийолит-уртитов Хибин и закономерности размещения в них залежей апатита. Л.: Наука, 1987. 110 с.
- Арзамасцев А.А., Каверина В.А., Полежаева Л.И. Дайковые породы Хибинского массива и его обрамления. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1988. 86 с.
- Арзамасцев А.А., Кондратович И.И. Расслоенность дорудных трахитоидных ийолитов Хибинского массива // Щелочные породы Кольского п-ова и их апатитоносность. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1978. С. 32-43.
- Бородин Л.С. Магматические ийолиты и ийолитизация в комплексных массивах ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов // Геохимия, петрология и минералогия щелочных пород. М.: Наука, 1971. С. 16-33.
- Боруцкий Б.Е. Породообразующие минералы высокощелочных комплексов. М.: Наука, 1988. 215 с.
- Боруцкий Б.Е. Типоморфизм минералов высокощелочных магматических комплексов. Дисс. уч. ст. д.г.-м.н. М.: ИГЕМ РАН, 1997. 115 с.
- Боруцкий Б.Е. Идеи академика А.Е.Ферсмана и современные проблемы Хибин // Развитие минералогии и геохимии и их связь с учением о полезных ископаемых. М.: Наука, 1983. С. 40-66.
- Вировлянский Г.М., Благодетелева Ю.Н. Главный рудоконтролирующий разлом Хибин // Условия образования и закономерности размещения полезных ископаемых. Л.: Наука, 1971. С. 45-53.
- Вировлянский Г.М., Ноздря В.И. Изменение морфологии и строения массивных уртитов и апатитовых залежей Хибин с глубиной // Докл. АН СССР, 1984. Т. 279, № 5. С. 1168-1172.
- Галахов А.В. О проявлении щелочно-ультраосновного магматизма в Хибинских тундрах // Докл. АН СССР, 1966. Т. 170, № 3. С. 657-660.
- Горстка В.Н. Контактная зона Хибинского щелочного массива. Л.: Наука, 1971. 98 с.
- Дудкин О.Б., Балаганская Е.Г., Арзамасцева Л.В. К проблеме формирования Хибинских месторождений апатита // Месторождения неметаллического сырья Кольского п-ова. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1986. С. 4-10.
- Дудкин О.Б., Минаков Ф.В., Кравченко М.П. и др. Карбонатиты Хибин. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1984. 98 с.
- Елисеев Н.А., Ожинский И.С., Володин Е.Н. Геологическая карта Хибинских тундр. М., Л.: ГОНТИ, 1939. 68 с.
- Зак С.И., Каменев Е.А., Минаков Ф.В. и др. Хибинский щелочной массив. Л.: Недра, 1972. 175 с.
- Зотов И.А. Трансмагматические флюиды в магматизме и рудообразовании. М.: Наука, 1989. 214 с.
- Иванова Т.Н. Апатитовые месторождения Хибинских тундр. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 282 с.
- Иванова Т.Н., Арзамасцев А.А. Пойкилитовые нефелиновые сиениты Хибин: геологическая позиция, вещественный состав, перспективы рудоносности // Петрология и минералогия щелочных, щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Карело-Кольского региона. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1985. С. 13-21.
- Иванова Т.Н., Арзамасцев А.А., Кондратович И.И. Линзовидно-полосчатые породы ийолит-уртитовой интрузии Хибинского массива // Щелочные породы Кольского п-ова и их апатитоносность. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1978. С. 16-31.

- Иванова Т.Н., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. и др. Йолит-уртиты Хибинского массива. Л.: Наука, 1970. 179 с.
- Когарко Л.Н. Проблемы генезиса апатитовых магм. М.: Наука, 1977. 294 с.
- Когарко Л.Н. Типоморфизм породообразующих минералов в связи с проблемой генезиса апатитовых месторождений Хибин // Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М.: Наука, 1980. С. 124-131.
- Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Белякова Е.Н. Система нефелин-диопсид-апатит и эволюция расплавов при кристаллизации апатитоносной йолит-уртитовой магмы // Геохимия, 1984. № 4. С. 472-493.
- Коржинский Д.С. Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и постмагматических процессов // Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: 1960. С. 21-30.
- Кравченко С.М., Беляков А.Ю., Маева М.М. Скрытая расслоенность йолит-уртитового комплекса Хибинского массива // Докл. АН СССР, 1985. Т. 280, № 3. С. 759-762.
- Кравченко С.М., Беляков А.Ю., Минеев Д.А. Новые данные по минералогии северо-западного сектора расслоенной йолит-уртитовой интрузии Хибинского массива // Новые данные по минералогии месторождений щелочных формаций. М.: ИМГРЭ, 1979. С. 29-65.
- Кравченко С.М., Минеев Д.А., Беляков А.Ю. Типоморфизм минералов расслоенных интрузий // Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М.: Наука, 1980. С. 132-136.
- Кравченко С.М., Беляков А.Ю., Минеев Д.А. Коэффициенты распределения REE и Sr и модели формирования йолит-уртитового комплекса Хибинского массива // Докл. АН СССР, 1981. Т. 259, № 4. С. 968-972.
- Кравченко С.М., Каменев Е.А., Минаков Ф.В. Геохимические особенности йолит-уртитового комплекса Хибин как следствие скрытой ритмической расслоенности // Докл. АН СССР, 1976. Т. 231, № 4. С. 957-960.
- Кравченко С.М., Минеев Д.А., Каменев Е.А. и др. Редкие земли и стронций в породах и минералах йолит-уртитового комплекса Хибинского массива // Геохимия. 1979. № 7. С. 1035-1045.
- Куплетский Б.М. Петрографический очерк Хибинских тундр // Тр. Ин-та по изучению Севера. Вып. 39. Л., 1928. С. 76-203.
- Куплетский Б.М. Петрографический очерк Хибинских тундр // Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1937. С. 13-49.
- Маракушев А.А. Петрогенез и рудообразование. М.: Наука, 1979. 263 с.
- Минаков Ф.В., Каменев Е.А., Калинин М.М. Об исходном составе и эволюции йолит-уртитовой магмы Хибинского массива // Геохимия. 1967. № 8. С. 901-915.
- Новые хибинские апатитовые месторождения / Ред. Е.А. Каменев и Д.А. Минеев. М.: Недра, 1982. 182 с.
- Ноздря В.И. Геологоструктурные особенности северо-западного сектора йолит-уртитовой дуги Хибинского массива // Новые данные по геологии апатитовых месторождений. Тр. ГИГХС. Вып. 44. М., 1978. С. 56-66.
- Перекрест И.И., Смирнов В.В. Геологическая и структурная позиция апатитового месторождения Снежный цирк // Структурный контроль оруденения и магматических и метаморфических комплексов Кольского п-ова. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1985. С. 13-22.
- Руденко С.А. К генезису апатитовых месторождений Хибинского массива // Зап. ЛГИ. 1964. Вып. 2. С. 49-70.
- Руденко С.А. Основные закономерности процесса формирования пегматоидных пород и пегматитов в щелочных массивах // Минералогия и генезис пегматитов. М.: Недра, 1965. С. 271-288.
- Руденко С.А., Кузнецов Ж.М. Метасоматиты йолит-уртитового и ювит-рисчорритового комплексов Хибинского щелочного массива // Магматизм и рудообразование. М.: Наука, 1984. С. 76-84.
- Снятков О.Л., Пронягин Н.И., Маркитахина Т.М. и др. Новые данные о структурном положении уртит-йолит-мельтейгитов в нефелиновых сиенитах Хибинского массива // Месторождения неметаллического сырья Кольского п-ова. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1986. С. 11-17.
- Солодовникова Л.Л. Полевые шпаты Кукисвумчоррского месторождения // К минералогии постмагматических процессов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1959. С. 7-72.
- Титов В.Н., Кузнецов Ж.М. К генезису пойкилитовых калиевых полевых шпатов в йолит-уртитах Хибинского массива // Тр. ГИГХС. 1985. Вып. 64. С. 68-74.
- Титов В.Н., Перекрест И.И., Козловский А.Д. и др. Новые данные по геологии трахитоидных пород йолит-уртитовой дуги Хибинского массива // Изв. АН СССР, сер. геол. 1970. № 9. С. 46-51.
- Титов В.Н., Руденко С.А., Козловский А.Д. и др. О происхождении уртитов Хибинского щелочного массива. // Зап. ЛГИ. 1971. Вып. 2. С. 19-25.
- Тихоненкова Р.П. Фениты Хибинского массива // Редкометалльные метасоматиты щелочных массивов. М.: Наука, 1967. С. 5-94.
- Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М.: Мир, 1970. 552 с.
- Химический и минеральный состав пород центральной части Хибинского щелочного массива. Апатиты: Кол. ФАН СССР, 1987. 138 с.



## О РОЛИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

О.Б. Дудкин. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

В 70-х и 80-х годах прошлого века были опубликованы обширные материалы по типоморфизму минералов. Исходное понятие связи морфологии кристаллов с условиями его образования по Ф. Бекке было расширено с привлечением всех особенностей минерала: конституционных, физических свойств, инородных включений. Оно было еще более расширено с включением в него понятия типоморфизма минеральных ассоциаций (Лазаренко и др., 1980). Связь характеристик минерала с генезисом горной породы, определение на этой основе последовательности ее формирования и вторичных изменений давно и успешно используется петрологами. За собственно минералогическим анализом типоморфизма минералов и минеральных ассоциаций большинством исследователей оставлена область рудных концентраций и жильных образований, что тесно увязывалось с разработкой поисковых критериев.

Анализ статей 70-х и 80-х годов, посвященных типоморфизму минералов, свидетельствует, что во многих из них фактически рассматривалось минералогическое своеобразие отдельного месторождения и рудопроявления, что представляется естественным в силу эмерджентности природных систем. Это привело к размытию понятия типоморфизма. Подтвердилось заключение А.Е. Ферсмана о том, что полезными для решения каждой конкретной задачи являются не все, а лишь отдельные полезные (типоморфные) особенности минералов. Исследования типоморфизма минералов дали наибольший эффект при широких сопоставлениях минералогических, геохимических и петрологических данных для генетически близких месторождений и рудопроявлений. Ярким примером тому служат работы по алмазности кимберлитов, золотоносности жил кварцевого парагенезиса, платиноносности базит-ультрабазитовых комплексов. По существу, они основываются на веками проверенном методе поиска в природных явлениях естественных рядов.

Хибинские месторождения апатита являются уникальными образованиями. Можно ли найти им место в ряду родственных образований, используя их минералогические особенности в сочетании с геохимическими данными? Они принадлежат к месторождениям щелочных интрузивных массивов и генетически тесно связаны с фойдолитами. Концентрации апатита распространены в фойдалитах с разными содержаниями щелочей и редких элементов. Минимальным содержанием щелочей обладают апатитовые рудопроявления и небольшие месторождения в эгирин-авгитовых мельтейгитах и ийолитах ультраосновных-щелочных массивов. Главными рудными составляющими в них являются титаномагнетит, перовскит и апатит. В пределах Кольского региона подобные образования известны в массивах Озерной Вараки и Вуориярви, а за его пределами – в массивах Маймеча-Котуйской провинции Сибири (Фролов и др., 2003) и некоторых зарубежных массивах (Карбонатиты, 1969). Их минералого-геохимическую специфику можно представить следующим образом:

1. Характерная ассоциация апатита с минералами Fe и Ti – титаномагнетитом и перовскитом.
2. Редкие (малые некогерентные) элементы: микропримеси Nb, TR и Sr в апатите и перовските.

Крайними по щелочности можно считать небольшие концентрации апатита (до 16 %  $P_2O_5$ ) в уртите дифференцированного комплекса люавритов-фойяитов-уртитов Ловозерского массива. Их минералого-геохимическая характеристика по выбранным показателям следующая:

1. Ассоциация TR-Sr апатита: TR-Nb перовскита, лопарита, ильменита, а также присутствие силикатов Ti – астрофиллита и мозандрита.
2. Характерные редкие элементы и их носители: Zr, Nb, TR, Sr лопарита, апатита, эвдиалита, мозандрита.

Ловозерский уртит с апатитом является уже составляющей крупнейшего месторождения редких элементов и не рассматривается как источник фосфора. Апатито-нефелиновые породы Хибин в таком представлении занимают промежуточное положение, обозначая в первом приближении непрерывный минералого-геохимический ряд возможных месторождений. По выделенным выше признакам они характеризуются следующим образом:

1. Ассоциация апатита с минералами Fe и Ti: титаномагнетитом, титанитом, акцессорными перовскитом и силикатами Ti – энigmatитом, лампрофиллитом, мозандритом.
2. Характерные редкие элементы и их носители: примесь Zr, TR, Sr в апатите, титаните и акцессорных эвдиалите, лампрофиллите, мозандрите.

Прослеживание характерных минеральных ассоциаций может дать интересные сопоставления особенностей оруденения с геодинамическими условиями магматизма. Фоскориты и карбонатиты Кольской щелочной провинции по концентрации малых некогерентных элементов можно разделить на три основных типа: с минимальным содержанием редких элементов (1), относительной концентрацией Zr, Nb (2) и концентрацией TR, Sr и Ba (3). Эти типы контролируются устойчивыми минеральными ассоциациями: апатит, перовскит (1), бадделит, пироклор, циркелит (2), бурбанкит, другие карбонаты TR и Sr, барит (3). Присутствие каждого типа перечисленных минеральных ассоциаций можно обнаружить в каждом ультраосновном – щелочном массиве, но в от-

дельно взятом массиве превагирует один из них. Карбонатитовые комплексы с редкометалльной минерализацией (2 и 3) даны на Рис. 1. На нем отмечены массивы, фоскориты и карбонатиты которых отличаются существенной редкометалльной минерализацией: 1 - Сокли (Финляндия), 2 - Ковдор, 3 - Вуориярви, 4 - Турий Мыс, С - Саланлатвинский и X - карбонатитовый комплекс Хибин. Интерес представляет приуроченность карбонатитовых комплексов с Zr-Nb минерализацией к пересечениям палеозойских рифтогенных структур с региональными разломами (PR<sub>1</sub>), а редкометалльных TR-Sr-Ba карбонатитов - к массивам (PZ), сопряженным с рифтовыми зонами (PR). Конечно, это не доказательство закономерности, но постановка вопроса о связи особенностей мантийного источника (PZ) с происходившими ранее в пределах щита динамическими событиями.

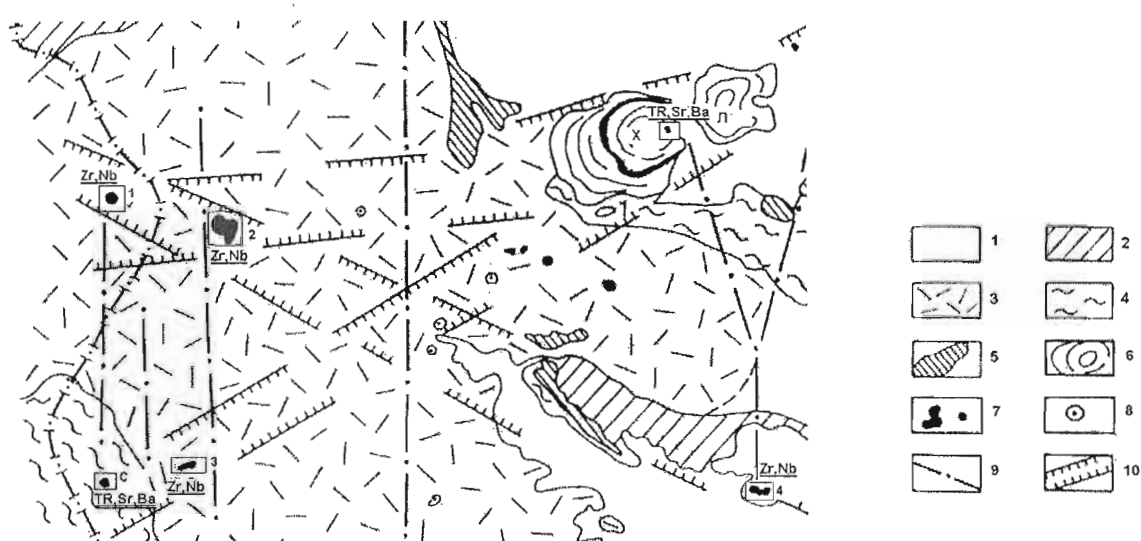


Рис. 1. Геоструктурный контроль ультраосновных-щелочных массивов и карбонатитов в Ю-3 секторе Кольского п-ова (схема).

Условные обозначения: 1 – нерасчлененные гранито-гнейсовые комплексы (AR); 2 – гранулитовые комплексы (AR); 3 – гранито-гнейсовые комплексы (AR) с фрагментами зеленокаменных поясов; 4 – рифтогенные зоны (PR<sub>1</sub>); 5 – базит-ультрабазитовые массивы (PR<sub>1</sub>); 6 – нефелино-сиенитовые массивы (PZ): X – Хибинский, Л - Ловозерский; 7 – ультраосновные-щелочные массивы; 8 – слабо изученные ультраосновные-щелочные комплексы; 9 – региональные разломы (PR<sub>1</sub>); 10 – рифтогенные зоны (PZ).

Справедливость заключения А.Е. Ферсмана о необходимости поиска полезных характеристик минерала для решения конкретных геологических задач подтверждалась неоднократно. В этом отношении особенно интересны независимые между собой вариации в составе одного и того же минерала. Это можно продемонстрировать на примере апатита ряда щелочных комплексов. Апатит щелочно-габброидной формации отличается постоянным присутствием в его составе Cl (0,3-0,5%), ультраосновной-щелочной – низкими содержаниями F и присутствием ионов O<sup>-</sup> и CO<sup>-</sup> в составе дополнительных анионов. Апатит Хибин и Ловозера обладает самыми высокими содержаниями F и минимальными – других добавочных анионов. При этом по содержаниям примеси TR и Sr намечается последовательный ряд изменений состава этого минерала от титаномагнетитовых руд щелочно-габброидной формации к апатито-нефелиновым рудам Хибин (Рис. 2). Широкие вариации в составе апатита апатито-нефелиновых руд Хибин свидетельствуют о наложенных процессах, которые могли быть связаны с более поздним формированием апатито-титанитовых пород.

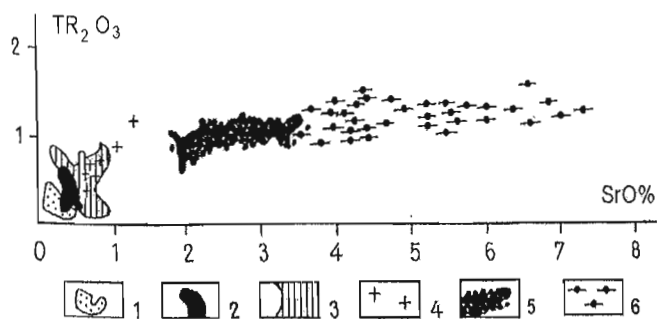


Рис. 2. Вариации содержаний TR и Sr в апатите титано-магнетитовых руд массива Гремяха-Вырмес (1, 29 анализов), ранних карбонатитов и фоскоритов Ковдорского железорудного месторождения (2, 83 анализа), поздних фоскоритов и карбонатитов Кольского п-ова (3, 42 анализа), в акцессорном апатите ийолитов ультраосновных – щелочных массивов (4), в апатите Хибинских месторождений центральной группы (5, Кукисвумчорр-Расвумчорр, 197 анализов) и в апатито-титанитовых рудах тех же месторождений (6).

Минералогическими исследованиями могут решаться многие частные задачи металлогенического анализа. Замечательным примером тому служит выявление изменения состава и морфологии кристаллов лопарита с глубиной в пределах Ловозерской интрузии (Когарко, 2004). Практически однозначные изменения физических свойств апатита Юкспорского месторождения Хибин в направлении выклинивания рудного тела на глубине были установлены серией спектроскопических методов (ЭПР, ИКС, фотолюминесценция; Дудкин и др., 1994).

В настоящее время в крупных металлогенических проектах минералогия не занимает ведущего места. Ее широкое использование в этом направлении тормозится необходимостью массовых анализов. Бурно развивающиеся спектроскопические методы слишком дороги для их массового применения. Но они наиболее эффективны именно при минералогических исследованиях, которые не требуют усреднения представительных полиминеральных проб, что ведет к снижению точности определений в микроаналезах. В перспективе современные методы исследования вещества ведут к использованию достижений нанохимии. А это значит, что в будущем минералогии не угрожает роль развивающегося в узких рамках элементарного раздела геологических знаний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дудкин О.Б., Крутиков В.Ф., Файзуллин Р.М. и др. Спектры ЭПР и люминесценции апатита Хибинских месторождений // Зап. ВМО. 1994. № 2. С. 104.

Когарко Л.Н. Новый геохимический критерий редкометалльного оруденения гигантской Ловозерской интрузии, Кольский п-ов // Докл. АН. 2004. Т. 394, № 3. С. 377-379.

Лазаренко У.К., Павлишин В.И., Мельников В.С. Теоретические основы учения о типоморфизме минералов // Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М.: Наука, 1980. С. 5-17.

Таттл О., Гиттинс Дж. (Ред.) Карбонатиты. М.: Мир, 1969. 486 с.

Фролов А.А., Толстов А.В., Белов С.В. Карбонатитовые месторождения России. М.: НИИ-Природа, 2003. 494 с.

## МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ КРУПНЕЙШИХ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОСФОРА

О.Б. Дудкин. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Фосфор - один из ключевых элементов, необходимых для восстановления и повышения продуктивности сельскохозяйственных почв России. Геологические особенности ее территории заставляют ориентироваться на крупные комплексные эндогенные месторождения. Эталон для поисков и оценки такого сырья может служить провинция щелочного магматизма Кольского региона. Эндогенные месторождения апатита связаны здесь с интрузивными комплексами щелочных габброидов, фойдалитов и карбонатитов. Главным механизмом концентрации фосфора в массивах щелочных габброидов и массивов, включающих мельтейгиты и ийолиты, следует признать глубокую дифференциацию исходных магм с развитием крупнозернистых пород. В ряду дифференциатов устанавливается положительная связь между содержаниями Р, щелочей и Al, что может быть вызвано нарушениями Al-Si стехиометрии в кристаллизовавшихся расплавах (Toplis, Dinowell, 1996; Cody *et al.*, 2001) и выводом Na и Al в остаточные порции магмы.

В габброидных комплексах с повышенной щелочностью промышленные содержания Р имеют место в остаточных рудных отщеплениях. Характерный парагенезис этих руд: апатит (3-4 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в руде) и титаномагнетит, полезные составляющие: Fe, Ti, P, V. Примесь малых некогерентных элементов незначительна.

В ультраосновных-щелочных массивах и Хибинах апатитовые концентрации уже непосредственно связаны с богатыми щелочами и Al пироксенитами, мельтейгитами и ийолитами. Их рудопроявления и месторождения можно представить следующим рядом:

1. Рудопроявления и небольшие месторождения в щелочных пироксенитах-ийолитах массивов Озерная Варака, Салмагорский, Вуориярви и Якупиранга (Бразилия). Типичный парагенезис: апатит (3-6 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в руде), титаномагнетит, перовскит, полезные составляющие: Fe, Ti, P, V. Примесь малых некогерентных элементов незначительна.
2. Крупнейшие апатито-нефелиновые месторождения Хибинского массива: апатит (4-30 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в руде), титаномагнетит, акцессорный перовскит, полезные компоненты: P, Ti, V, Al, Na, K. Акцессорные щелочные силикаты: Zr, Nb, TR, Sr.
3. Уртиты крупнейших редкометалльных месторождений Ловозера: TR-Sr апатит (0.3-4.6 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), TR-Nb перовскит (лопарит), щелочные силикаты Zr, Nb, TR, Sr. Полезные составляющие: Zr, Nb, TR, Sr.

Карбонатиты генетически тесно связаны с фойдалитами (Le Bas, 1977; Kjarsgaard, Hamilton, 1988). Эта связь отражается и в минеральных парагенезисах карбонатитов, обнаруживающих близкий ряд по главным полезным составляющим с месторождениями, известными в пироксенитах-ийолитах. Его можно представить следующим образом:

1. Небольшие тела «фоскоритов» в мельтейгитах массива Озерная Варака: апатит (8-15 %  $P_2O_5$ ), титаномагнетит, перовскит, кальцит. Полезные составляющие: P, Fe, Ti, V.
2. Крупные месторождения апатита в кальцитовых карбонатах и фоскоритах массивов Ковдорский, Палабора, Якупиранга и ряда других: апатит (4-10 %  $P_2O_5$  в руде), кальцит, форстерит, флогопит, аксессуарные бадделит, пироксид. Полезные компоненты: P, Fe, Zr, Nb, Ta.
3. Крупнейшие карбонатитовые месторождения редких элементов (Маунтин Пасс, Кайзерштуль, карбонатиты Малави, Белозименское, Томтор и др.). Характерный состав: монацит, апатит (TR, Sr; 0.3-4.5 %  $P_2O_5$  в руде), карбонаты Mg и Fe, бурбанкит, другие карбонаты TR, Sr и Ba, барит, пироксид. Полезные составляющие: Nb, Ta, TR, Sr, Ba.

Эти сопоставления показывают, что наиболее богатые фосфором крупные (до гигантских) месторождения обладают повышенной, но не самой высокой щелочностью. Крайние по щелочности фойдолиты и карбонатиты генерируют уже не фосфорные, а редкометалльные месторождения. Геохимические особенности месторождений отражаются не только в минеральных парагенезисах, но и в составе самого апатита. От месторождений, связанных со щелочными габброидами, к редкометалльным месторождениям в составе апатита закономерно повышается содержание TR, Sr. Существенные вариации содержания TR и Sr (> 350 определений) наблюдаются и в аксессуарном апатите пород, и в апатите рудных тел, где возрастание содержания этих примесей часто совпадает с последовательностью генераций минерала. Причиной сложной кристаллизации апатита может быть увеличение щелочности расплава в ходе кристаллизации. По экспериментальным данным, период кристаллизации апатита способен растягиваться за счет первичной кристаллизации двойных фосфатов с последующим замещением их апатитом. Подобное явление возможно и в щелочной силикатной (Крот и др., 1989), и в карбонатитовой магме (Дудкин, Скиба, 1984). Свидетельством тому может служить присутствие двойных фосфатов Na, K, Ca, Mg, TR, Sr, Ba в низкотемпературных жильных образованиях Хибинских месторождений и в щелочных карбонатитовых лавах Олдоиньо-Ленгаи (Dawson, 1998).

Самые низкие содержания TR и Sr – у апатита из крупных месторождений с минеральным парагенезисом, близким основным магматическим породам с относительно низкой щелочностью. Это апатит-форстерит-магнетитовые – апатит-кальцит-магнетитовые руды фоскоритового штока Ковдора и апатит-нефелиновые руды Хибин. Их общий состав и присутствие апатита с низкими содержаниями TR и Sr свидетельствуют о раннем, наиболее энергетическом этапе рудообразования. Повышенные содержания TR и Sr характерны для апатита поздних метасоматических разностей фоскоритов и карбонатитов, вторичных типов апатитовой минерализации – слюдитов и фенитов в карбонатитовых комплексах, а также апатит-сфеновых и полевошпат-apatитовых пород в Хибинах.

Таким образом, на примере апатитовых месторождений карбонатитов и апатит-нефелиновых залежей Хибин представляется, что главную роль в формировании крупнейших эндогенных месторождений фосфора играл этап ранней кристаллизации апатита и фосфором должна быть обогащена уже исходная магма. В формировании щелочных и карбонатитовых комплексов предполагается преимущественный вклад вещества деплетированного мантийного источника с подчиненной ролью вещества источника, обогащенного P. Согласно геохимическим расчетам (Rollinson, 1993), его содержания могут быть повышены не только в обогащенном, но и в деплетированном источнике. Это согласуется с высокой фосфатноносностью Кольской части Балтийского щита, которая может объясняться активным поглощением древней коры литосферной мантией в верхнем архее. Выполненные разными авторами изотопные анализы  $^{87}Sr / ^{86}Sr$  апатита не дают однозначного подтверждения такому заключению, но и не противоречат ему.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дудкин О.Б., Скиба В.И. Роль щелочных карбонатных расплавов при формировании апатитовых пород // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290, N 4. С. 916-920.
- Крот Т.В., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н. Кристаллизация известково-щелочных фосфатов из магматического расплава // Геохимия. 1989. N 8. С. 1175-1179.
- Cody G.D., Mysen B., Saggi-Szabo G. *et al.* Silicate-phosphate interaction in silicate glasses and melts: I. A multinuclear ( $^{27}Al$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{31}P$ ) MAS MMR and *ab initio* shielding ( $^{31}P$ ) study of phosphorous speciation in silicate glasses // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V 65. N 14. P 2395-2411.
- Dawson J.B. Peralkaline nephelinite-natrocarbonatite relationships at Oldonyo-Lengai, Tanzania // J. Petrol. 1998. V 39. N 11-12. P 2077-2094.
- Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L. Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites // Mineral. Mag. 1988. V 52. N 1. P 40-55.
- Le Bas M.J. Natrocarbonatites of Oldoinyo Lengai and their parental magmas // Зап. ВМО. 1996. N 2. С. 1-9.
- Rollinson H.R. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. New York: Longman Sci. Technical, 1993. 350 p.
- Toplis M.J., Dinowell D.B. The variability of  $P_2O_5$  on the viscosity of melts of differing alkali / aluminium ratio: Implication for the structural role of phosphorus in silicate melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V 60. N 21. P 4107-4121.

## ТАУСОНИТ, БАДДЕЛЕИТ И ВУОРЕЛАЙНЕНИТ ИЗ РОГОВИКОВ Г. КАСКАСНЮНЧОРР (ХИБИНСКИЙ МАССИВ)

Ю. А. Михайлова, Я. А. Пахомовский, Ю. П. Меньшиков. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Массивы нефелиновых сиенитов и фойдолитов во всём мире являются лидерами по числу связанных с ними минеральных видов, а среди них резко выделяются комплексы Сент-Илер (Канада), Ловозёрский и Хибинский (Кольский п-ов). Только в последней минералогической сводке по Хибинскому массиву (Яковенчук и др., 1999) приведено описание 325 минералов. За прошедшие пять лет их число значительно возросло за счёт открытия новых минеральных видов и находок уже известных в других местах минералов и составляет на сегодня 433 минерала, из них 89 минералов открыто в Хибинском массиве. Наиболее интересными находками последних лет являются таусонит, бадделеит и вуорелайненит, обнаруженные нами в крупном ксенолите ороговикованных вулканогенно-осадочных пород в фойяитах г. Каскаснюнчорр. В аналогичных роговиках и развитых по ним фенитах из ксенолитов, заключённых в фойяитах по обе стороны от Центрального кольца фойдолитов и апатито-нефелиновых пород, найдено много необычных для щелочных интрузий минералов, например, секанинаит, кордиерит, топаз, корунд, алабандин, эдгарит, фаялит, хризоберилл, хошелагаит и др.

В ксенолите г. Каскаснюнчорр, включающем, помимо собственно роговиков, их в различной степени фенилизированные разновидности и жилы разнообразных пегматитов линии скрещивания, нами ранее установлено 49 минеральных видов (Яковенчук и др., 1999): акаганеит, алабандин, альбит, анальцит, анортоклаз, вюртцит-Н, гадолинит-(Ce), гипс, графит, ильменит, ильменорутит, кальцит, кварц, корунд, кричтонит, лёллинит, лопарит-(Ce), лоренценит, мариалит, марказит, молибденит, монацит-(Ce), мусковит, нефелин, ортоклаз, пирит, пирротин, рутил, сейдозерит, сера, сидерофиллит, содалит, титанит, топаз, флогопит, флюорит, фрейденбергит, фторапатит, халькопирит, хризоберилл, циркон, цирконолит, чевкинит-(Ce), эдгарит и ярозит. Ниже приведено описание таусонита, бадделеита и вуорелайненита.

Тонкозернистый массивный роговик (Рис. 1), в котором обнаружены указанные минералы, сложен в основном ортоклазом и альбитом с небольшим количеством мусковита, содалита, натролита и аксессуарными рутилом, пирротин, пиритом и сфалеритом. **Таусонит**  $\text{SrTiO}_3$  – стронциевый аналог перовскита – образует мелкие (до 40 мкм в поперечнике) кубооктаэдрические кристаллы и каймы вокруг выделений рутила (Рис. 2) в тесной ассоциации с корундом, бадделеитом, Sr-апатитом, необычными и точнее не диагностируемыми Ва-Ti-V и Ti-Zr фазами. Состав таусонита (табл. 1) близок к идеальному с соотношением  $\text{Sr} : \text{Ti} = 0.7 : 1.00$ . Породообразующий альбит также содержит повышенное количество Sr (до 4.5 мас. %), а во фторапатите его содержание достигает 25 мас. %, т.е. он занимает треть позиций Ca. Кроме того, здесь присутствуют мелкие (до 40 мкм) зёрна минерала, соответствующего по составу рентгену  $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$  (табл. 1).

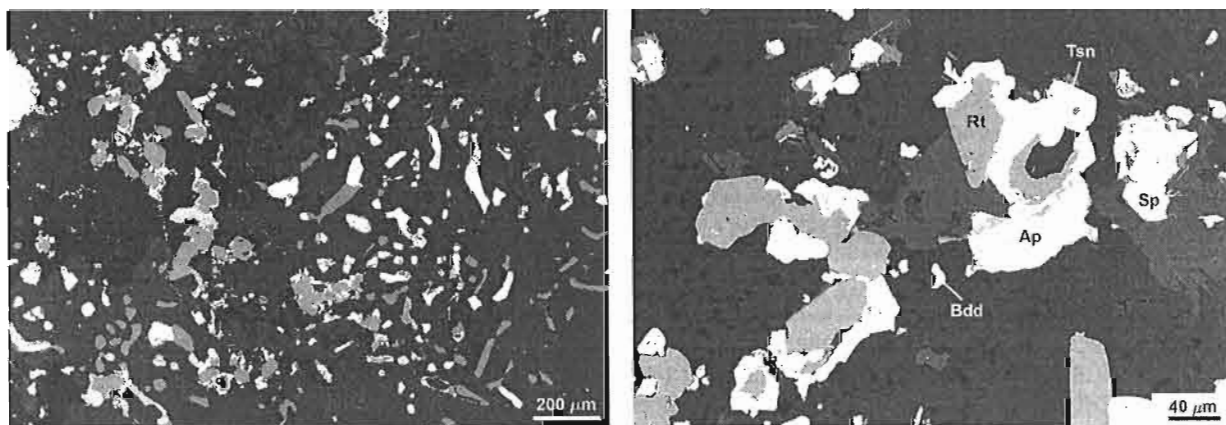


Рис. 1 (слева). Полевошпатовый роговик с рутилом (серое) и таусонитом (белое).

Рис. 2 (справа). Взаимоотношение рутила (Rt), таусонита (Tsn), бадделеита (Bdd), сфалерита (Sp) и Sr-фторапатита (Ap).

В той же ассоциации в мельчайших (до 10, обычно менее 5 мкм в поперечнике) зёрнах по характерной яркой голубовато-зеленой катодолюминесценции хорошо диагностируется **бадделеит**. Его состав отличается заметным содержанием Ti (до 12 мас. %  $\text{TiO}_2$ ) и Nb (до 0.3 мас. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), содержание  $\text{HfO}_2$  около 1.8 мас. %. Циркон отсутствует, но имеются фазы Zr-Ti состава (53.3 мас. %  $\text{TiO}_2$  и 42.8 мас. %  $\text{ZrO}_2$  или 35 мас. %  $\text{TiO}_2$ , 35 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и 13 мас. % REE), образующие каймы вокруг рутила, и Ва-Ti-V фаза с соотношением главных элементов 1:6:2, при 17.7 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ванадиевую ветвь минералообразования продолжает Mn-V член группы шпинели – **вуорелайненит**  $(\text{Mn,Fe})(\text{V,Cr})_2\text{O}_4$ , вместе с V-содержащим кричтонитом (табл.) часто образующий тонкие каймы вокруг рутила (Рис. 3). Его состав характеризуется высоким содержанием Cr (табл.).

Таблица. Химический состав минералов.

	Таусонит	Фторапатит	Ренгеит	Вуорелайнсит	Кричтонит
Na <sub>2</sub> O	1.88	2.40			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.20		
SiO <sub>2</sub>	0.29	0.25	22.89		
MgO				0.33	0.23
CaO	5.93	26.06	3.46		2.12
TiO <sub>2</sub>	47.26		27.02	0.11	63.17
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.71	37.47	13.80
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				28.75	0.12
MnO			0.06	22.80	6.97
FeO	0.22		0.17	8.84	3.97
SrO	44.14	25.06	33.58		5.55
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *		10.43			
ZrO <sub>2</sub>			10.30		0.81
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.91				1.29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		36.31			1.29
BaO	0.26				
Сумма	100.89	100.51	99.38	98.30	98.03

Примечание: \* Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.57, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.13, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.86, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.33, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.27, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.27

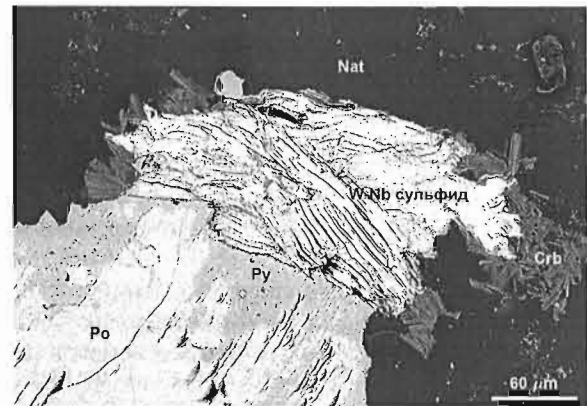
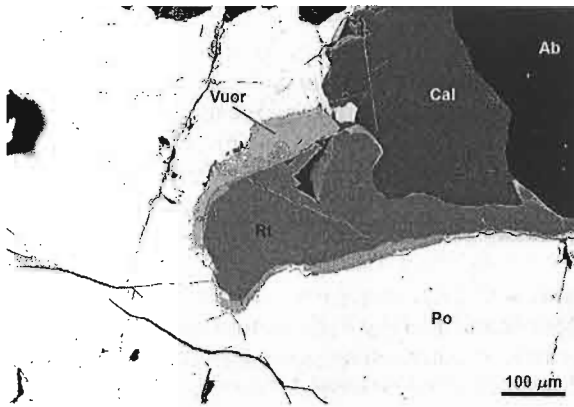


Рис. 3 (слева). Взаимоотношение рутила (Rt), пирротина (Po), альбита (Ab), кальцита (Cal) и вуорелайненита (Vuor).

Рис. 4 (справа). Взаимоотношение пирротина (Po), пирита (Py), натролита (Nat), хризоберилла (Crb) и неизвестного W-Nb сульфида.

Ксенолиты ороговикованных вулканогенно-осадочных пород размером от нескольких десятков см до 0.5 км приурочены к кольцевым разломам в фойяитах, по которым происходило внедрение фойдолитов и проседание кровли массива. Аналогичные породы есть и в Ловозёрском массиве. Их состав изменяется от почти чистых кварцитов до оливиновых базальтов, что и обуславливает широкие вариации химического и минерального состава развитых по ним роговиков и фенитов. Пример – ксенолит «редкометалльных роговиков» г. Каскас-нюнчорр, для которого типично чередование биотит-полевошпатовых (с хризобериллом, циркелитом, цирконом, гадолинитом-(Ce), монацитом-(Ce), чевкинитом-(Ce), флюоритом, молибденитом, лёллингитом, графитом), пирротин-корунд-анальцим-альбит-нефелиновых, пирротин-ортоклазовых и флогопит-пирротин-альбитовых (с рутилом, фрейденбергитом, алабандином, таусонитом, бадделеитом, вуорелайненитом, кричтонитом, монацитом-(Ce), мариалитом, графитом, халькопиритом, молибденитом и др.), кварц-топаз-андалузит-полевошпатовых (с рутилом, марказитом, корундом), полевошпат-ильменит-титанитовых (с кричтонитом), анортоклазовых (с фрейденбергитом) и анортоклаз-фрейденбергит-рутиловых (с цирконом, лоренценитом, ильменитом, ильменорутилом, молибденитом, лопаритом-(Ce), сейдозеритом, кричтонитом и пирротином) пород (Яковенчук и др., 1999). Необычность химического состава роговиков подчеркивается и первой для Хибинского массива находкой сульфида Nb и W переменного состава с содержанием W от 4 до 19 мас. % (Рис. 4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А. и др. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, 1999. 326 с.

## НОВОЕ В МИНЕРАЛОГИИ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

И.В. Пеков<sup>1</sup>, Н.В. Чуканов<sup>2</sup>, А.Г. Турчкова<sup>1</sup>, В.Г. Гришин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет, <sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, <sup>3</sup>п. Ревда.

Ловозерский щелочной массив на Кольском п-ове отличается удивительным богатством минералов: здесь на площади 650 км<sup>2</sup> известно более 350 минеральных видов. Ловозеро – абсолютный мировой рекордсмен по числу впервые открытых минералов – 92. Минеральное разнообразие массива расширяется быстрыми темпами. Всего три года назад выпущена сводка по минералогии Ловозера (Пеков, 2001), но после этого минеральный кадастр массива расширился почти на 50 видов, 18 из которых – новые! Для столь уникального объекта нужен регулярный выпуск материалов, информирующих о свежих минералогических данных.

Перечислим новые минералы Ловозера, установленные в период с 2000 г. и не вошедшие в сводку (Пеков, 2001). А.П. Хомяковым с соавторами открыты **малинкоит** (Хомяков и др., 2000) и **быковаит** (личное сообщение А.П. Хомякова), еще 16 видов описаны нами или с нашим участием. Это новые члены группы лаунцовита: **органоваит-Mn**, **органоваит-Zn**, **леммлейнит-Va**, **цепинит-Na**, **цепинит-K**, **парацепинит-Va**, **кузьменкоит-Zn**, **паракузьменкоит-Fe**, **алсахаровит-Zn** и **лепхенельмит-Zn**; группы эвдиалита: **икранит** и **раслакит**; группы нордита: **ферронордит-(La)**; группы ловозерита: **капустинит**; группы амфиболов: **калиевый арфведсонит**; ряда ольгита: **барноольгит** (Чуканов и др., 2001 а-с, 2002, 2003 б-с; Пеков и др., 2001, 2002, 2003 а, с, 2004 а-б; Шлюкова и др., 2001; Pekov *et al.*, в печати). По результатам переизучения **сферобертрандита** восстановлен его статус как самостоятельного минерала (Pekov *et al.*, 2003).

Открытие нового минерального вида сопровождается специальной публикацией, но данные о впервые обнаруженных для объекта “старых” минералах часто не доходят до читателя. На устранение этого пробела и направлено данное сообщение. Ниже приведены краткие сведения о 28 минералах, установленных нами для Ловозера впервые в 2001-2003 гг. Находки амариллита, бартонита, бертьерина, бурпалита, калиевого ликита, клиноптилолита-K, налипоита, сакрофанита, узвеллита, филлипсита-Na, церианита-(Ce), цериопирохлора-(Ce), цинксилита и яхонтовита – первые для Хибино-Ловозерского щелочного комплекса, остальные минералы известны в Хибинах. Диагностика выполнена по химическому составу (в основном это электронно-зондовые данные), порошковым рентгенограммам и ИК-спектрам. Химический состав минералов дан в мас. %.

**Вюртцит** ZnS найден в крупном пегматите «Палитра», вскрытом подземной выработкой на г. Кедыкверпахк в 2002 г. Дает красно-коричневые полупрозрачные кристаллы до 1 мм – гексагональные пирамиды, ограниченные гранями {001} и {00-1} и нарастающие в полостях на уссингит и содалит. Однозначно определен по рефлексу с  $d = 3.29 \text{ \AA}$  на дебаеграмме. Состав: Zn 59.40, Mn 0.55, Fe 7.64, S 32.90,  $\Sigma$  100.49.

**Бартонит** K<sub>6</sub>Fe<sub>20-24</sub>S<sub>27</sub> обнаружен в трех пегматитах в подземных выработках на г. Кедыкверпахк. В уссингит-натролитовой жиле “Кедыкверпахк-16” встречается в виде мономинерального обособления (13 x 6 мм), сложенного плотным агрегатом темно-бронзовых зерен с металлическим блеском; вместе с ним находятся трона и вуоннемит (Пеков и др., 2003 б). В натролит-уссингитовой жиле “Кедыкверпахк-17” обособления бартонита до 5 мм ассоциируют с калиевым ликитом, сфалеритом и натрофосфатом. В пегматите «Палитра» вместе с визуально неотличимым хлорбартонитом образует гнезда до 1 x 0.5 см в ассоциации с нефелином, лоренценитом, эвдиалитом, арфведсонитом, эгирином и виллиомитом. Ловозерская находка бартонита – вторая в мире. Состав (1-я цифра – «Кедыкверпахк-16», 2-я – «Палитра»): Na 0.24, 0.04; K 9.32, 9.66; Ti 0.24, 0.20; Cu -, 0.18; Zn -, 0.07; Fe 52.58, 53.93; Co 0.09, 0.11; Ni -, 0.14; S 37.99, 35.82; Cl 0.06, 0.02;  $\Sigma$  100.52, 100.26.

**Хлорбартонит** K<sub>6</sub>Fe<sub>24</sub>S<sub>26</sub>(Cl,S) установлен в пегматите “Палитра”. В тесном срастании с бартонитом и троилитом дает зернистые агрегаты темного бронзово-коричневого цвета с металлическим блеском, слагающие гнезда до 1 x 0.5 см в верхней зоне пегматита. В ядре «Палитры» встречаются и самостоятельные обособления хлорбартонита до 1 мм, вросшие в уссингит и манаксит. Состав: Na 0.02; K 9.53; Ti 0.20; Cu 0.15; Zn 0.21; Fe 53.69; Co 0.08; Ni 0.15; S 35.01; Cl 1.13;  $\Sigma$  100.17.

**Церианит-(Ce)** CeO<sub>2</sub> обнаружен в эгириновой зоне науйт-пегматитов на г. Сенгисчорр. Образует бледно-желтые порошковатые агрегаты в составе ячеистых псевдоморфоз по кристаллам беловита (до 1 см). В минерале электроннозондовым методом обнаружены только Ce (резко преобладающий компонент) и незначительные содержания Mn, Al, Fe, Si, P (<1 мас. % в сумме).

**Генримейерит** BaFeTi<sub>7</sub>O<sub>16</sub> найден в шпреуштейнизированной пегматоидной породе на г. Куамдеспакх. Дает железно-черные зерна до 0.5 мм, вросшие в кавернозный натролит и ассоциирующие с магнетитом, бемитом и томсонитом. Состав: Na<sub>2</sub>O 0.07, K<sub>2</sub>O 0.04, CaO 0.03, BaO 19.42, MgO 0.05, MnO 0.03, FeO 11.69, ZnO 0.06, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.17, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.34, SiO<sub>2</sub> 0.14, TiO<sub>2</sub> 65.27, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.25,  $\Sigma$  97.56.

**Цериопирохлор-(Ce)** (Ce,La,Ca,U)<sub>2-x</sub>(Nb,Ti)<sub>2</sub>(O,OH)<sub>7</sub> установлен в пегматите № 54 (по Е.И. Семенову) на г. Куамдеспакх. Дает оранжево-красные пластинчатые обособления до 2 мм, вросшие во флогопит и ассоциирующие с титанитом и церитом-(Ce). Состав: K<sub>2</sub>O 0.04, CaO 0.93, SrO 1.16, BaO 1.01, MnO 0.40, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.03, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.68, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.53, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.61, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.03, UO<sub>2</sub> 3.95, TiO<sub>2</sub> 6.97, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 52.46, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.88,  $\Sigma$  93.68.

**Ремондит-(Ce)**  $\text{Na}_3(\text{REE}, \text{Sr})_3(\text{CO}_3)_5$  найден на г. Аллуайв в эгирин-альбитовой зоне пегматитового тела “Шомиокитовое”. Вместе с бербанкитом и беловитом-(La) дает зерна размером до 0.5 мм в составе внешней части черной насыщенной битуминозным веществом каймы вокруг кристалла беловита-(Ce). Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  13.88,  $\text{CaO}$  5.49,  $\text{SrO}$  11.02,  $\text{BaO}$  2.38,  $\text{La}_2\text{O}_3$  11.12,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  13.24,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0.92,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  2.40,  $\text{ThO}_2$  0.72,  $\Sigma$  63.64.

**Беловит-(La)**  $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{La}, \text{Ce})(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$  установлен в пегматитовом теле “Шомиокитовое”. В виде обособлений до 0.5 мм находится во внутренней части импрегнированной битуминозным веществом черной каймы толщиной около 0.1 мм вокруг крупного кристалла беловита-(Ce) с бербанкитом и ремондитом-(Ce). Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  5.08,  $\text{SrO}$  37.31,  $\text{BaO}$  3.87,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  0.09,  $\text{La}_2\text{O}_3$  9.10,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  8.89,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0.29,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  1.15,  $\text{P}_2\text{O}_5$  28.22,  $\text{F}$  2.83,  $-\text{O}=\text{F}_2$  1.19,  $\Sigma$  95.64.

**Налипоит**  $\text{NaLi}_2\text{PO}_4$  - редчайший минерал, открытый только в щелочном массиве Сент-Илер в Канаде. Нами найден в пегматите “Палитра” в виде бесцветных прозрачных хорошо оформленных брусковидных кристаллов, образованных гранями  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  и  $\{001\}$ . Эти кристаллы, достигающие в длину 7 мм при толщине до 1 мм, нередко расщеплены и собраны в сноповидные сростки. Находится в полостях, позже заполнившихся натросилитом и виллиомитом, “законсервировавшими” налипоит. Нарастает на анальцим, уссингит и ломоносвит в ассоциации с нордитом и борнеманитом. Состав (Li рассчитан по стехиометрии):  $\text{Na}_2\text{O}$  25.11,  $\text{Li}_2\text{O}$  (22.19),  $\text{P}_2\text{O}_5$  52.72,  $\Sigma$  100.02.

**Амариллит**  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  установлен в образцах из пегматитового тела “Шомиокитовое”. Дает оранжево-бурые округлые агрегаты до 0.4 мм, корочки толщиной до 0.2 мм и пленки на лёллингите и окружающем его альбите. Ловозерский амариллит представлен ранее не отмечавшейся Sr- и K-содержащей разновидностью:  $\text{Na}_2\text{O}$  5.68,  $\text{K}_2\text{O}$  1.37,  $\text{SrO}$  2.57,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  25.57,  $\text{SO}_3$  48.20,  $\Sigma$  83.39.

**Барилит**  $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  обнаружен в пегматите № 54 на г. Куамдеспакх. Находится в мелких полостях в виде прекрасно оформленных бесцветных таблитчатых кристаллов размерами до 2 x 2 x 0.5 мм, образованных гранями  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  и  $\{101\}$ . С ним ассоциируют микроклин, натролит, эгирин, титанит, катаплеит, флогопит, фторапатит, торит, церит-(Ce), анкилит-(Ce), кентбруксит. По ИК-спектру и порошкограмме минерал из Ловозера идентичен лонгбанскому барилиту и четко отличается от клинобарилита из Хибин (Чуканов и др., 2003 а). Состав (Be рассчитан по стехиометрии):  $\text{BaO}$  48.48,  $\text{BeO}$  (15.30),  $\text{SiO}_2$  36.77,  $\Sigma$  100.65.

**Бурпалит**  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}$  в сростании с сейдозеритом образует коричневые каймы толщиной до 0.5 см вокруг зёрен тасекита в образце пегматоидной породы, найденном на отвалах подземного рудника на г. Аллуайв. Представлен разновидностью, по составу переходной к ловениту:  $\text{Na}_2\text{O}$  15.01,  $\text{CaO}$  12.17,  $\text{BaO}$  1.18,  $\text{MnO}$  6.73,  $\text{FeO}$  0.62,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.91,  $\text{ZrO}_2$  18.16,  $\text{TiO}_2$  8.45,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1.22,  $\text{SiO}_2$  30.14,  $\text{F}$  6.70,  $-\text{O}=\text{F}_2$  2.82,  $\Sigma$  98.47.

**Лабунцовит-Mg**  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{MgTi}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 4-6\text{H}_2\text{O}$  дает коричневатые призматические кристаллы до 1 мм в ячеистых псевдоморфозах по мурманиту в пегматите № 62 на г. Карнасурт. Ассоциирует с лабунцовитом-Mn, кузьменкоитом-Mn, леммлейнитом-Ba и цепинитом-K. Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  4.69,  $\text{K}_2\text{O}$  6.80,  $\text{CaO}$  0.01,  $\text{SrO}$  0.04,  $\text{BaO}$  10.48,  $\text{MgO}$  2.73,  $\text{MnO}$  0.26,  $\text{FeO}$  0.94,  $\text{ZnO}$  0.06,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.15,  $\text{TiO}_2$  23.84,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1.29,  $\text{SiO}_2$  37.51,  $\Sigma$  88.80.

**Цепинит-Sa**  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ba})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  встречается в пегматите № 45 на г. Лепхе-Нельм в виде белых и коричневатых грубопризматических кристаллов длиной до 5 мм в ассоциации с лампрофиллитом, эвдиалитом, натролитом, виноградовитом, цепинитом-Na, кузьменкоитом-Zn и др. Химический анализ ненадквичитоподобного минерала, отвечающий цепиниту-Sa, приведен Е.И. Семеновым (1959):  $\text{Na}_2\text{O}$  1.18,  $\text{K}_2\text{O}$  0.62,  $\text{CaO}$  5.14,  $\text{BaO}$  6.02,  $\text{MgO}$  0.12,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.40,  $\text{TiO}_2$  20.82,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  13.75,  $\text{SiO}_2$  42.48,  $\text{H}_2\text{O}$  9.32,  $\Sigma$  99.85.

**Гутковаит-Mn**  $\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  встречен в гидротермально измененных зонах пегматитов на г. Карнасурт (пегматит № 61) и г. Куамдеспакх. В первом случае образует розоватые призматические кристаллы до 0.2 мм в составе псевдоморфоз по мурманиту, во втором его желто-розовые призмы до 2 мм длиной находятся в полостях. В обоих случаях ассоциирует с микроклином, эгирином, натролитом, измененным мурманитом. Состав (г. Карнасурт):  $\text{Na}_2\text{O}$  0.11,  $\text{K}_2\text{O}$  3.69,  $\text{CaO}$  3.69,  $\text{SrO}$  1.05,  $\text{BaO}$  5.77,  $\text{MgO}$  0.05,  $\text{MnO}$  5.94,  $\text{FeO}$  0.49,  $\text{ZnO}$  0.33,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.75,  $\text{TiO}_2$  20.29,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  7.99,  $\text{SiO}_2$  38.37,  $\Sigma$  90.12.

**Феррокентбруксит**  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{F})_2$  найден в порфиоровидном эвдиалитовом лувьрите на северном склоне г. Карнасурт. Дает красные каймы толщиной до 0.3 мм вокруг зерен буроранжевого эвдиалита. Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  11.43,  $\text{CaO}$  8.65,  $\text{SrO}$  1.12,  $\text{MnO}$  3.49,  $\text{FeO}$  4.41,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  0.14,  $\text{La}_2\text{O}_3$  1.56,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  1.92,  $\text{SiO}_2$  47.54,  $\text{TiO}_2$  0.23,  $\text{ZrO}_2$  11.82,  $\text{HfO}_2$  0.21,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  3.10,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0.18,  $\text{Cl}$  0.86,  $-\text{O}=\text{Cl}_2$  0.17,  $\Sigma$  94.56.

**Тасекит**  $\text{Na}_{12}\text{Sr}_3\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2$  встречен в отвалах подземного рудника на г. Аллуайв. Образует в пегматоидной породе бурые полупрозрачные изометричные зёрна размером до 1 см, окружённые каймой замещения из агрегата бурпалита и сейдозерита. Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  11.72,  $\text{K}_2\text{O}$  0.48,  $\text{CaO}$  9.61,  $\text{SrO}$  4.13,  $\text{MnO}$  3.46,  $\text{FeO}$  4.94,  $\text{ZrO}_2$  12.13,  $\text{TiO}_2$  0.47,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  2.49,  $\text{SiO}_2$  49.27,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.43,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  1.03,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0.40,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0.21,  $\text{Cl}$  1.15,  $-\text{O}=\text{Cl}_2$  0.26,  $\Sigma$  101.66.

**Параумбит**  $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{HSi}_6\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , представленный Ca-разновидностью, найден в эгириновой зоне пегматита на СВ склоне г. Кедыкверпахк. Его мелкозернистые каймы вокруг эвдиалита имеют толщину до 2 мм и бежевый цвет. Среди параумбита присутствуют реликты ловозерита – более раннего минерала кайм. Состав:  $\text{K}_2\text{O}$  4.20,  $\text{CaO}$  3.41,  $\text{BaO}$  0.84,  $\text{MnO}$  0.24,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.11,  $\text{SiO}_2$  47.97,  $\text{TiO}_2$  5.12,  $\text{ZrO}_2$  24.15,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1.55,  $\Sigma$  87.59.



**Калиевый ликит**  $\text{KNa}_2\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{LiSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$  - распространенный амфибол ультраагпаитовых пегматитов, вскрытых подземными выработками на г. Кедыкверпахк, г. Аллуайв и г. Карнасурт и главный концентратор Li в них. Дает плотные обособления серо-голубого или голубовато-зеленого цвета до 3-4 см в поперечнике, которые имеют радиально- или спутанно-волокнистое строение и находятся в уссингите или натролите в ассоциации с серандитом, беловитом, виллиомитом, натросилитом, фосинаитом, вуоннемитом и др. Ловозерская находка калиевого ликита - вторая в мире. Состав (1-я цифра - Аллуайв, 2-я - Кедыкверпахк; Li определен атомно-эмиссионным методом, соотношение FeO и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вычислено по балансу зарядов):  $\text{Na}_2\text{O}$  8.27, 7.88;  $\text{K}_2\text{O}$  3.17, 3.72;  $\text{Li}_2\text{O}$  1.44, 1.28; CaO -, 0.16; MgO 6.71, 7.75; MnO 4.67, 1.01; FeO 1.53, 6.03;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  16.00, 12.74;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.38, 1.05;  $\text{TiO}_2$  0.76, 0.80;  $\text{SiO}_2$  53.43, 54.29; F 1.57, 1.97;  $-\text{O}=\text{F}_2$  0.66, 0.83;  $\Sigma$  97.27, 97.85.

**Тетраферрианнит**  $\text{K}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_3[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  обнаружен в составе коричневого волокнистого агрегата «гидробиотита» на подземном руднике Умбозеро (г. Аллуайв). Его волокна длиной до 3 см нарастают на друзовый натролит. Сопутствуют: альбит, эгирин, катаплеит. Состав (Fe дано как  $\text{Fe}^{2+}$ ):  $\text{Na}_2\text{O}$  1.13,  $\text{K}_2\text{O}$  5.55, CaO 0.41, MgO 1.91, MnO 6.29, FeO 40.90,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5.38,  $\text{TiO}_2$  1.71,  $\text{SiO}_2$  29.78,  $\Sigma$  93.05.

**Бертьерин**  $(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg})_3(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  найден в полостях шпреуштейнизированной пегматоидной породы на г. Куамдеспакх. Образует темно-коричневые до почти черных бочонкообразные кристаллы и неправильные зерна до 0.5 мм, а также их агрегаты, выросшие на натролит и ассоциирующие с магнетитом, мусковитом, бёмитом, нордстрандитом, диаспором, томсонитом, эшинитом-(Ce), кальцитом. Состав: MgO 3.07, MnO 0.74, FeO 30.16,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  28.21,  $\text{TiO}_2$  0.25,  $\text{SiO}_2$  25.67,  $\Sigma$  88.10.

**Яхтонвит**  $(\text{Ca},\text{Na})_{0.5}(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  установлен в гидротермально переработанной зоне пегматита № 61 на г. Карнасурт. В ассоциации с хризкоколой и аллофаном дает голубые и голубовато-зеленые сплошные гнезда до 0.5 см в кавернах агрегатов микроклина, натролита и эгирина. В отвалах подземного рудника Умбозеро найден в виде зелёного прожилка толщиной до 0.2 мм в порфириовидном луяврите близ контакта с пегматитом. Состав (1-я цифра - г. Карнасурт, 2-я - г. Аллуайв):  $\text{K}_2\text{O}$  0.11, 4.46; CaO 1.46, -; MgO 2.90, -; FeO 0.35, 0.36; CuO 18.49, 34.70; ZnO 7.25, -;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.43, 6.03;  $\text{TiO}_2$  0.46, -;  $\text{SiO}_2$  44.69, 47.81;  $\Sigma$  80.14, 93.36.

**Цинксилит**  $\text{Zn}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  найден в гидротермально измененных зонах пегматита № 31 на г. Кедыкверпахк и пегматита № 47 на г. Лепхе-Нельм. Дает светло-желтые рыхлые псевдоморфозы по сфалериту среди натролита (г. Кедыкверпахк) или крупноблокового микроклина (г. Лепхе-Нельм). Состав (г. Лепхе-Нельм):  $\text{K}_2\text{O}$  0.44, CaO 2.25, MgO 2.23, MnO 0.05, FeO 8.58, ZnO 23.88,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.64,  $\text{SiO}_2$  42.20,  $\Sigma$  84.27.

**Сакрофанит**  $(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_9[(\text{Si},\text{Al})_{12}\text{O}_{24}](\text{OH},\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{Cl})_{3-4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  установлен в керне скважины с г. Аллуайв. Формирует темно-серые мелкозернистые псевдоморфозы по изометричным кристаллам (до 3 мм) минерала группы содалита, предположительно нозеана, в фельдшпатоидном сиените. Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  20.07,  $\text{K}_2\text{O}$  0.86, CaO 0.08, FeO 1.75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  29.02,  $\text{SiO}_2$  35.53,  $\text{SO}_3$  10.35, Cl 0.43,  $-\text{O}=\text{Cl}_2$  0.10,  $\Sigma$  97.99.

**Томсонит-Sr**  $(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Na}[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$  обнаружен на г. Куамдеспакх. Слагает ядра бесцветных прозрачных концентрически-зональных кристаллов, периферические части которых образованы томсонитом-Sr. Вместе с бёмитом и мусковитом они находятся в полостях шпреуштейна. Каждый призматический кристалл томсонита (до 3 мм в длину) эпитактически нарастает на игольчатый кристалл натролита. Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  3.54, CaO 6.78, SrO 12.74, MgO 0.01,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  29.15,  $\text{SiO}_2$  35.43,  $\Sigma$  87.65.

**Филлипсит-Na**  $(\text{Na},\text{K})_{4-7}[\text{Al}_{4-7}\text{Si}_{12-9}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  встречен в зоне разлома, вскрытой подземными выработками на г. Кедыкверпахк. Стенки трещин здесь покрыты щетками бесцветных двояйникованных кристаллов (до 2-3 мм) филлипсита-K и филлипсита-Na, на которые нарастают корочки шабазита-K. Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  5.40,  $\text{K}_2\text{O}$  8.11, CaO 0.78, BaO 0.55,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15.87,  $\text{SiO}_2$  55.63,  $\Sigma$  86.34.

**Клиноптилолит-K**  $(\text{K},\text{Ca}_{0.5},\text{Sr}_{0.5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}] \cdot \sim 20\text{H}_2\text{O}$  найден на северо-восточном склоне г. Кедыкверпахк. Дает бесцветные прозрачные таблитчатые и призматические кристаллы до 0.5 мм, ассоциирующие с натролитом и анальцимом. Их щетки инкрустируют стенки полостей в микроклин-эгириновой зоне пегматита. Состав:  $\text{Na}_2\text{O}$  0.11,  $\text{K}_2\text{O}$  3.49, CaO 2.56, SrO 1.37, MgO 0.45,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.06,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13.53,  $\text{SiO}_2$  66.07,  $\Sigma$  87.64.

**Уэвеллит**  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  установлен в полостях пегматитового тела «Шомиокитовое». Мелкозернистые снежно-белые агрегаты уэвеллита образуют псевдоморфозы по призматическим кристаллам натроксалата до 0.5 см длиной. С ними в ассоциации находятся псевдоморфозы кальцита по шортиту и родохрозита по сидоренкиту. В составе минерала электроннозондовым методом обнаружен только Ca.

За этот же период нами доизучены пять минералов, ранее отмеченные для Ловозера без точных диагностических данных. Для них получены химические составы и другие характеристики.

**Эшинит-(Ce)**  $\text{Ce}(\text{Ti},\text{Nb})_2(\text{O},\text{OH})_6$ , представленный практически чисто редкоземельной низкониобиевой разновидностью, найден на г. Куамдеспакх в полостях натролитового шпреуштейна, развитого по пегматоидной породе. Образует ярко-желтые обособления уплощенной формы до 0.5 мм в поперечнике и ассоциирующие с магнетитом, томсонитом, бертьерином, бёмитом. Состав: CaO 2.87,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  0.36,  $\text{La}_2\text{O}_3$  10.10,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  22.47,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0.62,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  7.15,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  2.01,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.10,  $\text{TiO}_2$  44.87,  $\text{ZrO}_2$  1.49,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  6.47,  $\Sigma$  98.51.

**Бетафит**  $(\text{Ca},\text{U})_{2-x}(\text{Nb},\text{Ti})_2(\text{O},\text{OH})_7$  встречен там же среди массивного натролита, слагающего шпреуштейн. Дает изометричные зерна коричневого или желтого цвета с сильным смолистым блеском до 1.5 мм в поперечнике. Состав: CaO 6.24, SrO 4.22, MnO 0.12,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.58,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  1.52,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.49,  $\text{UO}_2$  15.54,  $\text{TiO}_2$  17.15,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  47.80,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  1.50,  $\Sigma$  96.16.

**Церит-(Ce)**  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_9(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH})_3$ , ранее установленный Е.И. Семеновым (1972) в пегматите № 54 на г. Куамдеспакк, доизучен нами на новом материале из того же места. Дает розовые плоско-ромбодрические кристаллы до 1 мм, образующие среди натролита ячеистые псевдоморфозы по шестиугольным призмам не установленного минерала. Ловозерский церит-(Ce) характеризуется преобладанием Mg над Fe. Состав: CaO 3.37, SrO 1.17, MgO 0.69, MnO 0.22, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.12, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.54, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.31, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 34.71, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.18, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.01, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.72, ThO<sub>2</sub> 0.18, SiO<sub>2</sub> 21.83, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.02, F 1.95, -O=F<sub>2</sub> 0.82, Σ 96.20.

**Кентбруксит**  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{F}, \text{Cl})_2$  недавно обнаружен в том же пегматите № 54, где образует сиреневые таблитчатые кристаллы до 2 мм, вросшие в поздний натролит. Состав: Na<sub>2</sub>O 10.14, K<sub>2</sub>O 0.43, CaO 7.92, SrO 2.60, MgO 0.04, MnO 6.59, FeO 1.12, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.15, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.71, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.05, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.17, SiO<sub>2</sub> 47.82, ZrO<sub>2</sub> 12.12, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3.79, Cl 0.35, -O=Cl<sub>2</sub> 0.08, Σ 96.92.

**Рабдофан-(Nd)**  $(\text{Nd}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ранее установленный нами в пегматите «Шкатулка» на г. Аллуайв в микровыделениях, встречен здесь же в виде коричневых мономинеральных обособлений до 1 мм в составе псевдоморфоз по стенструпину. Для него впервые получены корректные данные по составу: CaO 0.69, SrO 0.98, PbO 0.73, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.20, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.83, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.04, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22.48, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.53, ThO<sub>2</sub> 0.11, UO<sub>2</sub> 1.01, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 27.99, Σ 89.59.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001. 432 с.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Турчкова А.Г. и др. Ферронодрит-(La)  $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{La}, \text{Ce})\text{FeSi}_6\text{O}_{17}$  – новый минерал группы нордита из Ловозерского массива, Кольский п-ов // Зап. ВМО. 2001. № 2. С. 53-58.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. и др. Органовайт-Zn,  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , новый минерал группы лабунцовита // Зап. ВМО. 2002. № 1. С. 29-34.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. и др. Алсахаровит-Zn –  $\text{NaSrKZn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал группы лабунцовита из Ловозерского массива, Кольский п-ов // Зап. ВМО. 2003а. № 1. С. 52-58.
- Пеков И.В., Щербачев Д.К., Кононкова Н.Н. Бартонит из Ловозерского массива (Кольский п-ов) // Зап. ВМО. 2003б. № 3. С. 97-101.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А. и др. Новый минерал капустинит  $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  из Ловозерского массива (Кольский п-ов) и новые данные по генетической кристаллохимии группы ловозерита // Зап. ВМО. 2003с. № 6. С. 1-14.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Куликова И.М. и др. Новый минерал бариоолгит и его кристаллическая структура // Зап. ВМО. 2004а. № 1. С. 41-49.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. Лепхенельмит-Zn –  $\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал группы лабунцовита и его кристаллическая структура // Зап. ВМО. 2004б. № 1. С. 49-59.
- Семенов Е.И. Изоморфный ряд лабунцовит-неадкевичит // Тр. ИМГРЭ. Вып. 2. 1959. С. 102-109.
- Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Соколова Е.В. и др. Новые боросиликаты малинкоит  $\text{NaBSiO}_4$  и лисицынит  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  из щелочных пегматитов Хибино-Ловозерского комплекса (Кольский п-ов) // Зап. ВМО. 2000. № 6. С. 35-42.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Органовайт-Mn  $\text{K}_2\text{Mn}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал группы лабунцовита из Ловозерского массива, Кольский п-ов // Зап. ВМО. 2001а. № 2. С. 46-53.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. и др. Леммлейнит-Ва  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ba}_{1+x}\text{Ti}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал группы лабунцовита // Зап. ВМО. 2001б. № 3. С. 36-43.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Семенов Е.И. и др. Паракузьменкоит-Fe  $(\text{K}, \text{Ba})_2\text{Fe}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал группы лабунцовита // Зап. ВМО. 2001с. № 6. С. 63-67.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Кузьменкоит-Zn,  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH}, \text{O})_4 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$ , новый минерал группы лабунцовита из Ловозерского массива, Кольский п-ов // Зап. ВМО. 2002. № 2. С. 45-50.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. и др. Клинобарилит  $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  – новый минерал из Хибинского массива, Кольский п-ов // Зап. ВМО. 2003а. № 1. С. 29-37.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Новые минералы цепинит-К и парацепинит-Ва и их соотношения с другими представителями группы лабунцовита // Зап. ВМО. 2003б. № 1. С. 38-51.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Икранит  $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{15}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE})_6\text{Fe}^{3+}_2\text{Zr}_3(\square, \text{Zr})(\square, \text{Si})\text{Si}_{24}\text{O}_{66}(\text{O}, \text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и раслакит  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_3\text{Fe}_3(\text{Na}, \text{Zr})_3\text{Zr}_3(\text{Si}, \text{Nb})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})$  – новые минералы группы эвдиалита из Ловозерского массива, Кольский п-ов // Зап. ВМО. 2003с. № 5. С. 22-33.
- Шлюкова З.В., Чуканов Н.В., Пеков И.В. и др. Цепинит-Na  $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал группы лабунцовита // Зап. ВМО. 2001. № 3. С. 43-50.
- Pekov I.V., Chukanov N.V., Larsen A.O. *et al.* Sphaeroberttrandite,  $\text{Be}_3\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ : new data, crystal structure and genesis // Eur. J. Miner. 2003. V 15. P 157-166.
- Pekov I.V., Chukanov N.V., Lebedeva Yu.S. *et al.* Potassicarfvedsonite,  $\text{KNa}_2\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , a K-dominant amphibole of the arfvedsonite series from agpaite pegmatites – mineral data, structure refinement and disorder in the A site // N. Jb. Miner. Mh. В печати.

## ПЕРВАЯ НАХОДКА ДАЦИНШАНИТА-(Ce) НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

Н.В. Сорохтина<sup>1</sup>, А.В. Волошин<sup>2</sup>, Я.А. Пахомовский<sup>2</sup>, Е.А. Селиванова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГЕОХИ РАН, Москва, <sup>2</sup>Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

Дациншанит-(Ce),  $Sr_3REE(CO_3)_3(PO_4)$  – редкий фосфат-карбонат Sr и редкоземельных элементов – открыт как новый минеральный вид в 1983 г. в карбонатитовом месторождении Баян Обо в Китае (Yingchen *et al.*, 1983). В начале 90-х гг. минерал был установлен в месторождениях нефелиновых сиенитов Сент Илера в Канаде (Hogvath, Gault, 1990) и карбонатитах Нкомбва Хилл в Замбии (Appleton *et al.*, 1992; Mambwe, 1993). Недавно дациншанит-(Ce) обнаружен в низкотемпературных карбонатитовых месторождениях Хонгчен Южной Кореи и Бирая Восточной Сибири (Карташов и др., 2003). По геохимическому и минеральному составу эти месторождения похожи на карбонатиты Баян Обо.

Нами дациншанит-(Ce) найден в керне скв. 164 (129–132 м от поверхности), пробуренной на месторождении г. Апуайв в Ловозерском щелочном массиве. Интервал представлен плотной массивной красновато-коричневой породой, по составу близкой к изменённому эвдиалитовому луявриту. Основная масса сложена катаплетом и изменённым эвдиалитом (до 60 об. %), в подчинённом количестве присутствуют арфедсонит и лоренценит (до 30 об. %). Существенную часть породы (до 10 об. %) занимают пустотки размером в несколько мм, в которых присутствуют поздние минералы, образовавшиеся в результате гидротермального изменения и растворения первичных фаз. Дациншанит приурочен к этой минеральной ассоциации, включающей ортоклаз, альбит, эгирин, флюорит, кальцит, сидерит, виноградовит, нарсарсукиит, эпидидимит, нептунит, коробицынит и анкилит-(Ce).

Дациншанит-(Ce) представлен несколькими морфологическими типами: I – отдельными кристаллами и сложными сростками размером до 1–2 мм (Рис. 1); II – зёрнами округлой формы и плохо раскристаллизованными неправильными выделениями (III), выполняющими участки растворения в гнездах, сложенных плотным тонкозернистым флюоритом фиолетового цвета.



Рис. 1. Сросток кристаллов дациншанита-(Ce). РЭМ фото. × 100.

Цвет кристаллов и зёрен дациншанита-(Ce) бледно-зелёный, иногда желтовато-зелёный, минерал прозрачен со стекляннным блеском на гранях и жирным на сколах. Цвет нераскристаллизованных выделений, выполняющих пустотки во флюорите, варьирует от светло-зелёного (III а) до тёмно-зелёного (III б). Во многих случаях края этих выделений в результате гидротермального изменения превратились в рыхлые образования, непосредственно на контактах с ними наблюдаются кристаллики анкилита-(Ce).

Рентгенометрические исследования ловозерских образцов дациншанита-(Ce) показали полную идентичность его приведенным в литературе рентгенограммам из месторождений Китая и Замбии (Appleton *et al.*, 1992; Yingchen *et al.*, 1983).

Химический состав дациншанита-(Ce) разных морфологических типов изучен методом локального рентгено-спектрального анализа и дан в Табл. 1. Там же приведены и химические составы некоторых минералов, ассоциирующих с дациншанитом-(Ce).

По химическому составу различные морфологические типы минерала близки и однородны в пределах кристаллов.

Дациншанит-(Ce) обычно обладает жёлтым катодолюминесцентным свечением, в выделениях с блочной структурой наблюдается слабое жёлто-оранжевое свечение отдельных блоков. Химический состав ловозерских образцов дациншанита-(Ce) более всего соответствует идеальной формуле, полученной в результате прецизионного исследования кристаллической структуры (Hughes, Yunxiang, 1994):  $Sr_3(REE)(CO_3)_3(PO_4)$ . По соотношению катионов Sr-Ca-Ba в формульной позиции минерал из Ловозерского массива отличается наиболее высоким содержанием Sr и незначительным – Ca и Ba (Рис. 2). В составе анкилита-(Ce), находящегося вместе с дациншанитом-(Ce), содержание Ca также ничтожно мало, Ba не обнаружен.

По распределению редкоземельных элементов дациншанит-(Ce) из Ловозёрского массива также несколько отличается от минерала из других известных месторождений (Рис. 3). Дациншанит-(Ce) из карбонатитов Китая, Вост. Сибири и Замбии проявляет чёткую селективность в отношении Ce, в то время как минерал из Ловозера значительно обогащён La.

Наши наблюдения показывают, что дациншанит-(Ce) в Ловозёрском массиве вместе с анкилитом-(Ce) является наиболее поздним минералом (Табл. 2).

Таблица 1. Химический состав дациншанита-(Ce) и ассоциирующих минералов, г. Апуайв (вес. %).

	Дациншанит-(Ce)				Анкилит-(Ce)		Флюорит	Коробицынит
	1	2	3	4	5	6	7*	8
Na <sub>2</sub> O								6.43
K <sub>2</sub> O								6.69
MgO								0.11
CaO	0.05	0.25	0.43	0.23	0.07	0.21	49.93	0.15
SrO	47.55	49.18	44.91	48.18	24.27	25.71	0.27	0.00
BaO	0.22	0.10	2.39	0.24				6.36
MnO								3.14
FeO								0.51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.02	8.48	9.44	8.59		0.07		
SiO <sub>2</sub>								41.92
TiO <sub>2</sub>								23.84
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								0.79
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	0.69	0.24	0.51				
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.56	2.70	3.53	3.29	11.06	9.85	0.07	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.00	9.09	11.35	9.90	23.99	21.34	0.25	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.24	1.23	1.06	1.25	2.29	1.88	0.00	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	6.01	5.91	6.24	7.20	7.38	0.36	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85	2.21	1.91	1.64	1.12	1.38	0.13	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	1.18	0.63	0.85	0.24	0.35		
F							48.05	
Сумма	82.08	81.12	81.80	80.92	70.24	68.17	99.06	89.94

Примечания: 1–4 – дациншанит-(Ce): 1 – кристаллы с жёлтым свечением; 2 и 4 – однородные с насыщенной зелёной окраской; 3 – с блочной неоднородностью и слабой жёлто-оранжевой катодолюминесценцией; 5 и 6 – зональный анкилит-(Ce): 5 – центр, 6 – край; 7 – флюорит аквамаринового цвета; 8 – уплощенные кристаллы коробицынита красного цвета. \* – содержания приведены для элементов.

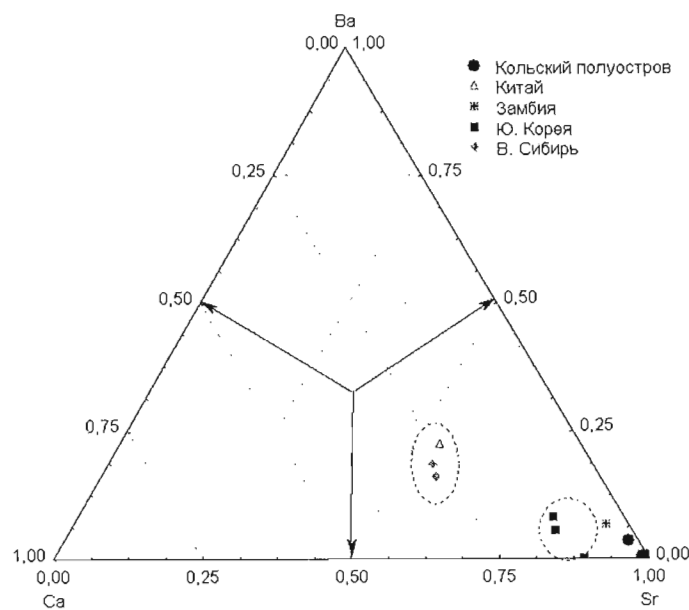


Рис. 2. Соотношения катионов Sr-Ca-Ba в дациншаните-(Ce) из разных месторождений мира.

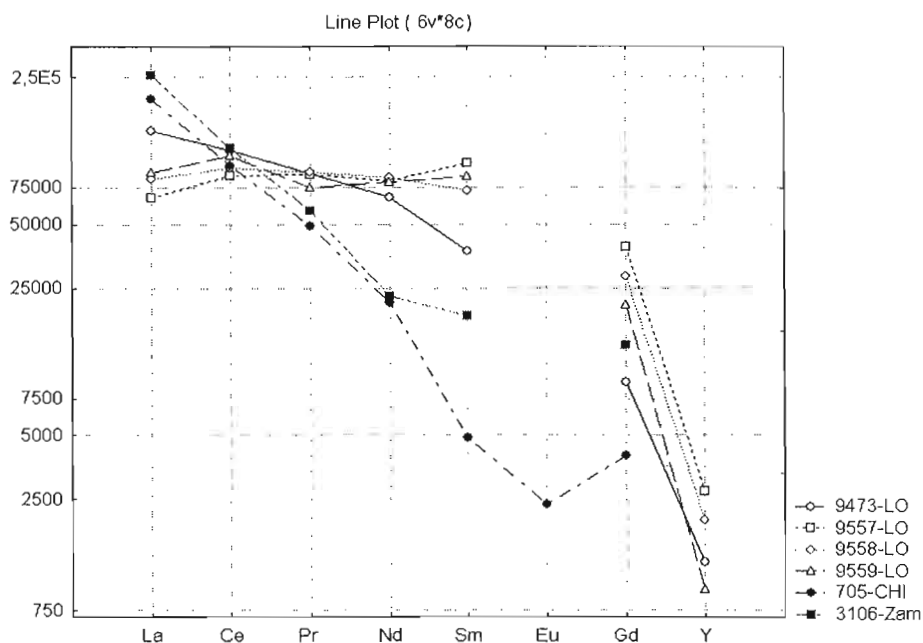


Рис. 3. Распределение редкоземельных элементов в дациншаните-(Ce) из разных месторождений мира. LO – Ловозёрский массив, CHI – Китай, Zam – Замбия.

Таблица 2. Минеральная ассоциация дациншанита-(Ce) из месторождения г. Апуайв.

Минерал	Видообразующие катионы	Последовательность образования
Калиевый полевой шпат	K, Al, Si	—
Эвдиалит	Na, Ca, Ce, Fe, Mn, Zr, Si	—
Альбит	Na, Al, Si	—
Эгирин	Na, Fe, Si	—
Флюорит	Ca, F	—
Кальцит	Ca, C	—
Сидерит	Ca, Fe, C	—
Виноградовит	Na, Ti, Al, Si	—
Нарсарсукиит	Na, Ti, Fe, Si	—
Лоренценит	Na, Ti, Si	—
Эпидидимит	Na, Be, Si	—
Нептунит	K, Na, Li, Fe, Mn, Ti, Si	—
Коробицынит	Na, Ti, Si	—
Анкилит-(Ce)	Sr, Ce, C	—
Дациншанит-(Ce)-I	Sr, Ce, P	—
Дациншанит-(Ce)-II		—
Дациншанит-(Ce)-III		—

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Карташов П.М., Конев А.А., Ким Ю Донг. Новые находки дациншанита-(Ce) в линейных карбонатитах Восточной Сибири и Южной Кореи // Геохимия магматических пород. Тр. XXI Всерос. семинара по геохимии магматических пород. Апатиты, 3–5 сент. 2003 г. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. С. 72–74.
- Appleton J.D., Bland D.J., Nancarrow P.H. *et al.* The occurrence of daqingshanite-(Ce) in the Nkombwa Hill carbonatite, Zambia // *Miner. Mag.* 1992. V 56. N 3. P 419–422.
- Horvath L., Gault R.A. The mineralogy of Mont Saint-Hilaire, Quebec // *Miner. Rec.* 1990. V 21. N 4. P 284–362.
- Hughes J.M., Yunxiang N. A high-precision crystal structure refinement of daqingshanite-(Ce) from the Nkombwa Hill carbonatite, Zambia // *Mineral. Mag.* 1994. V 58. N 3. P 493–496.
- Mambwe S.H. Daqingshanite-(Ce) in the Nkombwa Hill carbonatite complex, Zambia // *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits Conference*. London, 1–2 Apr. 1993. London, 1993. P 78.
- Yingchen R., Lulu X., Zhizhong P. Daqingshanite, a new mineral recently discovered in China // *Geochemistry (China)*. 1983. N 2. P 180–184.

## САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ХИБИНСКОГО И ЛОВОЗЁРСКОГО МАССИВОВ

В. Н. Яковенчук, Г. Ю. Иванюк, Я. А. Пахомовский, Ю. А. Михайлова  
Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

Хибинский и Ловозёрский массивы являются несомненными мировыми лидерами по минеральному разнообразию, но до недавнего времени такой интересный класс минералов как самородные элементы был здесь представлен только графитом и железом, связанными, в первую очередь, с неясного происхождения роговиками из ксенолитов кровли массива в фойяитах. Это, впрочем, не удивительно, так как образование самородных элементов возможно лишь в условиях, редко реализуемых в щелочных породах с их высоким окислительным потенциалом. В последние годы в поздних гидротермальных жилах обоих массивов обнаружены самородные сурьма, цинк, свинец и висмут, а в продуктах гипергенно-гидротермального изменения пирротинсодержащих роговиков – самородная сера, краткие результаты изучения которых представлены в данной работе.

**Графит** в Хибинском массиве получил сравнительно широкое распространение и отмечался ещё с 30-х годов прошлого столетия. Самые крупные его скопления: прожилки мощностью до 1 см и скопления сферолитов до 6 см в диаметре (Рис. 1) – приурочены к альбититам и эгиринитам г. Тахтарвумчорр, ксенолитам ороговикованных вулканогенно-осадочных пород и пегматитовым жилам (Яковенчук и др., 1999). В Ловозёрском массиве графит в ничтожных количествах присутствует вместе с магнезиоарфведсонитом, эгирином, альбитом и нарсарсукидом в фенитизированных кварцитах из ксенолита в луявритах г. Сэлсурт, где он представлен мелкими (до 1 мм) тёмно-серыми чешуйками и их агрегатами (Пеков, 2001).

**Самородное железо** в Хибинском массиве обнаружено в ксенолитах ороговикованных вулканогенно-осадочных пород в фойяитах г. Кукисвумчорр (Дудкин, Меньшиков, 1983), где оно в ассоциации с корундом, секанинитом, герцинитом, силлиманитом и ильменитом образует мелкие (до 1 мм) сферические зёрна и кубические кристаллы (Рис. 2) в тонкозернистой массе альбита. В аналогичных ксенолитах на г. Партомчорр встречены амёбовидные выделения железа (до 1.5 мм) в ассоциации с троилитом, герцинитом, ильменитом, рутилом, магнетитом и твердыми углеводородами (Шлюкова, 1986). По данным микрозондового анализа (Шлюкова, 1986 и наши данные), железо с г. Партомчорр содержит незначительную примесь Ni (до 0.5 мас. %) и Cr (до 0.2 мас. %), а минерал с г. Кукисвумчорр является практически беспримесным.

**Самородный свинец** в Хибинском массиве обнаружен (Яковенчук и др., 1999) в содалит-эгирин-микроклиновом прожилке в ийолит-уртитях г. Кукисвумчорр (Кировский рудник, гор. 252), где он образует мелкие шарики до 0.5 мм, вкрапленные в массу ярко-красного глётта, заместившего зёрна галенита. В Ловозёрском массиве свинец встречен нами в краевой зоне уссингитовой жилы «Шкатулка» (г. Аллуйв), где он образует тонкие кавернозные плёнки (до 0.2 мм в толщину и 3 мм площадью) по трещинам в изменённом беловите-(Ce), заключённом в массу уссингита. В ассоциации со свинцом также присутствуют серандит, стенструпин-(Ce), рабдофан-(Ce) и галенит, резорбируемый церусситом и глёттом. Микрозондовым анализом примеси не зафиксированы.

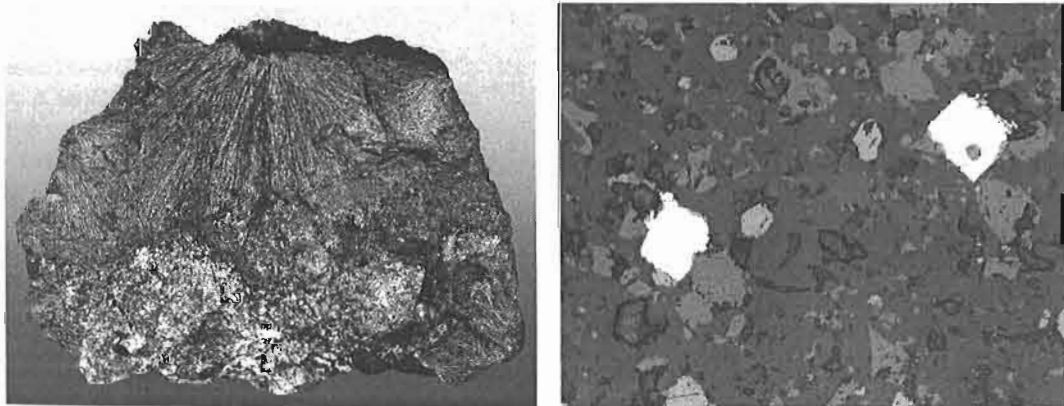


Рис. 1 (слева). Эгирин-графитовые сферолиты из гидротермальной жилы в альбитизированных фойяитах г. Тахтарвумчорр. Образец 7×10 см.

Рис. 2 (справа). Кристаллы самородного железа (до 0.1 мм) в корунд-полевошпатовом роговике из ксенолита вулканогенно-осадочных пород в фойяитах г. Кукисвумчорр.

**Самородный висмут** обнаружен А.К. Шпаченко в бурбанкитсодержащем кальцитовом карбонате района умбозёрского залива Тульилухт в виде мелких (до 0.01 мм) изометричных включений в гессите на границе с галенитом. По данным микрозондового анализа, это чистый металл.

**Самородная сурьма** установлена нами в центральной, наиболее минерализованной зоне натролитовой жилы «Юбилейная» (г. Карнасурт, Ловозёрский массив). Сурьма приурочена к участкам белого рыхлого натро-

лита, где развит комплекс низкотемпературных гидротермальных минералов (раит, зорит, пенквилксит, ильмайокиит, маунтэйнит и др.), и образует нарастающие на микроклин и зорит мелкие (до 1 мм) свинцово-серые зернистые почки, состоящие из её мельчайших (до 200 мкм) псевдокубических кристалликов (Рис. 3) с характерной жёлтой побежалостью. Микронзондовым анализом примеси в сурьме не фиксируются.

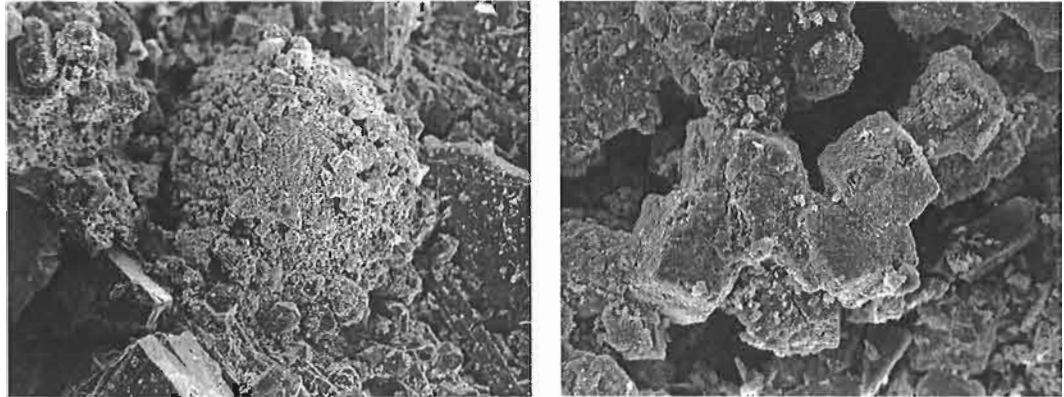


Рис. 3. Почка самородной сурьмы (0.5 мм) на натролите из жилы «Юбилейная» в нефелиновых сиенитах г. Карнасурт и увеличенное изображение слагающих её кристаллов (200 мкм).

**Самородный цинк** встречен нами в осевой зоне уссингитовой жилы «Сиреневая» на г. Аллуайв (Ловозерский массив), где он образует мелкие (до 0.8 мм) чешуйки светло-серого цвета, нарастающие в пустотах на уссингит или вкрапленные в него на границе с кристаллами микроклина в ассоциации с виллиомитом, вуоннемитом, макатитом и линтиситом. В ассоциации присутствует также и частично выщелоченный сфалерит – вероятный источник цинка для образования самородного металла. По данным микронзондового анализа, цинк содержит до 2.2 мас. % меди.

**Самородная сера** обнаружена нами (Яковенчук и др., 1999) в пористых участках пирротинсодержащих роговиков из ксенолита в фойяитах г. Каскасюнчорр в ассоциации с кварцем, скрытокристаллическим анатазом и жёлтым мелкокристаллическим сульфатом железа. Вместе с анатазом сера слагает хрупкие пластинки (до 3 мм, Рис. 4) тёмно-серого цвета, представляющие собой полные или частичные псевдоморфозы по пластинчатым кристаллам титансодержащего пирротина.

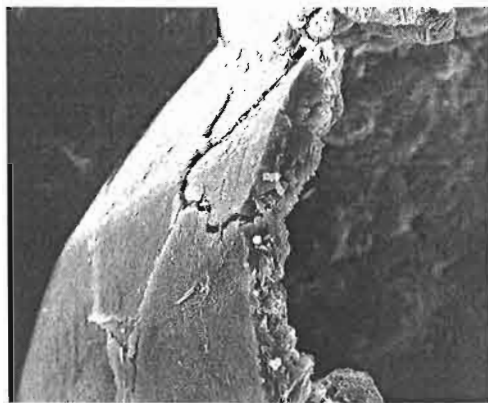


Рис. 4. Корочка самородной серы в пирротинсодержащем роговике из ксенолита вулканогенно-осадочных пород в фойяитах г. Каскасюнчорр.

Таким образом, на сегодня в Хибино-Ловозерском комплексе обнаружено 7 самородных элементов. Их наличие в роговиках из ксенолитов вулканогенно-осадочных пород связано с восстановлением углерода и железа из оксидов и силикатов за счёт протекания всё более высокотемпературных буферных реакций по известной схеме Югстера при прогрессивном метаморфизме. Присутствие самородных металлов в гидротермальных жилах, как и твёрдых битумов в них, свидетельствует о восстановительных условиях на заключительных стадиях формирования – вероятно, вследствие массового образования силикатов щелочных металлов,

обусловившего падение щёлочности и окислительного потенциала остаточного раствора. Такую же природу имеют эгирин-графитовые сферолиты из гидротермальных жил в нефелиновых сиенитах гг. Тахтарвумчорр и Юкспорр – кристаллизация эгирина приводила к столь сильному снижению окислительного потенциала окружающего раствора, что начиналось восстановление углерода до графита из углекислого газа и метана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дудкин О.Б., Меньшиков Ю.П. Минералогическое изучение Кольских щелочных массивов и его практическое значение // Зап. ВМО. 1983. № 5. С. 513–420.  
 Пеков И.В. Ловозерский массив. М.: Земля, 2001. 464 с.  
 Шлюкова З.В. Минералогия контактных образований Хибинского массива. М.: Наука, 1986. 144 с.  
 Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А. и др. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, 1999. 326 с.

сит, иль-  
во-серые  
с харак-

нитах

йв (Лово-  
стотах на  
, вуонне-  
рит – ве-  
цинк со-

ержащих  
им аната-  
гинки (до  
настинча-

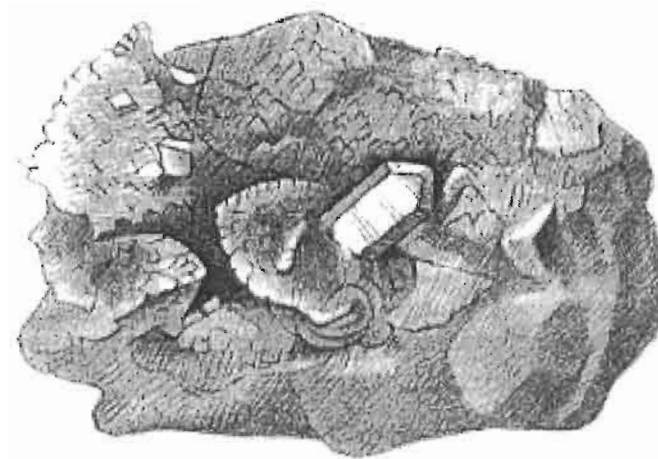
роговике  
с. Каскас-

омплексе  
овиках из  
становле-  
отекания  
известной  
исутствие  
твёрдых  
овиях на  
следствие  
металлов,  
природу  
умчорр и  
ала окру-

о практи-

с.  
ля, 1999.

СЕКЦИЯ “МИНЕРАЛОГИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ И ПЕГМАТИТОВ.  
МИНЕРАЛОГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ.”



L. Bombicci, 1885



**КОМБИНАЦИИ КУБА И ОКТАЭДРА В СВЯЗИ С КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЕЙ АЛМАЗА  
(предварительные результаты)**

**Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенчиков.** Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

В последние годы геологи всерьез рассматривают перспективы Кольского п-ова как новой алмазоносной провинции. Известны находки алмазов не только в кимберлитовых трубках, но и в осадочных породах. В связи с этим авторами предпринято теоретическое исследование габитусных форм алмаза – куба, октаэдра и ромбододекаэдра. Ранее введено понятие реальной кристаллографической простой формы – полиэдра, ограниченного хотя бы некоторыми из граней идеальной формы, находящимися в стандартной ориентации, но на произвольном расстоянии от начала координат (Voytekhovskiy, 2002). Есть всего 1 реальный куб, 33 октаэдра и 625 ромбододекаэдров. Далее сообщаются предварительные результаты компьютерного генерирования 76511 комбинаций куба и октаэдров. Статистика порядков групп автоморфизмов (п.г.а.) и точечных групп симметрии (т.г.с.) полученных форм: п.г.а. **1** – 69447 (т.г.с. 1), **2** – 6436 (m – 5693, 2 – 696, -1 – 47), **4** – 465 (mm2 – 379, 2/m – 85, 222 – 1), **6** – 70 (3m), **8** – 63 (mmm – 22, 4mm – 33, -42m – 8), **12** – 13 (-3m), **16** – 9 (4/mmm), **24** – 3 (-43m), **48** – 5 (m-3m). Куб и ранее найденные 33 реальных октаэдра включены в статистику для полноты и удобства пользования. Рассматривая формы алмаза в соответствии с принципом Кюри (Curie, 1884) как результат диссимметризации идеальных куба и октаэдра в потоке вещества и / или энергии, в первую очередь обратим внимание на наиболее симметричные из их комбинаций (Рис. 1). Они упорядочены по возрастанию числа граней, лексикографически – по [гранному символу], и точечным группам симметрии. Номера в списке отвечают Рис. 1.

**4-эдры:** [4] 3m: 1, -43m: 2, **5-эдры:** [23] 3m: 3, 4, [41] 4mm: 5, **6-эдры:** [06] -42m: 6, 4mm: 7, -3m: 8, m-3m: 9, [6] 3m: 10, **7-эдры:** [133] 3m: 11, 12, [3031] 3m: 13-15, [43] 3m: 16-19, **8-эдры:** [0602] 3m: 20, -3m: 21, 22, [206] -3m: 23, 24, [26] 3m: 25, [4004] 3m: 26, 27, -43m: 28, [4301] 3m: 29-31, [44] -42m: 32, mmm: 33-35, [503] 3m: 36, 37, [8] mmm: 38, -3m: 39, m-3m: 40, **9-эдры:** [036] 3m: 41, [054] 4mm: 42, [3033] 3m: 43, [404001] 4mm: 44, [45] 4mm: 45, 46, **10-эдры:** [028] 4mm: 47, [0361] 3m: 48-50, [0442] mmm: 51, [0604] -42m: 52, [080002] -42m: 53, 4mm: 54, [0A] 4/mmm: 55, [1333] 3m: 56, 57, [163] 3m: 58, 59, [33013] 3m: 60, [4006] mmm: 61, -43m: 62, [40303] 3m: 63, [4042] mmm: 64, [406] 3m: 65, [410401] 4mm: 66, 67, [424] 4mm: 68, 69, [4303] 3m: 70, [4402] -42m: 71, [450001] 4mm: 72, 73, [82] 4mm: 74, **11-эдры:** [0605] 3m: 75, 76, [1334] 3m: 77-79, [1631] 3m: 80-82, [2306] 3m: 83, [2603] 3m: 84, 85, [29] 3m: 86, [430103] 3m: 87, [4304] 3m: 88, [50033] 3m: 89, [5033] 3m: 90, [53003] 3m: 91, [533] 3m: 92, **12-эдры:** [00C] -3m: 93, [0444] -42m: 94, 95, mmm: 96-98, [048] mmm: 99, 4/mmm: 100, [0804] mmm: 101, 4/mmm: 102, [084] -42m: 103, [0C] 4/mmm: 104, [60006] -3m: 105, [606] -3m: 106, **13-эдры:** [0364] 3m: 107, [048001] 4mm: 108, [0544] 4mm: 109, 110, [094] 4mm: 111, 112, [1093] 3m: 113, [139] 3m: 114, [33043] 3m: 115, [3631] 3m: 116, [440041] 4mm: 117, [444001] 4mm: 118, [4504] 4mm: 119, [49] 4mm: 120, [700033] 3m: 121, [70033] 3m: 122, [733] 3m: 123, **14-эдры:** [0284] mmm: 124, 4/mmm: 125, [02C] mmm: 126, [054401] 4mm: 127, [0608] -3m: 128, m-3m: 129, [0644] mmm: 130, [068] 4/mmm: 131, [080402] 4/mmm: 132, [094001] 4mm: 133, [0A04] 4mm: 134, mmm: 135, [0C02] -3m: 136, [0E] 4/mmm: 137, [1337] 3m: 138, [1634] 3m: 139, [2066] -3m: 140, [2363] 3m: 141, [266] -3m: 142, [414041] 4mm: 143, [418001] 4mm: 144, [4244] 4mm: 145, [430403] 3m: 146, [4307] 3m: 147, [440042] mmm: 148, [440402] mmm: 149, [4604] 3m: 150, [464] 4mm: 151, mmm: 152, [4901] 3m: 153, [4A] mmm: 154, [800006] m-3m: 155, [800042] mmm: 156, [800303] 3m: 157, [800402] 4/mmm: 158, [810041] 4mm: 159, [814001] 4mm: 160, [824] mmm: 161, [8303] 3m: 162, [86] m-3m: 163. В гранных символах для краткости обозначены A = 10, C = 12, E = 14.

Многочисленные примеры комбинаций куба и октаэдра на кристаллах алмаза можно видеть в работах (Lacroix, 1893-1910, Fersman, Goldschmidt, 1911, Goldschmidt, 1916, Шафрановский, 1948, Кухаренко, 1955, Орлов, 1984, Moore, 2004). В наиболее популярной за рубежом классификации Дж. Харриса (Harris *et al.*, 1975) габитусных форм алмаза все они отнесены к классу кубооктаэдровидов без более дробного разбиения. Это разбиение – на 76511 форм! – впервые выполнено авторами, причем естественным и исчерпывающим образом (с учетом сделанной выше оговорки о том, что число комбинаций в дальнейшем может быть уточнено). Насколько широко это огромное многообразие теоретически возможных комбинаций куба и октаэдра представлено на природных кристаллах алмаза? Сегодня нет убедительного ответа на этот вопрос, в значительной мере потому, что лишь сейчас – ввиду полученной детальной систематики – он и может быть корректно поставлен. Есть основания полагать, что природа в значительной мере использует потенциальные возможности, предоставленные геометрией трехмерного евклидова пространства. Так, ранее по цитированным выше литературным источникам авторами было установлено, что из 33 реальных кристаллографических октаэдров на природных кристаллах алмаза достоверно проявлены 12 типов. При этом они принадлежат к 8 из 9 – за исключением тривиальной – допустимых точечных групп симметрии, что явно указывает на весьма различные локальные условия их кристаллизации. Нельзя сомневаться в том, что в будущем аналогичная ситуация будет установлена и для комбинаций куба с октаэдром. При этом можно ожидать, что их большее разнообразие позволит фиксировать нюансы условий образования кристаллов с еще большей детальностью.

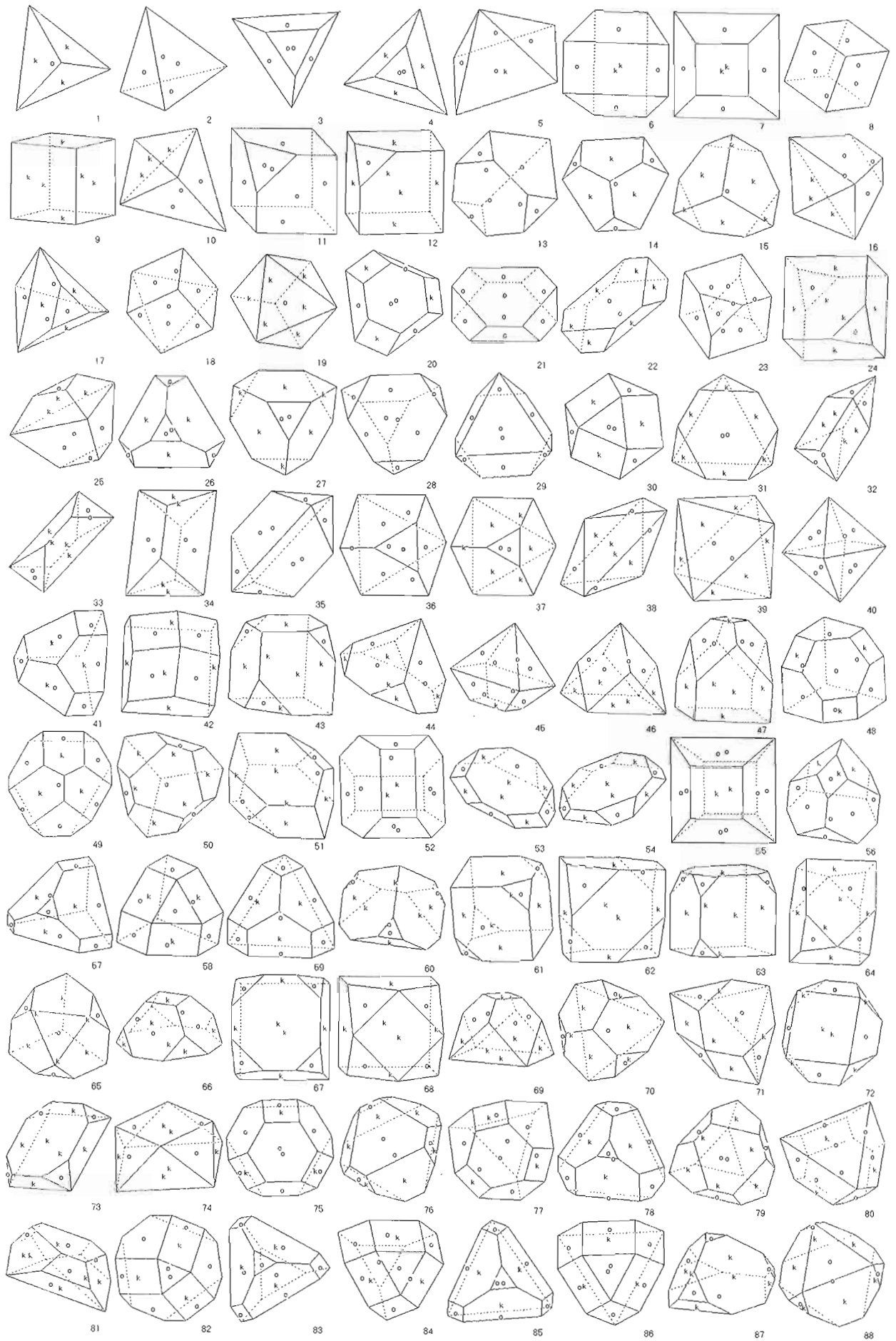


Рис. 1. Наиболее симметричные (п.г.а.  $\geq 6$ ) комбинации куба и октаэдра.

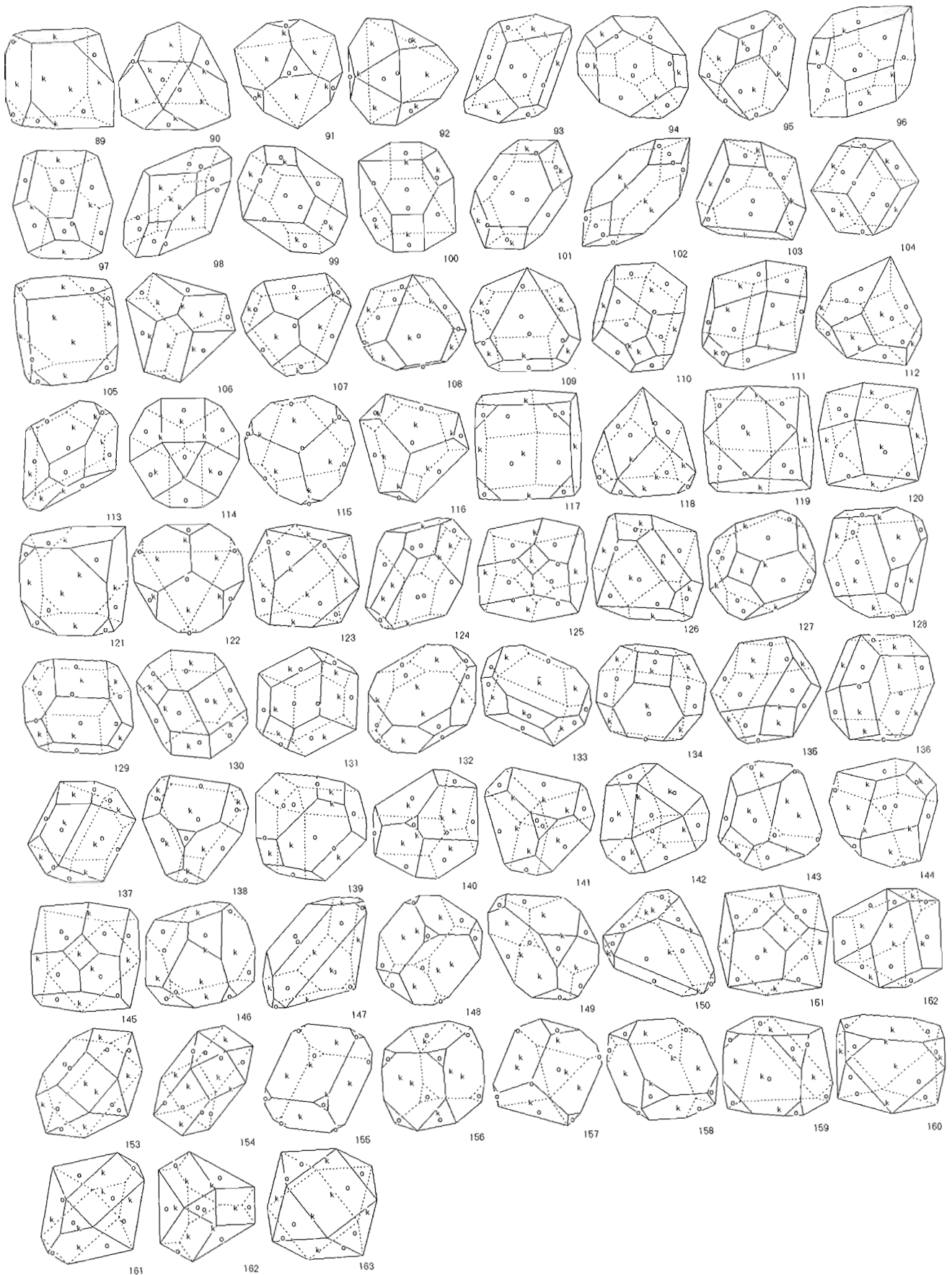


Рис. 1 (продолжение).

Судить о наиболее частых формах природных алмазов, в огранке которых участвуют куб, октаэдр и их комбинации, по известному атласу Гольдшмидта (Goldschmidt, 1919) следует очень осторожно (Рис. 2). Известно, что автор отбирал для него лишь наиболее симметричные формы. Тем не менее, ситуация, обозначенная как Fig. 86, весьма красноречива. Здесь в огранке алмаза участвуют всего две грани куба, срезающие противоположные вершины октаэдра. Уже этим неявно ставится вопрос о перечислении всех возможных комбинаций куба и октаэдра, в которых грани указанных форм проявлены не обязательно в полном числе. Именно он и решается впервые авторами данной статьи исчерпывающим образом. Говоря об использовании точечных групп симметрии для детальной характеристики формы алмаза как типоморфного признака физико-химических условий его образования, мы подразумеваем принцип диссимметрии Кюри (Curie, 1894). Примеры его удачного применения в минералогических и геолого-структурных реконструкциях даны в работах (Kirchmayer, 1965, 1966, 1968).

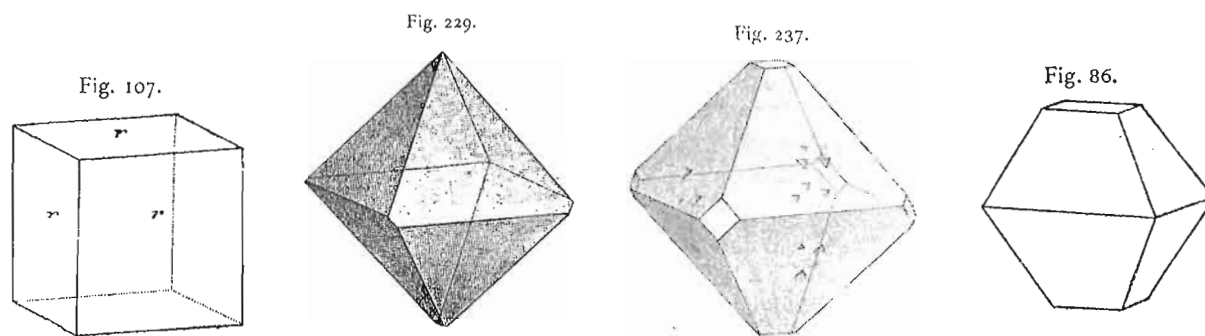


Рис. 2. Наиболее частые формы алмазов с участием куба, октаэдра и их комбинаций (Goldschmidt, 1919).

Заметим, что куб, октаэдр и их комбинации типичны для пирита. Именно такие формы пирита наблюдались в экзоконтактовых метасоматитах хрусталеносных жил Приполярного Урала (Буканов, 1974, с. 113). Ту же картину один из авторов (Ю.В.) наблюдал на Астафьевском месторождении, Южный Урал. По мере приближения к жилам форма кристаллов закономерно изменялась от куба к октаэдру через их различные комбинации. То есть, можно говорить о хорошо проявленном типоморфизме пирита в экзоконтактовых метасоматитах хрусталеносных жил и гнезд. Наконец, куб и октаэдр также являются габитусными формами магнетита – промышленно важного минерала. Тем самым сфера применимости результатов существенно расширяется.

Исследования поддержаны Российским фондом содействия отечественной науке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Буканов В.В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, 1974.  
 Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955.  
 Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984.  
 Шафрановский И.И. Кристаллография округлых алмазов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1948.  
 Curie P. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ electrique et d'un champ magnetique // J. de Phys. 1894. III. 3. 393.  
 Fersman A.E., Goldschmidt V. Der Diamant. Heidelberg. 1911.  
 Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Bd. 3. Heidelberg. 1916.  
 Harris J.W., Hawthorne J.B., Osterveld M.M., Wehmeyer E. A classification scheme for diamond and a comparative study of South African diamond characteristics // Physics and Chemistry of the Earth. 1975. V 9. P 765-783.  
 Kirchmayer M. Das Symmetrie-Konzept von Curie 1884 in der Makrogeofuegekunde // N. Jb. Geol. Palaeont. Abh. Stuttgart. 1965. Bd 122, N 3. S 343-350.  
 Kirchmayer M. Die Beschreibung tektonischer Stockwerke mit Hilfe des Symmetrie-Konzept // Geologiska Foereningens i Stockholm Foerhandlingar. Stockholm. 1966. V 88. P 75-89.  
 Kirchmayer M. Beispiele zum Curie'schen Symmetrie-Konzept, entnommen aus der Kluft- und Schlechtentektonik des Ruhrgebietes und aus der Sedimentologie. Sonderdruck aus den Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft. Heft 6. Essen: Schrepper & Co, 1968. 15 s.  
 Lacroix A. Mineralogie de la France et de ses colonies. Paris. V 1-4. 1893-1910.  
 Moore T. A collection of diamond crystals, with notes on the science, history and worldwide localities of diamonds // The Mineralogical Record. 2004. V 35, N 1. P 9-30.  
 Voytekhovskiy Y.L. On the real crystal octahedra // Acta Crystallographica. 2002. A 58. P 622-623.

# ПОТЕНЦИАЛЬНО СТАБИЛЬНЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ, ИХ (Au, PGE)-СОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ГОМОЛОГИ

Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенщиков. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Фуллерены стремительно вошли в тезаурус всех естественнонаучных и технических дисциплин в связи с лабораторным синтезом и последующим обнаружением в природе стабильных полиэдрических кластеров углерода  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Между тем, фуллерен как форма (выпуклый полиэдр с 3-координированными вершинами, на котором разрешены лишь 5- и 6-угольные грани) был известен геологам и биологам задолго до указанных открытий. Имеет смысл рассмотреть эти разнородные объекты совместно как пример биоминеральной гомологии – реализации ими сходных внутренних программ в пространствах различных возможностей, проявившейся в образовании сходных структур.

## УГЛЕРОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ

Систематическое перечисление комбинаторных типов фуллеренов диапазона  $C_{20} - C_{60}$  выполнено в работе (Войтеховский, Степенщиков, 2002). В связи с быстрым ростом многообразия, для диапазона  $C_{62} - C_{100}$  перечислены лишь потенциально стабильные формы (Войтеховский, Степенщиков, 2003). Согласно известному критерию Г. Крото, таковыми являются максимально симметричные фуллерены с минимальным числом контактирующих 5-угольных граней, желательна – с их полным отсутствием. Этим критериям удовлетворяют икосаэдрические (с группами симметрии  $-3-5m$  и 235) фуллерены за исключением простейшего – додекаэдра. В статье (Schmalz et al., 1988) доказано, что они образуют гомологический ряд, причем число вершин увеличивается по формуле  $n = 20(h^2 + hk + k^2)$ , где  $h \geq k \geq 0$  (табл. 1). При  $h=k$  и  $k=0$  фуллерены обладают точечной группой симметрии  $-3-5m$ , в других случаях – ее подгруппой 235. Легко подсчитать, что после додекаэдра следует  $C_{60}$  – самый стабильный, далее –  $C_{80}$ ,  $C_{140}$ ,  $C_{180}$  и т.д. – высшие фуллерены, в геологических образованиях достоверно не установленные. Возможно, их стабильности противоречит слишком большое число образующих атомов. В связи с этим обратим внимание на потенциально стабильные, но несколько менее симметричные формы диапазона  $C_{60} - C_{100}$  без контактирующих 5-угольных граней. Они даны на Рис. 1. В скобках – точечные группы симметрии в международной нотации.

Таблица 1. Значения  $h^2 + hk + k^2$  для  $0 \leq k \leq h \leq 10$ .

k \ h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1	4	9	16	25	36	49	64	81	100
1	3	7	13	21	31	43	57	73	91	111
2		12	19	28	39	52	67	84	103	124
3			27	37	49	63	79	97	117	139
4				48	61	76	93	112	133	156
5					75	91	109	129	151	175
6						108	127	148	171	196
7							147	169	193	219
8								192	217	244
9									243	271
10										300

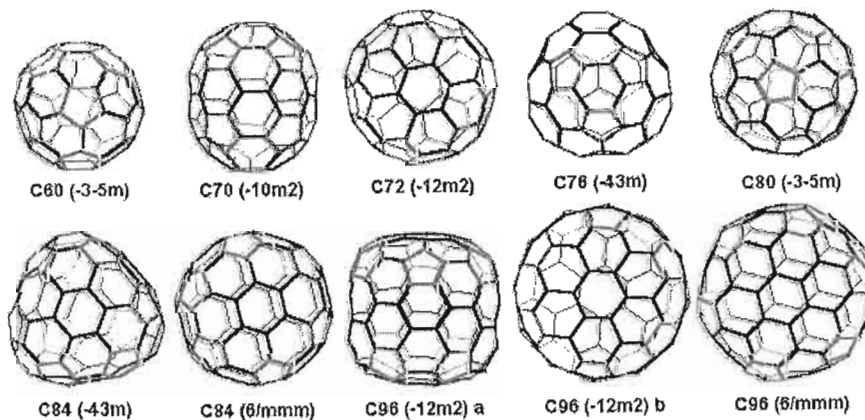


Рис. 1. Потенциально стабильные фуллерены  $C_{60} - C_{100}$ .

Углеродные фуллерены приобретают большой интерес в связи с тем, что в широком диапазоне физико-химических параметров они образуют эндо- и экзоэдральные соединения, присоединяя внутри и снаружи широкий спектр элементов, в том числе благородные металлы (Сидоров, Макеев, 2000; Fang *et al.*, 2003; Fedorov *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2003). Некоторые из них показаны на Рис. 2. Это позволяет по-новому взглянуть на перспективы углеродистых геологических формаций и предполагать существование в них ранее не известной – не минеральной, а геохимической – формы концентрации благородных металлов.

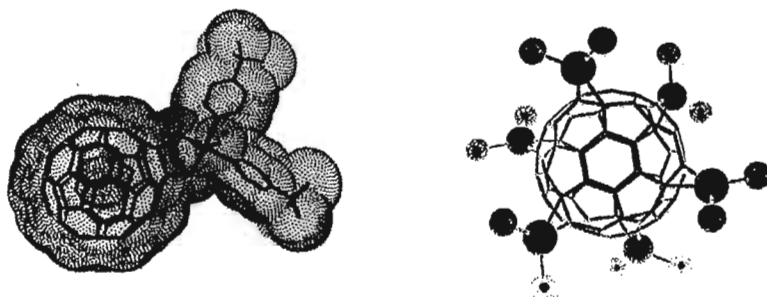


Рис. 2. Слева – “баннибол” (bunny – кролик)  $C_{60}(OsO_4)-(4\text{-третбутилпиридин})_2$ , синтезирован Дж. Хокинсом (Калифорнийский университет, Беркли). Справа – “бол с платиновыми шипами”  $\{[(C_2H_5)_3P]_2Pt\}_6C_{60}$ , синтезирован П. Фаганом и Дж. Калабрезом (компания Du Pont).

### РАДИОЛЯРИИ

В живой природе обилие полиэдров впервые встречено среди скелетов *Radiolaria* из донных осадков океана по результатам глубоководного бурения с судна *Challenger* во второй половине XIX века. Они стали широко известны благодаря Геккелю (1902). Но их систематическое исследование начато гораздо позже (Мордухай-Болтовской, 1936). Эта работа и сегодня остается единственной в своем роде.



Рис. 3. *Circogonia icosahedra* (Геккель, 1902) и *Circogonia dodecahedra* (Мордухай-Болтовской, 1936).

На Рис. 3 показаны зарисовки скелетов *Circogonia icosahedra* и *Circogonia dodecahedra*, морфологические особенности которых запечатлены в названиях. Додекаэдр и икосаэдр дуальны и обладают высокой симметрией -3-5m. Возможно, именно благодаря ей обе формы оказались оптимальными в качестве скелетов. Этот же мотив угадывается в целом ряде *Radiolaria*. Математические результаты могут оказаться полезными при систематизации форм скелетов, прослеживании филогенетических линий, а также расчленении и корреляции морских отложений, так как многие из *Radiolaria* - руководящие ископаемые организмы. Как указано выше, уже всесторонне охарактеризовано комбинаторное многообразие фуллеренов  $C_{20} - C_{100}$ . Следовало бы сравнить их с полиэдрическими скелетами *Radiolaria* и обнаружить достоверно реализуемые формы. Согласно принципу диссимметрии П. Кюри, сферическая симметрия водной среды не накладывает ограничений на *Radiolaria*. Учитывая их образ жизни, можно ожидать преобладание в природе сферических и радиально-симметричных форм, аналогов которых относительно мало среди тысяч генерированных на компьютере фуллеренов.

### ВОЛЬВОКСЫ

Из *Volvocaceae* нам наиболее интересны *Pandorina morum* (Mull.) Bory, *Volvox aureus* Ehr., *Volvox polychlamys* Korsh. и *Volvox globator* (L.) Ehr, образующие гомологический ряд. Их клетки стянуты так плотно, что колонии имеют форму полиэдров. У *Pandorina morum* обычно 16, *Volvox aureus* – от 100 до 1000, *Volvox polychlamys* – от 1100 до 2000, *Volvox globator* – от 1500 до 20000 клеток, сходящихся по три в каждой вершине. Они примерно одного размера и стремятся окружить себя шестью такими же. В результате 3- и 4-угольные грани на колониях отсутствуют. Но выпуклый полиэдр, у которого одновременно отсутствовали бы 3-, 4- и 5-угольные грани, невозможен, а 8- и 9-угольные на колониях крайне редки. Поэтому колонии обычно содержат лишь 5-, 6- и 7-угольные грани. На Рис. 4 (слева) показана их типичная организация.

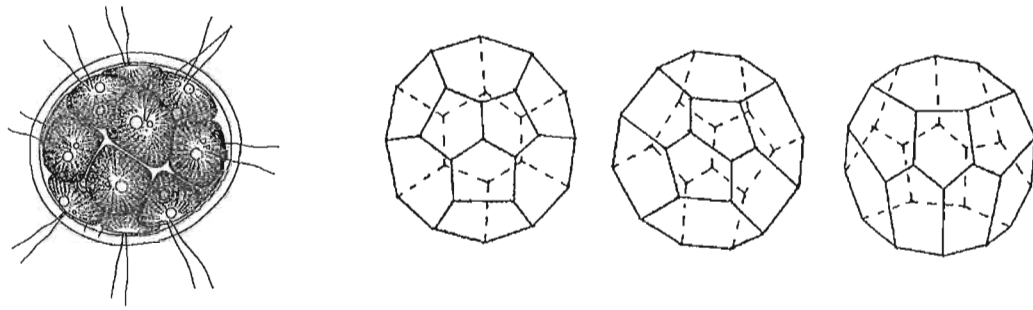


Рис. 4. Реальный облик (Дедусенко-Щеголева и др., 1959; Голлербах, 1977) и теоретически возможные комбинаторные типы колоний *Pandorina morum* (слева направо: -43m, 222, -14m2) (Войтеховский, 2001).

Методами комбинаторной теории выпуклых полиэдров авторам удалось показать, что в природе могут существовать всего три морфологических типа колоний (Рис. 4, справа), из которых два являются фуллеренами, один из которых, не имеющий плоскости симметрии, может обладать энантиоморфным двойником. Частота встречаемости энантиоморфов в органической природе, как правило, различна. Колонии *Pandorina morum* – новый объект для изучения этого явления. С ростом числа клеток  $f$  комбинаторное разнообразие колоний *Volvocaceae* быстро возрастает. Для  $f = 18$  их 12,  $f = 19 - 23$ ,  $f = 20 - 73$  и т.д. В виде колоний *Volvox aureus*, *Volvox polychlamys* и *Volvox globator* природа решает задачу перечисления фуллеренов с числом граней  $\sim n \cdot 100$ , недоступную за разумное время даже для самых мощных современных компьютеров.

### ВИРУСЫ

В иерархии природы вирусы занимают промежуточное – между живыми и косными объектами – положение, обладая признаками тех и других, и изучаются равно биологами и кристаллографами. При этом икосаэдрические формы допускают единое описание средствами комбинаторной геометрии и теории чисел. Это имеет значение для их исчерпывающей систематики (сегодня отсутствующей), диагностики (в современном и ископаемом состояниях), изучения внутреннего строения (длины цепочек ДНК и РНК прямо зависят от числа слагающих капсид белковых глобул). Кроме того, здесь имеет место редкий случай, когда потенциальное био-разнообразие поддается исчерпывающему учету. Оказывается, икосаэдрические вирусы также образуют гомологический ряд.

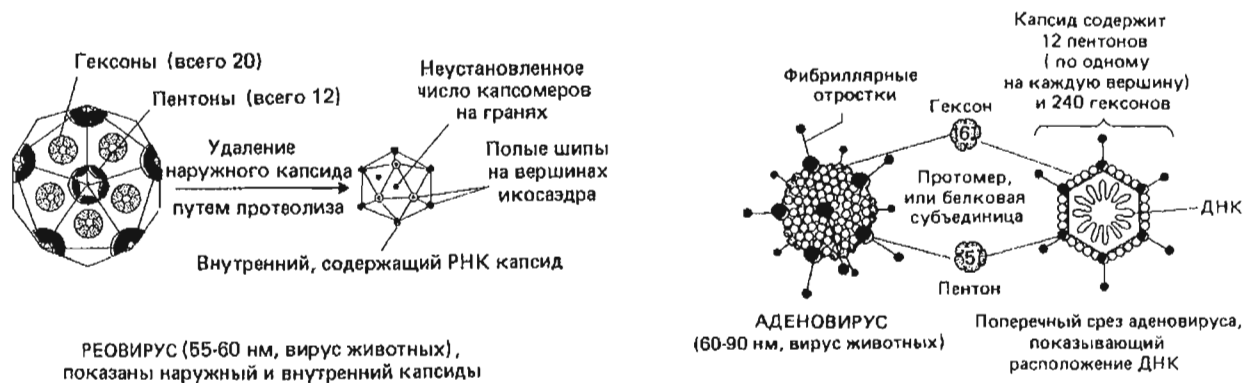


Рис. 5. Строение некоторых икосаэдрических вирусов (Рис, Стернберг, 1988).

На Рис. 5 показано строение некоторых ДНК- и РНК-содержащих икосаэдрических вирусов. Их капсиды – икосаэдроида образованы 20-ю треугольными блоками, сходящимися по 5 в 12-ти вершинах. Блоки сложены белковыми глобулами по принципу плотнейшей гексагональной упаковки – 3 контактирующие глобулы формируют элементарную грань капсида. Легко показать, что как полиэдры капсиды икосаэдрических вирусов дуальны к икосаэдрическим фуллеренам. Число образующих их треугольных граней определяется известной формулой  $20(h^2 + hk + k^2)$ , а количество белковых глобул равно  $10(h^2 + hk + k^2) + 2$ .

Авторами разработаны методы, позволяющие объединять икосаэдрические вирусы в морфологически родственные серии. Фундаментальную роль при этом играют капсиды-генераторы (табл. 2), характеризующиеся условием:  $h \neq k \pmod{3}$ . Они порождают более сложные аналоги в результате двух геометрических процедур: (а) увеличение каждого из 20-ти строительных блоков с точностью до подобия в произвольное число раз, (б) усечение капсида по всем вершинам и переход к дуальной форме. Из сравнения с табл. 1 видно, что описание икосаэдрических вирусов на уровне генераторов проще, чем на уровне индивидуальных форм.

Таблица 2. Значения  $h^2 + hk + k^2$  для фуллеренов-генераторов,  $0 \leq k \leq h \leq 10$ .

$k \setminus h$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1									
1		7	13		31	43		73	91	
2			19				67		103	
3				37	49		79	97		139
4					61				133	
5						91	109		151	
6							127			
7								169	193	
8									217	
9										271
10										

Анализ табл. 1 и 2 обнаруживает принципиальную возможность икосаэдрических вирусов-изомеров с комбинаторно различными капсидами, построенными из равного числа белковых глобул. Простейшие из них:  $(h, k) = (5, 3)$  и  $(7, 0)$  – сложены 492 глобулами и различимы по симметриям 235 и  $-3-5m$ , а также  $(h, k) = (6, 5)$  и  $(9, 1)$  – сложены 912 глобулами и не различимы по симметрии 235 (выделены в табл. 1). Авторами установлены серии, содержащие до десяти икосаэдрических капсидов-изомеров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфология огромного числа представителей обширных биологических таксонов охватывается единым описанием средствами классических математических дисциплин: комбинаторной геометрии, теории чисел и точечных групп симметрии. Целый ряд новых аспектов появляется при совместном рассмотрении полиэдрических форм в живой и минеральной природе. Углеродные фуллерены, полиэдрические радиоларии, колониальные вольвоксы и икосаэдрические вирусы образуют гомологические серии, в которых формы копируются либо родственны с точностью до дуального преобразования. В последнем сохраняется точечная группа симметрии – важнейшая синтетическая характеристика эволюционирующего объекта в соответствии с принципом Кюри. Исследование биоминеральных гомологий знаменует синтетическое направление в естественных науках. Необходимо его дальнейшее развитие, в частности, для установления стабильных структур, равно используемых органическими и минеральными системами.

Исследования выполнены при поддержке Фонда содействия отечественной науке.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Войтеховский Ю.Л. О морфологическом разнообразии колоний *Pandorina morum* (Mull.) Bory (Volvocaceae) // Журнал общей биологии. 2001. Т. 62, № 5. С. 425-429.
- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Фуллерены  $C_{20}$  -  $C_{60}$ : каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2002. 55 с.
- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Фуллерены  $C_{62}$  -  $C_{100}$ : каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2003. 50 с.
- Геккель Э. Красота форм в природе. С.-Пб: Просвещение, 1902. Табл. 1-90.
- Голлербах М.М. (Ред.) Жизнь растений. Т. 3. М.: Просвещение, 1977. С. 266-273.
- Дедусенко-Щеголева Н.Т., Матвиенко А.М., Шкорбатов Л.А. Определитель пресноводных водорослей СССР. Вып. 8. Класс вольвоксовые. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 200-221.
- Мордухай-Болтовской Д.Д. Геометрия радиоларий // Уч. зап. Ростовского-на-Дону гос. ун-та. 1936. № 8. С. 3-91.
- Рис Э., Стернберг М. От клеток к атомам. Иллюстрированное введение в молекулярную биологию. М.: Мир, 1988. 144 с.
- Сидоров Л.Н., Макеев Ю.А. Химия фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 5. С. 21-25.
- Fang Y., Huang Q.-J., Wang P. *et al.* Adsorption behavior of  $C_{60}$  fullerene on golden crystal nanoparticles // Chem. Phys. Letters. 2003. V 381/3-4. P 255-258.
- Fedorov A.S., Novikov P.V., Churilov G.N. Influence of electron concentration and temperature on endohedral metallofullerene  $Me@C_{84}$  formation in a carbon plasma // Chem. Physics. 2003. V 293/2. P 253-256.
- Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J. *et al.* Elemental carbon cages // J. Am. Chem. Soc. 1988. V 110. P 1113-1127.
- Zhang P. *et al.* The self-assembly of gold nanoparticles with  $C_{60}$  nanospheres: fabrication and optical limiting effect // Chem. Phys. Letters. 2003. V 382/5-6. P 599-602.



## НЕОБЫЧНЫЕ КВАРЦ-ЦИРКОНОВЫЕ АГРЕГАТЫ В ПЕГМАТИТЕ БЕЛЫХ ТУНДР. ПСЕВДОМОРФОЗЫ И ГЕНЕЗИС.

А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.Э. Савченко, Е.А. Селиванова. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

В пегматитовом теле Белых тундр циркон является не только самым распространенным акцессорным минералом, но в некоторых разновидностях пород становится породообразующим – его содержание достигает 30 %. Поэтому и само тело названо “Цирконовое”. Кроме хорошо образованных кристаллов в его трех зонах – кварцевой; в пегматите, обогащенном астрофиллитом, цирконом и галенитом; и зоне с поздней Y-REE минерализацией – установлена иная форма кристаллизации минерала – кварц-цирконовые агрегаты. В образцах они представляют собой разной формы обособления размером не более 1-2 см, мелкозернистого строения, кремво-розового цвета, напоминающие кварц-полевошпатовые сростания, но из-за присутствия мелких индивидов циркона обладающие интенсивным стекляннным или переходным к алмазному блеском. В некоторых случаях они отделяются от породы агрегатами параллельных индивидов астрофиллита, наблюдается обогащение “прослоев” кварц-цирконового состава ильменитом, его уплощенные индивиды располагаются внутри или по границам, которые всегда четкие, резкие. Рентгенометрически установлено присутствие только циркона и кварца.

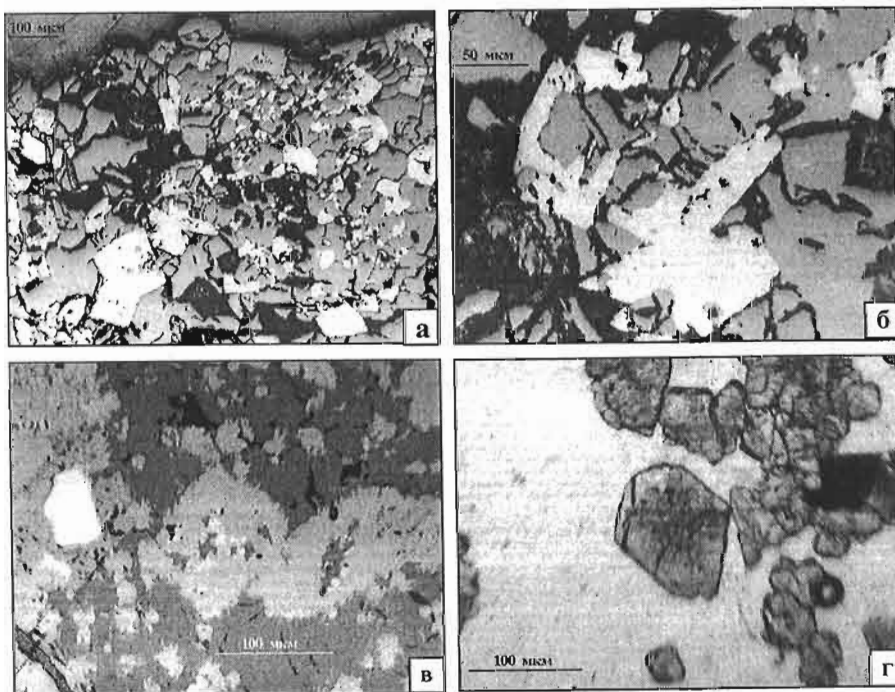


Рис. 1. Кварц-цирконовые агрегаты с мелкими кристаллами циркона в поляризованном свете: а-в – отраженном (циркон – светлое), г – проходящем.

По морфологии циркона агрегаты разделены на типы с: 1) мелкими кристаллами; 2) их линейными сростками; 3) их сферолитоподобными образованиями. В первом типе циркон представлен мелкими (30-50 мкм) кристаллами. Это разрозненные индивиды циркона или их сростки (Рис. 1а). Морфология циркона различна. Встречаются полногранные и скелетные (футлярovidные) кристаллы (Рис. 1б), иногда своеобразные “ельчатые” формы, связанные с разрастанием мельчайших субиндивидов (Рис. 1в). В проходящем свете такие кристаллы прозрачны, слегка сероваты, замутненные центральные части, с отходящими от них трещинами. Располагаются индивиды циркона среди более крупнозернистого разноориентированного кварца (Рис. 1г).

Во втором типе кристаллы циркона сростаются между собой с образованием протяженных линейных структур, которые могут быть плотными (Рис. 2а) и рыхлыми (Рис. 2б). В центре первых встречаются тонкие прожилки кварца или пластинки астрофиллита.

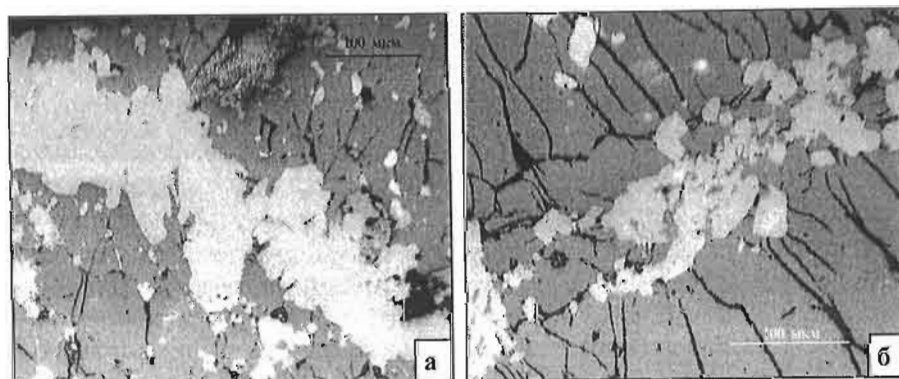


Рис. 2. Линейные сростки кристаллов циркона в отраженном поляризованном свете.

Наиболее интересны сферолитоподобные образования (Рис. 3) следующего строения (от центра к краю): кристалл циркона, кварцевая оболочка, цирконовая кайма. Среди них выделяются сферолиты: а) с “центральным” кристаллом и

широкой, сплошной каймой (Рис. 3а), б) с “центральным” кристаллом и тонкой сплошной или разорванной каймой (Рис. 3б), в) без центрального кристалла (Рис. 3в). В последнем случае отсутствие кристалла может быть и следствием неглубокого среза, не затронувшего его.

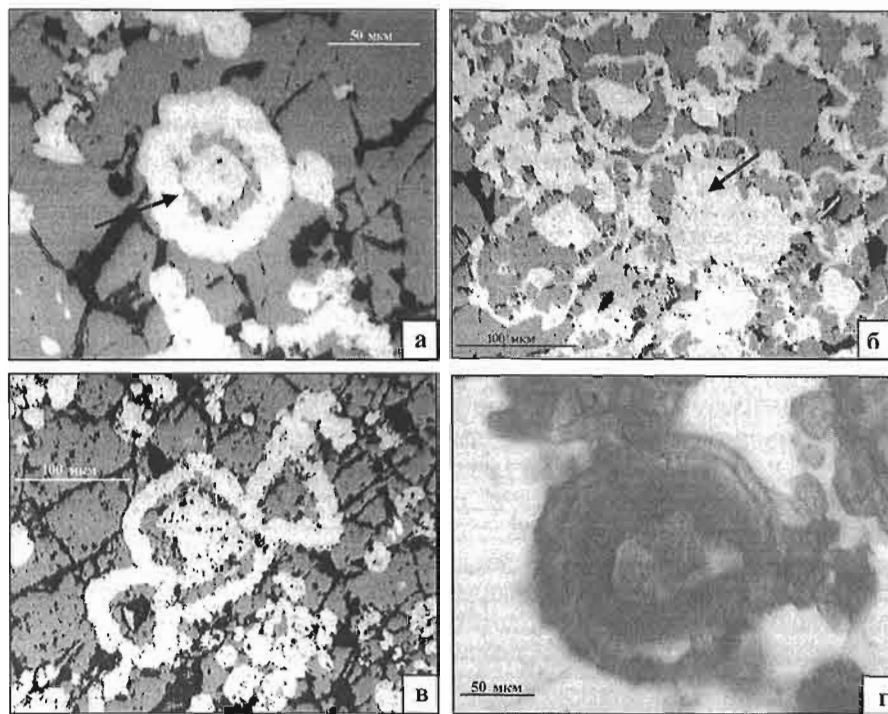


Рис. 3. Кварц-цирконовый агрегат со сферолитоподобными образованиями в поляризованном свете: а-в – отраженном, г – проходящем.

Размеры сферолитов редко превышают 100 мкм, но они могут группироваться в значительные по площади участки. Центральный индивид циркона, как и в первом типе, может быть полногранным или футляровидным кристаллом. Кварцевая оболочка варьирует по толщине, иногда представлена небольшими фрагментами между выступами Zr-каймы. От нее отходят выступы к центру сферолита. Они могут смыкаться с центральным кристаллом и между собой (Рис. 3а, б, стрелки).

Сферолитоподобные образования в проходящем свете выглядят иначе (Рис. 3 г). Это округлые полупрозрачные выделения концентрически-неоднородного строения с радиально-лучистой внешней каймой. Ее наиболее вытянутые лучи соответствуют выступам каймы, видимым в отраженном свете. В некоторых случаях кайма циркона, наблюдаемая в отраженном свете как сплошная, в действительности представляет собой “слияние” отдельных “почек” или “сфер” с радиально-лучистым строением.

Очень близкие морфологические аналоги кварц-цирконовых агрегатов со сферолитоподобными образованиями рассматриваются как продукты раскристаллизации гелей (Рамдор, 1962). Но она идет при гораздо более низких температурах, чем минералов пегматита. С другой стороны, появление подобных структур возможно при замещении минералов. Поэтому возможна иная интерпретация кварц-цирконовых агрегатов – как продуктов замещения (псевдоморфоз) первичных минералов. Они могут быть отнесены к метасоматическим положительным псевдоморфозам (Краснова и Петров, 1995).

По минеральному составу кварц-цирконовые агрегаты в пегматите Белых тундр аналогичны предельной стадии замещения эльпидита (эльпидит ← армстронгит-гиттинсит ← кварц + циркон) как в редкометалльных субщелочных гранитоидах комплексов Стрэндж-Лейк (Roelofsen, Veblen, 1999) и Халдзан-Бурэгтэг (Kovalenko *et al.*, 1995). Но строение псевдоморфоз в них совершенно иное. В качестве первичного минерала для Белых тундр предполагается эвдиалит, поскольку наблюдаемая в образцах форма агрегатов близка к изометричной.

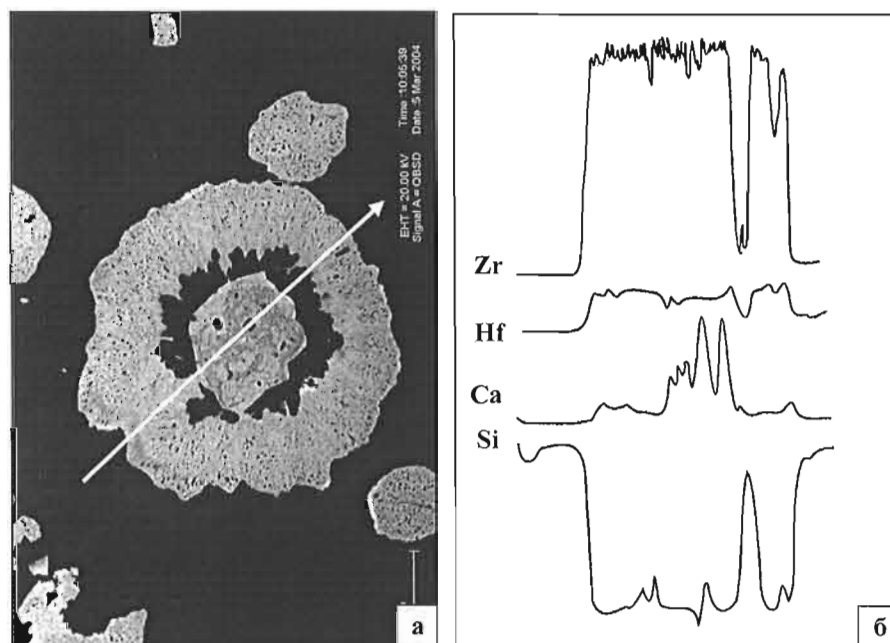


Рис. 4. Сферолитоподобное образование в обратно-отраженных электронах (а) и концентрационные кривые элементов по профилю (б).

Появление необычных кварц-цирконовых агрегатов в пегматитовом теле “Цирконовое” можно рассматривать следующим образом. Весь агрегат представляет собой псевдоморфозу замещения первичного цирконосиликата (эвдиалита). Процесс замещения шел ступенчато: на более раннем этапе эвдиалит заместился цирконом (наблюдается сейчас в виде кристаллов) + промежуточная

фаза в виде внешней каймы на них или самостоятельных индивидов + высвобождающийся кремнезем в виде кварца. На следующем этапе уже промежуточная фаза распалась на кварц + циркон.

Подтверждением этого предположения служат снимки в обратно-отраженных электронах (Рис. 4а, 5а), на которых видна фазовая неоднородность циркона и его насыщенность включениями. На концентрационных кривых (4б, 5б) отмечаются всплески содержания Са, связанные с присутствием первичной фазы в виде крайне мелких (на уровне отдельных участков, доменов структуры) реликтов. Именно по этой причине даже запись дифрактограммы не позволила выявить иные, чем кварц и циркон, фазы в рассматриваемых агрегатах. Но снимки в растровом электронном микроскопе при очень высокой контрастности выявляют в цирконе участки, различающиеся по средним атомным номерам. Подтверждением выступает и увеличение отношения Zr:Si от 1:8 в эвдиалите до 1:1 в цирконе, при этом избыточный кремнезем высвобождался в виде кварца.

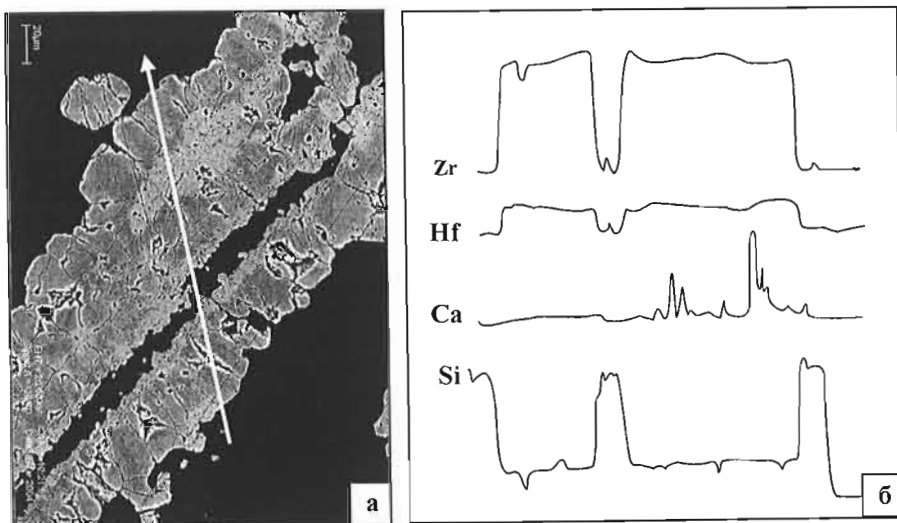


Рис. 5. Линейный сросток кристаллов циркона в обратно-отраженных электронах (а) и концентрационные кривые элементов по профилю (б).

## ВЫВОДЫ

1. Выявленные необычные кварц-цирконовые агрегаты в пегматитовом теле "Цирконовое", Белые тундры, представляют собой метасоматические псевдоморфозы по первичным цирконосиликатам, из которых наиболее вероятен эвдиалит.

2. Замещение первичного цирконосиликата имело ступенчатый характер, с образованием одной или нескольких промежуточных фаз (армстронгит, гиттинсит) как это установлено для других комплексов (Стрэндж-Лейк, Канада, Халдзан-Бурэгтэг, Монголия).

3. Разная природа циркона, образующего кристаллы в породе, с одной стороны, и кварц-цирконовых агрегатов, с другой, подтверждается различиями в их химическом составе: в первом Са не установлен, а в цирконе агрегатов он находится в варьирующих количествах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-05-65341) и Фонда содействия отечественной науке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. С-Пб.: Невский курьер, 1995. 228 с.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 1132 с.
- Kovalenko V.I., Tsareva G.M., Goreglyad A.V. *et al.* The peralkaline granite related Khaldzan-Buregtey rare metal (Zr, Nb, REE) deposit, western Mongolia // *Econ. Geol.* 1995. V 90. N 3. P 530-547.
- Roelofsen J.N., Veblen D.R. Relationships among zirconosilicates: examination by cathodoluminescence and transmission electron microscopy // *Mineral. and Petrol.* 1999. V 67. N 1-2. P 71-84.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ГАДОЛИНИТ-(Y) В ПЕГМАТИТЕ ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ БЕЛЫХ ТУНДР

А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.А. Селиванова, Е.Э. Савченко. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Минералы группы гадолинита и собственно гадолинит-(Y) являются характерными и распространенными минералами амазонитовых рандпегматитов и метасоматитов щелочно-гранитной формации Кольского региона. Детальное описание, систематика и результаты исследования этой группы минералов приведены в работе А.В. Волошина и др. (2002). В пегматитовом теле "Цирконовое", Белые тундры, также был выявлен гадолинит-(Y), привлечший к себе внимание кристаллическим состоянием, поскольку все прежние находки этого минерала на Кольском п-ове характеризовались метамиктным состоянием. Кристаллический гадолинит-(Y) известен в единичных месторождениях пегматитов мира (Петрова и др., 1961; Корнетова и др., 1966; Карташов и др., 1993) и тем более важно рассмотреть поведение этого минерала в минеральной ассоциации пегматитов щелочно-гранитного массива Белых тундр.

Гадолинит-(Y) установлен в анхимономинеральной кварцевой зоне, в обогащенном астрофиллитом пегматите и сильно рассланцованной зоне с поздней Y-REE минерализацией. Кристаллы гадолинита-(Y) характеризуются толстотаблитчатым, призматическим или псевдоромбоздрическим габитусом. Минерал также установлен в виде изометричных зерен без проявленной огранки. Цвет гадолинита-(Y) черный с коричневым или серым оттенком, реже – коричневый, зелено- и желто-коричневый. Иногда выделения минерала покрыты ржаво-коричневой коркой из оксидов и гидроксидов железа, что весьма характерно для гадолинита-(Y).

Рентгенометрическими исследованиями установлено кристаллическое состояние минерала, ранее выявляемое только после прокаливания природного метамиктного гадолинита-(Y). В рентгенограмме гадолинита-(Y) Белых тундр проявлено меньшее число линий и снижены интенсивности некоторых из них, тем не менее, минерал диагностируется однозначно.

Микроскопическими исследованиями выявлена высокая степень однородности гадолинита-(Y), особенно ограниченных индивидов. В нем могут присутствовать вроски кварца и фергусонита-(Y) (Рис. 1а). В неограниченных индивидах, помимо включений других фаз, обычна внутрифазовая неоднородность, связанная с присутствием участков, обогащенных железом, то есть подвергшихся частичному разрушению (Рис. 1б).

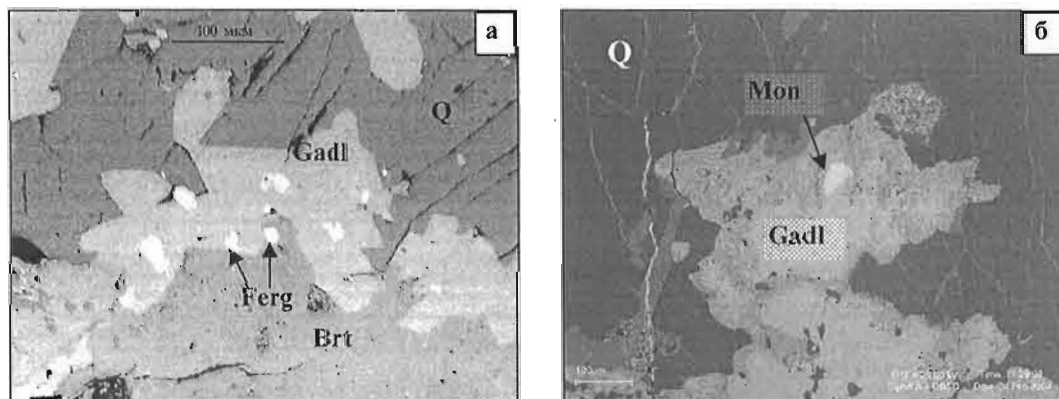
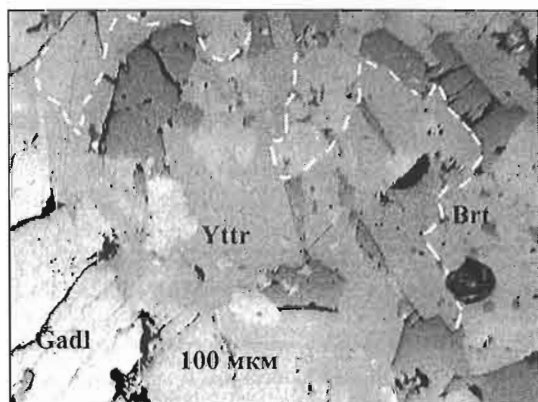


Рис. 1. Морфология и однородность кристаллов гадолинита-(Y) в отраженном поляризованном свете (а). Неоднородность зерен гадолинита-(Y) – участки, обогащенные Fe, более темные в краевой зоне зерна гадолинита-(Y). РЭМ фото, обратно-отраженные электроны (б). Gadl – гадолинит-(Y), Ferg – фергусонит-(Y), Brt – бритолит-(Y), Q – кварц, Mon – монацит-(Ce).



Кроме фергусонита-(Y), в ассоциации с гадолинитом-(Y) находятся бритолит-(Y) и иттриалит-(Y). Бритолит-(Y), как и гадолинит-(Y), образует крупные выделения, а иттриалит-(Y) – небольшие по площади участки внутри бритолита-(Y) на его контакте с гадолинитом-(Y) (Рис. 2).

Рис. 2. Гадолинит-(Y) (Gadl) и ассоциирующие минералы: бритолит-(Y) (Brt) и иттриалит-(Y) (Yttr). Отраженный поляризованный свет. Штриховой линией показана граница бритолита-(Y) и иттриалита-(Y).

В химическом составе гадолинита-(Y) установлен небольшой дефицит катионов в позициях А и В, что часто отмечается для минералов группы гадолинита (табл.). В составе REE гадолинита-(Y) из Белых тундр повышено содержание Dy, поэтому для сравнения распределения REE в этом минерале привлечены составы гадолинита-(Y) с наиболее высоким содержанием Dy из разных месторождений мира. На графиках, нормализованных по хондриту, спектр распределения REE в гадолините-(Y) из Белых тундр демонстрирует особый вид – с максимумом на Dy и резким понижением роли тяжелых REE (Er-Lu) (Рис. 3а). Анализ сосуществующих с гадолинитом-(Y) иттриевых фаз: фергусонита-(Y), бритолита-(Y) и иттриалита-(Y) показал, что они имеют близкие гадолиниту-(Y) спектры распределения REE (Рис. 3б).

Таблица. Химический состав Y-REE минералов, мас. %, Cameca MS-46.

	Гадолинит-(Y)		Фергусонит-(Y)	Иттриалит-(Y)	Бритолит-(Y)
	мас. %	ФК			
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.43	1.378	29.38	27.63	28.84
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.006	2.22		1.46
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.49	0.042	7.00	0.51	4.71
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41	0.012	0.76		0.62
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.10	0.030	3.77	1.26	1.90
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	0.025	1.04	0.60	0.55
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.08		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.83	0.047	1.88	1.65	1.03
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	0.016	0.30	0.66	0.47
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.68	0.092	3.36	6.06	3.57
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.81	0.020	0.66	1.15	0.74
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.79	0.068	2.63	4.15	2.67
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.007	0.33	0.56	0.72
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26	0.030	1.52	2.37	1.98
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.10
MnO	0.11	0.007	0.53	0.07	0.24
CaO	0.90	0.075	12.94	0.53	0.63
Сумма А		<b>1.855</b>			
FeO	12.35	0.800	0.65	0.13	1.02
ZnO	0.07	0.004			
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27	0.010		36.98	
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.002		0.94	
Сумма В		<b>0.816</b>			
BeO*	11.61	<b>2.162</b>			
SiO <sub>2</sub>	25.81	<b>2.000</b>	23.59	0.95	26.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			1.35		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0.63	
Na <sub>2</sub> O			0.13		0.33
SrO			0.19		
BaO				0.11	
PbO				0.53	0.62
ZrO <sub>2</sub>				0.32	3.16
ThO <sub>2</sub>			0.18	1.15	3.57
UO <sub>2</sub>			0.41	1.49	1.45
Сумма	100.00		94.90	90.43	86.61

Fe<sup>2+</sup> является главным катионом позиции В (табл.). Ее заполнение также происходит с существенным дефицитом, формульный коэффициент Fe<sup>2+</sup> в кристаллическом гадолините-(Y) из разных регионов мира не превышает 0,75 (Петрова и др., 1961). В наших образцах заполнение позиции В железом близкое – 0,80. Следует подчеркнуть, что в группе гадолинита есть минеральные виды – хинганит-(Y), хинганит-(Yb), хинганит-(Ce), калькибоборосилит-(Y), в кристаллических структурах которых октаэдры, заполняемые в гадолините Fe<sup>2+</sup>, остаются вакантными. И эти минералы, в отличие от гадолинита-(Y), встречаются в природе всегда в кристалли-

ческом состоянии. Из этого можно предположить, что именно  $Fe^{2+}$  в присутствии *REE* и связанных с ними элементов является "ответственным" за метамиктное состояние большинства находок гадолинита.

Анализ литературных данных по редчайшим находкам кристаллического гадолинита-(Y) (Корнетова и др., 1966, Карташов и др., 1993) позволяет предполагать, что сохранение структуры возможно (1) в силу большого дефицита позиции В, достигающему 50 % и более, что сближает минерал с хинганитом, либо (2) присутствия железа в окисной, а не закисной форме (до 70 %  $Fe^{3+}$ ).

Гадолинит-(Y) из пегматита Белых тундр не несет значительных следов окисления и обладает достаточно высокой заселенностью позиции В. Поэтому причина сохранения его кристаллического состояния не ясна. Но и валентность железа в составе минерала не изучена.

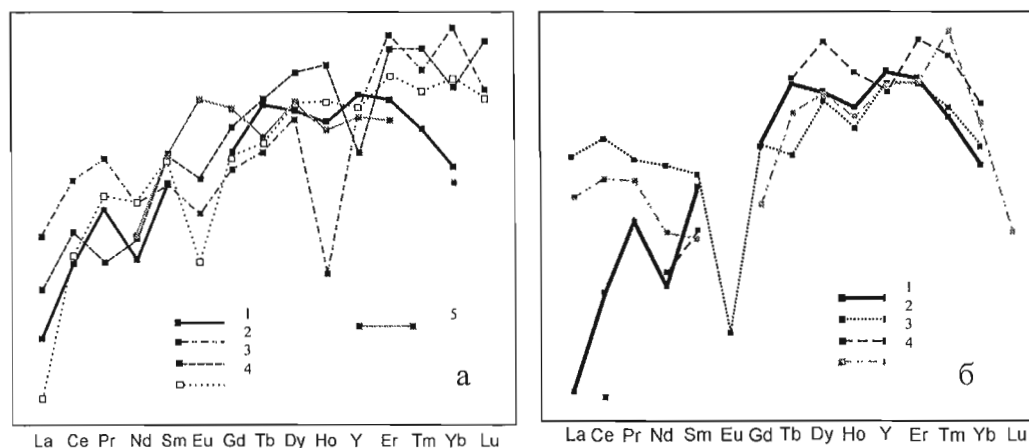


Рис. 3. Спектры распределения *REE* в гадолините-(Y) из разных месторождений. (а) Кольский п-ов: 1 – Белые тундры, 2 – Серповидный, 3 – Ельозеро, 4 – Рова; Монголия: 5 – Халдзан-Бурэгтэг. (б) Спектры распределения *REE* в гадолините -(Y) (1) и ассоциирующих минералах в пегматите Белых тундр: 2 – бритоилит-(Y), 3 – фергусонит-(Y), 4 – итриалит-(Y).

## ВЫВОДЫ

Можно сделать следующие выводы об особенностях химического состава гадолинита-(Y) из пегматитового тела Белых тундр:

1) Минерал характеризуется доминантным значением Y в позиции А.

2) Спектр распределения *REE* в минерале характеризуется максимумом Dy при резком понижении роли тяжелых *REE* (Er-Lu), что подчеркивает особые условия кристаллизации гадолинита-(Y) в пегматитах Белых тундр по сравнению с другими регионами. Это дополнительно подтверждается схожим характером распределения *REE* в минералах Y в этом пегматитовом теле.

3) При довольно высокой заселенности позиции В гадолинит-(Y) сохраняет кристаллическое состояние, что может быть связано с значительной ролью  $Fe^{3+}$  вместо  $Fe^{2+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-05-65341) и Фонда содействия отечественной науке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Сорохтина Н.В. Исследование состава минералов группы гадолинита из амазонитовых рандпегматитов Кольского полуострова // Вестник МГТУ. 2002. Т. 5, № 1. С. 61-70.
- Карташов П.М., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. О зональном кристаллическом гадолините из щелочногранитных пегматитов Халдзан-Бурэгтэг (Монгольский Алтай) // Зап.ВМО. 1993. Т. 122, № 3. С. 65-79.
- Корнетова В.А., Казакова М.Е., Александров В.Б. Окисленный кристаллический гадолинит из хрусталеносных пегматитовых жил Сибири // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1966. № 17. С. 76-84.
- Петрова Е.А., Сидоренко Г.А., Иванова Т.И. О кристаллическом гадолините // Геология месторождений редких элементов. М.: Недра, 1961. С. 148-151.

## МОРФОЛОГИЯ ТЕНГЕРИТА-(Y) ИЗ ПЕГМАТИТОВОГО ТЕЛА БЕЛЫХ ТУНДР

А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.Э. Савченко, Е.А. Селиванова. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Первое описание тенгерита-(Y) А.Ф. Сванбергом (A.F. Svanberg) и С. Тенгером (С. Tenger) датируется 1838 г. и относится к порошковатым и волокнистым агрегатам на поверхности гадолинита из месторождения Иттерби (Швеция). Но минерал оказался крайне редким. За 150 лет, прошедших со времени его открытия, в минералогических музеях мира хранилась всего дюжина образцов под названием “тенгерит-(Y)”, из которых 7 представляли месторождение Иттерби, 2 – месторождение Иисака (Япония), по 1 – из Канады, Норвегии и Финляндии. Ревизия этого материала (Miyawaki *et al.*, 1993), показала, что тенгеритом является только половина образцов. На Кольском п-ове тенгерит-(Y) впервые обнаружен в 1984 г. (Волошин и др., 1996) в поздних маломощных трещинах в пегматитовых телах участков Вюнцпахк и Пессариок (Западно-Кейвский массив), а также в амазонитовых рандпегматитах г. Плоская. Находка минерала во внутригранитном пегматитовом теле “Цирконовое” массива Белые тундры является новой для Кольского региона.

Минерал образует значительные по площади агрегаты серебристо-белого цвета на поверхностях тонких плиточек пород в сильно рассланцованной зоне с поздней Y-REE минерализацией. Несмотря на разнообразие форм выделения агрегатов, позволявшее предполагать присутствие в них не только тенгерита, но и других минеральных фаз, рентгенометрически установлено, что все агрегаты сложены только тенгеритом-(Y). Исследования морфологии агрегатов проводились в образцах с помощью растрового электронного микроскопа “Leo” во вторичных электронах. Все их разнообразие сведено в таблицу.

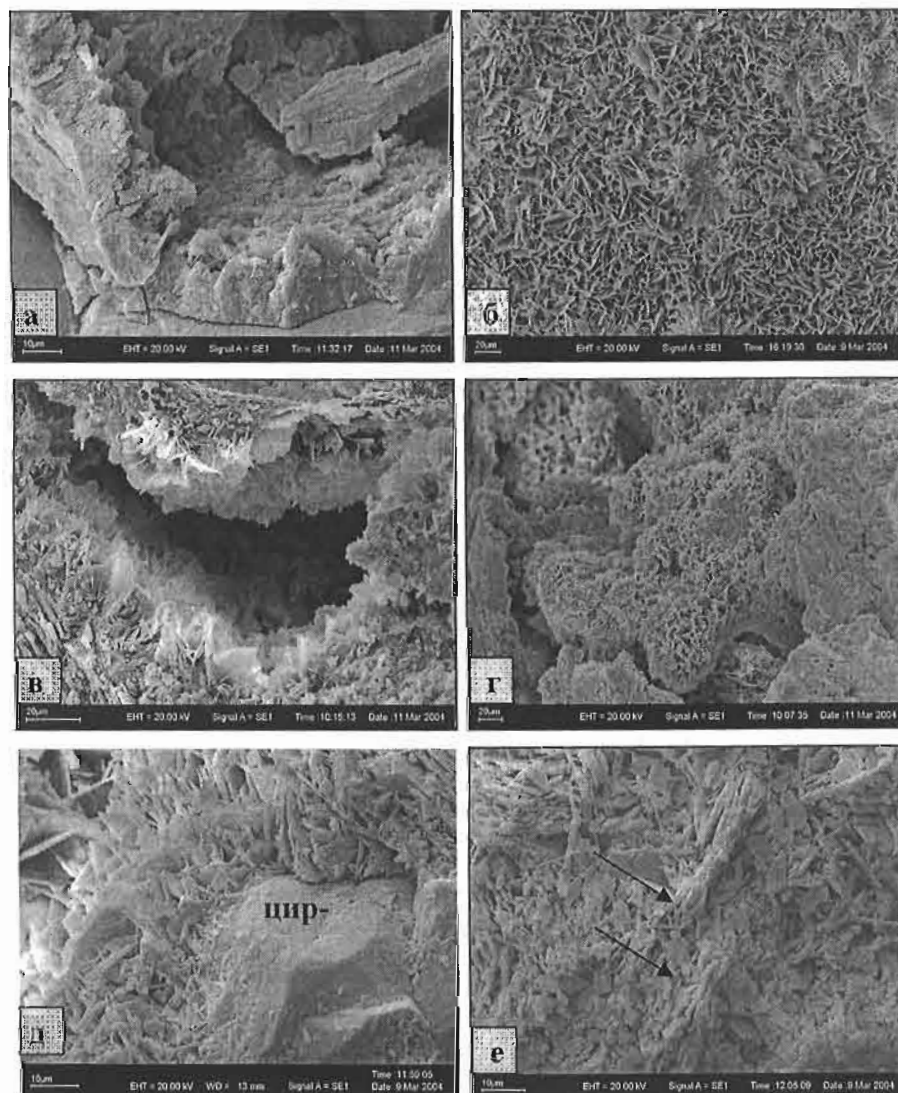


Рис. 1. Морфология корочек тенгерита-(Y) (табл.), РЭМ фото во вторичных электронах.

Таким образом, в пегматитовом теле “Цирконовое” в массиве Белые тундры установлен редкий минерал – тенгерит-(Y). В результате детального изучения его различных форм выделения показано присутствие двух типов агрегатов – корок и сферолитоподобных агрегатов радиально-лучистого строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-05-65341) и Фонда содействия отечественной науке.

Таблица. Морфология агрегатов тенгерита-(Y) в пегматите Белых тундр.

Агрегат	Морфология агрегата	Характер развития на субстрате
<b>Корочки</b>	Плотные – морфология индивидов не различима, Рис. 1а.	Ровные “ковры”, Рис. 1б.
	Ажурные – разноориентированные тонколистватые индивиды с различной формой свободных вершин: округлой, треугольной, зубчатой, Рис. 1б. В агрегатах присутствуют мелкие, хорошо образованные кристаллы барита и витерита.	Выстилают полости растворения, Рис. 1в.
		Почковидные, Рис. 1г.
		Почковидные обрастания других минералов, например, циркона, Рис. 1д.
	Выступы из параллельных индивидов, на Рис. 1е показаны стрелками.	
<b>Сферолито-подобные агрегаты с радиально-лучистым строением</b>	Высоко выступающие над поверхностью субстрата, Рис. 2а. Плотнопараллельно расположенные тонколистватые индивиды расходятся только в краевых зонах, редко – разуплотненная внутренняя зона, на Рис. 2б показана стрелкой.	Разрозненные или сросшиеся круглые агрегаты.
	Слабо выступающие над поверхностью субстрата, Рис. 2в. Индивиды с неотчетливой формой менее параллельны друг другу и перекрыты мелкозернистым тенгеритом, Рис. 2г.	

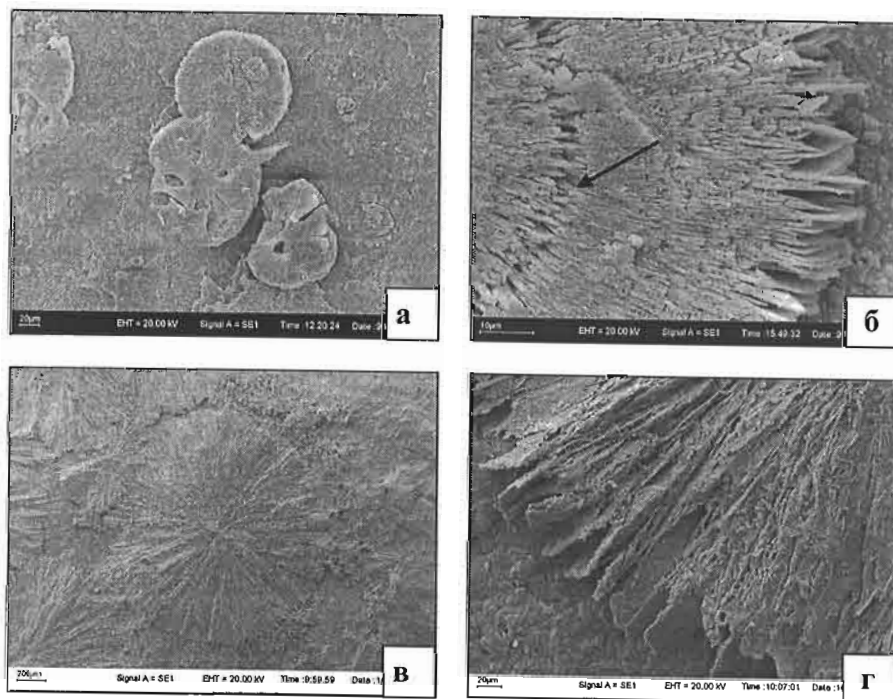


Рис. 2. Морфология сферолито-подобных агрегатов тенгерита-(Y) (табл.), РЭМ фото во вторичных электронах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н. и др. Камфаугит-(Y) и тенгерит-(Y) из амазонитовых рандпегматитов Кольского полуострова // ЗВМО. 1996. № 1. С. 109-119.
- Miyawaki R., Kuriyama J., Nakai I. The redefinition of tengerite-(Y),  $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2-3H_2O$ , and its crystal structure // Amer. Miner. 1993. V 78. N 3-4. P 425-432.



# МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В МАЛОСУЛЬФИДНЫХ РУДАХ ПАНСКОГО МАССИВА

Д.А. Габов, В.В. Субботин. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Федорово-Панский расслоенный ультрамафит-мафитовый интрузив является крупнейшим в Кольской платинометаллической провинции и одним из наиболее крупных интрузивов такого типа на Балтийском щите. На современном эрозионном срезе его длина составляет более 80 км, ширина от 0.5-0.6 км до 6-7 км, общая площадь около 250 км<sup>2</sup>. Он относится к раннепротерозойской перидотит-пироксенит-габброноритовой формации. Геотектоническая позиция интрузива определяется приуроченностью к глубинному разлому на границе нижнепротерозойской Печенгско-Имандра-Варзугской палеорифтогенной зоны с сочленяющимися в районе интрузии архейскими Кольско-Норвежским и Кейвским геоблоками. Возраст массива 2498-2447 млн лет. Важной чертой его металлогении является наличие комплексного малосульфидного платинометаллического оруденения. Пространственно и генетически оно связано с сульфидной медно-никелевой минерализацией на нескольких уровнях разреза. В первую очередь это верхний и нижний расслоенные горизонты (ВРГ и НРГ) с широким спектром пород от пироксенитов до анортозитов. ЭПГ-минерализация обнаружена и вблизи границ оливиновых горизонтов.

В пределах НРГ зона сульфидной минерализации состоит из ряда сближенных кулисообразно залегающих линзовидных залежей мощностью 0.2-3 м, которые приурочены к границам лейкократовых пятнистых габбро и анортозитов (pC) с норитами (bpC) и габброноритами (pbaC), а также с плагиопироксенитами (b±pC) и редко с плагиовестеритами (baCp). Сульфидная минерализация ВРГ пространственно связана с телами крупнозернистых анортозитов (pC). В анортозитовом слое участки, обогащенные рудными компонентами, образуют согласные линзы и шилы мощностью до 1,5 м, которые концентрируются вблизи его кровли и подошвы. Распределение сульфидов в НРГ и ВРГ неравномерное, на небольших участках содержание меняется от долей до 10 %, в среднем 1.5-2 % для НРГ и 0.5-1% для ВРГ. Морфологически комплексное оруденение представлено бедным вкрапленным типом с размером сульфидных вкрапленников от тысячных долей до 2-3 мм, редко до 5 см. Гнездово-вкрапленный и прожилково-вкрапленный типы распространены локально. Густовкрапленные и сплошные руды отсутствуют. Форма рудных обособлений резко ксеноморфная.

ЭПГ-содержащим является оруденение пентландит-халькопирит-пирротинового типа. В пределах пирит-пирротинных и ильменит-магнетитовых проявлений платинометаллической минерализации не установлено. Главными минералами являются (в порядке распространенности) пирротин, халькопирит и пентландит. Количество миллерита, борнита, виоларита, пирита и других аксессуарных и вторичных минералов варьирует в пределах различных участков в зависимости от типа породы и степени эпигенетических преобразований. Минеральный состав оруденения изучался в полированных шлифах с помощью оптической и электронной микроскопии, наиболее интересные минералы проанализированы на рентгеноспектральном микроанализаторе. В комплексных малосульфидных рудах установлено около 25 рудных минералов и большое число неназванных минеральных фаз (табл.). Главные МПМ – висмута-теллуриды, арсениды и сульфиды. Основными минералами ЭПГ являются: меренскиит Pd(Te,Bi)<sub>2</sub>, котульскит Pd(Te,Bi), мончеит Pt(Te,Bi)<sub>2</sub>, сперрилит PtAs<sub>2</sub> и куперит (Pt,Pd,Ni)S. Для руд Восточного блока кроме перечисленных существенную роль играют арсениды Pd: палладоарсенид Pd<sub>2</sub>As, изомертиит Pd<sub>11</sub>Sb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, стиллуотерит Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub> и арсенопалладинит Pd<sub>8</sub>(As,Sb)<sub>3</sub>. Платиноиды

весьма разнообразны по своей морфологии. Часто они имеют вид округлых идиоморфных зерен (Рис. 1, 2, 4), мирмекитоподобных и каемчатых образований, а также тонких просечек в силикатах. Эти особенности характерны не только для отдельных зерен, но и для полиминеральных сростков. Примечательная особенность пространственного распределения платиноидов – их скопления до нескольких десятков зерен. Наблюдаются моно- и полиминеральные кластеры. Этой закономерности подчинено, по-видимому, распределение и более крупных зерен ЭПГ и Au всех рудоносных зон массива, но ее не всегда удается наблюдать в аншлифе.

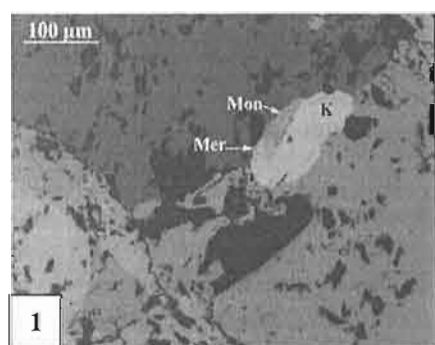
Типичное положение крупных зерен МПМ – на границе крупнозернистый сульфид-силикат и в “ореольной” зоне тонкозернистых сульфидов и вторичных силикатов вокруг крупных сульфидных вкрапленников (Рис. 1, 2, 4). Часто платиноиды и Au находятся не на границе, а в краевой или внутренней частях сульфидных зерен и агрегатов. Подавляющая часть зерен размером менее 5 мкм рассеяна в силикатах, но в непосред-

Таблица. Минеральный состав ЭПГ-оруденения.

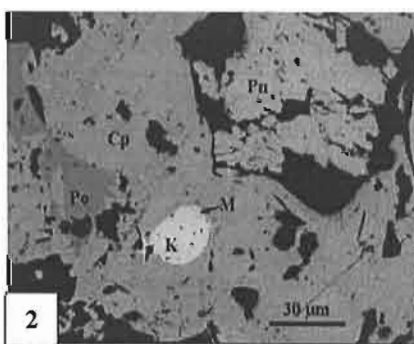
Минералы благородных металлов	
Относительно распространенные	Редкие
Сперрилит PtAs <sub>2</sub>	Электрум (Au,Ag)
Котульскит Pd(Te,Bi)	Высоцкит (Pd,Ni)S
Меренскиит (Pd,Pt)(Te,Bi) <sub>2</sub>	Палладоарсенид Pd <sub>2</sub> As
Мончеит (Pt,Pd)(Te,Bi) <sub>2</sub>	Изомертиит Pd <sub>11</sub> Sb <sub>2</sub> As <sub>2</sub>
Куперит (Pt,Pd,Ni)S	Холлингуортит (Rh,Pt,Pd)AsS
Брэггит (Pt,Pd,Ni)S	Соболевскит (Pd,Pt)(Bi,Te)
	Майчнерит (Pd,Pt)BiTe
	Сопчеит Ag <sub>4</sub> Pd <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
	Стиллуотерит Pd <sub>8</sub> As <sub>3</sub>
	Арсенопалладинит Pd <sub>8</sub> (As,Sb) <sub>3</sub>
	Изоферроплатина (Pt,Pd) <sub>3</sub> Fe
	Атокит (Pd,Pt) <sub>3</sub> Sn
	Темагамит Pd <sub>3</sub> HgTe <sub>3</sub>
	Кейтконнит Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub>
	Меньшиковит Pd <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> As <sub>3</sub>
	Теларгпалит (Pd,Ag) <sub>3</sub> Te
	Звягинцевит Pd <sub>3</sub> Pb

венной близости от сульфидов. Они не имеют предрасположенности к одному из основных минералов и могут в встречаться с любым из них. Большинство обнаруженных зерен попадает в класс 15-30 мкм, редко более 100 мкм. Исключение – руды Восточного блока, где они достигают 200-300 мкм. В поведении МПМ наблюдается еще одна особенность – образовывать сложные полиминеральные сростки. Наиболее часто встречаются сростания типа котульскит-сперилит-холлингуортит (Рис. 4), котульскит-меренскиит-сперилит (Рис. 3) и мончеит-котульскит-меренскиит (Рис. 1, 2). Палладоарсенид  $Pd_2As$ , стиллуотерит  $Pd_8As_3$  и изомертит  $Pd_{11}Sb_2As_2$  часто образуют сложные полиминеральные выделения со структурами распада твердых растворов.

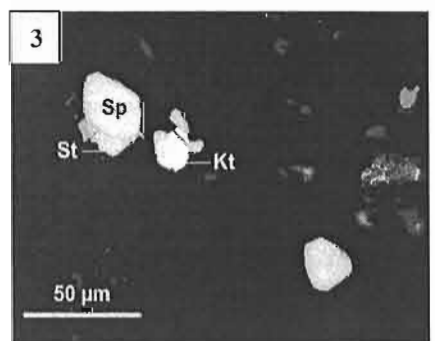
Собственные минералы Pd и Pt являются основной формой нахождения ЭПГ в рудах. Незначительное количество ЭПГ может концентрироваться в акцессорных минералах благородных металлов (кобальтины-герсдорфиты). Но есть еще одна интересная минералого-геохимическая особенность распределения ЭПГ, выявленная при изучении концентратов малосульфидных платинометалльных руд. В самой мелкой фракции (~0.16 мм) сумма ЭПГ выше, чем в других, но МПМ в них встречаются реже, что доказывається электронно-микроскопическим изучением соответствующих аншлифов (Балабонин и др., 1998). ЭПГ здесь находятся в составе твердых растворов в рудообразующих сульфидах. Дополнительным доказательством этого может служить то, что при соотношении Pt:Pd  $\approx$  1:9 число палладиевых минералов незначительно преобладает над платиновыми. Это значит, что существенная часть Pd находится не в виде собственных минералов, а как примесь в главных сульфидах, в основном – пентландите. Какая-то часть Pt также входит в их состав, но ее доля в общем балансе незначительна.



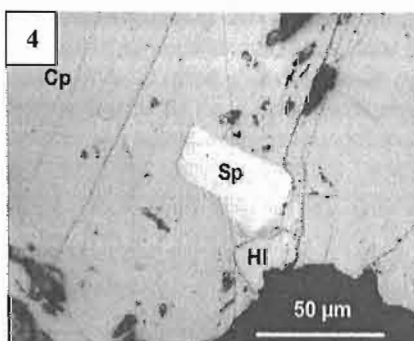
1



2



3



4

Рис. 1. Сросток котульскита (K), мончеита (Mon) и меренскиита (Mer).

Рис. 2. Сросток котульскита (K) и мончеита (M).

Рис. 3. Кристаллы сперилита (Sp) среди силикатов (черное), Kt – котульскит, St – стиллуотерит.

Рис. 4. Сперилит (Sp) – холлингуортитовый (Hl) сросток в краевой части крупного халькопиритового (Cp) вкрапленника; черное – силикаты и дефекты полировки.

В заключение отметим, что изменчивость морфологии, парагенетических взаимоотношений минералов и фаз ЭПГ с главными сульфидами и силикатами в соче-

тании с известными данными модельных экспериментов свидетельствуют о неодинаковых механизмах кристаллизации МПМ в малосульфидных рудах расслоенных горизонтов массива Панских тундр.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балабонин Н.Л. и др. Формы нахождения и баланс благородных металлов в рудах Федорово-Панской интрузии // Обогащение руд. 1998. № 4. С. 24-31.
- Балабонин Н.Л. и др. Минералы платиновых металлов – индикаторы специфики и масштабов рудо-концентрирующих процессов в расслоенных интрузиях // Платина России. М.: Геоинформмарк, 1999. С. 22-30.
- Балабонин Н.Л. и др. Минералы платиновых металлов и новые данные о главных минералах руд Федорово-Панского массива // Вестник МГТУ. 2000. № 2. С. 179-204.
- Габов Д.А. и др. Сравнительная минералогическая характеристика платинометалльного оруденения расслоенных горизонтов массива Западно-Панских тундр // Матер. 14-й научн. конф. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2003. С. 20-22.
- Лазаренков В.Г. и др. Геохимия платиновых элементов. С.-Пб: СПбГИ (ТУ), 1996. 94 с.
- Субботин В.В. и др. Минеральный состав новых проявлений платинометалльного оруденения в восточной части массива Панских тундр // Вестник МГТУ. 2000. №2. С. 225-234.
- Cabri L.J. (Ed.) Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery // Can. Inst. Mining Metallurgy. Spec. Vol. N 23. 1981. 267 p.

## МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПРОЯВЛЕНИЯ Au, Ag И PGE С ТЕЛЛУРИДНОЙ И СЕЛЕНИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ В СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАЛТИЙСКОГО ШИТА

Б.В. Гавриленко, Н.Н. Галкин, С.М. Карпов. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Наличие теллуридов и селенидов цветных и благородных металлов – один из признаков рудной зональности месторождений. Обычно они присутствуют в месторождениях гипабиссальной и приповерхностной фаций глубинности, отвечая температуре рудоотложения в пределах 50-300 °С, хотя теллуриды отмечаются и в месторождениях, относимых к абиссальной фации глубинности (Юшко-Захарова и др., 1986; Гавриленко, Реженева, 1987; Чухров и др., 1988; Спиридонов, Плетнев, 2002 и др.). Теллуриды и селениды встречаются в ассоциации и с более ранними высокотемпературными сульфидами, арсенидами, диарсенидами и арсенотеллуридами (Коваленкер, 1977; Дистлер и др., 1989; Балабонин и др., 2000а; Гроховская и др., 2000). В основном это касается магматических Cu-Ni месторождений, связанных с базит-ультрабазитами. Эти соединения достаточно трудно диагностируемы, особенно селениды, вследствие малых размеров минеральных фаз ( $n - 10n \mu\text{m}$ ). Поэтому селениды в значительном числе находок на Кольском п-ове были определены лишь в аншлифах, но не подтверждены рентгеноструктурно и химически. По геологическим данным, гидротермальные месторождения золота формируются на глубинах от 1 до 10 км и более. С ростом глубинности формирования месторождений в рудах уменьшаются концентрации Sb, Hg, Tl и растут – W, Te, Au, Ag. При этом Te/Se возрастает от 1-2 до 100-3000 (Спиридонов, Плетнев, 2002), хотя в земной коре кларк Se на полтора порядка выше такового для Te.

Золотое оруденение в Кольском регионе формировалось в зонах субдукции, коллизии, рифтов и др. геодинамических режимов (Гавриленко, 2003). На территории северо-восточной части Балтийского щита может быть выделено несколько разновозрастных (от 0.38 до 2.7 млрд. лет) и генетически отличных проявлений и месторождений Au, содержащих в составе рудной минерализации теллуриды и селениды (табл.). В первую очередь, это собственно золоторудные месторождения и проявления жильного типа, приуроченные к толщам метавулканических пород среднего-основного состава. Среди них наиболее изучено Майское месторождение на границе Северной Карелии и Мурманской области (Гавриленко, Реженева, 1987; Gavrilenko *et al.*, 1999; Гавриленко, 2003; Сафонов и др., 2003). Оно представлено двумя кварцево-жильными зонами значительной мощности (до 6 м) и протяженности (до 2 км). Здесь в продуктивной ассоциации с высокопробным самородным Au ( $\approx 920 \%$ ) присутствуют теллуриды Pb и Bi – алтаит, раклиджит и теллуrowисмутит. Эти минералы кристаллизуются в интервале 300-150 °С. Обнаружены селениды Cu и Pb – клоуманнит, клаусталит и галеноклаусталит. Они кристаллизуются при температурах 200-60 °С. Возраст оруденения, полученный K-Ar методом по амфиболу и биотитам из зальбандов жил, составил 1700-1880 млн. лет (Сафонов и др., 2003), а модельный возраст источника Pb сульфидов  $\approx 2500-2700$  млн. лет (Turchenko *et al.*, 1991; Гавриленко, 2003; Сафонов и др., 2003).

В верховье р. Варзуга впервые обнаружены в шлихах в обрамлении кварцевых жил алтаит, гессит и теллуrowисмутит. Кварцевые жилы мощностью от 0.3 до 10 м приурочены к зоне тектонического сочленения метавулканических зоны Имандра-Варзуга и слюдяно-кварцевых сланцев кольско-беломорского комплекса (Клюнин и др., 1978). Вмещающие метаэффузивы и сланцы в зоне разлома окварцованы и хлоритизированы, участками карбонатизированы и эпидотизированы. Этот район входит в Южно-Варзугскую зону смятия, где известны проявления Au Фомкин ручей, Горелый Бор и Ворловый с арсенипирит-сфалерит-галенитовой минерализацией, близкой таковой месторождения Майское (Gavrilenko, Mitrofanov, 1997; Гавриленко, 2003).

Непроверенной является ссылка (Коровкин и др., 2003) о присутствии теллуридов на проявлении Au Няльм-1 в зоне Колмозеро-Воронья. При этом характерным для россыпных проявлений в обрамлении Няльм-1 является высокое содержание Au в кюстелите (свыше 40 %), хотя обычно его содержание не превышает 35 % (Новгородова, 1983 и др.). По сообщению А.В. Волошина, на восточном окончании зоны Колмозеро-Воронья в пегматите из амфиболитов района оз. Гыркаты обнаружен гессит. Находки теллуридов Ag свидетельствуют о возможности обнаружения в этой структуре Au-Te минерализации, что расширяет ее перспективы.

Наиболее вероятно, с кварцсодержащими низкотемпературными жилами в сульфидно-силикатных железистых кварцитах связано присутствие самородного Au, медистого Au и риккардита на Оленегорском месторождении (Голиков и др., 1999; Иванюк и др., 2001). Перспективы обнаружения подобных жил имеются на железорудных проявлениях Айвар и Железная Варака Оленегорского района, где известна пирит-халькопиритовая минерализация и повышенные концентрации Au (Гавриленко и др., 1976).

Температура кристаллизации сульфидов в карбонатитовых комплексах составляет от 800 до 250 °С (Булах и др., 1998; Карчевский, 1999). Для них допускается как ликвационный, так и метасоматический генезис (Кухаренко и др. 1965). В Ковдорском щелочно-ультраосновном массиве сульфиды присутствуют в цементе эксплозивных брекчий, карбонатитах и фоскоритах. Все это свидетельствует, вероятно, о метасоматическо-гидротермальном генезисе сульфидов, теллуридов, самородных Au и Ag (Рудашевский и др., 1995; Шпаченко и др., 2002). Для поздних карбонатитов (доломитовых с баритом) характерно повышенное содержание Au и находки в корах выветривания по ним самородного Au. Весьма вероятна флюидная (газовая или гидротермальная) форма переноса при образовании сульфидов. Ранее (Гавриленко и др., 2002) было показано, что карбонатиты и фоскориты, содержащие сульфидную минерализацию, обогащаются Au, Ag и Pd по сравнению с ранними пироксенитами и мельтейгитами.

Известны находки теллуридов, висмут теллуридов, селенидов, самородного Au и Ag в Cu-Ni рудах Печенгского рудного поля, в которых Au является попутным компонентом наряду с Pt, Pd, Te, Se (Яковлев и др.,

Таблица. Теллуриды и селениды, встречающиеся в ассоциации со сплавами Au и Ag в месторождениях северо-востока Балтийского щита.

№ п/п	Месторождение, рудопроявление	Возраст, млн. лет	Вмещающие породы и руды	Минеральные формы Au и Ag	Минеральные фазы теллуридов, висмутотеллуридов, селенидов	Интервал температур кристаллизации, °С
1	Ковдор	0,38	карбонаты, фоскориты	Au самородное, электрум, Ag самородное	гессит, алтант, мончеит	800-470 400-250
2	Майское	1,61-1,80	кварцевые жилы	Au самородное	алтант, теллуровисмутит, раклиджит, клаусталит, клоккманнит, галеноклаусталит	350-50
3	Южно-Варзугская зона	2,2-2,5 (?)	кварцевые жилы	Au самородное	алтант, раклиджит	300-150
4	Печенгское рудное поле	1,9-2,0	Cu-Ni руды	Au самородное, электрум, Ag самородное	алтант, гессит, мелонит, эмпрессит, штютцит, теллуровисмутит, майченерит, меренский, мончеит, науманнит, клаусталит	800-600 400-150
5	Карикъявр	1,9-2,0	Cu-Ni руды	Au (?)	алтант, гессит, RuAsTe – арсенотеллурид рутения, майченерит, меренский	800-600
6	Ковдозерское	2,44	Cu-Ni руды	Au (?)	меренский, мончеит	800-600
7	Дуккудуйсвара	2,44	Cu-Ni руды	электрум	теларгилит, вейссит, $Rd_5Te_3$ , меренский, котульский, мончеит, клаусталит	700-300
8	Мончеплутон	2,48-2,51	Cu-Ni руды	Au, электрум, когелит, серебро, $Rd_3Ag$	гессит, калаверит, сильванит, сопчеит, мелонит, теллуропалладинит, сильванит, $Rd_5Te_3$ , $Rd_6AgTe_4$ , котульский, майченерит, меренский, мончеит, $RdVTe$ , $RdVTe_2$ , собольевский, науманнит, клаусталит	700-300
9	г. Генеральская	2,45-2,50	Cu-Ni руды	электрум	гессит, мелонит, меренский, котульский, майченерит	700-300
10	Фелорово-Панский массив	2,45-2,50	Cu-Ni руды	Au самородное, Au палладистое (порпецит), электрум	цумоит, штютцит, теларгилит, тегамит + много новых теллуридов Pt и Pd, меренский, мончеит, котульский, майченерит, сопчеит, собольевский, клаусталит	700-300
11	Оленегорское	2,6-2,7	желез. кварциты и кварцевые жилы	Au самородное, мелистое Au, электрум	алтант, рикардлит	300-200

- калаверит  $[AuTe_2]$ , гессит  $[Ag_2Te]$ , штютцит  $[Ag_5xTe_3]$ , эмпрессит  $[AgTe]$ , вейссит  $[Cu_2Te]$ , рикардит  $[Cu_9Te_5]$ , мелонит  $[NiTe]$ , теллуровисмутит  $[Bi_2Te_3]$ , алтант  $[PbTe]$ , цумоит  $[BiTe]$ , теллуропалладинит  $[Pd_5Te_3]$ , сильванит  $[AgAuTe_4]$ , теларгилит  $[(PdAg)_{4-x}Te]$ , раклиджит  $[Bi_2PbTe_4]$ , тегамит  $[Pd_4HgTe_3]$ , сопчеит  $[Ag_4Pd_3Te_4]$  – теллуриды.
- меренский  $[PdTe_2]$ , мончеит  $[PtTe_2]$ , котульский  $[Pd(Te,Bi)_{1-2}]$ , собольевский  $[RdBi(Te)]$ , майченерит  $[(Pd, Pb)BiTe]$  – висмутотеллуриды.
- клаусталит  $[PbSe]$ , галеноклаусталит  $[Pb(S,Se)]$ , науманнит  $[Ag_2Se]$ , клоккманнит  $[CuSe]$  – селениды.

1981; Дистлер и др., 1989; Горбунов и др., 1999). Здесь выделяется раннемагматическая (800-600 °С) и гидротермальная (400-150 °С) ассоциация сульфидов, теллуридов и висмутотеллуридов. Отложение Au и Ag происходило в основном в гидротермальную стадию. Отметим находки редких для региона теллуридов Ag-штютцита и эмпрессита. По (Воган, Крейг, 1981; Бартон, Скиннер, 1982), отложение эмпрессита не могло происходить выше 170° С, температура инверсии гессита 145° С, а срастание штютцита с гесситом могло происходить лишь при 120° С. Оговорим, что до настоящего времени самородное Au не обнаружено в габбро-норит-лерцолитовом массиве Карикъявр к востоку от Печенгского поля, где широко известны арсениды и арсенотеллуриды, а также отмечены теллуриды и висмутотеллуриды (Дистлер, Лапутина, 1981; Дистлер и др., 1989).

С расслоенными интрузиями базит-гипербазитов связаны месторождения и проявления ЭПГ, в которых по своей ценовой значимости Au занимает третье место после Pd и Pt, опережая Rh. В Ковдозерском Au-Pt-Pd рудопроявлении минералы группы меренскиита-мончеита появляются в ассоциации с поздемагматическими силикатами в краевой зоне ультрабазит-базитового массива (маргинальный тип оруденения), что позволяет говорить о верхнем пределе их кристаллизации в 800-600° С (Ефимов и др., 2003). В расслоенном интрузиве г. Генеральской (северо-восточный борт Печенгского рудного поля) помимо вышеназванных минералов встречены теллуриды Ag и Ni, а также электрум (Гроховская и др., 1999).

Находки минералов благородных металлов (арсениды, теллуриды, висмутотеллуриды) в Мончеплутоне (НКТ+Сопча+Вуручайвенч) и Мончетундровском массиве (Южно-Сопчинское и Восточно-Мончетундровское проявления Au-PGE) приурочены к реликтам первичной вкрапленности (Гроховская и др., 2000; Смолькин и др., 2004). Во вторичной вкрапленности МБМ редко встречаются в виде собственных минералов, концентрируясь в виде изоморфной примеси в главных сульфидах. Но в этом случае наиболее часто совместно с теллуридами и висмутотеллуридами (мончеит, меренскиит, котульскит и др.) отмечаются селениды (науманнит, клаусталит) и самородные Au и Ag. Многие факты свидетельствуют о связи благороднометалльного оруденения Мончеплутона с медистыми рудами в основных породах базальной зоны. МБМ в основном кристаллизовались до гидротермального преобразования пород, происходившего в зонах пострудного метаморфизма. Главную роль в распределении минералов ЭПГ играли магматическая кристаллизация и дифференциация. Только в рудах Мончеплутона диагностированы собственные теллуриды Au – калаверит и сильванит.

Наиболее богатое оруденение ЭПГ в массиве Луккулайсваара (Олангская группа интрузий в Сев. Карелии) приурочено к двум группам пород: высокотемпературным (800-660 °С), образовавшимся по габброноритам и пироксенитам (антофиллит-актинолит-талк-горнблендит); низкотемпературным (450-350 °С, P = 2.5-3 кбар), образовавшимся по габброанортозитам и габброноритам (клиноцоизит-актинолит-хлорит-плагиоклаз-кварц-биотит/мусковит). Подобные условия характерны для Бушвельда (Риф Меренского) и Стиллуотера (Гроховская и др., 1989; Кольцов, Семенов, 2000). Вторая стадия отвечает переходу к хрупким деформациям при режиме декомпрессии, когда образуются трещины, концентрирующие флюидные потоки. Ранний этап завершается кристаллизацией интеркумулуса при ограниченном количестве флюида, а поздний связан с хрупкими деформациями растяжения при остывании массива и формированием высокотемпературных метасоматитов в условиях активизации флюидного потока. В массиве Луккулайсваара помимо висмутотеллуридов Pt и Pd, а также электрума, впервые для региона обнаружен теллурид Cu – вейссит (Barkov et al., 1995).

В сульфидной минерализации Федорово-Панского массива основную массу Pt-Pd минералов составляют висмутотеллуриды ряда меренскиит-мончеит, котульскит-соболевскит и майчнерит (Кривеенко и др., 1991; Абзалов и др., 1993; Балабонин и др., 2000а, б; Субботин и др., 2000; Schissel et al., 2002]. Они тяготеют к рудным протяженным телам в пределах нижнего и верхнего расслоенных горизонтов (рифовый тип) и отчасти к краевой зоне (маргинальный тип). Минерализация имеет магматический генезис, что подтверждается изотопным составом S сульфидов –  $\delta^{34}\text{S}$  колеблется от -0.2 до +1.4. В массиве могут быть выделены три стадии минерализации: 710-575; 600-300 и 300-200 °С. Самородное Au наиболее часто представлено электрумом Au<sub>60</sub>Ag<sub>40</sub>. Для руд массива характерно палладистое Au, приближающееся по составу к порпечиту. Хотя S/Se = 1.05-3.3, лишь в единичных случаях был обнаружен селенид Pb – клаусталит.

Таким образом, для золоторудных и Au-содержащих месторождений и проявлений Кольского региона и Сев. Карелии могут быть выстроены два ряда сплавов Au-Ag и ассоциирующих с ними теллуридов и селенидов, кристаллизующихся в температурном интервале 700-50 °С:

- 1 – Au высокопробное самородное – палладистое Au – электрум – кюстелит – Ag самородное;
- 2 – арсенотеллуриды – арсенистибиотеллуриды – теллуриды – висмутотеллуриды – селениды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абзалов М.З., Веселовский Н.Н., Корчагин А.У. и др. Минералы серебра в расслоенном интрузивном комплексе Федоровой-Панских тундр, Кольский полуостров // Докл. РАН. 1993. Т. 329. № 4. С. 407-499.
- Балабонин Н.Л., Корчагин А.У., Субботин В.В. и др. Минералы платиновых металлов и новые данные о главных минералах руд Федорово-Панского массива // Вестник МГТУ. 2000а. Т. 3. № 2. С. 179-204.
- Балабонин Н.Л., Корчагин А.У., Субботин В.В. и др. Редкие минералы благородных металлов малосульфидных руд Федорово-Панского массива // Вестник МГТУ. 2000б. Т. 3. № 2. С. 205-210.
- Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж. Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 238-327.
- Булах А.Г., Рудашевский Н.С., Карчевский П.И. Золото, серебро, сульфиды и редкометалльные минералы в карбонатах месторождения Лулекоп (ЮАР) // Зап. ВМО. 1998. № 3. С. 45-54.

- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 575 с.
- Гавриленко Б.В. Минералогия благородных металлов и алмазов северо-восточной части Балтийского щита. Автореф. дисс. уч. ст. д.г.-м.н. М.: МГУ, 2003. 58 с.
- Гавриленко Б.В., Горяинов П.М., Евдокимов Б.Н. Распределение золота в геологических образованиях железисто-кремнистых формаций Кольского полуострова // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 1. С. 159-161.
- Гавриленко Б.В., Реженева С.А. Рудные минералы золотосодержащих кварцево-жильных зон // Минеральные парагенезисы метаморфических и метасоматических пород. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1987. С. 58-67.
- Гавриленко Б.В., Шпаченко А.К., Скиба В.И. и др. Распределение благородных металлов в породах, рудах и концентратах апатитоносных интрузивных комплексов Карело-Кольского региона // Геохимия и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т. 2. Апатиты: Изд-во Полиграф, 2002. С. 48-63.
- Голиков Н.Н., Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю. и др. Золотоносность железистых кварцитов Оленегорского месторождения (Кольский полуостров, Россия) // Геол. рудных месторождений. 1999. Т. 41. № 2. С. 162-170.
- Горбунов Г.И., Астафьев Ю.А., Гончаров Ю.В. Медно-никелевые месторождения Печенги. М.: ГЕОС, 1999. 236 с.
- Гроховская Т.Л., Бакаев Г.Ф., Шелепина Е.П. и др. Платинометалльная минерализация в габброноритах массива Вурчуйвенч, Мончегорский Плутон (Кольский п-ов, Россия) // Геол. рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 2. С. 147-161.
- Гроховская Т.Л., Дистлер В.В., Захаров А.А. и др. Ассоциации минералов платиновых металлов в расслоенном интрузиве Луккулайсваара, Северная Карелия // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 2. С. 430-434.
- Гроховская Т.Л., Шарков Е.В., Смолькин В.Ф. и др. Платиноносность расслоенного интрузива горы Генеральской (Кольский полуостров) // Платина России. М.: ЗАО Геоинформмарк, 1999. С. 153-161.
- Дистлер В.В., Лапутина И.П. Необычная ассоциация минералов платиновых металлов из расслоенного габбро-норит-перцолитового массива на Кольском полуострове // Изв. АН СССР, сер. геол. 1981. № 2. С. 103-115.
- Дистлер В.В., Филимонова А.А., Гроховская Т.Л. и др. Платиновые металлы в медно-никелевых рудах Печенгского рудного поля // Геол. рудных месторождений. 1989. № 6. С. 3-17.
- Ефимов А.А., Бакушкин Е.М., Гавриленко Б.В. Носители медно-никелевого и платинометалльного оруденения Северо-Западного Беломорья // Руды и металлы. 2003. № 1. С. 20-27.
- Иванюк Г.Ю., Базай А.В., Пахомовский Я.А. и др. Низкотемпературные гидротермальные жилы в породах архейской железорудной формации Кольского полуострова // Зап. ВМО. 2001. № 3. С. 16-27.
- Карчевский П.И. Условия образования сульфидной минерализации в породах карбонатитовой серии щелочно-ультраосновного комплекса Турьего полуострова // Карбонатиты Кольского полуострова. С.-Пб.: Недра, 1999. С. 65-67.
- Клюнин С.Ф., Калинин А.С., Полежаева Л.И. Находка теллуридов в верховьях реки Большая Варзуга (Кольский п-ов) // Роль литолого-стратиграфического, структурного и палеогеографического факторов в формировании месторождений полезных ископаемых на Северо-Западе РСФСР. М.: Недра, 1978. С. 88-91.
- Коваленкер В.А. Минералогия и геохимия селена и теллура. М.: Наука, 1977. 136 с.
- Кольцов А.Б., Семенов В.С. Процессы постамагматических преобразований платиноносных пород расслоенного массива Луккулайсваара // Геохимия. 2000. № 11. С. 1149-1158.
- Коровкин В.А., Турылева Л.В., Руденко Д.Г. и др. Недра Северо-Запада Российской Федерации. С.-Пб.: ВСЕГЕИ, 2003. 520 с.
- Кривенко А.П., Толстых Н.Д., Веселовский Н.Н., Майорова О.Н. Золотосодержащие теллуриды платиноидов и палладистое золото в габбро-норитах Панского массива на Кольском п-ове // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 3. С. 725-729.
- Кухаренко А.А., Орлова М.П., Буллах А.Г. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского п-ова и Северной Карелии. М.: Недра, 1965. 772 с.
- Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.
- Рудашевский Н.С., Кнауф В.В., Краснова Н.И. и др. Платинометалльная и золото-серебряная минерализация в рудах и карбонатитах щелочно-ультраосновного комплекса (Ковдорский массив, Россия) // Зап. ВМО. 1995. № 5. С. 1-15.
- Сафонов Ю.Г., Волков А.В., Вольфсон А.А. и др. Au-кварцевое месторождение Майское (Сев. Карелия): геологические и минералогические особенности, вопросы генезиса // Геол. рудн. месторожд. 2003. Т. 45. № 5. С. 429-451.
- Смолькин В.Ф., Федотов Ж.А., Нерадовский Ю.Н. и др. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района. Ч. 2. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2004. 177 с.
- Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. Месторождение медистого золота Золотая Гора (о "золото-родингитовой" формации). М.: Научный мир, 2002. 220 с.
- Субботин В.В., Корчагин А.У., Балабонин и др. Минеральный состав новых проявлений платинометалльного оруденения в восточной части массива Панских тундр // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3. № 2. С. 225-234.
- Чухров В.Ф., Генкин А.Д., Радхакришна Б.П. и др. Золоторудное поле Колар (Индия). М.: Наука, 1988. 232 с.
- Шпаченко А.К., Савченко Е.Э., Балаганская Е.Г. и др. Минералы Ag в щелочно-ультраосновных-карбонатитовых и щелочных комплексах Кольской щелочной провинции // Геохимия магматических пород. Щелочной магматизм Земли. М.: ГЕОХИ, 2002. С. 106.
- Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н. и др. Минералы благородных металлов. М.: Недра, 1986. 272 с.
- Яковлев Ю.Н., Яковлева А.К., Нерадовский Ю.Н. и др. Минералогия сульфидных медно-никелевых месторождений Кольского п-ова. Л.: Наука, 1981. 352 с.
- Barkov A.Yu., Savchenko Ye.E., Zhangurov A.A. Fluid migration and its role in the formation of platinum-group minerals: evidence from the Imandrovsky and Lukkulaisvaara layered intrusions, Russia // Mineral. and Petrol. 1995. № 54. P. 249-260.
- Gavrilenco B.V., Mitrofanov F.P. Gold occurrences in Murmansk Region and Northern Karelia: geology and economics // Mineral Deposits. Rotterdam: Balkema, 1997. P 197-200.
- Gavrilenco B.V., Petrashova L.S., Dain A.D. Proterozoic quartz-vein gold deposit Mayskoe in North Karelia (Russia) // Proc. of Gold' 99 Symp. Trondheim, Norway. 1999. P 81-83.
- Schissel D., Tsvetkov A.A., Mitrofanov F.P. et al. Basal Platinum-Group Elements Mineralization in the Fedorov Pansky Layered Mafic Intrusion, Kola Peninsula, Russia // Econ. Geol. 2002. V 97. P 1657-1677.

# УПРУГО-АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД ПО РАЗРЕЗУ НЕМЕЦКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ (КТВ) В ИНТЕРВАЛЕ 4.1-4.7 КМ

М.В. Ковалевский<sup>1</sup>, Ф.Ф. Горбацевич<sup>1</sup>, У. Хармс<sup>2</sup>, Х.-А. Дальхайм<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, <sup>2</sup>Центр по исследованию Земли, Потсдам, Германия

Сверхглубокая скважина КТВ (г. Виндишешенбах, Германия) достигла предельной глубины 9101 м (Emmertmann *et al.*, 1995) и является среди континентальных одной из самых глубоких. Изучение физических свойств позволяет дать реальную модель состояния кристаллических пород верхней и средней частей земной коры. Ниже приведены результаты исследований упруго-анизотропных свойств керна КТВ с глубин 4.1 - 4.7 км. В этом интервале залегают метаморфизованные породы. Определения показали, что образцы относятся к ортотропному типу упругой симметрии. Все эффекты, возникающие при распространении упругих колебаний в анизотропных средах, в разной степени присутствуют в них. Измерения выполнены с помощью усовершенствованного акустополаризационного метода (Ковалевский, 1999, 2001, 2003; Горбацевич, 2002).

## МЕТОДИКА

Из керна, отобранного на разных глубинах, изготовлены кубики амфиболитов (Рис. 1, h001, h003, h005), роговообманкового гнейса – амфиболита (h007) и гранатового амфиболита (h009). На три взаимно-перпендикулярные грани каждого нанесены направления 1 и 2 – произвольно, 3 – вдоль оси скважины. Цель исследования – определение упругих и неупругих характеристик образцов с глубин 4,1-4,7 км. Для определения анизотропии, числа и направлений элементов упругой симметрии применен акустополаризационный метод (Горбацевич, 1995). Принципиально схема наблюдений не отличается от применяемой в оптике (Волкова, 1974) и выполняется с помощью акустополарископа, усовершенствованного автором (Ковалевский, 2001). Особенность новой конструкции – автоматизированный привод поворотной платформы и передача измерений в ЭВМ (Ковалевский, 1999, 2003). В приборе используются излучатель и приемник линейно-поляризованных поперечных ультразвуковых колебаний (УЗК). Для измерений образец устанавливают на платформу между преобразователями и поворачивают, регистрируя изменения амплитуды сигнала с шагом 1°.

Вначале наблюдают прохождение колебаний при параллельных векторах поляризации излучателя и приемника (ВП), затем – при ортогональных (ВС). Результатом являются акустополариграммы ВП и ВС – круговые диаграммы изменения амплитуды сигнала. Первые позволяют судить о линейной акустической анизотропии поглощения (ЛААП), ориентации структурных неоднородностей (Горбацевич, 1995) и микротрещиноватости образцов, вторые – о числе элементов симметрии в сечении образца, их ориентации в пространстве и деполаризации сдвиговых волн (ДСВ) (Горбацевич, 2002). Обработка результатов выполнена при помощи программы Acoustpol (Ковалевский, 1999). В направлениях элементов упругой симметрии методом прозвучивания определены скорости квазипродольных ( $V_p$ ) и квазипоперечных ( $V_s$ ) (далее – продольных и поперечных) волн. Вычисленные значения  $V_p$  и  $V_s$  по граням кубиков представлены в виде матрицы:

$$\begin{matrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} \\ V_{21} & V_{22} & V_{23} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} \end{matrix},$$

где  $V_{11}$ ,  $V_{22}$ ,  $V_{33}$  – скорости продольных волн в направлениях 1-1", 2-2", 3-3";  $V_{12}$ ,  $V_{13}$  – поперечных волн в направлении 1-1" при ориентировке векторов поляризации (ОВП) в направлении 2-2", 3-3";  $V_{21}$ ,  $V_{23}$  – поперечных волн в направлении 2-2" при ОВП в направлении 1-1", 3-3";  $V_{31}$ ,  $V_{32}$  – поперечных волн в направлении 3-3" при ОВП в направлении 1-1", 2-2".

Эффект ЛААП определялся по акустополариграмме ВП и рассчитывался по формуле (Горбацевич, 1995):

$$D = \frac{A_{mn} - A_{nc}}{A_{mn} + A_{nc}},$$

где  $A_{mn}$ ,  $A_{nc}$  – амплитуды наибольшего и наименьшего колебаний (Табл.).

Анизотропия образца по продольным колебаниям оценивалась коэффициентом анизотропии  $A_p$ :

$$A_p = \frac{1}{V_{cp}} \cdot \sqrt{(V_{11} - V_{cp})^2 + (V_{22} - V_{cp})^2 + (V_{33} - V_{cp})^2},$$

где  $V_{cp}$  – средняя скорость продольных колебаний:

$$V_{cp} = (V_{11} + V_{22} + V_{33}) / 3,$$

Анизотропия образца по поперечным колебаниям оценивалась коэффициентом анизотропии  $B_s$ :

$$B_s = \sqrt{B_1^2 + B_2^2 + B_3^2}, \quad B_1 = \frac{2 \cdot (V_{12} - V_{13})}{(V_{12} + V_{13})}, \quad B_2 = \frac{2 \cdot (V_{21} - V_{23})}{(V_{21} + V_{23})}, \quad B_3 = \frac{2 \cdot (V_{31} - V_{32})}{(V_{31} + V_{32})},$$

где  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  – коэффициенты двулучепреломления поперечных колебаний для граней 1-1", 2-2" и 3-3".

Объемную плотность  $\rho$  образцов определяли методом Архимеда. Вычисленные значения  $\rho$ ,  $V_p$ , ЛААП,  $A_p$  и  $B_s$  даны в табл., зависимость  $A_p$ ,  $B_s$  и  $\rho$  от глубины скважины – на Рис. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На характер акустополяриграмм влияют пять факторов в различных сочетаниях: упругая анизотропия, эффекты ЛААП и ДСВ, микротрещиноватость и неоднородность. Все изученные образцы анизотропны – в положении ВС видны симметричные четырехлепестковые фигуры (Горбацевич, 1995, Рис. 1). Практически на всех акустополяриграммах ВС можно провести линии, соединяющие минимумы изменения сигнала, то есть проекции элементов упругой симметрии (Горбацевич, 1995).

Все скоростные характеристики пород содержат закономерную и случайную составляющие (табл.). Для каждого образца наблюдается разница в значениях  $V_p$  и  $V_s$ . Скорость продольных и поперечных колебаний в образцах h001 и h003 максимальна (Рис. 1) при прохождении волн в направлении 2-2'',  $V_{22} > V_{33} > V_{11}$  и  $V_{22} > V_{11} > V_{33}$ . У образцов h005 и h009 скорость колебаний максимальна при прохождении через грань 1-1'',  $V_{11} > V_{22} > V_{33}$ . По характеру акустополяриграмм образцы имеют орторомбическую симметрию (Горбацевич, 2002). Образец h007 имеет другое соотношение скоростей продольных колебаний –  $V_{33} \approx V_{11} > V_{22}$ . Это свидетельствует о поперечно-изотропной симметрии. Но анализ акустополяриграммы обнаруживает симметрию в направлении 2-2''. Орторомбическая симметрия характеризуется, по меньшей мере, двумя плоскостями симметрии. В этом случае плоскость сильной анизотропии представлена высоко-, а слабой анизотропии – низко-скоростными слоями (Горбацевич, 1995). В горных породах это моделируется двумя взаимно-перпендикулярными системами плоскопараллельных слоев, каждый из которых сложен уплотненными минералами, например, слюдами. Для более точного анализа симметрии из образца h007 нужно выпилить кубик с гранями, параллельными элементам симметрии, и определить скорости колебаний.

Таблица. Плотность и показатели упругости некоторых образцов разреза КТВ.

№ образца	Название породы	Глубина извлечения Н, м	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Матрица величин скоростей $V_{ij}$ , км/с			Степень ЛААПД	$A_p$	$B_s$
H001 E37c	амфиболит	4149,0 - 4156,8	2,71	4779	3036	2886	0,25	0,14	0,10
				3138	5694	3271	0,48		
				2880	3110	4859	0,22		
H003 D20b	амфиболит	4251,0 - 4260,3s	2,88	4961	3207	2913	0,06	0,15	0,16
				3202	5113	2882	0,26		
				3061	2848	4199	0,06		
H005 A8	амфиболит	4447,2 - 4456,2	3,09	5213	3093	3128	0,21	0,07	0,05
				3125	5000	2970	0,15		
				2896	2926	4712	0,13		
H007 E40	роговообманковый гнейс – амфиболит	4592,3 - 4601,6	2,81	5364	3010	3352	0,18	0,12	0,15
				3100	4602	3005	0,02		
				3416	3111	5392	0,17		
H009 A5	гранатовый амфиболит	4684,7 - 4692,4	2,88	5759	3418	3240	0,03	0,12	0,06
				3424	5596	3345	0,00		
				3153	3120	4910	0,28		

На всех образцах по уменьшению симметричных лепестков акустополяриграмм ВП в разной степени наблюдается эффект ЛААП (Рис. 1, табл.). Его максимальное проявление – у амфиболита (h001, гр.2-2'', Д=0.48). Это связано с ориентированными в одном направлении амфиболом, биотитом и др. Но ЛААП возникает также из-за микротрещин при извлечении образца из скважины и разгрузке литостатических напряжений. Об этом говорит и минимальное значение плотности ( $\rho=2.77$ ). В других образцах ЛААП мал. На акустополяриграммах некоторых образцов (h001, гр.2-2''; h005) направление наибольшего пропускания ЛААП отклоняется от элементов упругой симметрии. Это говорит о рассогласовании ориентированных текстур образца с элементами симметрии. По акустическим свойствам выделяется гранатовый амфиболит (Рис. 1, h009). Акустополяриграмма грани 3-3'' говорит об эффекте ДСВ (Горбацевич, 2002). На акустополяриграмме ВС он узнается по большим расстояниям между минимумами амплитуд и позволяет оценить угол разориентировки элементов упругой симметрии в моно- и полиминеральных породах.

Немонотонное изменение амплитуды поперечных колебаний на акустополяриграммах ВП можно отнести на счет неоднородностей. Микротрещиноватость обуславливает ЛААП у амфиболита и гранатового амфиболита (h001; h003, гр.3-3''; h009). По данным табл. и Рис. 2 заметно изменение характеристик пород с глубиной от 4.1 до 4.7 км – растет их плотность, что говорит о большем содержании темноцветных минералов. Для h007 и h009 плотность меньше из-за их дезинтеграции (Горбацевич, 1995). Коэффициенты  $A_p$  и  $B_s$  являются оценочными, так как анизотропные кристаллические породы неоднородны по упругим свойствам. Но можно заметить корреляцию между ними (Рис. 2). Изменение анизотропии для продольных и поперечных колебаний по глубине проявляется сходным образом. Отмечается обратная зависимость плотности от анизотропии.



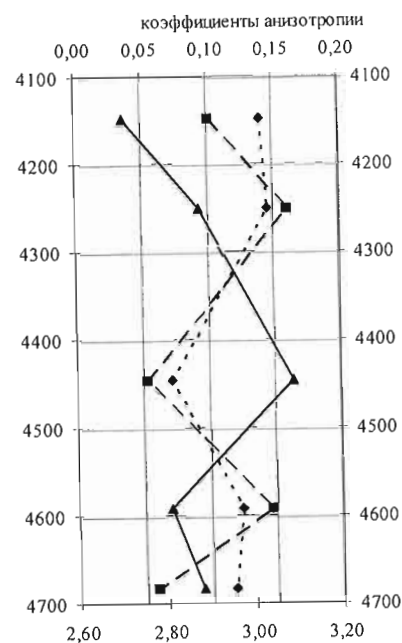
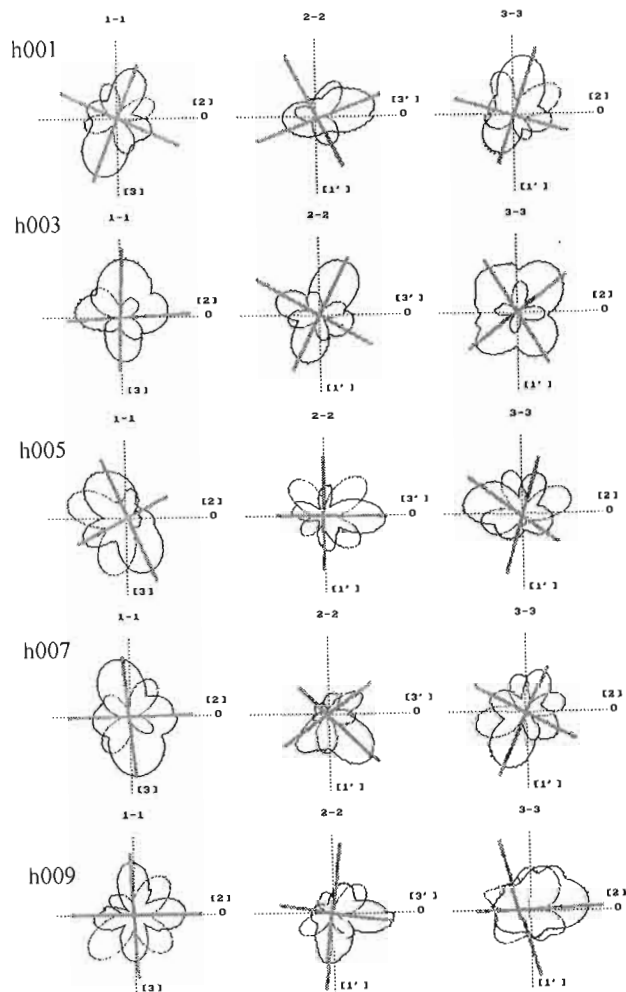


Рис. 2. Зависимость коэффициентов анизотропии по продольным  $A_p$ , поперечным  $B_s$  волнам и плотности  $\rho$  от глубины залегания образцов Н.

Рис. 1. Акустополариграммы образцов из керна КТВ (4100-4700 м). Пояснения в тексте.

## ВЫВОДЫ

Образцы с глубин 4.1–4.7 км скважины КТВ анизотропны и обладают орторомбической симметрией. В них наблюдаются все известные эффекты распространения колебаний, наиболее явно – ЛААП в образце с 4.15 км. Зарегистрировано угловое несогласие эффекта ЛААП с элементами симметрии. На образце h009 отмечен эффект ДСВ. Изменение степени анизотропии продольных и поперечных колебаний с глубиной проявлено сходным образом. Отмечена обратная зависимость плотности от анизотропии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (03-05-64169) и ИНТАС (01-0314).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Волкова Е.А. Поляризационные измерения. М.: Изд-во стандартов, 1974. 156 с.  
 Горбачевич Ф.Ф. Акустополарископия горных пород. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1995. 204 с.  
 Горбачевич Ф.Ф. Акустополарископия породообразующих минералов и кристаллических пород. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. 140 с.  
 Ковалевский М.В. К вопросу о совершенствовании обработки результатов исследований упругих характеристик горных пород методом акустополарископии // Геология и полезные ископаемые Северо-Запада и Центра России. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1999. С. 166-169.  
 Ковалевский М.В. К вопросу о совершенствовании методики исследований упругих характеристик геоматериалов методом акустополарископии // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 123-125.  
 Ковалевский М.В., Головатая О.С., Горбачевич Ф.Ф. Автоматический акустополарископ для измерения упругих и неупругих параметров твердых сред // Тр. XI сессии РАО. Т. 2. М.: Геос, 2001. С. 117-121.  
 Emmermann R., Althaus E., Giese P. *et al.* KTB Hauptbohrung. Results of Geoscientific Investigation in the KTB Field Laboratory. Final Report: 0-9101m. KTB Report 95-2. Hannover. 1995.

## ВКЛЮЧЕНИЯ U-Th-Pb ОКСИДОВ В ЦИРКОНЕ ИЗ АМАЗОНИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ КАНОЗЕРСКОГО МАССИВА ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

Ю.В. Костюк, Л.М. Лялина. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Циркон – аксессуарный минерал, встречающийся во всех типах пород, но особенно характерный для пород кислого состава. Это важный типоморфный и сквозной минерал для всего процесса рудогенного минералообразования в щелочно-гранитной формации Кольского региона. Он широко распространен в самих щелочных гранитах и постмагматических фациях – пегматитах и силекситах. Под термином “силекситы” понимаются позднемагматические породы, занимающие место между ранними высокотемпературными ортомагматическими гранитами и флюидно-магматогенными образованиями типа фациальных шлировых пегматитов, с одной стороны, и мезотермальными гидротермалитами, не содержащими меланократовых рудоносных разновидностей, с другой (Бельков и др., 1988). Тела амазонитовых пегматитов группируются в поля в эндо- и экзоконтактной зонах Канозерского массива щелочных гранитов. Изучался циркон из пегматитового тела во внешнем ореоле контакта гранитного массива с ультраосновными породами (Рис. 1).

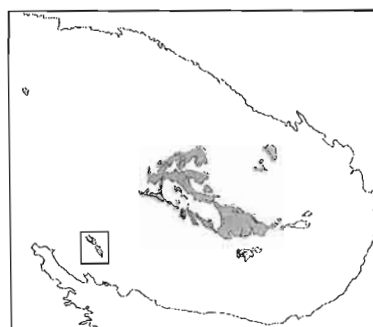
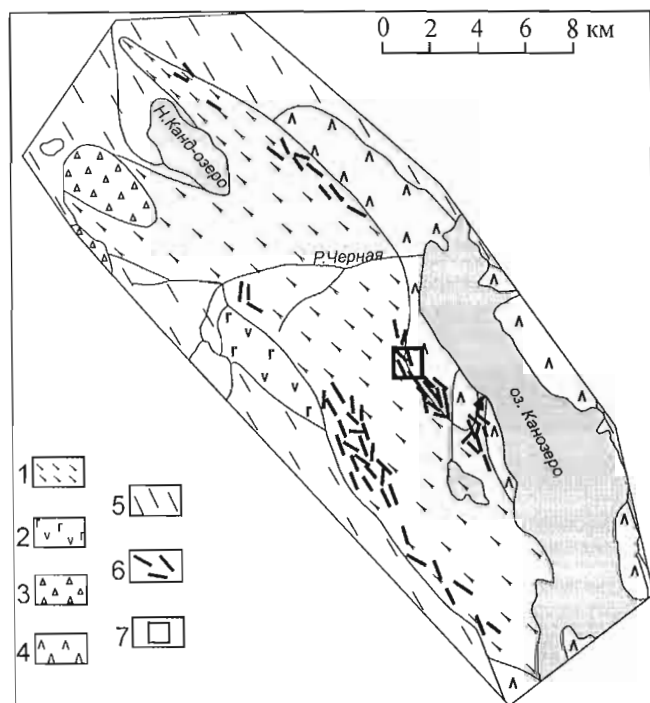


Рис. 1. Геологическая карта района Канозера – оз. Колвицкого (И.Д. Батиева, 1950). Врезка – щелочно-гранитная формация Кольского региона. 1 – щелочные гранито-гнейсы и аляскиты с ксенолитами вмещающих пород; 2 – габбро-диабазы, амфиболитизированные габбро, габбро-нориты, пироксениты и перидотиты; 3 – амфиболовые эклогиты, гранатовые амфиболиты, пироксен-гранатовые гнейсы; 4 – метаперидотиты; 5 – биотитовые, биотит-амфиболовые гнейсы; 6 – тела амазонитовых пегматитов; 7 – место взятия пробы амазонитового пегматита.

Пегматит содержит мало циркона в сростках мелких индивидов, реже – отдельных кристаллах, длина которых вдоль оси 4 в среднем составляет 0,6 мм. В большинстве случаев они покрыты корками продуктов вторичного изменения желтоватого и рыжевато-коричневого цвета. Кристаллы непрозрачные, редко – полупрозрачные. Для сравнения, в пегматитах г. Юмперуайв, представляющих собой жилы в гнейсах, циркон присутствует в большом количестве в виде индивидов длиной 1,8-2,4 мм. Его длительная кристаллизация приводит к неоднородности, выраженной в зональности и включениях. Фазовая и внутрифазовая неоднородности – важные источники генетической информации. Фазовая неоднородность – присутствие включений – в полупрозрачных кристаллах устанавливается макроскопически и в полированных препаратах – срезах кристаллов вдоль оси 4-го порядка. В отраженном поляризованном свете, особенно при больших увеличениях, хорошо видна внутрифазовая неоднородность, связанная, вероятно, с процессами гидратации (темные участки на приводимых ниже снимках).

Выявленные твердофазные включения и участки внутрифазовой неоднородности циркона изучались с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi с энерго-дисперсионной приставкой Link S-430 для качественного анализа состава фаз. Этот метод надежно выявляет элементы начиная с № 11 (Na). Но многие анионы ( $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) не диагностируются. Поэтому, если в минеральном включении наряду с катионами выявлялись элементы, входящие в анионную часть соединения, то оно относилось к определенному классу соединений. Если найдены только катионы, то определение включения носит предположительный характер. В цирконе обнаружены: силикаты (альбит, микроклин, биотит), оксиды (кварц, магнетит или гематит, U-Th-Pb оксиды, Fe-Nb оксид), фосфаты (апатит), Ca фаза (кальцит или флюорит). Наибольший интерес вызвали включения U-Th-Pb состава, которые по соотношению элементов разделены на 4 группы: U, U-Pb, U-Th и U-Th-Pb. В приводимом ниже описании указаны формы и размеры вскрытых частей включений, выходящих на поверхность плоского среза кристалла циркона.

U оксиды образуют монофазные включения, в составе некоторых определена примесь Fe. Включения U оксидов имеют близкое к циркону или более высокое отражение. Их форма изометричная – квадратная, округлая (Рис. 2а, б, в) или вытянутая (Рис. 2г). Размер изометричных включений не превышает 5-10 мкм, вытянутые имеют ширину порядка 15 и длину 60 мкм. Включения U оксидов находятся в краевых частях кристаллов циркона или вблизи границ срастания индивидов.

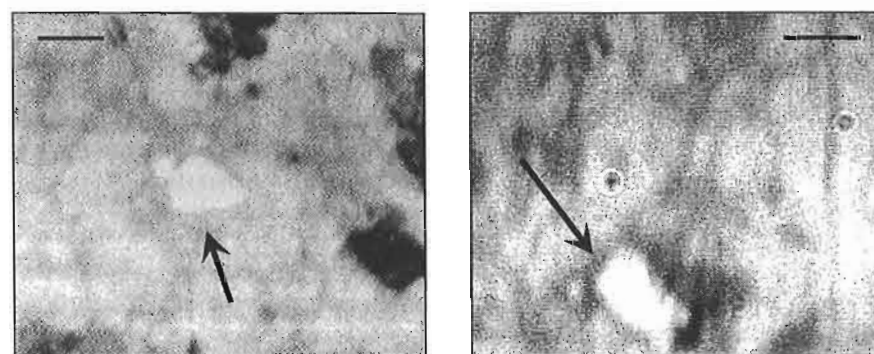
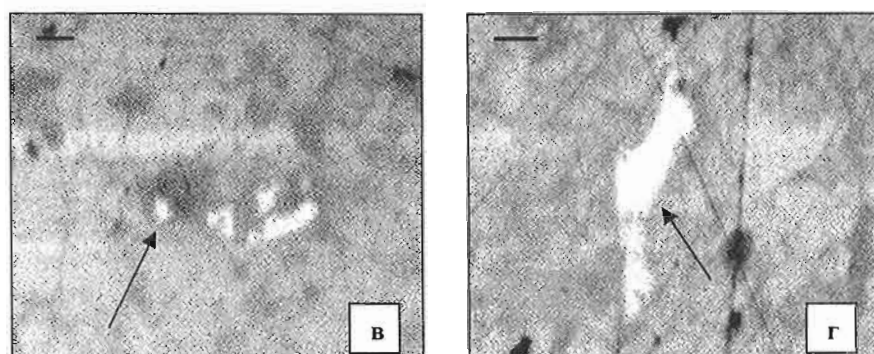
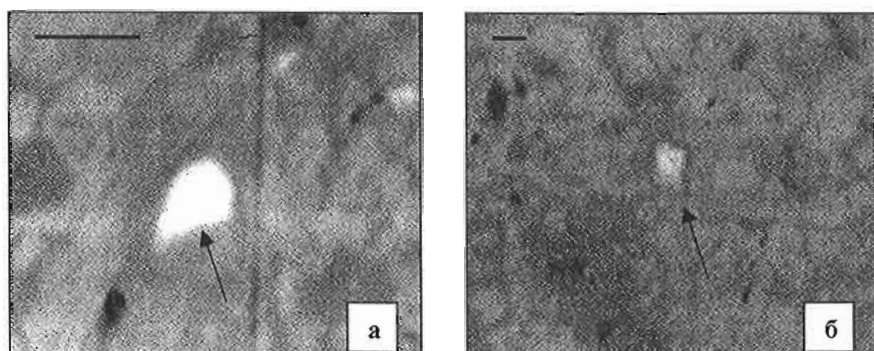


Рис. 2. Включения U оксидов в цирконе (стрелки). Масштабная линейка 10 мкм. Отраженный поляризованный свет.

U-Pb оксиды образуют монофазные включения с близким к циркону или более высоким отражением. Включения округлой или прямоугольной формы от < 3 до 10-15 мкм находятся в краевой зоне циркона (Рис. 3).

U-Th оксиды образуют моно- и входят в полифазные включения, где в ассоциации с U-Th оксидом установлены Fe оксид (Рис. 4а) и калиевый полевой шпат (Рис. 4б). Иногда U-Th оксиды содержат Fe, Mn, Ti, Ca. Их включения установлены в различных зонах циркона. Они имеют близкое к нему или более низкое отражение, округлую форму (Рис. 4) и размеры 10-15 мкм.

Рис. 3. Включения U-Pb оксидов в цирконе (показаны стрелками). Масштабная линейка 10 мкм. Отраженный поляризованный свет.

U-Th-Pb оксиды входят в состав полифазных, редко образуя монофазные включения. В ассоциации с U-Th-Pb оксидом установлен биотит. Фазы U-Th-Pb состава имеют близкое к циркону или более высокое отражение. В

различных зонах кристаллов циркона встречаются округлые не более 5 мкм (Рис. 5а) или вытянутые, шириной 5 и длиной 15 мкм включения (Рис. 5а, б).

Таблица. Включения оксидов в цирконе пегматитов и силекситов.

Фаза	Пегматиты		Силекситы р. Узкая
	Канозеро	Юмперуайв	
Кварц	+	-	+
Магнетит (гематит)	+	+	+
<b>U-Th-Pb оксиды</b>	+	-	+
Fe-Nb оксид	+	-	-

Сравнение результатов с данными по фазовой неоднородности циркона из других участков поздних тел щелочно-гранитной формации Кольского региона показало, что циркон из пегматитов Канозера более неоднороден (насыщен включениями и имеет отчетливо выраженную внутрифазовую неоднородность), чем циркон Юмперуайва. Кроме того, по видовому разнообразию оксидов во включениях циркон из пегматитов Канозера сходен с цирконом силекситов участка р. Узкая и явно отличается от циркона Юмперуайва, для которого установлен лишь Fe-оксид (табл.).

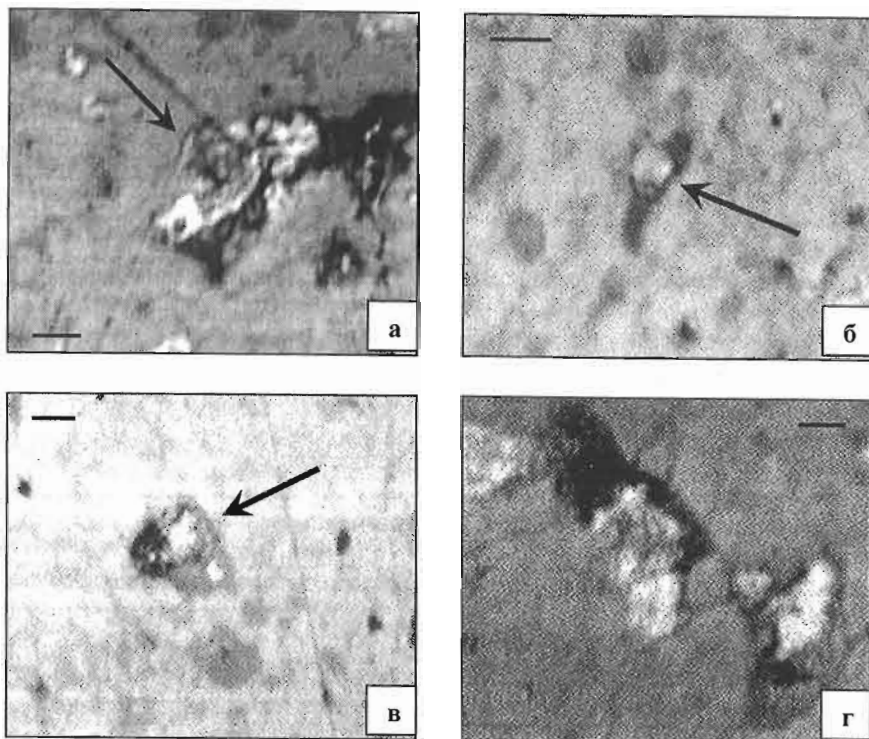
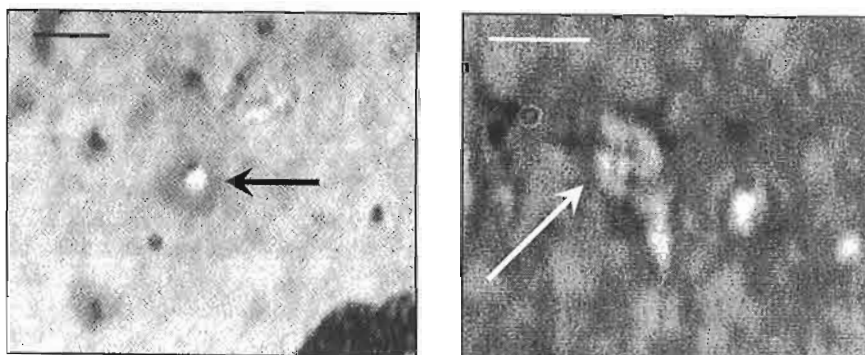


Рис.4. Включения U-Th оксидов в цирконе (показаны стрелками). Масштабная линейка 10 мкм. Отраженный поляризованный свет.

Рис. 5. Включения U-Th-Pb оксидов (показаны стрелками). Масштабная линейка 10 мкм. Отраженный поляризованный свет.



## ВЫВОДЫ

1. U, Th и Pb, которые являются обычными изоморфными примесями в цирконе, в индивидах минерала из пегматитов Канозерского массива образуют собственные минеральные фазы.
2. Включения U-Th-Pb состава представляют собой, вероятно, оксиды – уранинит и торинит, а также продукты их изменения.
3. По видовому разнообразию и составу включений циркон из пегматитов Канозерского массива ближе к циркону из силекситов, чем из пегматитов щелочно-гранитной формации Кольского региона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-05-65341) и Фонда содействия отечественной науке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бельков И.В., Батиева И.Д., Виноградова Г.В. и др. Минерализация и флюидный режим контактных зон интрузий щелочных гранитов (на примере Кольского п-ова). Апатиты: Изд-во КФАН СССР. 1988. 110 с.

## ДЕФЕКТЫ РЕШЕТКИ ЛЕЙКОКРАТОВЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗАДАЧАХ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРЕЛЯЦИИ СЛОЖНЫХ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В.П. Лютов<sup>1</sup>, Н.П. Виноградова<sup>2</sup>, П.К. Скуфьин<sup>3</sup>, Ю.В. Глухов<sup>1</sup>, Е.Н. Котова<sup>1</sup>. <sup>1</sup> Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, <sup>2</sup> ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург, <sup>3</sup> Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Корреляция пространственно разобленных комплексов пород в площадной или вертикальной дифференциации – нетривиальная проблема. Основная трудность – различная степень изменчивости гомологичных образований. Так, для корреляции разноглубинных пород в разрезе и районе заложения Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3) используются данные о структурно-петрологических, физических и геохимических характеристиках kernового материала (Homologues..., 1998; Ветрин и др., 2001; Козлов и др., 2002; Лобанов и др., 2002). Но вследствие его быстрого подъема с больших глубин на поверхность и декомпрессии, текстурные характеристики пород оказываются сильно измененными относительно своего состояния *in situ*. Кроме того, в отличие от гомологов в обрамлении Печенгской структуры, породы архейского комплекса СГ-3 сильно изменены наложенными процессами, сопровождавшими формирование палеорифта. Традиционный литохимический подход к расчленению слабо литифицированных песчано-гравелитовых толщ севера Русской платформы также проблематичен, так как фрагментарно обнаженные пласты в разной степени затронуты процессами гипергенеза, речной, флювиогляциальной и эоловой деятельности, существенно изменившими состояние осадков. Структурные и кристаллохимические особенности минералов гораздо консервативнее к названным воздействиям. Предлагаемый нами вариант геологической корреляции базируется на кристаллохимическом подходе с использованием спектроскопических данных по реперным структурным дефектам кристаллической решетки породообразующих и аксессуарных минералов.

Информация о структурных дефектах в минералах может быть получена с помощью методов ЭПР и люминесценции. Методом ЭПР нами изучен породообразующий кварц. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре SE/X 2547 в порошковых препаратах кварца при 300 и 77 К. Концентрации парамагнитных  $[AlO_4]^0$ -центров измерены в исходном кварце (С) и двух сериях образцов, отожженных при 530 °С и 1000 °С (1 час), а затем облученных дозой в 30 Мрад ( $C_\gamma$  и  $C_\gamma^T$ ). Величина  $C_\gamma$  является мерой содержания в кварце алюмощелочных комплексов ( $[AlO_4M^+]^0$ ), а  $C_\gamma^T$  показывает общее содержание Al-дефектов. Определение концентрации примесных Ge- и Ti-центров производилось в препаратах кварца, отожженных при 530 °С и облученных дозой 0.5 Мрад. Аксессуарные минералы изучены методом люминесценции, чувствительность которого достаточна для качественной регистрации спектров излучения отдельных зерен размером в десятые доли мм. Спектры рентгеностимулированной люминесценции (РЛ) получены на установке, собранной на основе монохроматора ААС-1 и рентгеновского аппарата УРС-1,0. Фотолюминесценция (ФЛ) минералов возбуждалась излучением в линиях спектра ртутной лампы ДРШ-250, отфильтрованным монохроматором ДМР-4. Запись спектра производилась с помощью монохроматора SPM-2.

Изучение методом ЭПР кварца, выделенного из различных пород СГ-3, гомологичных архейских и раннепротерозойских пород Печенгской структуры и ее обрамления, выявило следующие закономерности распределения структурных примесей. Содержания алюмощелочных комплексов в кварце из керна СГ-3 колеблются в широких пределах от 5 до 130 ppm. Полная концентрация примесей Al ( $C_\gamma^T$ ) имеет эту же верхнюю границу, но не опускается ниже 10 ppm. В среднем около 70 % (соответствует  $C_\gamma^T/C_\gamma \approx 1.5$ ) примесного Al находится в решетке кварца в виде  $[AlO_4M^+]^0$ -дефектов. Основные типы пород СГ-3 по концентрациям примесного Al почти не отличаются. Кварц гранитизированных разностей гнейсов в среднем обеднен структурным Al, его повышенные концентрации наблюдались в прожилковом кварце.

Структурные примеси Ge зарегистрированы только в кварце их архейского комплекса. Кварц амфиболитов из архейской части СГ-3 имеет устойчиво низкую концентрацию Ge/Li-центров, слабо варьирующую в зависимости от глубины залегания. Кристаллическая структура кварца биотит-плагиоклазовых гнейсов и сланцев, вскрытых на различных глубинах, характеризуется широким разбросом концентраций Ge центров – от следов до максимальных значений. Соотношения концентраций Ge в кварце биотит-плагиоклазовых гнейсов, аплитовидных и пегматоидных прожилков зон гранитизации позволяют заключить, что процессы гранитизации докембрийских гнейсов СГ-3 имели изохимический характер по отношению к Ge, но обусловили его перераспределение между парагенетическими минеральными фазами и накопление в кварце из пегматоидных и аплитовидных образований.

Почти во всех изученных образцах кварца из нижней архейской части СГ-3 (9.5-12 км) присутствуют Ti-центры с Li-компенсатором, в кварце верхних архейских толщ (6.8-9.5 км) они не обнаружены. Вариации концентраций Ti/Li-центров в кварце metabазитов, гнейсов и пегматоидных образований лежат в тех же диапазонах. По разновидностям гнейсовых пород Ti-центры в кварце распределяются аналогично Ge-центрам. В кварце из гранитизированных разностей гнейсов Ti-центры вообще не обнаружены. В отличие от кварца из архейских пород разреза СГ-3, в кварце гомологичных поверхностных пород присутствуют также Ti-центры с протонным компенсатором.

Результаты спектроскопических исследований кварца из пород СГ-3 указывают на сложный характер изменения структурного состояния и концентрации атомных дефектов, обусловленный как "фактором глубинности", так и структурно-формационной спецификой толщ, служащей основой для выделения поверхностных

пород-гомологов. На Рис. 1 представлены распределения характеристик примесных центров в кварце по архейской части разреза СГ-3. С ростом глубины залегания четко проявлена тенденция к снижению содержания ОН-центров с водородным компенсатором, присутствующим в решетке кварца глубинных архейских пород Ti-центров в кварце. Контрастно она выражается в отсутствии в решетке кварца глубинных архейских пород Ti-центров с водородным компенсатором, присутствующих в приповерхностном кварце. На вытеснение ОН-групп из структуры кварца, прогрессирующее с ростом глубины, указывает и увеличивающийся вклад алюмощелочных комплексов в общее содержание структурных примесей Al.

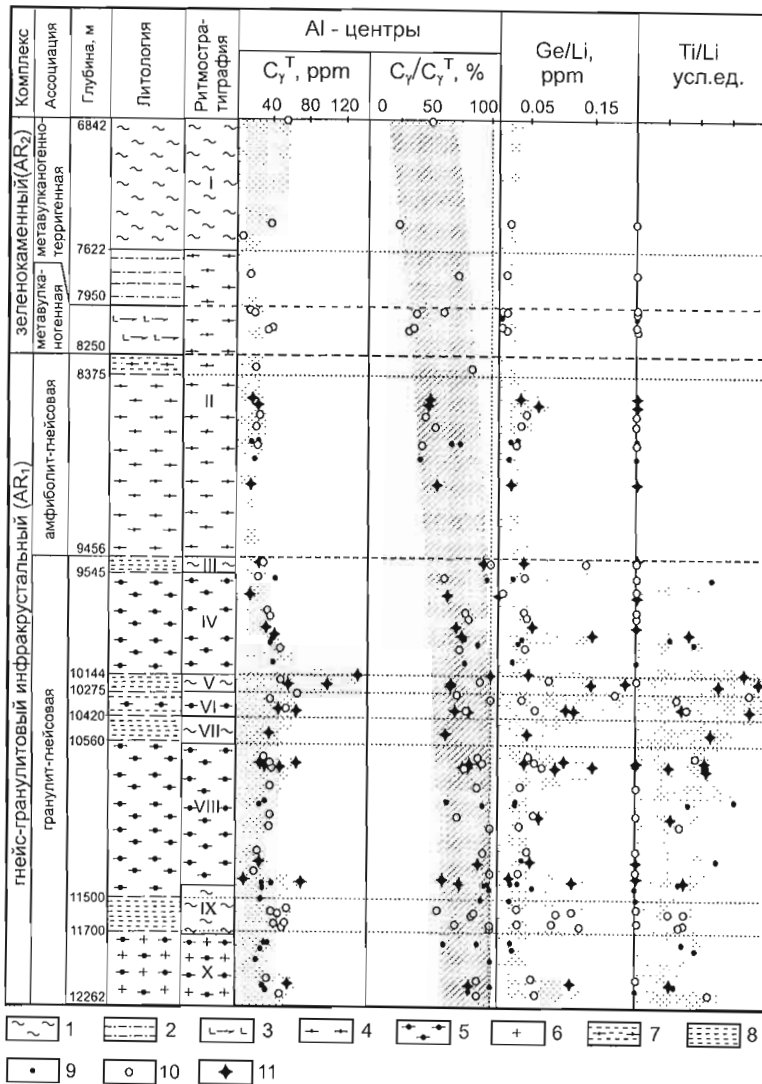


Рис. 1. Распределение структурных примесей в кварце из пород архея СГ-3.

Структурно-литологическая колонка архейской части разреза СГ-3 по (Виноградова и др., 2000), для сопоставления приведено стратиграфическое подразделение архейских пород по (Homologues..., 1998). Литология: 1 – мусковит-биотит-плагноклазовые гнейсы и сланцы с примесью высокоглиноземистых минералов (силлиманит, андалузит, ставролит, гранат); 2 – мусковит-биотит-плагноклазовые гнейсы и сланцы с прослоями железистых кварцитов и амфиболитов; 3 – амфиболиты, биотит-амфибол-плагноклазовые сланцы; 4 – биотит-плагноклазовые, амфибол-биотит-плагноклазовые гнейсы; 5 – биотитовые, гранат-биотитовые, силлиманит-гранат-биотит-плагноклазовые гнейсы и гранулиты, двупироксен-амфибол-плагноклазовые гранулиты; 6 – гранат-биотит-плагноклазовые, биотит-плагноклазовые и двупироксен-амфибол-плагноклазовые гранулиты; 7 – зоны катаклаза биотит-плагноклазовых гнейсов; 8 – зоны субгоризонтальной трещиноватости, бластомилонитизации пород и стрессовой минерализации. Результаты измерений: 9 – породообразующий кварц из metabазитов; 10 – породообразующий кварц из биотит-плагноклазовых гнейсов; 11 – кварц-полевошпатовые тела.

Общая картина вариаций примесных дефектов кварца не отражает стратиграфического подразделения архейского разреза СГ-3. Кварц I и II толщ в интервале глубин 6842-9456 м сильно обеднен структурными примесями Ge и Ti. В аналогичных ритмах на больших глубинах концентрации той и другой примеси в кварце достигают больших значений. В то же время, эта особенность распределения примесей в кварце согласуется с объединением I и части II толщ (6842-8250 м) в зеленокаменный структурно-формационный комплекс (Виноградова и др., 2000). Предполагаемые гомологичные осадочно-вулканогенные толщи южного обрамления Печенгской рифтогенной структуры также характеризуются низкими концентрациями примесных ионов Ge и Ti.

Нижняя часть архейского разреза СГ-3 (9456-12262 м), подразделяемая на III-X толщ [10] или выделяемая как гранулит-гнейсовая ассоциация пород инфракрустального комплекса (Виноградова и др., 2000, 2004), характеризуется крайне неравномерным содержанием примесей в кварце, главным образом Ge и Ti. Скачки в их содержаниях часто приурочены к контактам тел или попадают в зоны субгоризонтальной трещиноватости, бластомилонитизации, стрессовой минерализации. Те и другие типы дефектов являются реперными для наиболее глубокой в разрезе СГ-3 гранулит-гнейсовой ассоциации пород инфракрустального комплекса. Эти примеси не характерны для кварца протерозойских пород Печенгской структуры.

Высокие концентрации Ge/Li и Ti/Li центров, свойственные кварцу из пород нижней части СГ-3 (9456-12262 м), установлены только в кристаллической структуре кварца из архейских двупироксен-амфибол-плагноклазовых кристаллических сланцев, гранат-биотит-плагноклазовых и кордиерит-гранат-биотит-плагноклазовых гнейсов Линахамарского блока, что согласуется со структурно-формационным подходом к геологической корреляции архейского разреза СГ-3 и приповерхностных пород (Виноградова и др., 2000).

Таким образом, полученные данные по структурным примесям в кварце удовлетворительно отражают структурно-формационную модель интенсивно диафорированных образований архейского разреза СГ-3 и района ее заложения, в соответствии с которой выделяются зеленокаменный и инфракристалльный комплексы архейских пород. Примесные структурные дефекты в породообразующем кварце могут служить генетической меткой метаморфических пород докембрийских структурно-формационных комплексов и являются одним из критериев для типизации и корреляции глубоко преобразованных раннедокембрийских толщ, вскрытых СГ-3. По основе изучения спектроскопических характеристик минералов возможны реинтерпретация подразделения архейской части разреза СГ-3, верификация и выявление гомологичных пород, располагающихся в настоящее время на разных гипсометрических уровнях.

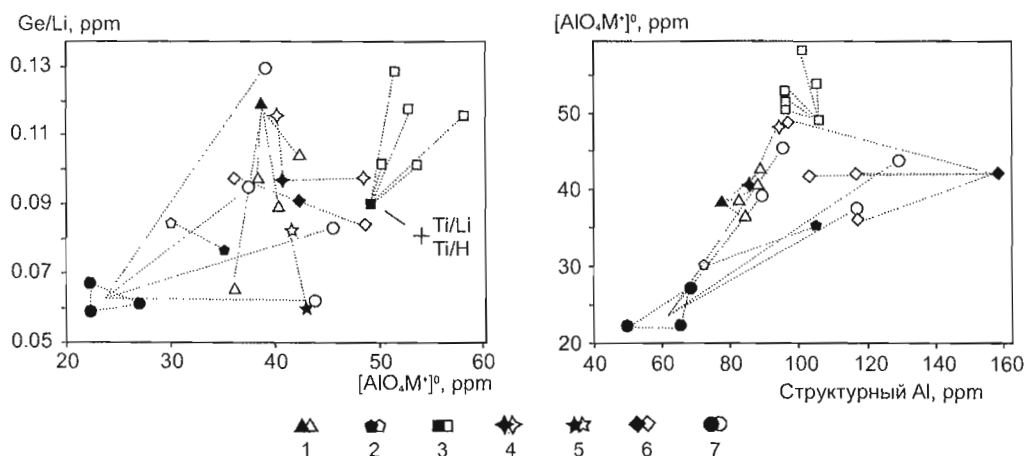


Рис. 2. Распределение концентраций примесных дефектов в кварце песчаных толщ бассейнов р. Луза (1, 2), Сысола (3, 4, 5, 6) и Вычегодского р-на (7). Черные маркеры – юрские песчаные толщ, белые – сопутствующие аллювиальные и моренные отложения.

Сысольская свита светло-серых и белых песков, широко развитая на европейском севере России, привлекает внимание не только тем, что пески являются ценным полезным ископаемым, но и находками в их тяжелых фракциях алмазов и золота. Сегодня не существует единого взгляда на положение толщи в разрезе юры, дискуссионными остаются генезис и источники терригенного материала. Несмотря на литохимическую изученность свиты и детальные сведения о ее минеральном составе, основной минерал (кварц) и акцессории совершенно не изучены кристаллохимически, что может дать ценную информацию об источниках песчаных отложений и облегчить минералогическое картирование россыпных объектов.

Полученные данные по ЭПР кварца из отложений сысольской свиты указывают на пространственную дифференцированность песков по концентрациям и структурным формам Al, Ge, Ti в решетке кварце (Лютоев и др., 2002). Закономерности указывают на различные источники сноса терригенного материала. Вместе с тем, содержания структурных примесей в кварце из четвертичных аллювиальных отложений соответствуют значениям, характерным для материала из близлежащих юрских песчаных толщ. Это указывает на местный механизм перераспределения обломочного кварца и других россыпных минералов и демонстрирует качественное различие в характере накопления терригенного материала в зависимости от обстановок седиментации, что может быть использовано в задачах литогенеза (Рис. 2).

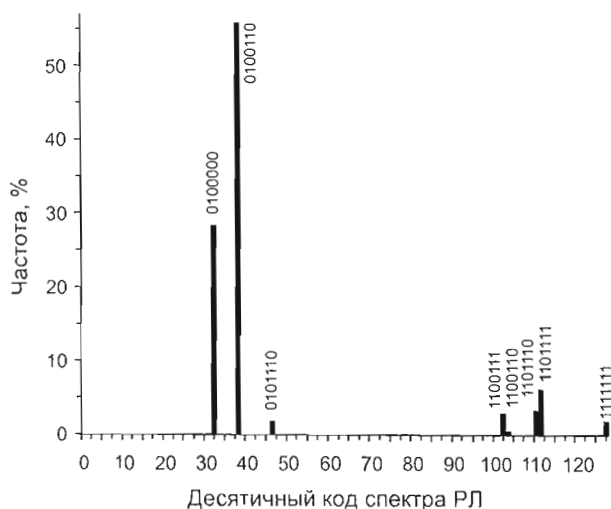


Рис. 3 Распространенность комбинаторных типов РЛ акцессорных апатитов из раннетриасовых отложений Мезенской и Сысольской структур (N=181). Вверху над столбиками приведены двоичные коды последовательности полос спектров ( $Sm^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $O^*$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ : "1" – доминирующие пики, "0" – пики с фоновой интенсивностью).

Изучение кристаллохимических особенностей акцессорных минералов остро встает в связи с выявлением потенциальных спутников алмаза. В среднеюрской россыпи (д. Бездубово, Койгородский р-н) вместе с единственным алмазом были обнаружены пироп, хромшпинелид, уваровит и специфические минералы: золото, ильменит, шпинель, ставролит, апатит, монацит, циркон, кианит. Очевидно, что бездубовский алмазный коллектор важен как верхняя возрастная граница возможного ким-

берлитового магматизма на Русской платформе, как это прогнозировалось Б.А. Мальковым. Важно, что эти минералы известны и в подстилающих нижнетриасовых отложениях. По нашему мнению, "осадочные маркеры", необходимые для идентификации "протоосадочных" литотипов среди комплексов метаморфических пород, могут быть инструментально выявлены и воспроизведены в широкой вариации люминесцентных характеристик кианита, апатита и других минералов, имеющих высокую норму чувствительности на изменение параметров кристаллизующей среды.

Спектры люминесценции кианитов из осадочных песчаных отложений юры представляют собой систему узких линий и широких структурированных сателлитных полос, связанных с переходами в  $\text{Cr}^{3+}$ . Узкие линии (R-линии)  $\lambda_1$  (706 нм),  $\lambda_2$  (705 нм),  $\lambda_3$  (690 нм),  $\lambda_4$  (689 нм) обусловлены резонансным механизмом свечения. Распределение ионов Cr по структурно-неэквивалентным позициям в структуре кианита может быть оценено по спектрам фотолюминесценции длинноволновой группы R-линий Cr. Отчетливо варьирующее соотношение интенсивностей линий ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , заселяющих разные структурные позиции, является, по-видимому, типоморфным признаком, если исходить из предположения о связи структурного упорядочения в распределении  $\text{Cr}^{3+}$  с температурой кристаллизации кианита. Контраст в отношении интенсивностей линий люминесценции от структурно-неэквивалентных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  должен возрастать с понижением температуры образования кианита. Кианиты песчаных отложений неоднородны по спектрам люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$ , что может указывать, по крайней мере, на существование разных типов исходных метаморфических пород, разрушение которых обеспечило поступление кластического материала в осадочный бассейн в среднеюрское время (Лютюев и др., 2003).

В изученных спектрах люминесценции апатита из триасового фундамента песков сысольской свиты были выявлены полосы и линий дефектов его структуры различной природы. Выделяются две группы дефектов – собственные структурные нарушения в виде  $\text{O}^*$ -центров свечения и примесные центры ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , изоморфно замещающих ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . В результате анализа спектров люминесценции апатитов выявлена неоднородность минерала, проявляющаяся в его региональной специализации относительно редких композиций центров свечения. Данные по их распространению могут помочь в выявлении генеральных направлений транзита обломочного материала в отложениях. Вместе с разнообразием апатитов по спектрам люминесценции, выявляются черты их среднестатистической однородности, выраженной в преваливании спектральных регистрограмм с доминирующими полосами  $\text{Mn}^{2+}$ . Это можно считать отражением единства питания региона, осадки которого формировались преимущественно из близких по происхождению условно "коровых" источников. Наряду с этим, даже в небольших выборках апатита удалось обнаружить кристаллы, имеющие специфичные спектры люминесценции с интенсивными компонентами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ , характерные для "глубинных" апатитов, в том числе из магматитов щелочно-ультраосновных серий (Портнов и др., 1969; Люминесценция, 1996). Это результат, ввиду неполноты изученности территории и сложности в определении "чисто кимберлитовых" апатитов, по-видимому, нельзя воспринимать буквально – как повсеместное распространение в осадках вещества кимберлитов. Но в отношении широкого заражения триасовых пород региона обломочным материалом глубинного происхождения сомнений гораздо меньше. Если это так, то в задачах прогнозирования коренных источников алмазов необходимо учитывать заражение глубинных пород, и уже на этом фоне искать выдающиеся аномальные проявления минералов – спутников алмаза.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 02-05-64747) в рамках Программы ОНЗ РАН "Глубинное строение Земли, геодинамика, магматизм и взаимодействие геосфер" (проект "Кристаллохимические особенности минералов глубинных архейских толщ") и поддержаны грантом Президента РФ для ведущих научных школ ИШ 2250-2003-5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ветрин В.Р., Туркина О.М., Нордгулен О. // Российский журнал наук о Земле. 2001. Т. 3, № 3. С. 25-30.
- Виноградова Н.П., Егоров А.С., Смирнов Ю.П. и др. // Докл. АН. 2000. Т. 374, № 3. С. 362-365.
- Виноградова Н.П., Мележик В.А., Наумов М.В. и др. // Региональная геология и металлогения. 2004. № 20. С. 100-121.
- Козлов Н.Е., Мартынов Е.В., Козлова Н.Е. и др. // Геохимия. 2002. № 6. С. 601-611.
- Лобанов К.В., Казанский В.И., Кузнецов А.В. и др. // Петрология. 2002. Т. 10, № 1. С. 30-45.
- Люминесценция как основа для типизации апатитов из различных горных пород и руд Урала / С.Л.Вотяков, Д.Р.Борисов, В.В.Холоднов и др. // Ежегодник-1995. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1996. С. 74-78.
- Лютюев В.П., Котова Е.Н., Глухов Ю.В. и др. Структурные элементы-примеси в кварце юрских песчаных отложений юга Республики Коми // Южные районы Республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения. Матер. III Всерос. научн. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 175-177.
- Лютюев А.В., Глухов Ю.В., Лютюев В.П. Спектры люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  кианитов песчаных пород мезенско-сысольской равнины // Сыктывкарский минералогический сборник. 2003. № 33. С. 106-118.
- Портнов А.М., Горобец Б.С. Люминесценция апатита из различных типов горных пород // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184, № 1. С. 199-202.
- Homologues of rocks in the Kola Superdeep Borehole (KSDB) and on surface. Proc. Workshop. Apatity, 13-14 May, 1998. Apatity: Kola Science Centre of RAS, 1998. 50 p.



## ВНУТРИГРАНИТНОЕ ПЕГМАТИТОВОЕ ТЕЛО В МАССИВЕ БЕЛЫЕ ТУНДРЫ И ЕГО МИНЕРАЛЫ

Л.М. Лялина, А.В. Волошин. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

В центральной части массива щелочных гранитов Белые тундры геологоразведочными работами 1960-70 гг. вскрыто пегматитовое тело примерно в 2,5 км на север от г. Белая тундра (Рис. 1). Но каких-либо данных по его изучению в литературе не известно.

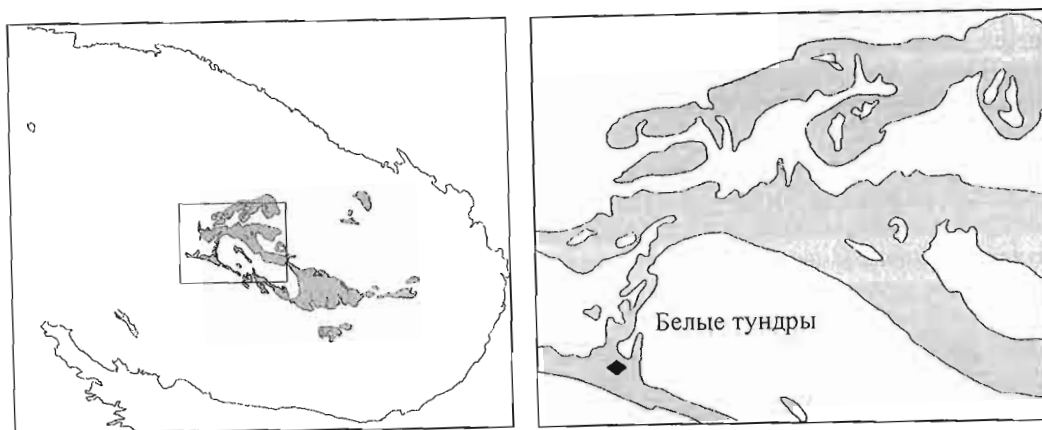


Рис. 1. Геологическая схема пород щелочно-гранитной формации Кольского региона. Значком показано расположение пегматитового тела в массиве Белые тундры.

Пегматитовое тело располагается среди щелочных гранитов, что позволяет рассматривать его как апикальное образование в эндоконтактовой зоне гранитного массива и относить к наиболее ранней постмагматической фации тел, связанных со щелочными гранитами Кольского региона: 1) внутригранитные пегматиты, 2) силекситы экзоконтактов гранитных массивов, 3) пегматиты экзоконтактов гранитных массивов, 4) амазонитовые рандпегматиты.

Внутригранитные пегматиты выделялись и ранее: щелочные пегматиты и кварц-полевошпатовые жилы с арфведсонитом, астрофиллитом в самих гранитных массивах (Григорьев, 1937), пегматитовые и кварцевые жилы в щелочных гранитах (Волошин и Пахомовский, 1986) или кварц-микроклиновые пегматиты с арфведсонитом, астрофиллитом или эгирином, залегающие в гранитах (Калита, 1963). Но одни исследователи прямо указывают на отсутствие редкоземельной минерализации в таком типе пегматитов (Лунц, 1972), другие хотя и приводят типоморфные минералы редких элементов, но дают весьма краткое описание акцессорной минерализации (Калита, 1974), из чего складывается мнение о весьма ограниченном развитии редкоземельных и редкометалльных минералов во внутригранитных пегматитах. Изученное пегматитовое тело в массиве Белые тундры выделяется именно своей богатой минерализацией.

Пегматит представляет собой вытянутое в широтном направлении тело размером порядка  $2,5 \times 5,5$  м. Размеры определены для сохранившейся вскрытой части. Наблюдаемое в настоящее время строение пегматита асимметричное, в нем выделяется несколько зон (Рис. 2).

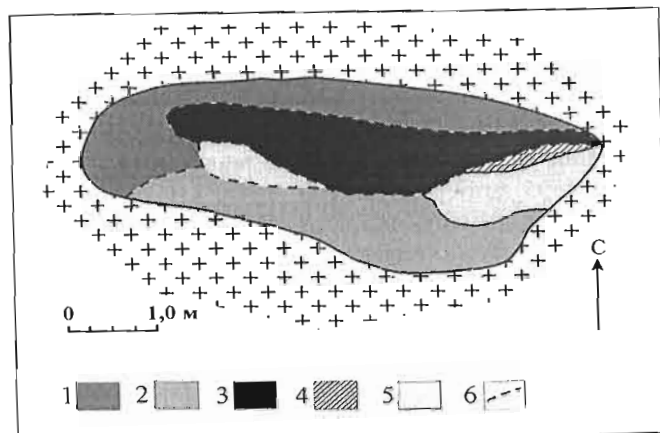


Рис. 2. Схема пегматитового тела. Условные обозначения: 1 – зона пегматоидного гранита, 2 – пегматит, обогащенный астрофиллитом, 3 – пегматит, обогащенный цирконом, галенитом, астрофиллитом, 4 – зона с поздней иттрий-редкоземельной минерализацией, 5 – анхимоминеральная кварцевая зона, 6 – предполагаемые границы.

Минералогическими исследованиями пород тела выявлена разнообразная и во многих случаях широко проявленная минерализация. Кроме пегматитообразующих минералов установлено 24 минеральных вида, относящихся к следующим классам соединений: силикаты, оксиды, фосфаты, сульфиды, карбонаты и сульфаты (табл.). В целом набор минералов в пегматите Белых тундр не отличается от других постмагматических фаций щелочногранитной формации Кольского полуострова, но многие из аксессуарных минералов обладают весьма специфическими чертами развития (морфология, состав, кристаллическое состояние, генезис), что привлекает к ним исключительный интерес. В качестве примеров можно отметить следующее.

Циркон – аксессуарный минерал, характерный для всех типов пород щелочно-гранитной формации. Он присутствует и в породах пегматитового тела массива Белые тундры, причем содержание минерала в центральной зоне, обогащенной цирконом, астрофиллитом и галенитом, достигает 30 %, что делает минерал породообразующим. В силу этого и само пегматитовое тело нами названо «Цирконовое». Кроме кристаллов выявлена иная, необычная форма кристаллизации циркона в виде кварц-цирконовых агрегатов, представляющих, вероятно, псевдоморфозы по первичным цирконосиликатам.

Гадолинит-(Y), представляющий иттрий-редкоземельную минерализацию пегматитового тела, находится в кристаллическом состоянии, что ранее не устанавливалось для пегматитов щелочных гранитов на Кольском полуострове.

В зоне с поздней иттрий-редкоземельной минерализацией широко развит очень редкий минерал – тенгерит-(Y), по присутствию которого и выделена указанная зона пегматитового тела.

Среди сульфидов, обнаруженных в поздних фациях щелочно-гранитной формации, дополнительно к более широко распространенным галениту, пириту, молибдениту и халькопириту установлен сфалерит, ранее выявлявшийся только в амазонитовых рандпегматитах.

Для ильменита предварительными исследованиями обнаружены весьма специфические особенности состава, что позволяет предполагать присутствие двух минеральных видов группы ильменита – собственно ильменита, обогащенного марганцем, и пирофанита, обогащенного цинком.

Таблица. Минералы пегматитового тела «Цирконовое» в щелочных гранитах массива Белые тундры (Номера зон соответствуют Рис. 2.)

Минерал	Зоны пегматитового тела				
	1	2	3	4	5
Кварц	+	+	+	+	+
Альбит	+	+	+		
Микроклин	+	+	+		
Гр. амфиболов (рибекит)	+		+	+	+
Гр. слюд (биотит)		+			
Астрофиллит	+	+	+	+	+
Гидроастрофиллит	+	+	+		
Циркон	+	+	+	+	+
Фергусонит-(Y)	+	+		+	+
Гадолинит-(Y)		+		+	+
Алланит-(Y)				+	+
Бритолит-(Y)				+	
Тенгерит-(Y)				+	
Бастнезит-(Y)				+	
Флюорит			+		+
Торит				+	+
Торианит				+	
Монацит				+	
Пирохлор				+	
Ильменит		+			
Пирофанит			+		
Гематит			+		
Галенит		+	+	+	
Молибденит					
Сфалерит				+	
Барит				+	
Витерит				+	
Англезит				+	
Церуссит			+	+	
Гидроцеруссит				+	

## ВЫВОДЫ

Все эти данные позволяют рассматривать впервые детально опробованное и изученное пегматитовое тело «Цирконовое» в массиве Белые тундры как внутригранитное тело апикальной зоны массива, в минеральном составе которого отражены особые условия его формирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-05-65341) и Фонда содействия отечественной науке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова // Л.: Наука, 1986. 168 с.
- Григорьев П.К. Слюдяные пегматиты хребта Кейв в центральной части Кольского полуострова // Слюды СССР. М.-Л.: Госгеолтехиздат, 1937. С. 208-226.
- Калита А.П. Пегматиты щелочных гранитов // Тр. ИМГРЭ. Вып. 16. Минералогия, геохимия и генезис пегматитов. 1963. С. 107-125.
- Калита А.П. Пегматиты и гидротермалиты щелочных гранитов Кольского полуострова // М.: Недра, 1974. 140 с.
- Лунц А.Я. Минералогия, геохимия и генезис редкоземельных пегматитов щелочных гранитов северо-запада СССР // М.: Недра, 1972. 176 с.

# СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАННЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ПЕЧЕНГСКОЙ СТРУКТУРЫ С РАЗНЫХ УРОВНЕЙ ГЛУБИНОСТИ

П.К. Скуфьин<sup>1</sup>, В.П. Лютоев<sup>2</sup>, Ю.В. Глухов<sup>2</sup>, Е.Н. Котова<sup>2</sup>, Ю.Н. Яковлев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, <sup>2</sup> Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,

<sup>3</sup> НПЦ "Кольская сверхглубокая", Заполярный.

Печенгская структура относится к наиболее изученным в мире, что обусловлено наличием здесь крупных месторождений Cu-Ni руд и проходкой Кольской сверхглубокой скважины, вскрывшей (0.0-6842 м) разрез печенгского комплекса (Кольская ..., 1998). Его нижняя часть вскрыта и структурной скважиной IX в 8.5 км к ССЗ от СГ-3 практически по восстановию свит и горизонтов. Она благоприятна для сопоставления супракрустальных пород СГ-3 с их поверхностными и приповерхностными гомологами (Проект МПГК 408). Хорошо изученный по СГ-3 и скважинам-сателлитам разрез лучломпольской свиты дает точность привязки образцов до нескольких метров и позволяет сопоставлять их изменения по разрезу.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель исследования - сопоставление свойств породообразующих минералов разноглубинных пород лучломпольской свиты, хорошо прослеженной в разрезах СГ-3, скв. IX и районе ее заложения. Основное внимание уделено микроклину и кварцу. Их мономинеральные фракции выделены в ГИ КНЦ РАН. Химический и рентгеноструктурный анализ выполнены там же. Степень триклинности и Al-Si упорядоченность микроклина изучена методом Дебая-Шерера (ДРОН-2.0, Cu-K $\alpha$  излучение, 30 кВ, 30 мА, скорость счетчика 0.5 град/мин). Спектроскопия минералов выполнена в ИГ Коми НЦ УрО РАН. Кварц из СГ-3 и поверхностных гомологов изучен методом ЭПР с помощью отраслевых эталонов ВИМС. Облучение производилось  $\gamma$ -квантами в СПГТИ (МРХ- $\gamma$ -20, <sup>60</sup>Co, 20-70 рад/с). Спектры ЭПР порошков кварца (200 мг) регистрировались на серийном радиоспектрометре SE/X 2547 (RadioPAN) при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота. Погрешность измерения концентраций центров без учета систематической ошибки их содержания в эталоне - 5 %, их абсолютных концентрация - 20 %. Спектроскопия микроклина выполнена методом рентгенолюминесценции (РЛ). Аппаратура построена на базе монохроматора ААС-1 (Carl Zeiss, Jena). Оптическое свечение минералов возбуждалось рентгеновским излучателем УРС-1,0 (трубка БСВ-2, Fe-антикатод, 50 кВ; анодный ток - 14 мА). Люминесценция регистрировалась в диапазоне 240-830 нм, оптическое излучение - аппаратом ФЭУ-106.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Микроклин.** Химические и микронзондовые (MS-46 CAMECA) анализы микроклинов из поверхностных аркозов (А-1), их гомологов из скв. IX (IX/304.8, IX/328.1) и СГ-3 (СГ-4840.2, СГ-4871.2, СГ-4879.8) близки, но обладают спецификой. Поверхностные и близповерхностные богаче Са, К и беднее Na (Табл. 1). Важными характеристиками микроклинов являются степень триклинности  $\Delta\rho$  и Al-Si упорядоченности  $\sigma_p$  решетки. Их расчет выполнялся по межплоскостным расстояниям и углам рефлексов от определенных плоскостей:  $\Delta\rho$  пропорциональна разности расстояний между плоскостями (1-31) и (131):  $\Delta\rho = 12.5 (d_{1-31} - d_{131})$ ,  $\sigma_p$  - разности углов дифракции  $2\theta$  от плоскостей (060) и (-204):  $\sigma_p = 2.94 (9.063 + 2\theta_{060} - 2\theta_{-204})$ . Коэффициенты в уравнениях выбраны так, что  $\Delta\rho$  и  $\sigma_p$  в наиболее упорядоченных микроклинах равны 1, а в наиболее разупорядоченных - 0. Результаты говорят (Табл. 2), что микроклины различной глубинности существенно не различаются и наиболее упорядочены. По химическому составу и структуре микроклин аркозовых песчаников в СГ-3, скв. IX и на поверхности вполне отвечает предположению о гомологичности вмещающих пород.

Таблица 1. Химические составы (вес. %) микроклинов из аркозовых песчаников лучломпольской свиты.

Компонет	Химический анализ			Микронзондовый анализ					
	А-1	IX-304.8	СГ-4871.2	А-1	IX-304.8	IX-328.1	СГ-4840.2	СГ-4871.2	СГ-4879.8
SiO <sub>2</sub>	65.42	65.39	65.5	64.51	63.81	64.88	64.36	64.64	64.69
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.05	0.19	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.71	19.57	19.72	18.43	18.09	18.01	18.45	18.47	18.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.22	0.35	-	-	-	-	-	-
FeO	0.07	0	0.07	0.03	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00
MnO	0	0	0	-	-	-	-	-	-
MgO	0.02	0	0.02	-	-	-	-	-	-
CaO	0.23	0	0.1	0.06	0.07	0.04	0.00	0.00	0.04
BaO	-	-	-	0.49	0.71	0.43	0.44	0.40	0.49
Na <sub>2</sub> O	0.28	0.21	0.2	0.19	0.19	0.19	0.22	0.20	0.24
K <sub>2</sub> O	15.05	14.75	14.2	16.45	16.69	16.46	16.38	16.19	16.15
Сумма	99.98	100.19	100.42	100.16	99.55	100.04	99.84	99.95	100.21

Независимо от глубины залегания аркозовых песчаников микроклин характеризуется однотипными спектрами РЛ с широкой асимметричной полосой излучения в области 400 нм, осложненной по краям малоинтенсивными полосами. В микроклинах различного происхождения доминирует свечение на кислородных центрах, что является конституционным признаком. Поэтому схожесть РЛ микроклинов не доказывает их принадлежность к гомологам. Кроме того, наблюдаются отличия в РЛ образцов с разных глубин, превышающие вариации свечения внутри изученных пар образцов: поверхность, скв. IX (300-330 м) и СГ-3 (4870-4880 м). Спектральные контуры свечения описываются суммой 4-х гауссовых компонентов. Максимум ( $\lambda_{\text{max}}$ ) коротковолновой полосы расположен в области 280-290 нм, ее полуширина ( $\Delta\lambda$ ) около 50 нм. Излучение в ней связано с изоморфными ионами  $\text{Ti}^+$  и/или  $\text{Pb}^{2+}$ . Асимметричная интенсивная полоса состоит из двух близко расположенных полос с  $\lambda_{\text{max}}$  в интервалах 410-415 и 450-475 нм. Они связаны с собственными кислородными центрами  $\text{O}^*$ , причем коротковолновая - в кремнекислородных ( $\text{O}_{\text{Si}}^*$ ), а длинноволновая - в алюмокислородных ( $\text{O}_{\text{Al}}^*$ ) тетраэдрах. Точное определение вкладов полос  $\text{O}^*$  в контур затруднено, в дальнейшем используется их сумма. Длинноволновая полоса ( $\lambda_{\text{max}} = 690-700$  нм,  $\Delta\lambda = 120-140$  нм) связана с изоморфными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Таблица 2. Характеристики рефлексов на дифрактограммах, степени триклинности и Al-Si упорядоченности микроклинов из аркозовых песчаников лучломпольской свиты.

hkl	СГ-А1		IX-304.8		СГ-4871.2	
	$I_0$	$2\Theta$	$I_0$	$2\Theta$	$I_0$	$2\Theta$
-201	20	21.06	20	21.09	19	21.08
130	22	23.28	22	23.28	22	23.28
-130	21	24.04	20	24.06	19	24.06
040	100	27.52	100	27.52	100	27.50
1-31	27	30.28	23	30.28	24	30.28
131	21	29.50	18	29.50	20	29.50
060	26	41.88	23	41.88	21	41.88
-204	29	50.62	28	50.60	24	50.60
$\Delta\rho$	0.95		0.95		0.95	
$\sigma_p$	0.95		1.00		1.00	

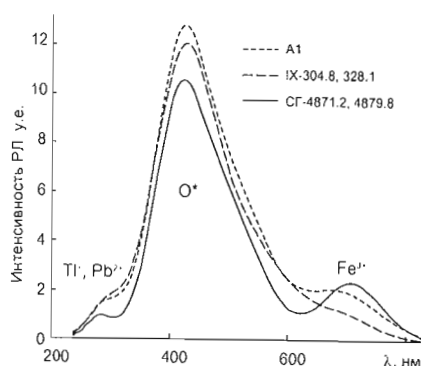


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции микроклинов из обнажений, скважины № IX и СГ-3.

Усредненные спектры пар образцов микроклина из обнажений (А-1), скв. IX и СГ-3 даны на Рис. 1, интегральные интенсивности полос РЛ в % от суммарной яркости свечения - в Табл. 3. На 80-90 % свечение обязано кислородным дефектам. Оно максимально у микроклинов скв. IX, минимально - у гомологов СГ-3. В них повышено излучение на  $\text{Fe}^{3+}$  (Рис. 1). Минимальный вклад полосы на  $\text{Fe}^{3+}$  у микроклинов из скв. IX. Кинетика разгорания полосы кислородных центров характеризуется скачком интенсивности РЛ при включении рентгеновского возбуждения с последующим увеличением до стационарной и приближенно описывается уравнением:

$$I(t) = I_{\infty} - (I_{\infty} - I_0) \cdot e^{-t/\tau}$$
 где  $I_{\infty}$  - стационарное значение РЛ;  $I_0$  - амплитуда скачка интенсивности;  $t$  - время;  $\tau$  - временной параметр. Временной и амплитудный ( $\square = 1 - I_0 / I_{\infty}$ ) параметры - наиболее удобные параметры кинетики РЛ, так как слабо зависят от чувствительности аппаратуры. По кривым разгорания РЛ определяется амплитудный скачок  $\square$ . Он уменьшается с ростом концентрации структурных дефектов. Установлено, что кислородные полосы различаются по кинетике разгорания (Табл. 3). Внутри каждой из групп  $\alpha$  меняется слабо, у глубинных микроклинов из СГ-3 он выше. Их кристаллическая решетка менее дефектна в сравнении с приповерхностными. С этим согласуются и низкие вклады полос примесной люминесценции в спектр РЛ.

**Кварц.** В спектрах ЭПР кварца найдены лишь примесные Al-центры и дефекты вакансий -  $E_1'$ -центры. Их можно рассматривать как одиночные вакансии кислорода в кремнекислородном тетраэдре, образованные радиационным воздействием, и регистрировать при захвате электронов с переходом дефекта в парамагнитную форму. Для этого применен термический отжиг образцов на воздухе (300°C, 20 мин). Измеренная концентрация

$E_1'$ -центров - мера числа равновесных кислородных вакансий, образованных в кварце природной радиацией. По этому параметру в каждой из групп он однороден и характеризуется близкими содержаниями  $E_1'$ -центров, причем поверхностные и приповерхностные кварцы наиболее сходны (Табл. 4). Они близки кварцам из песчаников скв. IX, но те и другие отличны от кварцев из песчаников СГ-3. С глубиной происходит уменьшение концентрации  $E_1'$ -центров и залечивание вакансий кислорода в структуре кварца. Это обусловлено повышением степени метаморфизма и / или снижением палеодозы  $E_1'$ -центров.

Таблица 3. Характеристика рентгенолюминесценции микроклина.

Образец	Яркость РЛ, у.е.	Вклад полос в РЛ, %			$\alpha$
		Tl <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	O*	Fe <sup>3+</sup>	
Обнажения аркозовых песчаников севернее СГ-3					
A-1	2300	2.7	87	11	0.62
A-2	2700	3.1	82	15	0.61
Аркозовые песчаники из керна скважины IX					
IX-304.8	2300	3.7	91	6	0.54
IX-328.1	2300	1.6	88	10	0.57
Аркозовые песчаники из керна СГ-3					
СГ-4871.2	1800	2.4	85	13	0.72
СГ-4879.8	2200	2.0	81	17	0.73

Таблица 4. Концентрации парамагнитных центров в кварце.

Образец	$E_1'$ -центры, ppm	Al-центры				$C/C_{\square}$	$C_{\square}^T/C_{\square}$
		Концентрация, ppm					
		C	$C_{\square}$	$C_{\square}^T$			
Обнажения аркозовых песчаников севернее СГ-3							
A1	0.46	16	33	44	0.5	1.3	
A2	0.45	10	33	40	0.3	1.2	
Аркозовые песчаники из керна скважины IX							
IX-304.8	0.43	19	29	87	0.7	3.0	
IX-328.1	0.42	26	32	69	0.8	2.2	
Аркозовые песчаники из керна СГ-3							
СГ-4871.2	0.12	0	11	23	0	2.1	
СГ-4879.8	0.22	0	11	20	0	1.8	

Примечание: C – естественная концентрация парамагнитных Al-центров;  $C_{\square}$  - концентрация алюмощелочных комплексов;  $C_{\square}^T$  - полная концентрация структурного алюминия в решетке кварца.

Содержание (C) Al-центров в кварце из аркозовых песчаников указывает на величину современной природной радиации. Облучение гамма-лучами (30 Мрад) переводит алюмо-щелочные комплексы в парамагнитные Al-центры ( $C_{\square}$ ). Отношение  $C/C_{\square}$  - степень облученности кварца. Его величина определяется мощностью природной радиации и средней температурой кварца за время стабильности парамагнитного состояния Al-центров (порядка 5 млн. лет). После измерений образец отжигается в течение 1 ч. при 1000°C и вновь облучается. Концентрация  $C_{\square}^T$  характеризует общее количество примесного Al в кварце, отношение  $C_{\square}^T/C_{\square}$  растет с дефектностью кварца и его насыщенностью ОН-группами. Оно падает с ростом температуры кристаллизации. Эффективность современного образования парамагнитной формы Al-центров в кварце максимальна для близповерхностных образцов из скв. IX (Табл. 4). В глубинных кварцах из СГ-3 (> 4800 м) она вообще не формируется. У кварца с поверхности отношение  $C_{\square}^T/C_{\square}$  равно 1.3-1.5, из скв. IX - 2-3, в глубинных кварцах из СГ-3 - 1.8-2.1. Это указывает на понижение роли ОН-групп при стабилизации Al в решетке кварца.

## ВЫВОДЫ

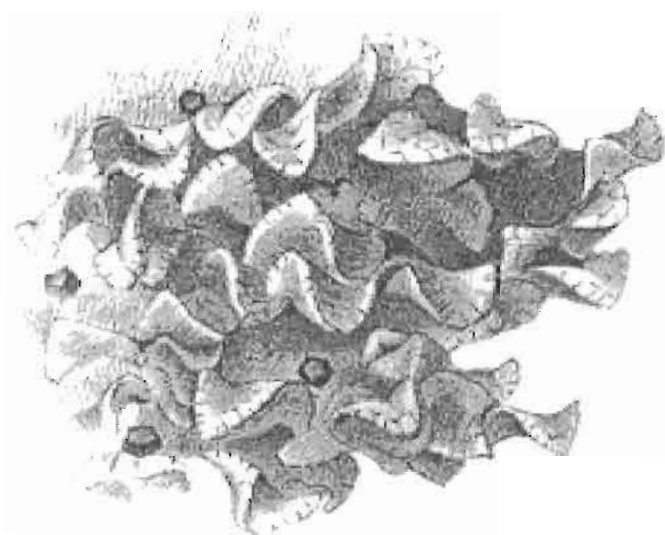
Разноглубинные породы одинакового положения в разрезе лучломпольской свиты печенгского комплекса гомологичны. Поверхностные и приповерхностные микроклины и кварцы идентичны по составам и спектроскопическим свойствам, а по дефектности структуры отличны от глубинных гомологов из СГ-3. Дефектность микроклина уменьшается с глубиной, что связано с различной степенью метаморфизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (99-05-64957, 02-05-64747, 04-05-65154).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований. М.: Технонефтегаз, 1998. 260 с.

СЕКЦИЯ “ГЕОХИМИЯ И ГЕОХРОНОЛОГИЯ”



L. Bombicci, 1885

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВЫ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР, ПОДВЕРЖЕННЫХ ВЛИЯНИЮ ВЫБРОСОВ И СТОКОВ ГМК "НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ"

В.А. Даувальтер. Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты.

В последнее столетие во многих странах мира все большее внимание стали привлекать заполярные регионы, имеющие богатейшие запасы природно-минеральных ресурсов. Освоение месторождений полезных ископаемых, переработка минерального сырья, получение конечного продукта (в том числе, химических удобрений и металлов) привели к нарушению природного геохимического круговорота элементов в экосистемах. Горно-металлургическая деятельность негативно влияет на водные объекты высоких широт, которые чрезвычайно уязвимы к антропогенному стрессу (Моисеенко и др., 1996). Одним из индустриальных центров экологического неблагополучия на северо-западе России с развитой горно-металлургической промышленностью является Кольский п-ов. Главными источниками загрязнения токсичными тяжелыми металлами (ТМ) его территории являются комбинаты "Печенганикель" и "Североникель".

Значительная часть ТМ, поступающих в озера в составе сточных вод и выпадающих на территорию водосбора, связывается и захороняется в донных отложениях (ДО). В большинстве водных систем концентрации элементов в нескольких верхних сантиметрах ДО намного выше, чем в водной толще. Тесная связь многих микроэлементов с ДО означает, что их распределение, транспорт и доступность не могут быть правильно оценены только с помощью отбора проб воды и анализа растворимой фазы. Цель нашего исследования – определение минералогического и химического составов ДО озер, подверженных влиянию деятельности горно-металлургического комплекса. В качестве основного объекта исследований взято оз. Куэтсьярви (Рис. 1).

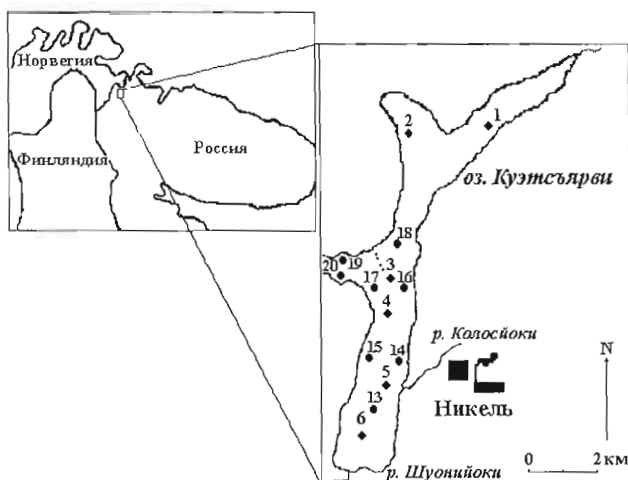


Рис. 1. Станции отбора проб ДО в 1969-1971 (• Гончарова и др., 1973) и 2003 гг. (♦ ИППЭС).

В оз. Куэтсьярви отобраны 13 колонок ДО на 6 станциях (Рис. 1) отборником открытого гравитационного типа (внутренний диаметр 44 мм). Он сделан из плексигласа с автоматически закрывающейся диафрагмой (Skogheim, 1979) и позволяет транспортировать колонки в лабораторию ненарушенными. Затем ДО послойно делились на слои в 1 см. Концентрации ТМ определялись в лаборатории ИПЭС КНЦ РАН методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Моисеенко и др., 1996; Даувальтер, 1999).

ДО оз. Куэтсьярви представлены тонкодисперсными илами, иногда с небольшой долей песка и значительной – органики. Потери веса при прокаливании (ППП) – 5-20, в среднем – 11 %. Наибольшие ППП – в поверхностных слоях – в среднем 13 %. С глубиной ППП снижается из-за деятельности микроорганизмов. Наименьшее содержание органики в ДО прибрежной зоны (< 2 м), где они представлены заиленными песками. По данным Гидрохимического института, ДО оз. Куэтсьярви на 60-80 % представлены пелитовой (< 0.01 мм) фракцией. Доля частиц > 0.05 мм в ДО незначительна (0.4-3.4 %). По данным рентгеноструктурного и микроскопического анализов, пелитовая фракция на 35-95 % состоит из талька, серпентина и хлорита (Гончарова и др., 1973). С ростом диаметра частиц (0.01-0.05 мм) доля серпентина и глинистых минералов падает, но заметно увеличение доли кварца и кремнистых скелетов диатомей. Доля этой фракции не выше 35%. Во фракции 0.05-1 мм преобладают кварц, рудные минералы и кремнистые остатки диатомей, содержание глинистых минералов резко падает. Эта фракция не играет существенной роли в миграции ТМ. Итак, ведущую роль в процессах сорбции и миграции ТМ в ДО играют частицы < 0.01 мм и, в меньшей мере, 0.01-0.05 мм.

На Рис. 2 дано вертикальное распределение ТМ в ДО ст. 2, 3 и 5 оз. Куэтсьярви. Ст. 3 находится у протоки, соединяющей озеро и р. Пасвик, поэтому распределение ТМ здесь является интегральным для всего озера. Концентрации ТМ максимальны на глубине 2-4 см. Датирование ДО не проведено, но время их накопления можно оценить по косвенным данным. Рост содержания ТМ заметен с глубины 11 см, что должно совпадать с началом антропогенной нагрузки на озеро в 1946 г. Далее отмечается постепенный рост концентраций ТМ. Их резкий скачок на глубине 7 см может быть связан с началом переработки руды Норильского ГМК в 1971 г., когда значительно увеличился объем производства. Если учесть, что колонка ДО отобрана в 2003 г., то можно подсчитать, что за 60 лет средняя скорость осадконакопления составила 1.8 мм/год, а за последние 30 лет – 2.3 мм/год. Это соответствует закономерностям диагенеза – с увеличением глубины ДО уплотняются. Скорости накопления ДО в оз. Шуониярви (в 23 км к юго-западу от п. Никель), из которого вытекает р. Шуонийоки, рассчитаны на основе определений возраста по  $^{210}\text{Pb}$  согласно CRS и CIC моделям. За последние 20 лет они равны 0.68 мм/год, за 60 лет – 0.45 мм/год (Norton et al., 1996). Меньшие скорости в оз. Шуониярви вызваны низким сносом минеральных частиц, о чем говорят большие, чем в оз. Куэтсьярви, содержания органики (15-20 %).

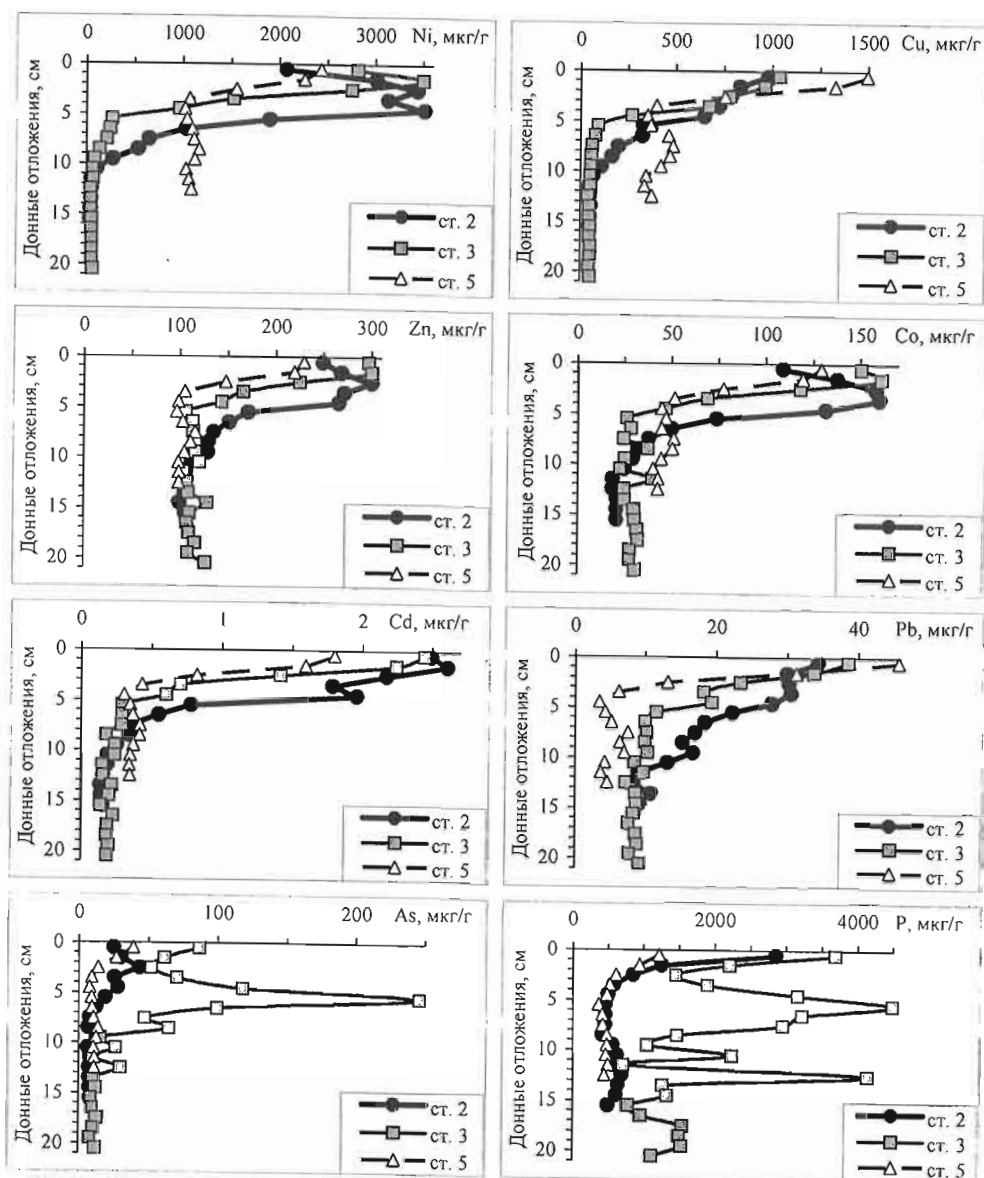


Рис. 2. Вертикальное распределение элементов в колонках ДО станций 2, 3 и 5 оз. Куэтсьярви (2003 г.).

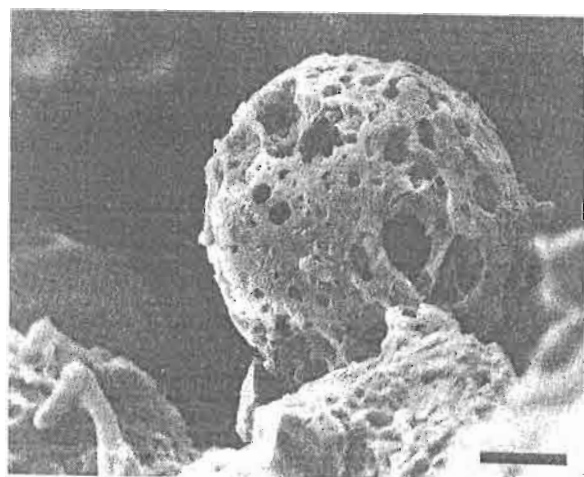


Рис. 3. Углеродная сферическая частица из ДО (Wik, Renberg, 1991). Масштаб – 10 мкм.

Углеродные сферические частицы (УСЧ) (Рис. 3) образуются при высокотемпературном сжигании топлива. Они выбрасываются в атмосферу и распространяются воздушными потоками на большие расстояния. Выпадение УСЧ может происходить за многие сотни километров от источника. Они могут использоваться при косвенном датировании ДО озер (Wik, Renberg, 1991). В Великобритании УСЧ классифицируют по типу топлива (уголь, нефть, торф) с помощью дисперсного спектрографа (Rose, 1995). Это позволяет определить потенциальные источники частиц и другие атмосферные загрязнители озер, образующиеся при сжигании топлива – S и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Следовательно, анализ УСЧ в ДО озер может рассматриваться как индикатор более опасных загрязняющих веществ, особенно когда они надолго не закрепляются в ДО.



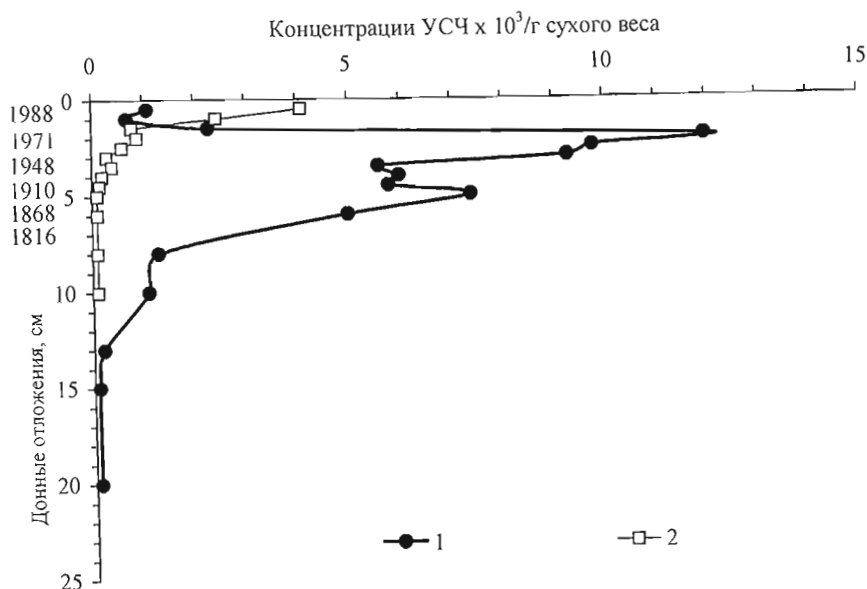


Рис. 4. Распределение УСЧ ( $\times 10^3$  / г сух. веса) в ДО озер Степановичъярви (1) и Шуониярви (2) (Rose, 1995). Датирование — для оз. Шуониярви.

Анализ УСЧ в ДО оз. Шуониярви и Степановичъярви выполнен в сентябре 1992 г. параллельно с анализом на содержание металлов и определением возраста (Rose, 1995). УСЧ представлены главным образом элементарным С и стойки к химическому воздействию, хотя физически довольно хрупки. Это позволяет использовать сильные кислоты (азотную, плавиковую, соляную) для удаления нежелательных фракций (органической, кремневой, карбонатной). УСЧ содержат S, Si, Al, Ca, Na, Fe, V, ТМ исходного топлива.

Распределение УСЧ в колонке оз. Степановичъярви (Рис. 4) подобно таковым для многих озер Европы (Rose, 1990). Оно включает период медленного, но устойчивого роста концентраций в нижней части колонки, ускоренного роста с глубины 7-8 до 1-2 см, затем следует пик и снижение концентраций в поверхностном слое. В оз. Степановичъярви поверхностное снижение происходит резко, что может быть связано с седиментацией и атмосферными осадками. Без надежного датирования колонки нельзя определить причину этих изменений.

Плавильный цех в п. Никель начал свою деятельность в 1946 г., что совпадает с началом быстрого роста концентраций УСЧ на глубине 7-8 см. До этого момента УСЧ могли накапливаться в ходе незначительной индустриальной деятельности в этом районе или трансграничных переносов из других стран. Это увеличение совпадает с повышением концентраций Ni, Cu, Co в ДО других озер Кольского п-ова (Даувальтер, 1999). Максимум концентраций Ni и Cu в ДО, а также максимальные выбросы S в атмосферу приходятся на 1978 г., что совпадает с пиком концентраций УСЧ на глубине 1.5-2 см.

Изменения в распределении УСЧ в ДО оз. Шуониярви фиксируются лишь в верхних 5 см колонки (с начала XX в.), говоря о том, что в этом озере скорость осадконакопления намного меньше, чем в оз. Степановичъярви. Концентрации УСЧ в оз. Шуониярви ниже, чем в оз. Степановичъярви, и говорят о меньших уровнях выпадения УСЧ, чем можно было бы ожидать при близком расстоянии от плавильных цехов комбината "Печенганикель". В то же время, это находится в полном соответствии с концентрациями ТМ в колонках ДО — оз. Степановичъярви имеет значительно большие концентрации Ni и Cu, чем оз. Шуониярви.

Из-за интенсивного загрязнения промышленными предприятиями и использования огромного количества топлива Кольский п-ов является исключительной для Арктики территорией. Поэтому арктические озера являются прекрасным объектом для исследования уровней УСЧ и других загрязняющих веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гончарова Т.О., Иванова А.А., Каплин В.Т. и др. Характеристика загрязнения некоторых водных объектов Мурманской обл. стоками рудообогатительных комбинатов // Гидрохим. материалы. 1973. Т. 2. С. 129-138.
- Даувальтер В.А. Закономерности осадконакопления в водных объектах Европейской субарктики (природоохранные аспекты проблемы) // Автореф. дис. уч. ст. д.г.н. Апатиты, 2000. 52 с.
- Моисеенко Т.И., Родюшкин И.В., Даувальтер В.А. и др. Формирование качества вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водоемы арктического бассейна (на примере Кольского Севера). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1996. 263 с.
- Norton S.A., Appleby P.G., Dauvalter V. *et al.* Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway and Kola Peninsula, Northeastern Russia as evidences by studies of lake sediment. Oslo: NIVA-Report 41/1996, 1996. 18 p.
- Rose N.L. Carbonaceous particles record in lake sediments from the Arctic and other remote areas of the Northern Hemisphere // Sci. Tot. Environ. 1995. V 160/161. P 487-496.
- Skogheim O.K. Rapport fra Arungenprosjektet. Oslo: As-NLH. N 2. 1979. 7 p.
- Wik M., Renberg I. Recent atmospheric deposition in Sweden of carbonaceous particles from fossil fuel combustion surveyed using lake sediments // Ambio. 1991. V 20. P 289-292.

# ГАЗОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, He, Ar В МИНЕРАЛАХ НЕФЕЛИН-СИЕНИТОВЫХ И КАРБОНАТИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОЛЬСКОЙ ПРОВИНЦИИ

В.А. Нивин, С.В. Икорский, А.А. Аведисян. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

В настоящее время наблюдается интерес к вопросам происхождения, условиям и механизму локализации углеводородных газов (УВГ) в щелочных комплексах, что обусловлено их важностью для создания моделей дегазации Земли, эволюции и кругооборота углерода в ее истории, влияния эндогенных факторов на формирование крупных скоплений углеводородов, взаимосвязи рудогенеза и нефтегазообразования, разработки газометрических индикаторов напряженно-деформированного состояния породного массива и предвестников горных ударов при эксплуатации месторождений. Наиболее насыщенными УВГ являются Хибинский и Ловозерский нефелин-сиенитовые, с фойдолитами, массивы Кольской провинции. В щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексах (ЩУКК) концентрации углеводородов на 2-3 порядка ниже (Икорский и др., 1992). Исследованиями изотопного состава благородных газов (БГ) установлено, что палеозойский щелочной магматизм Кольской провинции инициировался глубинным мантийным плюмом, в котором надежно устанавливается нижнемантийная компонента (Толстихин и др., 1999; Tolstikhin *et al.*, 2002). Возникает идея связать высокие концентрации УВГ в щелочных породах с построениями существования восстановительных условий и больших количеств углеводородов в мантии, хотя достаточно убедительными представляются предположения об абиогенном синтезе УВГ в щелочных породах на постмагматическом этапе их становления. В отличие от большинства ЩУКК, в породах Хибин и Ловозера почти не сохранились мантийные изотопно-гелиевые "метки", зато обнаруживаются низкие отношения <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar (Толстихин и др., 1999; Нивин и др., 2001). Различные по минерации, рудные серии пород всех исследованных массивов отличаются максимальной изменчивостью газогеохимических характеристик.

Во многих случаях газогеохимические данные по минералам оказываются более информативными, чем по породам. Углеводородные и благородные газы в минералах рассматриваемых комплексов ранее уже изучались (Икорский и др., 1992; Митрофанов и др., 1995; Толстихин и др., 1999; Нивин, 2002; Nivin *et al.*, 2003). Известны основные минералы-концентраторы. Для УВГ это нефелин в Хибинах, содалит, полевой шпат и нефелин в Ловозере. Захваченная компонента БГ лучше сохраняется в магнетите, пироксенах, форстерите, хуже в нефелинах, полевых шпатах, апатитах, кальците и флогопите. Выявлены связи УВГ и химического состава минералов, отражающие стадийность минералообразования, вариации отношений <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, <sup>3</sup>He/<sup>36</sup>Ar, <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar, показана индикаторная роль отношения CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> для оценки относительного времени формирования газовой фазы и последовательности постмагматических преобразований минералов в щелочных породах.

Авторы предприняли параллельное изучение валовых концентраций и соотношений CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, изотопов He и Ar во флюидных включениях минералов Хибинского и Ловозерского, Ковдорского и Себляврского комплексов. Вскрытие флюидных включений и экстракция газов из минералов осуществлялись валовым методом механического дробления образцов. УВГ извлекались на виброизмельчающей приставке к хроматографу ЦВЕТ-102 прямым вводом газа в хроматографическую колонку (Икорский, Степанова, 1990). Благородные газы выделялись из флюидных микровключений измельчением образцов в вакуумированных стеклянных ампулах и анализировались на масс-спектрометре МИ-1201 (Икорский, Каменский, 1998; Толстихин и др., 1999). Интерпретация данных основывалась на известных оценках изотопного состава He и Ar в резервуарах Земли (табл. 1). Установлен довольно широкий разброс средних газогеохимических показателей в массивах (табл. 2).

Таблица 1. Оценки концентраций и соотношений изотопов благородных газов в земных резервуарах (Верховский, Шуколюков, 1991; Tolstikhin, Marty, Burnard *et al.*, 1999 и др.)

	<sup>3</sup> He, см <sup>3</sup> /г	<sup>36</sup> Ar, см <sup>3</sup> /г	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He	<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar	<sup>3</sup> He/ <sup>36</sup> Ar
Нижняя мантия	(7 - 22) · 10 <sup>-9</sup>	(2 - 7) · 10 <sup>-9</sup>	1,8 · 10 <sup>-4</sup>	5300	3
Верхняя мантия	9 · 10 <sup>-11</sup>	(0,9 - 9) · 10 <sup>-10</sup>	1,1 · 10 <sup>-5</sup>	39000	0,1 - 1
Кора			(0,5 - 10) · 10 <sup>-8</sup>	>25000	(2 - 20) · 10 <sup>-4</sup>
Метеорные воды			1,4 · 10 <sup>-6</sup>	295,6	(5 - 30) · 10 <sup>-8</sup>

В минералах агапитовых пород, по сравнению с ЩУКК, содержания CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, отношения C\*/<sup>3</sup>He, C\*/<sup>4</sup>He и C\*/<sup>36</sup>Ar (C\* = CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) на 1-5 порядков величин выше, а концентрации <sup>3</sup>He и отношения <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, <sup>3</sup>He/<sup>36</sup>Ar на 1-3 порядка ниже. Средние количества <sup>4</sup>He, <sup>40</sup>Ar, <sup>36</sup>Ar и отношения <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar и CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> сопоставимы. В Хибинах максимально насыщены УВГ нефелины, минимально – апатиты. Отношение CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> уменьшается в ряду магнетит – пироксен, полевой шпат – титанит, энigmatит – нефелин – апатит – эвдиалит – виллиомит, что совпадает с предполагаемой последовательностью снижения температуры завершения их постмагматических изменений (Нивин, 2002). Нашли подтверждение и более низкотемпературные преобразования ловозерских минералов по сравнению с хибинскими. Здесь наблюдается уменьшение CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> отношения в ряду пироксен – полевой шпат – нефелин – содалит. В Ковдоре и Себлявре оно сравнимо с таковым в Ловозере. С этой последовательностью отчасти коррелирует направленность снижения концентраций <sup>3</sup>He и отношений <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, <sup>3</sup>He/<sup>36</sup>Ar в хибинских минералах: магнетит – амфибол, титанит, энigmatит – пироксен – нефелин – полевой шпат – эвдиалит – апатит. Уменьшение этих показателей может означать снижение вклада мантийной

компоненты в состав флюидов. Низкие отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  предполагают присутствие атмосферной составляющей в газовой фазе себляврских сульфидов, ловозерских пироксене и содалите, хибинском апатите.

Таблица 2. Средние концентрации и соотношения углеводородных и изотопов благородных газов в минералах.

Минерал	N	CH <sub>4</sub>	<sup>4</sup> He	<sup>40</sup> Ar	CH <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He	<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar	<sup>3</sup> He/ <sup>36</sup> Ar	C*/ <sup>3</sup> He	C*/ <sup>36</sup> Ar	
		см <sup>3</sup> /г									
		10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>			10 <sup>-8</sup>		10 <sup>-4</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup>
Х и б и н с к и й м а с с и в											
Нефелин	11 (4)	62.1	20.1	18.2	34	45.7	2167	65	2463	7.6	
ЩПШ	5 (3)	7.4	2.7	4.3	63	26.2	732	2.2	698	1.4	
Пироксен	5 (2)	7.6	4.7	1.7	65	94.1	797	19	28	3.8	
Апатит	4 (4)	2.9	9	0.2	23	3.8	503	8.3	111	9.4	
Магнетит	4 (4)	29.9	36.7	4.7	71	354	1575	284	5.3	13.2	
Эвдиалит	4 (0)	44.9	85.8	Не опр.	14	11	Не опр.	Не опр.	130	Не опр.	
Титанит	1 (0)	9.8	6.7	1.7	47	142	1308	73	11	7.7	
Амфибол	1 (0)	21.5	14	Не опр.	Не опр.	166	Не опр.	Не опр.	9.3	Не опр.	
Энигматит	1 (0)	39.2	3.3	То же	47	137	То же	То же	89	То же	
Виллиомит	1 (0)	2	14.6	- « -	7	58	- « -	- « -	2.8	- « -	
Л о в о з е р с к и й м а с с и в											
Нефелин	2 (2)	34.6	56.8	3.3	14	6.5	692	10	126	7.8	
ЩПШ	4 (4)	48.9	13	10.3	19	6.6	881	1.2	1688	4.8	
Пироксен	2 (2)	1.8	29.8	1.6	38	15.3	417	12	11	0.6	
Содалит	2 (2)	44.1	23.3	6.6	15	7.1	537	1.2	381	4	
К о в д о р с к и й к о м п л е к с											
Магнетит	5 (5)	0.035	17.3	3.6	19	476	1393	190	0.009	0.02	
Апатит	2 (2)	0.057	182	2.2	22	70.7	1582	959	0.006	0.04	
Форстерит	1 (1)	0.020	20.1	16	22	351	4712	208	0.003	0.01	
С е б л ь я в р с к и й к о м п л е к с											
Магнетит	2 (2)	0.028	14.5	5.2	27	2503	1692	1198	0.001	0.01	
Доломит	1 (1)	0.012	1.9	1.4	Не опр.	1248	663	112	0.005	0.01	
Сульфиды	1 (1)	0.010	0.6	0.7	28	875	390	31	0.02	0.01	

Примечания: N – число образцов (в скобках – в том числе, с определениями аргона); C\* = CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Для реконструкции условий зарождения и эволюции глубинных углеродсодержащих флюидов используется отношение C/<sup>3</sup>He, где "C" означает CO<sub>2</sub> или углеводороды (чаще метан). В последнем случае оценки отношения для деплетированной мантии составляют (0.7 -7) · 10<sup>6</sup> (Jean-Baptiste *et al.*, 1991). Им соответствуют отношения C\*/<sup>3</sup>He в ковдорских и себляврских минералах (табл. 2), что согласуется и с другими характеристиками. В хибинских и ловозерских образцах, где подавляющая часть микровключений имеет вторичное происхождение (Икорский и др., 1992), этот показатель на несколько порядков выше, что говорит о более интенсивных потерях первичного He и генерации углеводородов на поздних этапах эволюции флюида. По-видимому, в нефелин-сиенитовых массивах часть <sup>3</sup>He потеряна до формирования УВГ, так как здесь обнаружена положительная корреляция C\*/<sup>3</sup>He и суммарной концентрации CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Подтверждением служит обратная зависимость CH<sub>4</sub> и <sup>3</sup>He в ловозерских минералах. Слабая положительная связь в минералах карбонатитовых комплексов может отражать их сингенетичность.

Исходя из изотопной систематики He и Ar (табл. 1), величина C\*/<sup>36</sup>Ar в мантии должна быть близка к C\*/<sup>3</sup>He. Их сопоставление в изученных минералах показывает избыток <sup>36</sup>Ar относительно <sup>3</sup>He. Положительная связь между C\*/<sup>36</sup>Ar и CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в минералах (Рис. 1) также предполагает асинхронность образования УВГ и поступления в систему атмосферного <sup>36</sup>Ar. Поступление было не одноактным, поскольку близкие к воздушным отношения <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar обнаружены в ранних (пироксены, оливины, магнетиты, лопарит) и поздних гидротермальных или измененных на этой стадии минералах (Нивин, Икорский, 2002; Nivin *et al.*, 2003).

На графиках C\*/<sup>3</sup>He vs CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C\*/<sup>36</sup>Ar vs CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (не приводятся) обнаруживаются различные тренды для точек разных минералов из одного комплекса и, напротив, единые тренды для одних минералов из разных комплексов. В первом случае, например, выявлена положительная корреляция в магнетитах Хибин и Ковдора, отрицательная – в хибинских нефелинах, во втором – прямая взаимосвязь в хибинских и ловозерских полевых шпатах и во всех магнетитах. Обратная зависимость типа гиперболической наблюдается между содержанием CH<sub>4</sub> и изотопно-гелиевым отношением (табл. 2, Рис. не приводится). Минералы с высоким отношением <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He (ковдорские и себляврские) характеризуются низким CH<sub>4</sub>, широкие вариации которого отмечаются в минералах с минимальными <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He. Примечательна положительная связь отношений CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He в большинстве хибинских и ловозерских минералов. В образцах из Ковдора и Себлявра они не коррелируются (Рис. 2). Если в агапитовых породах формирование вторичных газовых, существенно углеводородных, включений происходило на постмагматических стадиях в широком температурном диапазоне и сопровождалось потерей первичных флюидных компонентов, то в ЩУКК условия образования УВГ были другими, скорее всего высокотемпературными магматическими, а отношение CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> определялось иными факторами.

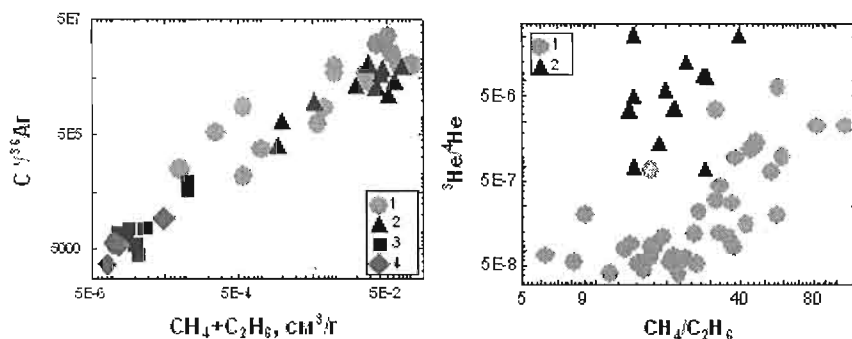


Рис. 1 (слева). Соотношения углеводородных газов и  $^{36}\text{Ar}$ .  $C^* = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ . Минералы Хибин (1), Ловозера (2), Ковдора (3) и Себляввра.

Рис. 2 (справа). Взаимосвязь  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  и изотопно-гелиевого соотношений. 1 – нефелин-сенитовые, 2 – карбонатитовые массивы.

Выявленные статистические связи нельзя признать надежными из-за малого объема выборок. Но они согласуются или, по крайней мере, не противоречат другим геологическим и геохимическим данным и позволяют сделать некоторые предварительные заключения. Углеводородные газы в щелочных агпаитовых породах образовались преимущественно на постмагматических стадиях, а в щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексах, возможно, и на магматической. По соотношениям  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , изотопов He и Ar во флюидных включениях комплексы образуют следующий ряд: Себляввра – Ковдор – Хибин – Ловозера. От первого члена к последнему предполагается повышение степени дегазации расплавов на докристаллизационном этапе, уменьшение глубины магматической камеры и увеличение контаминации атмосферными компонентами. Этими, наряду с другими, особенностями эволюции комплексов и обусловлены столь существенные различия в содержании и составе газовой фазы: слабая общая газонасыщенность и хорошая сохранность первичных благородных газов в минералах Себляввра и Ковдора, утрата мантийных изотопно-газовых “меток” и высокие концентрации углеводородов постмагматического происхождения в Хибинах и Ловозере. Результаты свидетельствуют о перспективности комплексного изучения углеводородных и благородных газов во флюидных включениях для реконструкции условий формирования щелочных и карбонатитовых комплексов и связанных с ними месторождений.

Масс-спектрометрические измерения изотопного состава He и Ar выполнены И.Л. Каменским или под его руководством. Работа поддержана грантами РФФИ (№ 00-05-64174) и ИНТАС (№ 01-0244).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Верховский А.Б., Шуколюков Ю.А. Элементное и изотопное фракционирование благородных газов в природе. М.: Наука, 1991. 294 с.
- Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. СПб.: Наука, 1992. 179 с.
- Икорский С.В., Каменский И.Л. Метод дробления горных пород и минералов в стеклянных ампулах при изотопных исследованиях благородных газов // XV симп. по геохимии изотопов. М.: ГЕОХИ РАН, 1998. С. 115.
- Икорский С.В., Степанова А.С. Установка для анализа микровключенных газов, извлекаемых из минералов методом измельчения образцов // Минер. журнал. 1990. Т. 12. № 6. С. 88-91.
- Митрофанов Ф.П., Икорский С.В., Каменский И.Л. Изотопы He в палеозойских щелочных интрузиях Кольского п-ова и Сев. Карелии // Докл. АН. 1995. Т. 345. № 2. С. 243-246.
- Нивин В.А. Газонасыщенность минералов в связи с проблемой происхождения углеводородных газов в породах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов // Геохимия. 2002. № 9. С. 976-992.
- Нивин В.А., Икорский С.В. Особенности формирования Ловозерских редкометалльных месторождений (Кольский п-ов) по изотопно-газовым (He, Ar) данным // Глубинный магматизм, магматические источники и проблемы плюмов. Иркутск: ИГТ СО РАН, 2002. С. 214-235.
- Нивин В.А., Икорский С.В., Каменский И.Л. Изотопно-газовые (He, Ar) индикаторы источников вещества палеозойских щелочных комплексов Кольской провинции и связанных с ними рудных месторождений // Щелочной магматизм и проблемы мантийных источников. Иркутск: ИГТ СО РАН, 2001. С. 129-142.
- Толстикхин И.Н., Каменский И.Л., Марти Б. и др. Идентификация вещества нижнементийного плюма в девонских щелочно-ультраосновных-карбонатитовых комплексах Кольского п-ова на основании изучения изотопии благородных газов и радиоактивных элементов. Препр. Апатиты – Нанси – Брюссель, 1999. 97 с.
- Burnard P.G., Hu R., Turner G. *et al.* Mantle, crustal and atmospheric noble gases in Ailaoshan gold deposits, Yunnan province, China // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V 63 (10). P 1595-1604.
- Jean Baptiste P., Charlou J.L., Stievenard M. *et al.* Helium and methane measurements in hydrothermal fluids from the mid-Atlantic ridge: the Snake Pit site at 23° N // *Earth Planet. Sci. Letters.* 1991. V 106. P 17-28.
- Nivin V., Liferovich R., Ikorsky S. *et al.* Noble gas isotopes in minerals from phoscorites and carbonatites in Kovdor and Sebyavra ultramafic-alkaline complexes (Kola alkaline province). *Per. Mineral.* 2003. V 72. P 135-145.
- Tolstikhin I.N., Marty B. The evolution of terrestrial volatiles: a view from helium, neon, argon and nitrogen isotope modeling // *Chem. Geol.* 1998. V 147. P 27-52.
- Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Marty B. *et al.* Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes, Kola Peninsula: identification of lower mantle plume component // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V 66 (5). P 881-901.

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ: МЕТОДИКА ВЫБОРКИ ЦИРКОНОВ НА U-Pb ДАТИРОВАНИЕ

Е.А. Ниткина, Е.А. Апанасевич, Т.Б. Баянова. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Архейские щелочные породы, включая щелочные граниты, сиениты и нефелиновые сиениты, лампрофировые дайки и карбонатиты, широко распространены на древних щитах (Blichert-Toft *et al.*, 1996; Гусева, 2003). На Балтийском щите к проявлениям щелочного магматизма относятся щелочносиенит-карбонатитовый комплекс Сиилинъярви (Финляндия) и массивы щелочные граниты Кейв площадью около 3000 км<sup>2</sup> (Понойский, Западно-Кейвский, Белые тундры, Сахарийок). Ранее эти щелочные граниты считались протерозойскими (Пушкарев, 1990), только карбонатиты Сиилинъярви имели U-Pb возраст по цирконам 2.58 млрд лет (Patchett *et al.*, 1981). Новые U-Pb возрасты по цирконам из среднезернистых эгирин-арфведсонитовых гранитов Понойского массива равны 2751±41 и 2759±36; порфировидных граносиенитов Зап. Кейв – 2674±6; щелочных гранитов Белых тундр – 2654±5; щелочных и нефелиновых сиенитов массива Сахарийок 2682±10 и 2613±35 млн. лет. Длительность щелочного архейского магматизма около 140 млн. лет, от 2.75 до 2.61 млрд. лет (Баянова, 2004). Получен архейский прецизионный U-Pb возраст для циркона и бадделейта из карбонатитов Сиилинъярви, равный 2613±18 и 2611±10 млн лет (Баянова и др., 2002). Целью данного исследования явилось изучение морфологических особенностей циркона, методики выборки популяций для датирования и изотопное U-Pb прецизионное датирование циркона из магматических и метаморфических пород архейского щелочно-гранитного Канозерского массива (Кольский п-ов).

Канозерский массив расположен в центральной части Беломорского блока на северо-востоке Балтийского щита и представляет собой вытянутое в северо-западном направлении тело на западном берегу оз. Канозеро (Рис. 1). Общая площадь, включая щелочные, аплитовидные граниты и небольшие оперяющиеся массивы бластомилонитов по ним, около 170 км<sup>2</sup> (Батиева, 1958). Породы залегают в архейских биотитовых и амфиболовых гнейсах и гранатовых амфиболитах и секутся жилами амазонитовых пегматитов с U-Pb возрастом по цирконам 1682±10 млн. лет (Bayanova *et al.*, 1999). Геолого-геохронологические исследования проводились в центральной, восточной частях массива, и бластомилонитах западнее него. На изотопные U-Pb и Sm-Nd исследования отобраны три пробы: щелочные граниты, щелочные аплитовидные граниты и бластомилониты по ним. На центральном участке массива развиты среднезернистые щелочные граниты с линейной текстурой, образованной темноцветными минералами. Минеральный состав: кварц, плагиоклаз, микроклин, феррогастингсит, биотит; акцессорные минералы сфен, циркон, апатит, флюорит и магнетит. На U-Pb датирование отобрана проба щелочных гранитов (N-17) весом 20 кг, из которой выделен концентрат циркона весом более 3.3 г. Кристаллы циркона (Рис. 2) в 200 мкм образованы гранями призмы {110} и дипирамид {111}, {221}. Вручную выбраны 4 популяции циркона: первая – сростки светло-коричневых длиннопризматических кристаллов, вторая – коричневые короткопризматические кристаллы (Ку=1,6-3,3), третья и четвертая из одной популяции – светло-коричневые длиннопризматические кристаллы (Ку=2,5-5). Зерна всех популяций раздроблены в агатовой ступке и из обломков выделены наименее измененные части. На U-Pb конкордии фигуративные точки четырех популяций циркона образуют дискордию с верхним пересечением с конкордией 2667±36 млн. лет, СКВО=1.4, которая интерпретируется временем формирования гранитов. Нижнее пересечение дискордии с конкордией 1616±66 млн. лет и, по-видимому, отражает возраст секущих амазонитовых пегматитов (Рис. 3, табл. 1).

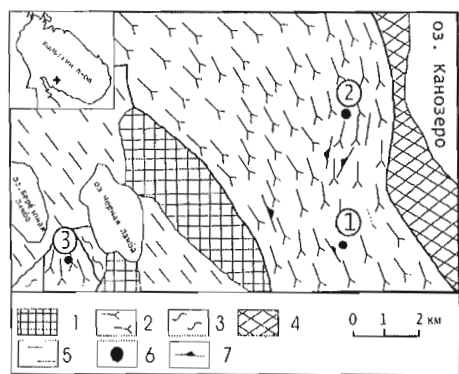


Рис. 1. Геологическая схема района оз. Канозеро (Батиева, 1958) с дополнениями авторов.

1 – мафитовые комплексы вулканогенно-осадочных пород Имандра-Варзугской зоны; 2 – щелочные граниты, аплитовидные щелочные граниты и бластомилониты по ним; 3-6 – комплекс архейского основания: 3 – гранатовые амфиболиты, 4 – метапироксениты, 5 – биотитовые и биотит-амфиболовые гнейсы; 6 – места отбора геохронологических проб (1 – щелочных гранитов, 2 – щелочных аплитовидных гранитов, 3 – бластомилонитов); 7 – элементы залегания пород массива.

В восточной части Канозерского массива обнажены серовато-розовые плотные мелко- и среднезернистые щелочные аплитовидные граниты с небольшим содержанием темноцветных минералов. Главными являются кварц, микроклин, плагиоклаз, присутствуют биотит и феррогастингсит. Акцессорные минералы представлены магнетитом, сфеном, ортитом, элидотом, апатитом, цирконом, флюоритом и гематитом. На U-Pb датирование выделены четыре вида цирконов из щелочных аплитовидных гранитов (N-3). Вручную отобраны: три популяции циркона (Рис. 4): первая, вторая и третья – длиннопризматические кристаллы 250x50 мкм (Ку=4-5) с гранями призмы {110} и дипирамиды {111}, четвертая – более темной окраски 100x50 мкм (Ку=2-2,5). Их фигура-

тивные точки на U-Pb диаграмме с конкордией образуют дискордию, верхнее пересечение с конкордией  $2301 \pm 13$  млн. лет, СКВО=1.5, интерпретируется временем формирования щелочных аплитовидных гранитов (Рис. 3, табл. 1). Нижнее пересечение дискордии с конкордией  $332 \pm 62$  млн. лет отражает время палеозойских событий, широко развитых на Балтийском щите.

Таблица 1. Изотопные U-Pb данные для циркона из щелочных, аплитовидных гранитов и бластомилонитов по гранитам Канозерского массива.

№ п/п	Навеска, мг	Содержание, ppm		Изотопный состав свинца <sup>1</sup>			Изотопные отношения и возраст, млн. лет <sup>2</sup>			Rho <sup>3</sup>
		Pb	U	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	
Щелочной гранит (проба N-17)										
1	0.4	211.2	408.1	500	5.371	4.980	9.1886	0.41949	2444	0.90
3	1.2	111.3	255.7	2540	6.335	10.250	8.4434	0.40071	2378	0.90
2	0.7	134.2	286.9	1070	6.009	6.619	8.6657	0.40675	2397	0.90
4	3.8	229.1	532.9	2600	6.368	10.657	8.3369	0.39732	2371	0.80
Щелочной аплитовидный гранит (проба N-3)										
1	0.8	396.4	1063.0	1180	6.534	9.214	6.6498	0.33929	1883	0.99
2	0.5	301.5	784.2	870	6.335	8.117	6.7529	0.34263	1899	0.84
3	0.6	348.1	943.2	840	6.334	7.790	6.4350	0.32760	1827	0.96
4	0.7	284.8	897.8	700	6.308	6.907	5.2904	0.27630	1572	0.80
Бластомилонит по щелочному граниту (проба N-13)										
1	0.5	264.5	595.8	1790	6.671	17.393	8.3348	0.42374	2260	0.80
2	2.5	445.5	1098.3	21000	6.832	26.984	8.0056	0.39840	2297	0.82
3	0.6	361.7	917.0	7070	6.788	20.568	7.6771	0.38270	2294	0.83

Химическое выделение U и Pb проводилось по методике (Krogh, 1991), изотопные измерения – на масс-спектрометре Ми 1201-Т в однолучевом режиме, где использовался смешанный  $^{208}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  трассер и силикагель. Обсчет координат точек и параметры изохрон проводились по работам (Ludwig, 1991, 1999), использовались общепринятые константы распада (Steiger, Jager, 1977).<sup>1</sup> Все отношения скорректированы на холостое загрязнение 0.2 нг по Pb и 0,04 нг по U и масс-дискриминацию  $0.2 \pm 0.05\%$ .<sup>2</sup> Коррекция на примесь обыкновенного Pb произведена на возраст по модели (Stacey, Kramers, 1975).<sup>3</sup> Rho – коэффициент корреляции по осям.

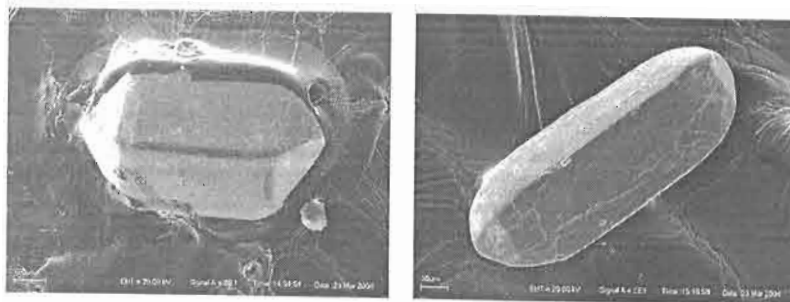


Рис. 2. Морфология и РЭМ фото кристаллов циркона (150-200 мкм) из щелочного гранита.

Бластомилониты по щелочным гранитам – породы серо-розового цвета с выраженной линейностью и плоско-параллельной текстурой, обусловленной сростками темноцветных минералов. Породообразующими являются кварц, плагиоклаз, микроклин, эгирин-авгит, гиперстен; из аксессуарных встречены циркон, апатит, сфен, флюорит и магнетит. На U-Pb датирование отобрана проба (N-13) в 20 кг, из нее выделен концентрат циркона в 2,1 г. Кристаллы (Рис. 4) 150 мкм образуются гранями призмы {110} и дипирамид {111}, {221}; встречаются сростки. Вручную выбраны три популяции циркона: первая – из коричневых прозрачных кристаллов около 200 мкм, вторая и третья – из светло-коричневых прозрачных кристаллов около 100 мкм. Координаты трех точек на U-Pb диаграмме образуют дискордию, где верхнее пересечение с конкордией  $2264 \pm 12$  млн. лет, СКВО=1.5, дает время протерозойских наложенных деформаций, связанных с формированием вулканогенно-осадочных пород Имандра-Варзугской зоны (Рис. 5, табл. 1). Цирконы из щелочных и аплитовидных гранитов, а также бластомилонитов по ним имеют очень высокие концентрации U, позволяющие отбирать для датирования их небольшие навески.

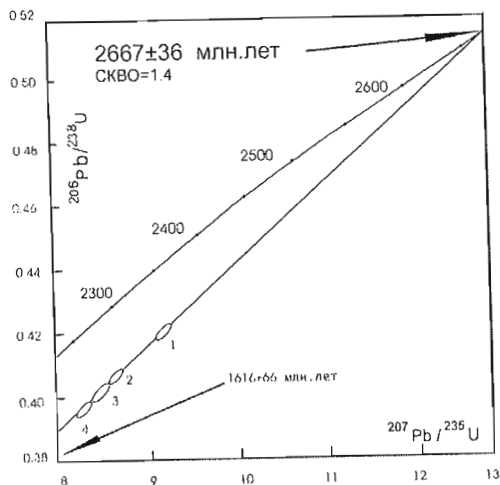


Рис. 3. U-Pb конкордия для циркона из щелочного гранита.

Таким образом, проведенные впервые изотопно-геохронологические исследования трёх различных щелочных пород Канозерского массива, показали архейское время формирования массива  $2667 \pm 36$  млн. лет. Щелочные граниты неоднократно подвергались деформациям в раннепротерозойское время (2.30-2.26 млрд. лет), региональному метаморфизму и пегматитообразованию в свекофенское время (1,62 млрд. лет).

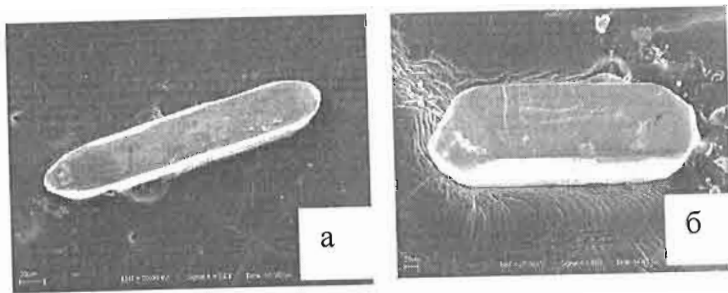
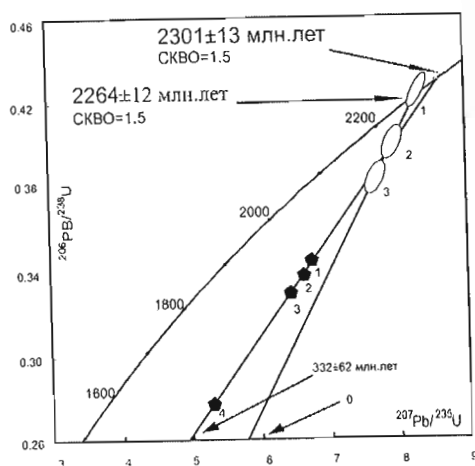


Рис. 4. Морфология кристаллов циркона: 75-100 мкм из щелочного аплитовидного гранита (а) и 250-150 мкм из бластомилонита по щелочному граниту (б).

Рис. 5. U-Pb диаграмма с конкордией для циркона из щелочного аплитовидного гранита (●) и бластомилонита по щелочному граниту (○).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 00-05-72032 (ЦКП), НШ-2305.2003.5, 02-05-65341, 04-05-64179). Авторы благодарны Ю.Н. Нерадовскому, А.В. Волошину, О.Б. Дудкину и В.И. Дубровскому за научные консультации, Л.И. Коваль за подготовку концентратов циркона и Е.Э. Савченко за РЭМ фото цирконов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батиева И.Д. // Геология СССР. Т. XXVII, ч. 1. М.: Госгеолтехиздат, 1958. С. 467-472.
- Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб.: Наука, 2004. 174 с.
- Баянова Т.Б., Сильвенойнен А., Екдал Е. и др. Архейский возраст карбонатитов Сиилинъярви // Щелочной магматизм Земли. Геохимия магматических пород. Москва: Наука, 2002. С. 22-23.
- Гусева Н.С. Высоко и низкомагнезиальные лампрофиры Карелии // Матер. XIV научн. конф. памяти К.О. Кратца. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2003. С. 29-32.
- Пушкарев Ю.Д. Мегациклы в эволюции системы кора – мантия. Л.: Наука, 1990. 217 с.
- Bayanova T.B., Voloshin A.V. U-Pb dating of zircon megacrysts (8 cm) from amazonite and pegmatite of Mt Ploskaya, Baltic Shield // J. of Conf. Abstr. 1999. V 4. N 1. P 153.
- Blichert T., Arndt N.T., Ludden J.N. // Lithos. 1996. V 37. P 97-111.
- Krogh T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V 37. P 485-494.
- Ludwig K.R. PBDAT, a computer program for Processing Pb-U-Th Data, version 1.20 // United Geol. Surv. open-file report 88-542. 1991.
- Ludwig K.R. Isoplot/Ex, a geochronological Toolkit for Microsoft Excel, version 2.05 // Berkeley Geochronology Center special publ. N1a. 1999. 49 p.
- Patchett P.J., Kouvo O., Hedge C.E. et al. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf // Contrib. Mineral. and Petrol. 1981. V 78. P 279-297.
- Stacey J.S., Kramers J.O. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1975. V 26. N 2. P 207-221.
- Steiger R.H., Jager E. Subcommission on geochronology: Convention on the use of constants in geo- and cosmochronology // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. V 36. N 3. P 359-362.

## ПЕРВИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЫ ДЛЯ Rb-Sr И Sm-Nd ДАТИРОВАНИЯ

П.А. Серов, О.Г. Шерстеникова, Т.Б. Баянова. Геологический Институт КНЦ РАН, Апатиты.

**Изотопный Rb-Sr метод определения возраста.** Rb – щелочной металл. Его ионный радиус (1,48 Å) близок к ионному радиусу K (1,33 Å), что позволяет замещать его в минералах. Rb – рассеянный элемент, не образующий собственных минералов, но он содержится в K-содержащих минералах: слюдах (мусковите, биотите, флогопите и лепидолите), калиевом полевом шпате (ортоклазе и микроклине), некоторых глинистых минералах, а также сильвине и карналлите. Sr – щелочноземельный элемент. Его ионный радиус (1,13 Å) несколько больше, чем у Ca (0,99 Å), который он замещает во многих минералах. Sr также рассеянный элемент и входит в состав Ca-содержащих минералов: плагиоклазов, апатита и карбонатов Ca, особенно арагонита (Фор и др., 1974). Для разложения минералов использовали перегранные кислоты HCl, HF и HNO<sub>3</sub> (бидистиллят). Разложение навески (20-100 мг, в зависимости от содержания Rb и Sr) проводили в 4 мл смеси HF и HNO<sub>3</sub> (пропорция 5:1) в закрытых тefлоновых бюксах в термостате при t ~ 200 °C в течение суток. Полученный раствор делили на 3 аликвоты для определения изотопного состава и концентрации Rb и Sr. Последние определяли методом изотопного разбавления, используя отдельные трассеры <sup>85</sup>Rb и <sup>84</sup>Sr. Выделение Rb и Sr проводили методом элюентной хроматографии на смоле “Dowex” 50x8 (200-400 меш). В качестве элюента использовали 1.5N и 2.3N HCl. Объем смолы в использованных колонках ~ 7 см<sup>3</sup> и ~ 4 см<sup>3</sup>. Фракции Rb и Sr выпаривали и обрабатывали HNO<sub>3</sub>. Изотопный состав Sr и определение содержаний Rb и Sr проводили на масс-спектрометре MI-1201-T в двухленточном режиме на Re лентах (Баянова, 2002). На ленты пробы наносились в нитратной форме. Изотопный состав Sr в измеренных образцах нормализован к величине 0.710235, рекомендованной NBS SRM-987. Погрешности изотопного анализа (95 %-ный доверительный интервал) Sr не превышают 0.04 %, определения Rb-Sr отношений – 1.5 %. Холостое внутрилабораторное загрязнение по Rb равно 2.5 нг, по Sr – 1.2 нг. В расчете возрастов использовали принятую величину константы распада Rb (Steiger, Jünger, 1977).

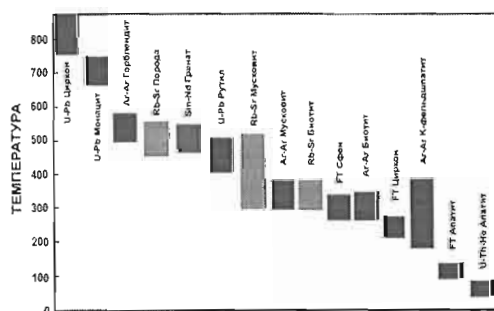


Рис. 1 Температуры закрытия изотопных систем минералов и пород

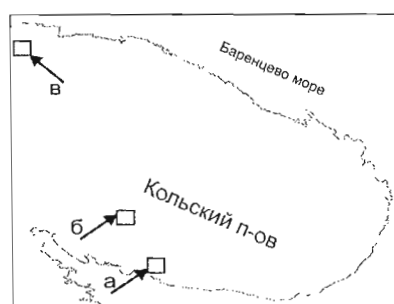


Рис. 2 Положение объектов исследований.  
а - алмазные кимберлиты Терского берега  
б - щелочные граниты Канозерского массива  
в - пегматиты Кольской сверхглубокой скважины  
(X топца, глубина около 12 км)

**Изотопный Sm-Nd метод.** Sm и Nd – редкоземельные элементы, встречающиеся во многих силикатных, фосфатных и карбонатных минералах. Оба входят в состав обычных минералов и пород, но содержания не превышают 10 ppm, за исключением фосфатных и щелочных пород. Для определения Sm и Nd методом изотопного разбавления к навеске добавляется смешанный трассер <sup>149</sup>Sm/<sup>150</sup>Nd. Образцы разлагаются в смеси HF + HNO<sub>3</sub> (или + HClO<sub>4</sub>) в тefлоновых бюксах при температуре 100 °C. Дальнейшее выделение Sm и Nd проводится по стандартной методике двухступенчатого ионообменного и экстракционно-хроматографического разделения с использованием ионообменной смолы “Dowex” 50x8 на хроматографических колонках, где применяется 2.3 N и 4.5 N HCl в качестве элюента. Отобранные фракции Sm и Nd переводятся в нитратную форму, после чего препараты готовы к масс-спектрометрическому анализу. Измерения изотопного состава Nd и концентраций Sm и Nd методом изотопного разбавления проводятся на семиканальном твердофазном масс-спектрометре Finnigan-MAT 262 в статическом двухленточном режиме на коллекторах с использованием Re лент. Погрешность определений воспроизводимости десяти параллельных анализов изотопного состава Nd стандарта La Jolla 0.512078 ± 5 не превысила 0.0024 % (2σ). Такая же погрешность получена при измерении одиннадцати параллельных анализов нового японского стандарта Ji Nd1 = 0.511833 ± 6. Ошибка в <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd отношениях принята при статистическом обсчете концентраций Sm и Nd в стандарте BCR и составляет 0.2 % (2σ) – среднее значение из семи измерений. Холостое внутрилабораторное загрязнение по Nd равно 0.3 нг, по Sm 0.06 нг. Расчеты параметров изохрон проводились с использованием программ (Ludwig, 1991, 1999). Ввиду меньшей мобильности REE, Sm-Nd метод может быть использован для определения возраста пород, которые непригодны для датирования Rb-Sr методом либо из-за низких отношений Rb/Sr, либо из-за того, что они не оставались замкнутыми по отношению к Rb и Sr (Фор, 1989). Выбор метода изотопного датирования определяется задачами, которые ставит исследователь при изучении конкретного геологического объекта. Каждый минерал или порода имеют характерные температуры закрытия изотопных систем (Рис. 3, Chesley, 1999). Знание температур закрытия изотопных систем позволяет отбирать для изотопно-геохронологических исследований те или иные минералы.



**Изохронные Rb-Sr и Sm-Nd методы по первичным минералам.** Первичные минералы алмазоносных кимберлитов Терского берега из трубки взрыва Ермаковская-7 были отобраны из жерловой и кратерной фаций: оливин, флогопит, порода. После дробления проводилась сепарация минералов с использованием тяжелых жидкостей и электромагнитов. Для определения возраста пород сначала в шлифе изучаются парагенезисы магматических и метаморфических минералов. На Рис. 3 дана Rb-Sr изохрона по первично-магматическим минералам (флогопит, оливин) и породе в целом из алмазоносных кимберлитов Терского берега. Полученный Rb-Sr возраст  $465 \pm 2$  млн. лет (табл. 2) отражает возраст закрытия Rb-Sr системы в минералах и породе в целом. В пределах ошибки он совпадает с Sm-Nd возрастом по тем же минералам и по породе в целом  $457 \pm 46$  млн. лет (Рис. 4, табл. 1). Эти результаты интерпретируются как возраст формирования кимберлитов Терского берега.

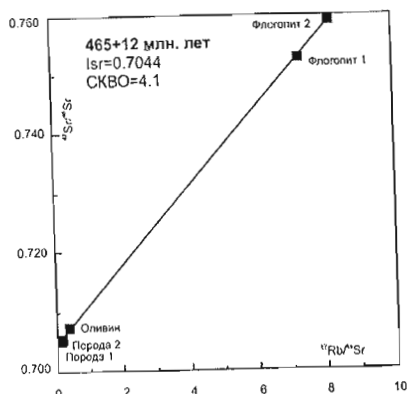


Рис. 3 Rb-Sr изохрона по минералам и породе из кимберлитов Терского берега

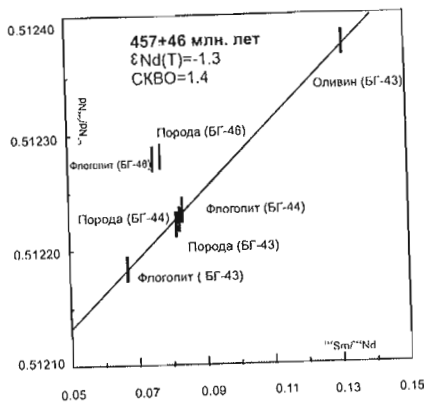


Рис. 4 Sm-Nd изохрона по минералам и породе из кимберлитов Терского берега

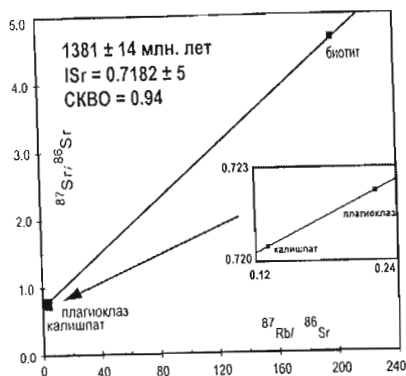


Рис. 5 Rb-Sr минеральная изохрона для пегматита из X толщи СГ-3

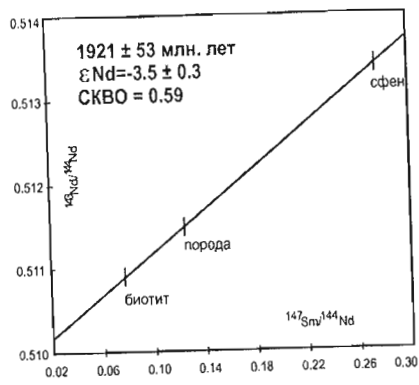


Рис. 6 Sm-Nd минеральная изохрона для щелочного гранита Канозерского массива

магматического циркона равен  $2668 \pm 37$  млн. лет (Ниткина, 2003). Результат ( $1921 \pm 53$  млн. лет) интерпретируется как возраст свекофеннского метаморфического события, широко представленного на Балтийском щите.

**Rb-Sr и Sm-Nd методы по вторичным минералам.** Целью исследования был отбор вторичных минералов для определения возраста наложенных процессов. Были выделены и датированы Rb-Sr методом минералы из пегматита X толщи (с глубины около 12 км) Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3) и Sm-Nd методом из щелочного гранита Канозерского массива. Результаты Rb-Sr датирования пегматита из СГ-3 представлены на Рис. 5 и в табл. 2. Полученный возраст позволяет предположить, что пегматиты СГ-3 сформировались в гренвилльское время (1381 млн. лет). Сходный возраст 1300-1400 млн. лет получен по полевоому шпату из Лицко-Арагубских гранитов Ar-Ag методом (Юдин и др., 2003). Изотопный U-Pb возраст циркона, сфена и монацита из этих гранитов находится в интервале 1762-1772 млн. лет (Ветрин и др., 2002). На Рис. 6 и в табл. 1 представлены Sm-Nd изотопные данные по вторичным минералам (биотиту и сфену) и породе в целом из щелочного гранита Канозерского массива. Изотопный U-Pb возраст

Таблица 1. Изотопные Sm-Nd данные для кимберлитов Терского берега и щелочных гранитов Канозерского массива.

№ проб	Породы и минералы	Концентрация, ppm		Изотопные отношения		T(CHUR), млн. лет	T(DM), млн. лет	ε(Nd)
		Sm	Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$			
Терский берег, кимберлиты								
БГ-44	Порода	9.47	69.98	0.08183	0.512223±4	552	950	-1.4
БГ-46	Порода	12.29	95.86	0.07751	0.512277±3	463	862	-0.1
БГ-43	Порода	8.71	72.13	0.08285	0.512220±7	561	961	-1.5
БГ-44	Флогопит	1.55	11.25	0.08347	0.512240±3			
БГ-43	Оливин	2.59	11.85	0.13199	0.512380±7			
БГ-43	Флогопит	1.60	14.45	0.06703	0.512212±4			
БГ-46	Флогопит	0.91	7.29	0.07509	0.512275±3			
Канозерский массив, щелочной гранит								
17.1	Порода	51.47	250.79	0.12406	0.511475±15	2631	2841	-1.6
17.2	Биотит	5.83	44.35	0.07943	0.510938±16			
17.3	Сфен	1096.97	2414.64	0.27463	0.513398±12			

Таблица 2. Rb-Sr изотопные данные для алмазоносных кимберлитов Терского берега и пегматитов X толщи разреза СГ-3.

№№ проб, массивы	Породы и минералы	Концентрация, ppm		Изотопные отношения	
		Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Терский берег, кимберлиты					
БГ-44	Флогопит	309.0	125.6	7.33186	0.75263 ± 9
БГ-44	Оливин	10.4	106.3	0.29258	0.70670 ± 13
БГ-44	Порода	80.8	1406.6	0.16610	0.70524 ± 8
БГ-46	Флогопит	295.6	107.2	8.22957	0.759121 ± 2
БГ-46	Порода	104.5	1636.8	0.19083	0.70549 ± 15
Кольская сверхглубокая скважина, пегматиты					
44270	Плагиоклаз	23.0	294.1	0.23346	0.72261 ± 23
44270	Биотит	1019.4	15.5	198.51097	4.64980 ± 17
44270	Калишпат	14.1	294.4	0.14227	0.72130 ± 21

### ВЫВОДЫ

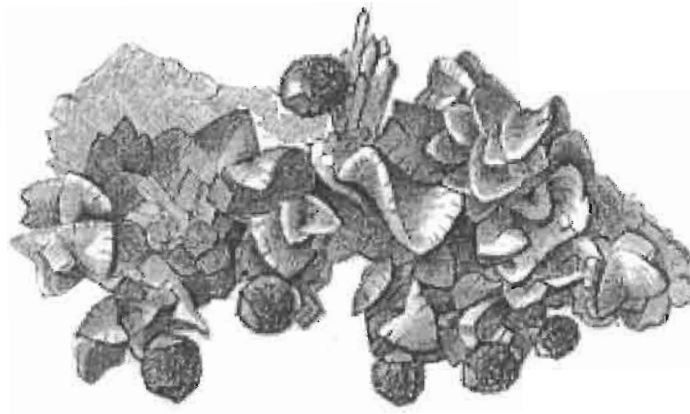
- возраст формирования архейских и протерозойских геологических комплексов можно измерять с помощью Rb-Sr и Sm-Nd методов по породам и первично-магматическим минералам (оливин, флогопит, пироксены, сфен), которые не подвергались вторичным изменениям;
- возраст наложенных процессов (метаморфизм, метасоматоз, флюидные влияния) также можно устанавливать с помощью Rb-Sr и Sm-Nd систематик, используя вторичные минеральные парагенезисы (биотит, мусковит, лепидолит, гранат, калишпат) в основном древних геологических комплексов, подвергавшихся влиянию наложенных процессов;
- Rb-Sr и Sm-Nd изотопные методы пригодны для изучения как первично-магматических, так и вторично-метаморфических минералов любых возрастов и различных геологических комплексов при условии тщательного петролого-минералогического изучения и комплексного (совместно с U-Pb методом) исследования их изотопно-геохронологических характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 04-05-64179 и НШ-2305.2003.5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баянова Т.Б. и др. Каталог геохронологических данных по северо-восточной части Балтийского щита. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. 53 с.
- Ветрин В.Р., Баянова Т.Б., Каменский И.Л. и др. U-Pb возраст и изотопная геохимия гелия в породах и минералах Лицко-Арагубского диорит-гранитного комплекса (Кольский п-ов) // Докл. АН. 2002. Т. 387, №1. С. 90-94.
- Ниткина Е.А. Минералогия циркона и предварительные результаты U-Pb датирования субшелочных гранито-гнейсов Канозерского массива // Матер. XIV научн. конф. памяти К.О. Кратца. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2003. С. 73-74.
- Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Фор Г., Пауэлл Дж. Изотопы стронция в геологии. М.: Мир, 1974. 214 с.
- Юдин Д.С., Ветрин В.Р., Травин А.В. Реконструкция термической истории гранитоидов Лицко-арагубского комплекса на основе результатов  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования // Матер. II Рос. конф. по изотопии. СПб.: ИГГД РАН, 2002. С. 560-563.
- Chesley J.T. Integrative geochronology of ore deposits: New insights into the duration and timing of hydrothermal circulation // Reviews in economic geology. 1999. V 12. P 119.
- Ludwig K.R. ISOPLOT/Ex – A geochronological toolkit for Microsoft Excel, version 2.05 // Berkley Geochronology Center Special Publication. N 1a. 1999. 49 p.
- Steiger R.H., Jäger E. Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Earth Planet. Sci. Lett. 1977. V 36. N 3. P 359-362.

СЕКЦИЯ “ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ”



L. Bombicci, 1885

## БАЛАНС ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ. СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ.

Ю.Л. Войтеховский, В.И. Скиба. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты.

Исследование коэффициентов распределения химических элементов между минеральными фазами имеет фундаментальное и практическое значение. Это касается и основных, и примесных элементов, к которым относятся благородные металлы – важнейшие геохимические индикаторы и промышленно ценное сырье. Сопоставление расчетных коэффициентов с экспериментальными позволяет сделать вывод об условиях образования минералов. Знание форм нахождения и баланса элементов в рудах позволяет понять сложную историю рудогенеза и объяснить потери в отвальных хвостах.

Расчет баланса элемента по модальному составу горной породы или руды и его содержанию в минералах известен (Изоитко, 1997). Но он трудно реализуем из-за отсутствия надежных методов выделения монофракций и недостаточной чувствительности аналитических методов, особенно для низких содержаний примесных элементов. Современная аппаратура (протонный локальный анализ PIXE, вторичная ионная масс-спектрометрия SIMS, ускоряющая масс-спектрометрия AMS, лазерная масс-спектрометрия индуктивно связанной плазмы L-ICP-MS, лазерный Рамановский зонд LMR и др.) определяет содержания в микрообъемах вещества и фиксирует их большой разброс. Поэтому для получения корректных данных в макрообъемах требуется большое число определений, что затруднительно при высокой стоимости анализов. Решение прямой задачи сводится к рутинному отбору мономинеральных фаз в количестве, достаточном для проведения химического анализа.

Предлагаемый метод изучения баланса элементов включает в себя четыре этапа:

1 – подготовка пробы. Представительная проба вещества дробится, отмучивается в воде и расситовывается. Класс крупности для последующего изучения должен обеспечивать максимальную полноту вскрытия сростков. Он подвергается магнитной, жидкостной и т.д. сепарации и делится на фракции для последующего анализа. Их число  $n$ , необходимое для решения системы уравнений баланса, определяется по формуле:  $n \geq m + 1$ , где  $m$  – число минеральных фаз.

2 – количественный минералогический анализ. Из каждой фракции изготавливаются аншлифы на эпоксидной смоле. Анализ выполняется по отсканированным фотографиям аншлифов компьютерной программой Adobe Photoshop. Площадные проценты приравниваются объемным, а те переводятся в весовые.

3 – химический анализ. В каждом случае выбирается наиболее точный метод.

4 – математический анализ. Он заключается в решении системы уравнений баланса.

Ранее авторами (Войтеховский, Скиба, 2001, 2002, 2003) предложено решение обратной задачи – расчет средних концентраций  $c_j$  компонентов в каждой из фаз, если известны концентрации  $C_{(i)}$  компонентов и весовые доли  $\Delta_j$  фаз в горной породе или руде. Оно сводится к отысканию неизвестных  $c_j$  из системы уравнений баланса:

$$\Delta_j c_j - C_{(i)} = 0, \quad i = 1, \dots, k; \quad j = 1, \dots, n; \quad (1)$$

где  $k$  – число уравнений баланса,  $n$  – число минеральных фаз и, соответственно, концентраций компонента в них.

Таблица 1. Смеси мономинеральных фракций, мг (вес. %).

№	Кварц	Диопсид	Биотит	Плагиоклаз	Гранат	$\Sigma$
1	13.83(69.81)	1.55 (7.84)	1.43 (7.22)	1.44 (7.27)	1.56 (7.87)	19.81
2	12.0 (60)	2.01(10.05)	2.14 (10.7)	1.97 (9.85)	1.88 (9.4)	20.0
3	9.91 (49.47)	2.7 (13.48)	2.44 (12.18)	2.6 (12.98)	2.38 (11.88)	20.03
4	8.19 (40.77)	1.86 (9.26)	1.93 (9.61)	8.11 (40.37)	0	20.09
5	5.92 (30.22)	3.05 (15.05)	8.25 (40.72)	0	3.04 (15.0)	20.26
6	4.13 (19.98)	12.25 (59.26)	0	2.25 (11.1)	2.04 (9.87)	20.67
7	2.09 (11.43)	0	3.9 (19.47)	6.02 (30.05)	8.02 (40.04)	20.03
8	0	5.22 (27.27)	4.88 (24.56)	4.97 (25.01)	4.8 (24.16)	19.87
9	20.27 (100)	0	0	0	0	20.27
10	0	20.2 (100)	0	0	0	20.2
11	0	0	20.26 (100)	0	0	20.26
12	0	0	0	19.86 (100)	0	19.86
13	0	0	0	0	20.14 (100)	20.14

Проблема в том, что число уравнений обычно превышает число неизвестных и система является несовместной. В этом случае нас интересует оценка, некоторым образом усредненная по решениям всех  $C_k^n$  (число сочетаний из  $k$  по  $n$ ) совместных систем, составленных из  $n$  уравнений баланса и разрешимых относительно  $n$  неизвестных  $c_j$ . При расчете баланса благородных металлов в рудах Федорово-Панской интрузии (Войтеховский, Скиба, 2001) концентрации найдены как средние по всем  $C_k^n$  значениям, найденных из систем (1). При этом подразумевалось, что в большой совокупности заниженные значения концентраций компенсируются завышен-

ными. Далее (Войтеховский, Скиба, 2002) предложен метод последовательных приближений, дающий быструю сходимость среднего к искомой оценке. Для его проверки поставлен эксперимент. Из монофракций природных минералов (кварц, диопсид, биотит, плагиоклаз и гранат) изготовлены смеси (табл. 1). Химическим анализом в них установлены концентрации оксидов: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и MgO (табл. 2).

Таблица 2. Результаты анализа (вес. %). № соответствуют Табл. 1.

№	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	5,22	2,02	2,01	83,51	5,54
2	6,90	2,69	2,46	80,0	5,40
3	8,09	3,64	3,40	74,20	6,99
4	3,13	3,22	1,86	76,36	10,10
5	17,17	3,75	5,67	57,71	10,02
6	5,87	14,23	10,76	63,17	4,70
7	20,48	1,04	2,53	54,15	16,64
8	16,64	6,72	6,77	48,62	13,90
9	0	0,03	0	100,53	0
10	3,69	24,66	15,74	53,46	1,24
11	27,13	0,03	6,86	36,65	15,40
12	0	2,84	0,01	66,78	21,04
13	36,25	0,62	3,47	39,72	20,01

Они же рассчитаны из систем (1). При составлении систем взяты лишь уравнения для смесей, содержащих все фазы. В результате получено 56 (число сочетаний из 8 по 5) систем и, соответственно, по 56 значений концентраций каждого из оксидов в каждом из минералов. Они показывают достаточно большой разброс. Для устранения крайних значений применен метод последовательных приближений. На каждом шаге из совокупности устранялось значение  $C(\epsilon, \phi_i)$ , наиболее удаленное от среднего. На Рис. 1 дана процедура для SiO<sub>2</sub> в каждой из фаз. Расчетные концентрации SiO<sub>2</sub> в кварце сходятся к величине 100.43 %, по данным анализа (в скобках) – 100.53 %, в диопсиде – 52.98 (53.46), в биотите – 32.19 (36.65), в плагиоклазе – 66.98 (66.78), в гранате – 41.29 (39.72). Во всех случаях расхождение не превышает 5 %.

В развитие расчетного способа предложено еще одно решение обратной задачи, использующее метод наименьших квадратов (Войтеховский, Скиба, 2003). Разделив каждое из уравнений системы (1) на свой коэффициент  $(\sum \Delta_{ij}^2)^{1/2}$ , получим тождественную систему:

$$\delta_{ij} c_j - c_{(i)} = 0, \quad i = 1, \dots, k; \quad j = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Каждое уравнение в (2) задает гиперплоскость в нормальной форме. Коэффициенты  $\delta_{ij}$  суть косинусы углов между радиус-вектором, проведенным ортогонально гиперплоскости из начала координат, и осями  $c_j$ , а  $c_{(i)}$  – его длина. Если в уравнения подставить координаты  $c_1, \dots, c_n$  точки, то величины  $d_i$  дадут расстояния от нее до гиперплоскости:

$$\delta_{ij} c_j - c_{(i)} = d_i, \quad i = 1, \dots, k; \quad j = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Дальнейшая идея состоит в том, чтобы в качестве наилучшей оценки концентраций  $c_1, \dots, c_n$  взять значения, минимизирующие сумму квадратов расстояний:

$$\sum = d_1^2 + \dots + d_k^2 = [\delta_{11} c_1 + \delta_{12} c_2 + \dots + \delta_{1n} c_n - c_{(1)}]^2 + \dots + [\delta_{k1} c_1 + \delta_{k2} c_2 + \dots + \delta_{kn} c_n - c_{(k)}]^2.$$

Приравнявая к нулю первые производные

$$\begin{aligned} \partial \sum / \partial c_1 &= 2 \delta_{11} [\delta_{11} c_1 + \delta_{12} c_2 + \dots + \delta_{1n} c_n - c_{(1)}] + \dots + 2 \delta_{k1} [\delta_{k1} c_1 + \delta_{k2} c_2 + \dots + \delta_{kn} c_n - c_{(k)}] = 0 \\ \partial \sum / \partial c_n &= 2 \delta_{1n} [\delta_{11} c_1 + \delta_{12} c_2 + \dots + \delta_{1n} c_n - c_{(1)}] + \dots + 2 \delta_{kn} [\delta_{k1} c_1 + \delta_{k2} c_2 + \dots + \delta_{kn} c_n - c_{(k)}] = 0, \end{aligned}$$

и группируя члены уравнений при  $c_1, \dots, c_n$ , представим систему в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} \langle \delta_{i1}, \delta_{i1} \rangle & \dots & \langle \delta_{i1}, \delta_{in} \rangle \\ \dots & \dots & \dots \\ \langle \delta_{in}, \delta_{i1} \rangle & \dots & \langle \delta_{in}, \delta_{in} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \dots \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle \delta_{i1}, c_{(i)} \rangle \\ \dots \\ \langle \delta_{in}, c_{(i)} \rangle \end{bmatrix}, \quad (4)$$

где скобками  $\langle \dots \rangle$  обозначены скалярные произведения, например:

$$\langle \delta_{i1}, \delta_{in} \rangle = \delta_{11} \delta_{in} + \delta_{21} \delta_{2n} + \dots + \delta_{k1} \delta_{kn} \quad \text{или} \quad \langle \delta_{i1}, c_i \rangle = \delta_{11} c_{(1)} + \delta_{21} c_{(2)} + \dots + \delta_{k1} c_{(k)}.$$

Система (4) легко разрешается относительно  $c_1, \dots, c_n$ . Все вторые производные положительны. Тем самым найденные концентрации дают минимум суммы квадратов расстояний  $d_1^2 + \dots + d_k^2$ .

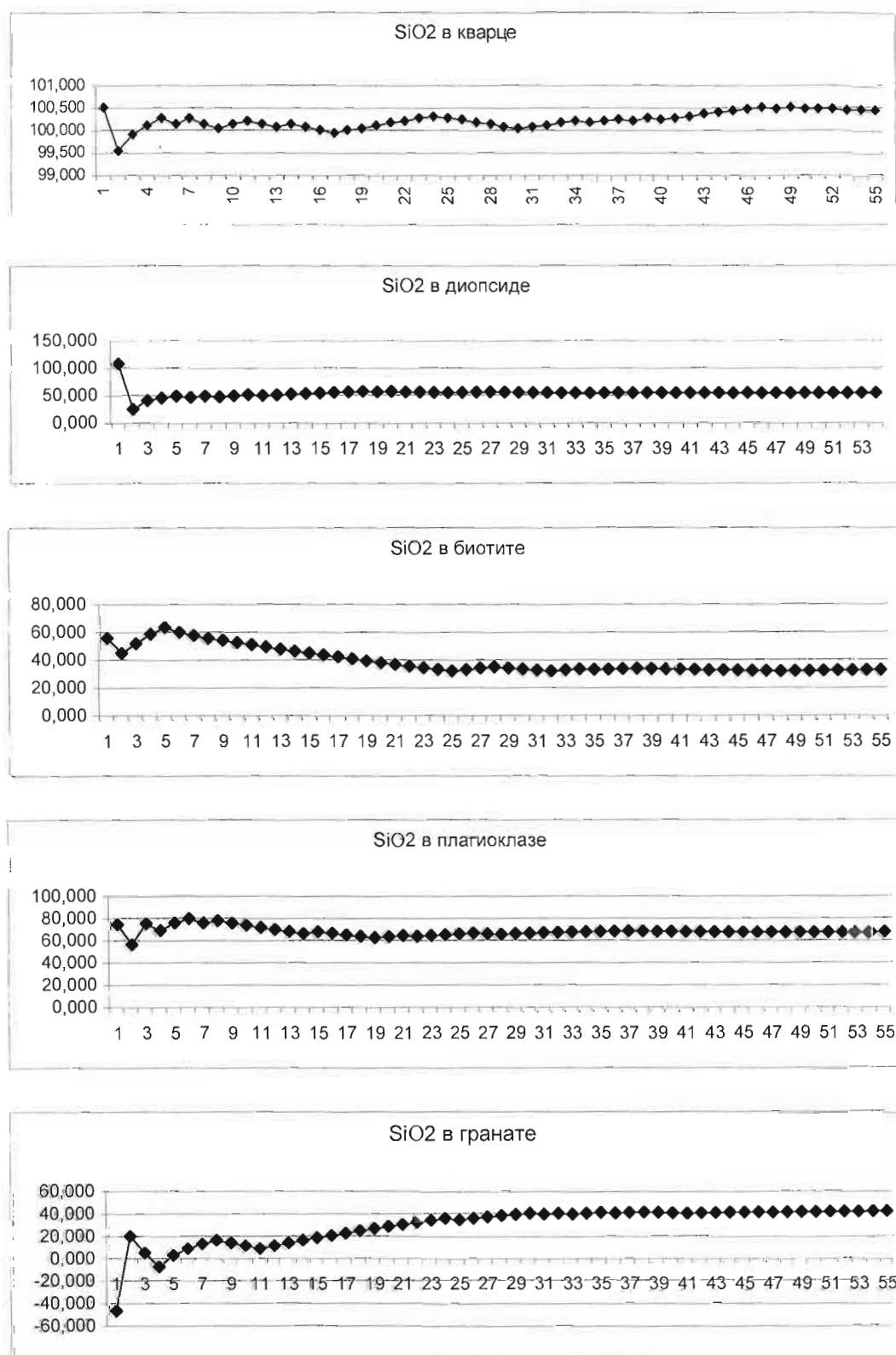


Рис. 1. Процедура последовательного приближения для SiO<sub>2</sub> в минеральных фазах.

Для проверки метода использованы искусственные смеси природных минералов (Войтеховский, Скиба, 2002). Весовые доли  $\Delta_j$  минеральных фаз и концентрации  $C_{(i)}$  в системе были известны. Решение уравнения (4) в сравнении с химическим анализом даны в табл. 3. Расхождение составляет не более 3.77 % (SiO<sub>2</sub> в биотите). В

табл. 4 даны концентрации  $\text{SiO}_2$  во всех фазах, найденные в (Войтеховский, Скиба, 2002) методом последовательных приближений. Они близки к результатам, найденным методом наименьших квадратов.

Таблица 3. Весовые доли компонентов в фазах (рассчитанные / определенные химическим анализом).

Минеральные фазы	Вес. доля, %				
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Q	0,04/0,0	0,31/0,03	- 0,06/0,0	100,21/100,53	0,58/0,0
Di	3,39/3,69	23,16/24,66	17,61/15,74	53,09/53,46	1,43/1,24
Bi	26,89/27,13	- 0,07/0,03	5,82/6,86	32,88/36,65	16,96/15,40
Pl	0,40/0,0	2,12/2,84	- 0,95/0,01	67,49/66,78	19,88/21,04
G	37,59/36,25	0,62/0,62	3,95/3,47	39,67/39,72	18,01/20,01

Примечание: Q – кварц, Di – диопсид, Bi – биотит, Pl – плагиоклаз, G – гранат.

Таблица 4. Весовые доли компонентов в фазах (метод последовательных приближений).

Фазы	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Q	100,43				
Di	52,97	Не рассчитывались			
Bi	32,19				
Pl	66,98				
G	41,29	38,07	- 0,05	4,62	17,89

Возникает вопрос, нельзя ли улучшить сходимость результатов, модифицировав метод последовательных приближений. В табл. 5 даны расстояния  $d_1, \dots, d_8$  от точки решения системы (4) до гиперплоскостей, заданных уравнениями баланса (максимальные расстояния для каждого из компонентов подчеркнуты). В данном случае нет “плохой” гиперплоскости, отстоящей от точки решения системы (4) аномально далеко сразу по всем компонентам. Только в этом случае имело бы смысл исключить из рассмотрения соответствующее уравнение, заподозрив в нем грубую ошибку определения коэффициентов  $\Delta_j$  или  $C_i$ .

Таблица 5. Расстояния  $d_1, \dots, d_8$  от точки решения (4) до гиперплоскостей, заданных уравнениями баланса.

Компоненты	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,012	-0,135	<u>0,351</u>	-0,091	-0,117	-0,132	-0,131	0,191
$\text{CaO}$	0,279	0,109	-0,037	-0,153	-0,218	-0,215	-0,242	<u>0,481</u>
$\text{MgO}$	-0,023	0,262	0,008	-0,124	-0,156	-0,066	-0,199	<u>0,334</u>
$\text{SiO}_2$	<u>1,326</u>	-1,169	0,145	-0,305	-0,234	0,563	-0,732	1,059
$\text{Al}_2\text{O}_3$	<u>-1,295</u>	0,869	0,520	-0,117	-0,047	0,396	-0,184	-0,024

Таким образом, метод наименьших квадратов для решения обратной задачи расчета баланса компонентов в горных породах и рудах можно считать сопоставимым по эффективности с ранее предложенным методом последовательных приближений. Но он требует меньших вычислений, что является существенным преимуществом, и потому рекомендуется авторами к широкому использованию.

Исследование поддержано Фондом содействия отечественной науке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Войтеховский Ю.Л., Скиба В.И. Баланс благородных металлов в рудах Федорово-Панской интрузии (Кольский п-ов) // Обогащение руд. 2001. № 6. С. 11-13.
- Войтеховский Ю.Л., Скиба В.И. Баланс элементов в горных породах и рудах. Решение обратной задачи для искусственных смесей природных минералов. // Обогащение руд. 2002. № 3. С. 27-29.
- Войтеховский Ю.Л., Скиба В.И. Баланс элементов в горных породах и рудах. Решение обратной задачи методом наименьших квадратов. // Обогащение руд. 2003. № 1. С. 25-27.
- Изоитко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб: Наука, 1997. 522 с.

## ТЕХНОГЕННЫЕ СТАЛАКТИТЫ ЛОВЧОРРИТОВОЙ И СФЕНОВОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК ГОРНО-ХИМИЧЕСКОГО ТРЕСТА "АПАТИТ"

Ю.Л. Войтеховский<sup>1</sup>, И.С. Красоткин<sup>2</sup>, А.Л. Лесков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, <sup>2</sup> Кольский филиал Петрозаводского госуниверситета, Апатиты, <sup>3</sup> Хибинская строительная компания, Кировск.

Один из авторов (А.Л.), совершая прогулки в окрестностях г. Кировска, набрел на старые корпуса ловчорритовой и сфеновой (титанитовой) обогатительных фабрик и при их беглом обследовании в ряде мест обнаружил сталактиты. Этот любопытный факт объединил нас в неформальную исследовательскую группу. А само исследование со временем приобрело два аспекта – минералогический и исторический.

### ТЕХНОГЕННЫЕ СТАЛАКТИТЫ

Натурными наблюдениями и расчетами установлено, что скорость минералообразования варьирует в широких пределах. Она минимальна в расплавах, выше – в гидротермальных растворах (особенно низкотемпературных – садка солей из рапы), максимальна – при осаждении из вулканических эксгаляций (сера) и влажного воздуха (лед). Многие авторы сетуют на то, что систематическое изучение скоростей природного минералообразования отсутствует, и приводят интересные наблюдения. Так, наиболее ранние сведения о скорости роста известковых сталактитов 1 см/год мы нашли в работе А.Н. Чуракова (1911). Л. Фишер (Fisher, 1934) собрал данные по 9 пунктам современного роста сталактитов в шахтах, туннелях, кирпичных кладках старых крепостей (США) и получил скорости роста 0.33-7.5 см/год. Я. Петранек и З. Поуба (Petranek, Poubá, 1951) изучили кальцитовые сталактиты в пещере Домица (Чехия) и установили скорость их роста 0.5-2.0 мм в 100 лет.

По А.Е. Ферсману (1952), средняя скорость роста кристаллов гипса из рапы Сакского озера колеблется от 0.4 (1900 г.) до 3 (1903 г.) мм/год. По данным М.Г. Валяшко (1952), скорость роста галита в соляных озерах составляет десятые доли мм/сутки. Это согласуется с данными М.П. Фивега (1954) о том, что средняя мощность годовых слоев галита и сильвина в соляных озерах равна 5-10 см, а карналлита – в 2-2.5 раза больше. Г. Юри и др. (1954) описали любопытный пример биогенного роста кристаллов кальцита, слагающих ростр белемнита из оксфордских глин о-ва Скай (Шотландия). Средняя скорость роста колебалась в пределах 0.31-0.39 мм/год. Д.П. Григорьев (1961) указывает, что скорость роста кристаллов арагонита в горячих минеральных источниках Карловых Вар (Чехия) достигает 2 см/месяц, т.е. 0.66 мм/сутки. (Выпускники Ленинградского Горного института хорошо помнят "каменную розу", привезенную Д.П. Григорьевым из Карловых Вар и ныне хранящуюся в Минералогическом музее института.) Со ссылкой на А. Брейтгаупта, он же сообщает, что при извержении Везувия в 1817 г. трещина шириной 1 м заполнилась пневматолитическим гематитом за 10 суток, что с учетом нарастания на ее обе стенки дает скорость роста кристаллов 5 см/сутки.

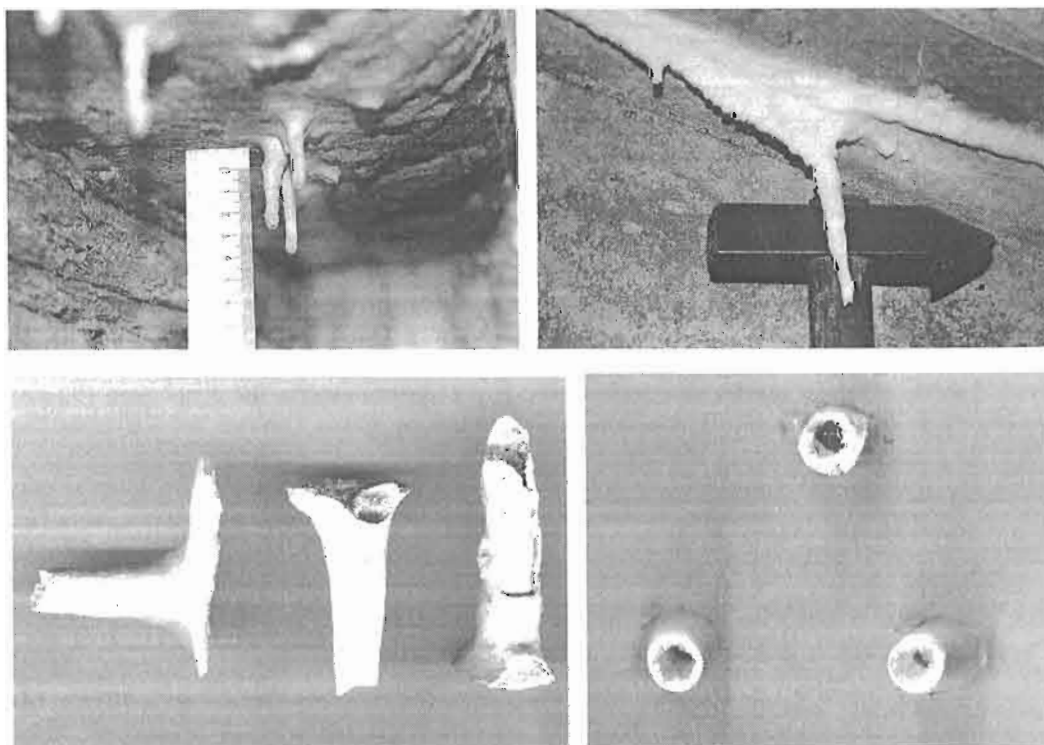


Рис. 1. Техногенные кальцитовые сталактиты.



Изученные авторами сталактиты показаны на Рис. 1. Их длина достигает 10 см при диаметре у основания до 1 см. Цвет – светло-серый, иногда бурый за счет неравномерного поверхностного ожелезнения. Форма – типичная, сталактиты полые практически на всю длину. Стенки толщиной 1-4 мм имеют скорлуповатое строение, плотные слои чередуются с рыхлыми. Как и ожидалось, рентгеновский анализ показал наличие лишь одной кристаллической фазы – кальцита. Химическим анализом в нем установлены примеси (вес. %): SrO – 0.78, Na<sub>2</sub>O – 0.14, Fe<sub>общ</sub> – 0.10, MgO – 0.06, K<sub>2</sub>O – 0.05. Таким образом, все химические элементы заимствованы из бетонных стен и перекрытий. Под биноклем можно видеть, что в пределах плотных слоев кристаллы кальцита растут ортогонально наружной поверхности сталактита, омываемой атмосферными осадками, насыщенными Са. Любопытно, что внутри сталактитов в то же время происходит совсем иной процесс. Их внутренняя поверхность прихотливо изрезана, что вызвано периодическим растворением атмосферной влагой или друзовым ростом, или тем и другим вместе. На внутренних поверхностях сталактитов встречены тончайшие нитевидные образования, диагностировать которые пока не удалось.

Оценка скорости роста кристаллов кальцита в изученных техногенных сталактитах – нетривиальная задача. Очевидно, следует различать скорости их радиального роста в плотных слоях и свободного друзового – во внутреннем пространстве. Общая длина сталактитов не имеет отношения к интересующим нас скоростям роста, так как в большей мере характеризует интенсивность подачи Са в систему просачивающимися растворами. Принимая максимальную толщину стенки сталактита 4 мм и время его образования 40 лет, получаем приблизительную скорость роста кристаллов кальцита 0.1 мм/год. Заметим, что определение времени формирования сталактитов, как и других минеральных образований – важный вопрос. В каждом конкретном случае он решается по-разному. Так, при оценках скоростей роста кристаллов в соляных озерах обычно используется сезонная цикличность. Я. Петранек и З. Поуба в качестве начальной временной отметки использовали зоны сталактитов, закопченные кострами первобытных обитателей пещеры Домица! В нашем случае продолжительность роста сталактитов оценена при изучении истории ловчорритовой и сфеновой обогатительных фабрик.

### ИСТОРИЯ ЛОВЧОРРИТОВОЙ И СФЕНОВОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Изучение архивных материалов Кировского историко-краеведческого музея и опубликованных работ выявило много интересных исторических фактов. Горно-химический трест “Апатит” создан в ноябре 1929 г., в августе 1938 г. стал Северным государственным химическим комбинатом, весной 1975 г. – производственным объединением, в мае 1994 г. – акционерным обществом открытого типа (Федоров, 1999). В 30-е годы управляющим трестом был выдающийся организатор производства В.И. Кондриков, научным руководителем – акад. А.Е. Ферсман, с именем которого связана вся история открытия и освоения Хибинских апатито-нефелиновых руд, Cu-Ni руд Монче-гундры и других объектов Кольского п-ова.

В те годы в пределах Хибинского массива были открыты и разведаны не только апатито-нефелиновые, но и сфеновые, ловчорритовые, молибденитовые и пирротинитовые руды (Кондриков, 1933; Ферсман, 1933). Одновременно разрабатывались технологические схемы их обогащения, проводились испытания на Хибиногорской станции треста “Апатит” и в других организациях, строились горно-обогатительные фабрики, первой из которых в сентябре 1931 г. на берегу оз. Большой Вудъявр стала АНОФ-1. Вопросами комплексного использования хибинских руд занимались самые высокие инстанции: Президиум ВСНХ, Коллегия Наркомтяжпрома, Совет Народных Комиссаров (Постановление ..., 1931; Постановление ..., 1932).

Ловчорритовые и сфеновые руды всегда рассматривались среди перспективных. Ловчоррит – Ti-силикат, содержащий Th, Се и другие редкие земли – встречается в Хибинах в ряде точек, но самое крупное месторождение открыто Н.Н. Гутковой в 1930 г. в ущелье Гакмана на склоне г. Юкспор (Афанасьев, Салье, 1933; Борнеман-Старынкевич, 1933; Гуткова, 1933; Михалев, 1937). В несколько последующих лет проведена его промышленная разведка, подсчитаны запасы в 270 тыс. т. руды, разработана технология обогащения. Уже в 1934 г. началась его разработка и введена в действие ловчорритовая обогатительная фабрика с производительностью 10 тыс. т. по руде в год (Бурксер, 1933; Семеров, 1933; Смирнов, 1933; Основные ..., 1934; Постановление ..., 1935). Она располагалась у северного подножья г. Айкуайвенчорр в районе пос. 23 км. В ущелье Гакмана разрабатывались 3 рудные жилы мощностью до 9 м, для чего в крутом склоне была пробита 100-метровая штольня, 300-метровый штрек, 4 наклонных восстающих и несколько ортов. Горные работы велись заключенными круглый год. Но руда вывозилась на обогатительную фабрику по построенной в скалах дороге автомобилями только летом. Поэтому на дне ущелья были промплощадка и временный лагерь. Технология обогащения, разработанная на Хибиногорской станции, включала дробление, измельчение, грохочение, концентрирование на столах, магнитную сепарацию, флотацию и сушку концентрата с использованием самого современного оборудования. В концентрате содержалось до 11 % редких земель.

В те же годы установлено, что апатито-нефелиновые руды часто перекрываются мощными залежами сфеновых. Детально изучено месторождение в долине р. Лопарской. Его большие (12 млн. т.) запасы и промышленный интерес к Ti и его соединениям инициировали разработку Институтом “Механобр” технологии обогащения (Антонов, 1933; Брусиловский, 1933; Степаняц, 1933) и строительство в 1935 г. сфеновой обогатительной фабрики производительностью 300 тыс. т. по руде в год рядом с ловчорритовой. Технология обогащения включала те же операции, что и для ловчорритовых руд, и позволяла получать сфеновый концентрат с содержанием TiO<sub>2</sub> до 32 %. При необходимости сфеновые руды могла перерабатывать и ловчорритовая фабри-

ка при некоторых изменениях в технологической цепочке. Здесь же располагались завод по производству Р из апатитового концентрата и кислородный завод. Жидкий  $O_2$  затем использовался при получении взрывчатки для горных работ. История этой промплощадки изложена в книге (Ржевский, 2000).

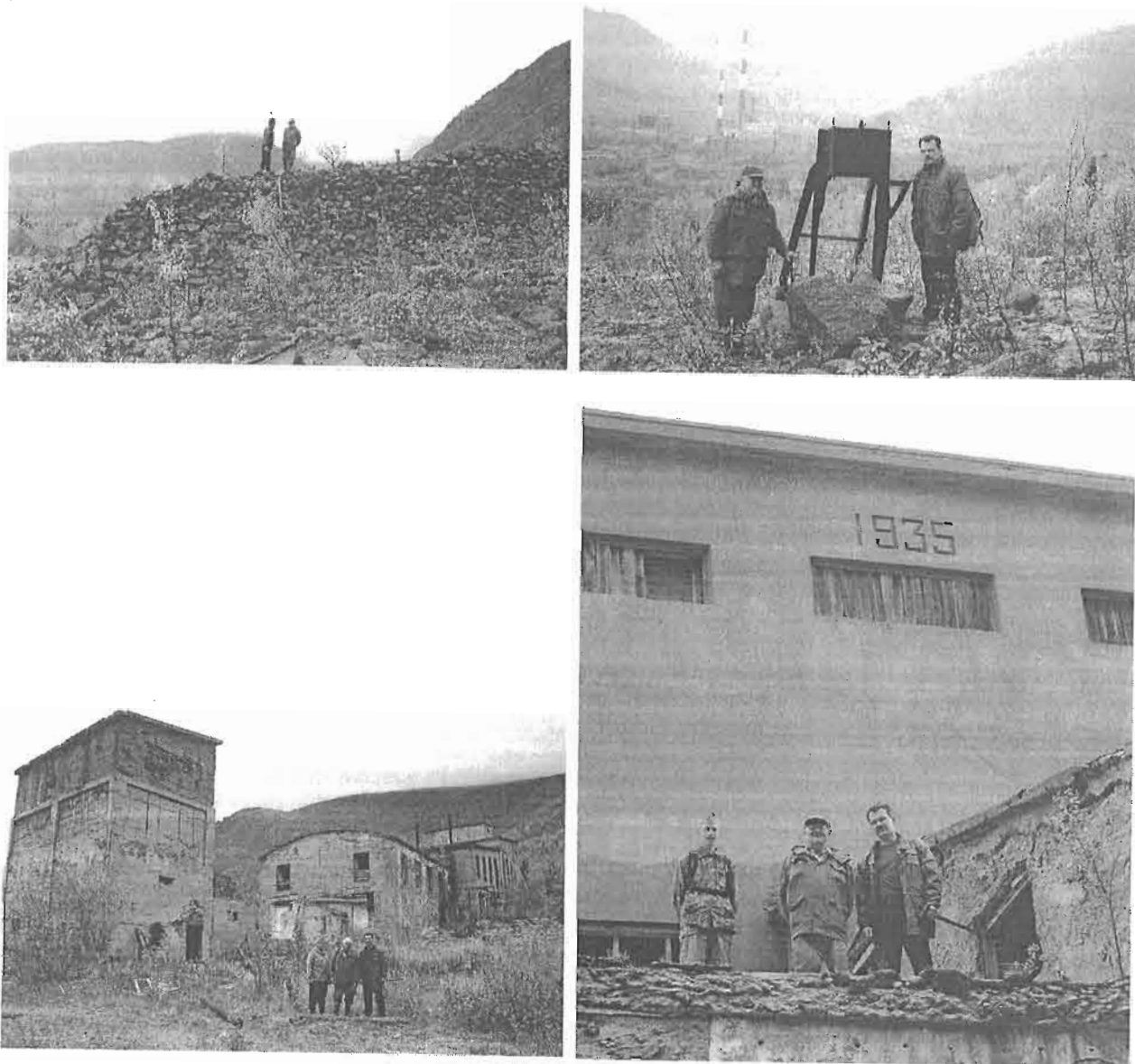


Рис. 2. Противолавинная дамба и динамометр А. Гоффа - Г. Оттена (вверху), корпуса сфеновой обогатительной фабрики (внизу).

В настоящее время ни одно из названных предприятий не существует. В 1938 г. катастрофические снежные лавины разрушили ловчорритовый рудник в ущелье Гакмана. Горные работы прекратились и больше не возобновлялись. Остатки сооружений на дне ущелья уничтожены весенним селевым потоком в 1995 г. В начале Великой отечественной войны все оборудование комбината “Апатит” было демонтировано и эвакуировано на Урал. Лишь фосфорный завод производил боеприпасы. После войны сфеновая фабрика не работала. Ныне сфеновый концентрат получают в Центральной лаборатории ОАО “Апатит” из хвостов нефелиновой флотации. В 50-х на промплощадке располагался лагерь заключенных. Затем здесь же жили строители Юкспорского туннеля и студенты-практиканты Ленинградского горного института. По-видимому, с начала 60-х корпуса фабрик пустуют и вполне проницаемы для природных агентов: ветров, дождей, метелей. В конце 80-х здесь расположился керносклад Мурманской ГРЭ, который уже разрушен. Выше по склону г. Айкуайвенчорр в 500 м от заросших лесом корпусов обогатительных фабрик можно видеть сколь любопытную, столь и важную постройку 30-х годов – противолавинную дамбу и рядом с ней первый в мире динамометр для измерения силы удара лавин (Рис. 2). Его сконструировали и установили молодые инженеры противолавинной службы комбината “Апатит” А.Г. Гофф и Г.Ф. Оттен. Она была создана после трагедии 5 декабря 1935 г., когда под лавиной погибли 89

жителей п. Юкспор. Дамба до сих пор исправно делает свое дело. В феврале 1999 г. здесь сошла катастрофическая лавина объемом не менее 100 тыс. м<sup>3</sup> снега, уничтожившая до 5 га леса. К счастью, благодаря заброшенности места на этот раз обошлось без жертв.

Авторы благодарят главного хранителя Кировского историко-краеведческого музея В.С. Худобину за активную помощь в прояснении истории ловчорритовой и сфеновой обогатительных фабрик. Исследование поддержано Фондом содействия отечественной науке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антонов Л.Б. Сфеновое месторождение долины реки Лопарской (Кукисвумчорр-Юкспор) // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 107-118.
- Афанасьев М.С., Салье Е.А. Месторождения ловчоррита в Хибинах // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 69-80.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Редкие земли из ловчоррита // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 96-100.
- Брусиловский А.М. Получение двуокиси титана из титаномагнетитовых и сфеновых пород и применение соединений титана в промышленности // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 131-139.
- Бурксер Е.С. Технология, применение и экономика редких земель из ловчоррита // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 100-107.
- Валяшко М.Г. Галит, основные его разности, встречаемые в соляных озерах, и их структурные особенности // Тр. Всесоюз. ин-та галургии. Вып. 23. 1952. С. 24-53.
- Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1961. 284 с.
- Гуткова Н.Н. Зона ловчорритовых и ринколитовых месторождений Хибинских тундр // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 60-69.
- Кондриков В.И. Редкие элементы Хибин // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 3-6.
- Михалев Д.Н. Юкспорское месторождение ловчоррита в Хибинах // Сборник геологических работ. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1937. С. 5-57.
- Основные моменты работы треста "Апатит" за время 1931-1934 гг. Отчет НИС // Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
- Постановление Коллегии Наркомтяжпрома СССР от 20 декабря 1932 г. // Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
- Постановление Президиума ВСНХ № 579-В по докладу В.И. Кондрикова и А.Е. Ферсмана от 18 августа 1931 г. // Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
- Постановление СНК СССР № 1165 от 13 июня 1935 г. // Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
- Ржевский Б.Н. Тайна горы Айкуайвенчорр. Мурманск: ИПП "Север", 2000. 216 с.
- Семеров П.Ф. Разработка ловчорритовых месторождений // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 80-84.
- Смирнов Г.Ф. Обогащение ловчорритовой руды // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 84-95.
- Степаньянц Г.А. Обогащение сфено-апатитовой породы Хибинского месторождения // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 118-131.
- Федоров С.Г. Акционерное общество "Апатит": вчера, сегодня, завтра // Горн. журнал. 1999. № 9. С. 4-8.
- Ферсман А.Е. Редкие элементы в щелочных массивах Кольского полуострова // V Хибинский сборник. Л.: Госхимтехиздат, 1933. С. 6-15.
- Ферсман А.Е. К геолого-минералогическому обследованию Сакского озера // Избранные труды. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 809-822.
- Фивег М.П. О длительности накопления соляных толщ // Тр. Всесоюз. ин-та галургии. 1954. Вып. 29. С. 341-350.
- Чураков А.Н. К вопросу о структуре и росте трубчатых сталактитов // Тр. С.-Петербург. об-ва естествоиспытателей. Отд. геол. и минерал. 1911. Т. 35. Вып. 5. С. 175-209.
- Юри Г., Лоуэнштам Г., Эпштейн С. и др. Определение палеотемператур, в частности температур верхнего мела Англии, Дании и юго-восточных штатов США // Изотопы в геологии. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 543-572.
- Fisher L.W. Growth of stalactites // Amer. Miner. 1934. V 19. N 9. P 429-431.
- Petránek J., Pouba Z. Pokus o datování vývoje jeskyne Domice na základě studia tmavých zón v krapnicích a sintru // Sborník Ústřed. Ústavu geol. Věnov. K sedesatinám Prof. Ralima Kettnera. Sv. 18. Praha. 1951. S. 245-272.

# СИНТЕЗ ИСКУССТВЕННЫХ ГАЛОИДНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

М.М. Годнева, Д.Л. Мотов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты.

Формирование галоидных минералов выявлено при изучении фазообразования по разрезам фторосульфатных систем: (а)  $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MF} - \text{H}_2\text{O}$  (M – Na, K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs) при 20 °С, 1-20 мас. %  $\text{TiO}_2$ , мольных отношений (м.о.)  $\text{SO}_3/\text{Zr} = <1, 1.1-2.0, 2.1-4.0$  и  $>4$ ; (б)  $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4(\text{HNO}_3) - \text{KF}(\text{KCl}) - \text{H}_2\text{O}$  при 20 °С, 2-18 мас. %  $\text{TiO}_2$ , м.о.  $\text{SO}_3/\text{Zr} = 2$  и 5,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 2.0$  и 0.5; (в)  $\text{ZrO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MF} - \text{H}_2\text{O}$  (M – Li, Na, K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ ) при 20 °С, 2-18 мас. %  $\text{ZrO}_2$ , м.о.  $\text{SO}_3/\text{Zr} = 2$  и 5; (г)  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - \text{MF}(\text{HF}) - \text{H}_2\text{O}$  (M – Li, Na, K, Rb, Cs, ) при 20 °С и 1-20 мас. %  $\text{ZrO}_2$ , м.о. M/Zr = 0.5 и 1.0, F/Zr = 1 - 9; (р)  $\text{ZrO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KF} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  при 20 °С, 2 – 10 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и м.о.  $\text{SO}_3/\text{Zr} = 5$ , KF/KCl = 4; (д)  $\text{HfO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$  при 20 °С, 0.5 – 26 мас. %  $\text{HfO}_2$ , м.о.  $\text{SO}_3/\text{Hf} = 2$  и 5, F/Hf = 1 – 10 (Годнева, 2003). Исследования включали мягкий синтез фаз с установлением закономерностей их образования и строения. При этом выделена серия искусственных минералов, представленная в перечне. Безводные или слабо гидратированные кристаллогидраты получены большей частью при термической дегидратации минералов. Выделенные соединения изучены методами химического, кристаллооптического, рентгенофазового, термического анализов и колебательной спектроскопии. Для минералов, образующих крупные кристаллы, установлены рентгеноструктурные характеристики. Схематично очерчены поля образования фаз, как это представлено на Рис. на примере калиевых минералов.

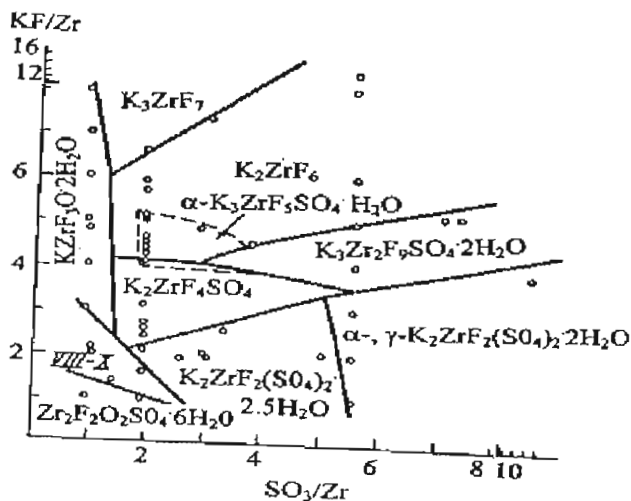


Рис. Поля образования минералов в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$ . В исходном растворе  $5.7 \pm 2.0$  мас.%  $\text{ZrO}_2$ . VIII – X – фторосульфатоцирконаты калия основного характера.

Прогнозирование с расширением числа применяемых компонентов привело к получению в системах ряда новых ФМем и ФСМем (в перечне отмечены жирным шрифтом), что дало возможность интерпретировать фторометаллаты как отдельный класс минералов.

## ФТОРОМЕТАЛЛАТЫ

### Титанаты

$\text{K}_3\text{TiOF}_5$   
 $\text{Na}_2\text{TiF}_6$   
 $\alpha\text{-K}_2\text{TiF}_6$   
 $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{K}_2\text{TiOF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Cs}_2\text{TiF}_6$   
 $\text{K}_7\text{Ti}_4\text{O}_4\text{F}_{15}$   
 $\text{K}_6\text{Ti}_4\text{O}_3\text{F}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

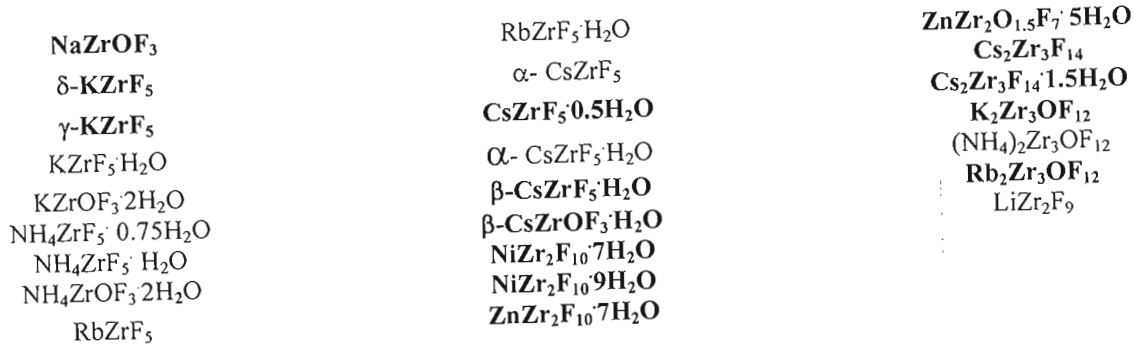
**$\text{K}_4\text{Ti}_4\text{O}_5\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**   
 $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{O}_6\text{F}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

### Цирконаты

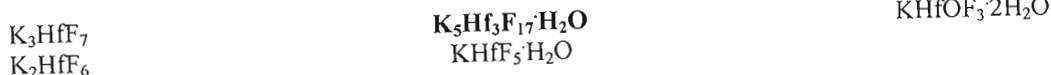
$\text{Na}_5\text{ZrF}_9$   
 $\text{Li}_4\text{ZrF}_8$   
 $\text{Ni}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Li}_3\text{ZrF}_7$   
 $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$   
 $\text{K}_3\text{ZrF}_7$   
 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$   
 $\text{Rb}_3\text{ZrF}_7$   
 $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$

$\text{Li}_2\text{ZrF}_6$   
 $\text{K}_2\text{ZrF}_6$   
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$   
 $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6$   
 $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$   
 $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 **$\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**   
 $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 **$\text{K}_5\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$**

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$   
 **$\beta\text{-K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$**   
 $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$   
 $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$   
 $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 **$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$**   
 **$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$**   
 $\text{LiZrF}_5$   
 $\text{NaZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

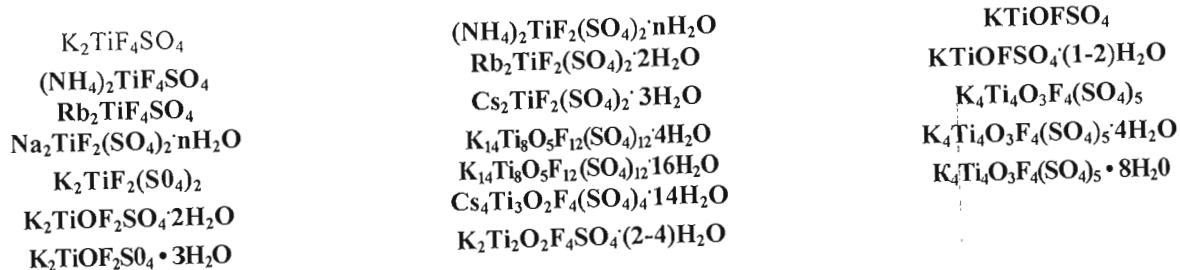


#### Гафнаты

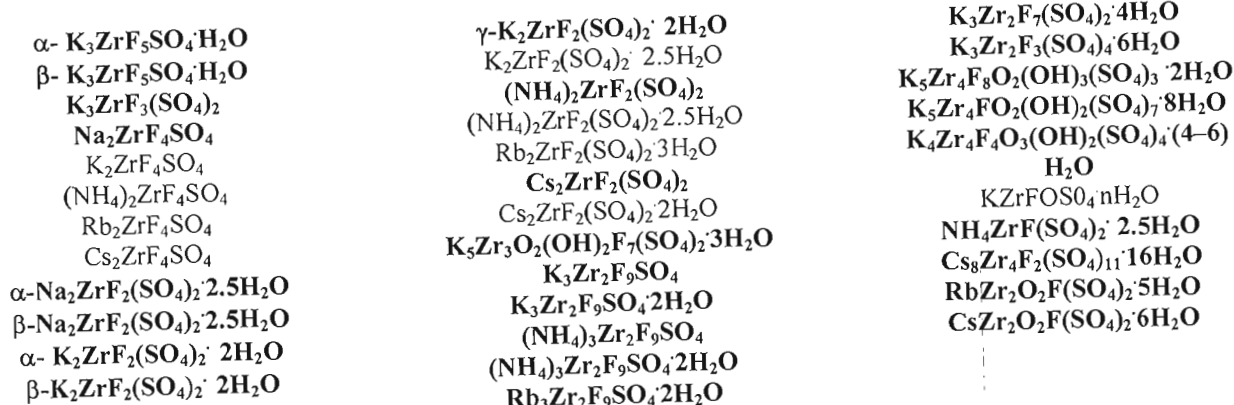


### ФТОРОСУЛЬФАТОМЕТАЛЛАТЫ

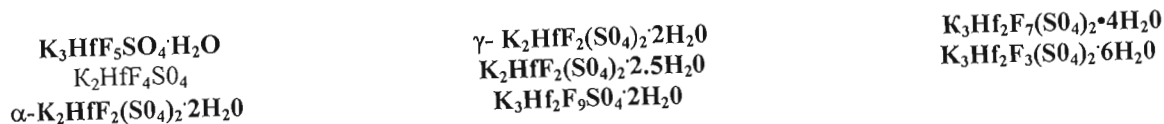
#### Титанаты



#### Цирконаты



#### Гафнаты



Накопленный материал позволил выявить закономерности минералообразования и прогнозировать новые минералы. Впервые получено 73 минерала. Имеющиеся сведения по минералообразованию ФМеМ, ФСМеМ (Ме: Ti, Zr, Hf; М: Li, Na, K, NH<sub>4</sub>, Rb, Cs) позволяют представить типы минералов, кристаллизующихся из водных растворов, в зависимости от природы и размера вступающего в реакцию катиона, их состав, устойчивости и концентрационные пределы существования в соответствующих системах. Небольшие различия в образовании и структуре минералов Zr и Hf позволили проводить сопоставления для них как для одного элемента. Для средних ФМеМ получены минералы в интервале м.о. М/Ме = 0.67-5. Сопоставление ФМеМ показывает, что наибольшее число минералов выделено для Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, причём для Li<sup>+</sup> характерны минералы с м.о. М/Zr > 1.33, а для Cs<sup>+</sup> < 2.5. Катионы с малым радиусом (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) способны образовывать минералы с м.о.

$M/Zr > 3$ , в то время как крупные катионы ( $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) их не образуют, а минералы с м.о.  $M/Zr < 1$  получены только для  $Cs^+$ . Для средних ФСМем выделены минералы с м.о.  $M/Me = 1-3$ , причём наибольшее многообразие зафиксировано у калиевых минералов. Из дробных значений м.о.  $M/Me$  известно только 1.5. Те же тенденции образования ФСМем, что и для ФМем, отмечены для минералов с  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$  с высоким м.о.  $M/Zr$  и более низким – для  $Cs^+$ , но  $Na^+$  составляет исключение, вероятно, вследствие высокой растворимости образующихся с ним минералов.

По способности к образованию минералов, представляющих собой средние соли, катионы располагаются в ряды: для ФМем –  $K > Na > Cs > Rb(NH_4) > Li$ , для ФСМем –  $K > NH_4 > Na(Rb, Cs)$ . Можно предположить, что количество минералов определяется способностью катионов к ассоциации с анионом, растворимостью сформированных частиц, а также склонностью к образованию аморфных минералов, представляющих собой соли основного характера. Сопоставление систем с MF показало, что для начала равновесной кристаллизации комплексных ФСМем требуемое количество фторидов располагается в ряд  $NH_4 > Na > K > Rb > Cs$ , соответствующий массе катиона. Таким образом, способность щелочных катионов к образованию минералов возрастает по мере увеличения их ионной массы, как это показано нами для ФСМем. Такая же закономерность установлена для начала ассоциативных процессов в растворах хлоридов щелочных металлов (Черных и др. 1996), причём отмечено, что для  $Li^+$  только при очень высоких концентрациях, близких к насыщению, возникает структура, подобная кристаллогидрату. Схематичное представление границ полей ненасыщенных растворов в системах  $Zr(SO_4)_2 - MF - H_2O$ , выше которых наблюдается кристаллизация ФМем или ФСМем, выявило тенденцию уменьшения растворимости минералов по ряду  $Li > NH_4 > K(Na) > Rb(Cs)$ . Таким образом, число образующихся минералов определяется конкурирующим влиянием массы катиона, отражающейся на растворимости солей, и способности катиона к ассоциации, а также склонностью катионов к образованию минералов как солей основного характера.

С  $Li^+$  минералы ФСМем не выделены либо их число незначительно (ФМем). Большая величина радиуса фторсульфатоцирконатного аниона по сравнению с фтороцирконатным за счёт  $SO_4$ -группы при малом радиусе  $Li^+$  может приводить к касанию анионов друг с другом, что должно понизить устойчивость структуры из-за взаимного отталкивания в ней анионов. Отличие  $Li^+$  от других щелочных катионов состоит в его большей электроотрицательности (ЭО). В то же время, фторидные анионные комплексы, по-видимому, имеют большую ЭО, чем фторосульфатные, поэтому наблюдается образование литиевых минералов с первыми и отсутствие – со вторыми. Малое количество ФСМем с  $Na^+$  вызвано, вероятно, низкой кристаллическостью его минералов. Наиболее разнообразны минералы с  $Na^+$  и  $K^+$  для ФМем и ФСМем. Несмотря на то, что  $NH_4^+$  имеет ионный радиус, близкий к  $K^+$ , число его минералов ниже, чем для  $K^+$ , что обусловлено их более высокой растворимостью. Ион  $NH_4^+$ , несмотря на сходство с ионами щелочных элементов, отличается от них тем, что сам по себе является комплексным, и его поляризующее действие, возможность гидратироваться, а также образовывать кристаллогидраты иные, чем у ионов щелочных элементов. Для  $Cs^+$ , в отличие от  $Na^+$ , зафиксирована высокая кристаллическость ФСМем. Сочетание перечисленных выше свойств приводит к генеральному ряду образования минералов по катиону  $K > Na > NH_4 > Rb(Cs) > Li$ .

Для ФМем и ФСМем установлены к.ч. 6, 7 и, преимущественно, 8. Для минералов с  $M/Me = 3$  и выше это мономеры; для отношения, равного 1.2–2.5, могут быть мономеры или полимеры, а ниже 1.2 – только полимеры. Мономеры содержат лишь концевые атомы F и/или с хелатной координацией  $SO_4$ -группы. Полимеры образуются за счёт мостиковых F или  $SO_4$ -групп. Вид полиэдра связан с к.ч. элемента-комплексобразователя. Так, для мономерных минералов с к.ч. 6 характерны октаэдры; при к.ч. 7 – пентагональная бипирамида (для мономеров) и одношапочная тригональная призма или усечённая квадратная антипризма (для димеров); при к.ч. 8, независимо от характера полимеризации, это могут быть додекаэдр, двухшапочная тригональная призма или квадратная антипризма. Для ряда минералов известны структурные модификации, особенно многочисленными для гексафтороцирконатов лёгких катионов. Можно предположить, что помимо указанных в перечне соединений  $M_2MeF_6$ , для  $Li^+$  и  $Na^+$  возможны модификации с к.ч. 8, содержащие цепи. Модификации ФМем существуют за счёт различного характера ассоциации. Из ФСМем многие имеют модификации, среди которых  $\alpha$ - и  $\beta$ - $K_3ZrF_5SO_4 \cdot H_2O$  являются мономером и димером, а для других минералов это, возможно, геометрические изомеры (цис- и транс-), но также и модификации за счёт изменения видов связей F-ионов,  $SO_4$ -групп и молекул  $H_2O$  (Годнева и др., 2001). В данной работе, охватывающей минералы, выделяемые в соответствующих водных растворах, установлена существенная роль внешнесферного одновалентного катиона в формировании анионного комплекса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 120.  
Годнева М.М., Никитина С.Д., Мотов Д.Л. и др. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 5. С. 799.  
Черных Л.В., Скрипкин М.Ю. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 5. С. 413.

---

**Примечание редактора.** Авторы пользуются понятием “минерал” не строго. На самом деле в статье идет речь о синтетических кристаллических фазах. Некоторые из них, возможно, являются аналогами минералов – **природных кристаллических соединений.**

## ЭФФЕКТ ГЛУБОКОГО НАСЫЩЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ ПРИ ТОНКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

А.М. Калинин, Е.В. Калининна, В.Н. Макаров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты.

В работе представлены результаты исследования процессов, протекающих при тонком диспергировании некоторых силикатных минералов. В технологической минералогии с тонким измельчением сегодня приходится сталкиваться достаточно часто. И связано это не только с необходимостью обогащения все более бедных тонковкрапленных руд. Изменение поверхностных свойств минералов при диспергировании может оказывать заметное влияние на эффективность флотации, магнитной и электростатической сепарации, других технологических операций. В результате тонкого измельчения минеральных веществ интенсифицируются многие технологические процессы: разложение концентратов руд, выщелачивание компонентов минерального сырья; улучшаются свойства строительных материалов, повышается эффективность минеральных удобрений (Молчанов, Юсупов, 1981, Heinicke, 1984, Аввакумов, 1986). При этом необходимо иметь в виду, что влияние тонкого диспергирования обусловлено не только увеличением удельной поверхности и уменьшением размеров зерен частиц, но и изменением структуры и химического состояния измельчаемого вещества, в результате которых повышается его реакционная способность. Эти явления исследуются механохимией – относительно новым разделом химии, который наряду с термохимией и электрохимией выделился в самостоятельное направление.

По мере совершенствования аппаратов для тонкого диспергирования и с появлением промышленных мельниц с высокой энергонапряженностью возрастает целесообразность применения целенаправленной активации измельчением, или механической активации (МА). В области технологии строительных материалов МА уже нашла применение в производстве силикальцита, и ее возможности в этом направлении далеко не исчерпаны. С уменьшением размеров частиц измельчаемого вещества роль механохимических явлений, в том числе с участием окружающей газовой среды, усиливается. Повышение роли среды связано не только с возрастанием адсорбции молекул газа на активных центрах, но с их последующей диффузией в объем частиц вследствие разветвления в поверхностных слоях пластических деформаций (Ходаков, 1994).

Исследованиями, связанными с изучением механохимических процессов, авторы занялись сравнительно недавно и неожиданно. Измельчая в механической агатовой ступке крупные фракции мономинеральных образцов Са- и Mg-содержащих нерудных силикатов (диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , волластонита  $\text{CaSiO}_3$ , окерманита  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) в качестве подготовки для дальнейших экспериментов, мы обнаружили, что в ИК спектрах поглощения измельченных образцов появляется двойная полоса, не характерная для этого класса минералов. Интенсивность полосы заметно росла с увеличением времени истирания. Выяснилось, что возникновение полосы обусловлено присутствием  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов, причем возможность загрязнения карбонатными минералами полностью исключалась. Оказалось, что Са, Mg-содержащие силикаты проявляют необычную способность поглощать при продолжительном измельчении углекислый газ воздуха в количествах, многократно превышающих поверхностную сорбцию газов. Мы установили, что поглощенный  $\text{CO}_2$  находится в виде карбонатных ионов, которые, предположительно, ассоциированы с катионами Са и Mg силикатного минерала. Позднее мы выяснили, что в пределе можно достичь количеств карбоната в силикате, сопоставимого с содержанием Са и Mg в минерале. Формально это означает полный перевод силиката в карбонат.

Факт поглощения газов измельчаемыми твердыми телами широко известен. С.В. Икорский и Е.А. Евцкая (1975), а также Баркер и Торкелсон (1975) установили, что при дроблении нефелиновых сиенитов, базальта и кварца на их поверхности адсорбируются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и другие газы, но при этом степень сорбции не превышает 0.05 мас. %. Обнаруженный нами эффект связан не с поверхностной хемосорбцией, а с ранее неизвестным явлением массивированного насыщения аморфизованного минерала диоксидом углерода (содержание  $\text{CO}_2$  в механически активированных образцах достигает 20 мас. % и более). При таких высоких содержаниях карбонатных ионов естественно предположить образование карбонатов, т.е. трансформацию силикатов в карбонаты за счет взаимодействия с  $\text{CO}_2$ . Но в рентгенограммах механически активированных силикатов на фоне общей аморфизации не зафиксировано ни малейших рефлексов карбонатных минералов. Согласно данным ИК спектроскопии, РФА и ЯМР, получающееся в результате продолжительного измельчения вещество схоже по своей природе с охлажденными природными и синтетическими силикатными расплавами, в которых был растворен углекислый газ (Kalinkina *et al.*, 2001, Калинин и др., 2001).

Примечательно, что близкие состояния разупорядоченности кристаллической структуры силиката с внедренными карбонатными ионами достигаются столь разными путями: тонким измельчением в энергонапряженных мельницах и за счет процессов, происходящих при высоких температурах и давлениях, соответствующих магме:  $t \sim 1500^\circ\text{C}$ ,  $P \sim 1$  ГПа (Рис. 1).

Процессы, происходящие при измельчении в механической агатовой ступке силикатного минерала диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , проиллюстрированы на Рис. 2-4. Фурье ИК спектры диффузного отражения исходного и измельченного природного диопсида представлены на Рис. 2, из которого видно, что при измельчении в образцах происходят значительные изменения. В области  $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  характерные полосы “диопсидного” типа уменьшаются. Появляются очень широкая полоса в области  $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  и двойной пик при  $1434\text{--}1511\text{ см}^{-1}$ . После 36 час измельчения две полосы около  $700\text{ см}^{-1}$  практически исчезают, а полосы диопсидного типа в области  $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  заметно сглаживаются, хотя основной пик, соответствующий Si-O валентным колебаниям, оста-

ются. Изменения в спектрах диопсида в области  $700-1100\text{ см}^{-1}$  связаны с нарушениями структуры силиката и аморфизацией при продолжительной механической обработке, что подтверждается данными РФА и Si-29 ЯМР спектроскопии высокого разрешения (Рис. 4). Появление полос в областях  $3300-3500\text{ см}^{-1}$  (валентные ОН колебания) и  $1640\text{ см}^{-1}$  (деформационные ОН колебания) свидетельствует о том, что при измельчении происходит также ощутимая гидратация образца за счет поглощения атмосферной влаги. Появление характерной двойной полосы поглощения  $1420-1515\text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах, растущей с увеличением времени измельчения, говорит об интенсивном насыщении образца карбонатом.

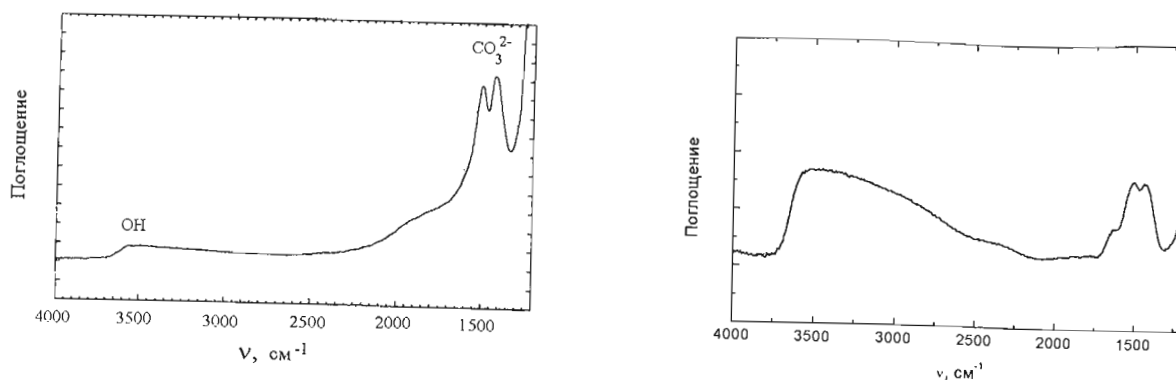


Рис. 1. Слева: ИК спектр  $\text{CO}_2$ -содержащего алюмосиликатного стекла  $\text{CaAl}_{0.8}\text{Si}_{2.9}\text{O}_8$  после охлаждения расплава (Fine, Stolper, 1985/86) (образец приготовлен растворением  $\text{CO}_2$  в силикатном расплаве при температуре  $1450-1625^\circ\text{C}$  и давлении  $1.5-2.5\text{ ГПа}$  в герметичной ампуле, источником  $\text{CO}_2$  служил  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Справа: ИК спектр измельченного природного диопсида (измельчение диопсида проводилось в механической ступке при комнатной температуре,  $\text{CO}_2$  поглощался из воздуха при атмосферном давлении).

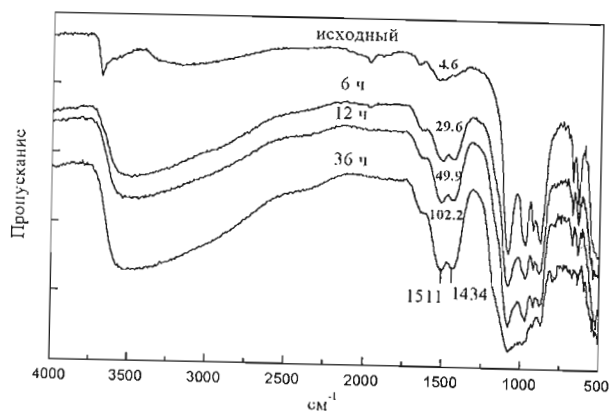


Рис. 2. Фурье ИК спектры диффузного отражения исходного диопсида и после 6, 12 и 36 час измельчения в механической агатовой ступке. Около полос в области  $1430-1515\text{ см}^{-1}$  даны содержания  $\text{CaCO}_3$  (мг на г образца).

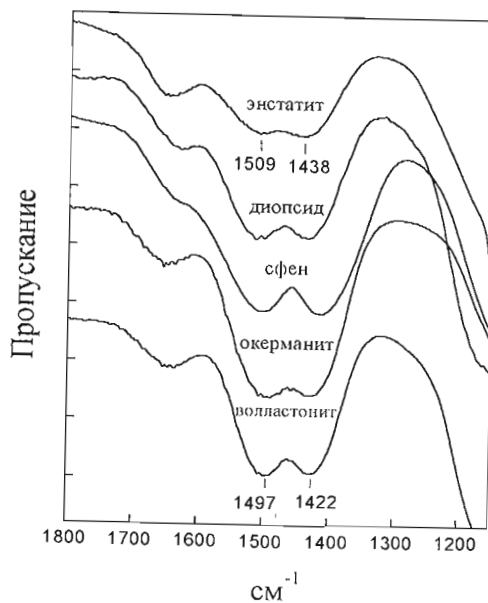


Рис. 3. Фурье ИК спектры диффузного отражения энстатита, диопсида, сфена, окерманита и волластонита после 36 час измельчения в механической агатовой ступке.

Аналогичные процессы протекают при измельчении других изученных силикатов Ca и Mg. Следует отметить, что, несмотря на то, что форма и положение двойной полосы карбонатной группы в ИК спектрах измельченных силикатов Ca и Mg очень близки (Рис. 3), при их детальном рассмотрении можно заметить, что в чисто Mg-силикате энстатите максимумы полос сдвинуты в длинноволновую область. С увеличением содержания Ca в минерале указанные максимумы смещаются в коротковолновую область.

С целью лучшего понимания механизма процесса карбонизации и форм, в которых находится поглощенный  $\text{CO}_2$  в активированных образцах, на примере диопсида проведены специальные исследования с использо-



ванием различных механических активаторов и в контролируемой атмосфере  $\text{CO}_2$ . Механическая активация образцов проводилась в активаторе АЛ-1000 и в планетарной мельнице АГО-2 при центробежном ускорении 40 g. Кинетика сорбции  $\text{CO}_2$  диопсидом в атмосфере чистого диоксида углерода была исследована с использованием активатора АЛ-1000, конструкция которого позволяет контролировать давление внутри герметически закрытого барабана при активации. Показано, что в начальный период активации  $\text{CO}_2$  падает. После механической активации в активаторе АЛ-1000 в атмосфере  $\text{CO}_2$  в течение 580 мин содержание карбоната в образце диопсида достигает 35 мас. %  $\text{CaCO}_3$  (или 15 мас. %  $\text{CO}_2$ ). Такое высокое содержание карбоната не может быть объяснено образованием индивидуальных карбонатов Са и Mg при измельчении в атмосфере  $\text{CO}_2$ , поскольку соответствующие рефлексы отсутствуют в рентгенограмме полностью аморфного измельченного образца. В совокупности с измерениями величины образующейся поверхности, которая многократно меньше необходимой для размещения в один слой молекул поглощенного  $\text{CO}_2$ , экспериментальные данные указывают на то, что  $\text{CO}_2$  при МА, вероятно, проникает в объем структурно разупорядоченного образца по механизму трибосорбции.

С использованием планетарной мельницы АЛ-1000 и специально сконструированной на базе виброистирателя 75Т-ДРМ установки, снабженной датчиком давления, в контролируемой атмосфере  $\text{CO}_2$  проведены эксперименты по определению предельной степени карбонизации минерала диопсида. Если предположить, что максимальное количество поглощенного  $\text{CO}_2$  эквивалентно мольному содержанию СаО и MgO в диопсиде, то это составило бы 26.7 мас. %. Экспериментально установлено, что активация в течение 65 час в атмосфере  $\text{CO}_2$  в виброистирателе приводит к поглощению 21.5 мас. %  $\text{CO}_2$ , после чего процесс поглощения практически прекращается. Вопрос о том, от каких факторов зависит величина предельного насыщения силиката  $\text{CO}_2$  при механических воздействиях, пока остается открытым и требует дальнейшего изучения.

Изменения, происходящие со структурой силиката при продолжительном измельчении в механической ступке, отражены в спектрах ЯМР высокого разрешения на ядрах Si-29 для образцов синтетического и природного диопсида (Рис. 4). Видно, что  $Q_2$ -структура (в кремнекислородном тетраэдре 2 атома кислорода являются мостиковыми, химический сдвиг - 85 м.д.), характерная для исходного диопсида, постепенно трансформируется в  $Q_4$ -структуру (все 4 атома кислорода мостиковые, химический сдвиг - 108 м.д.), присущую кремнезему. Образование кремнезема при продолжительном измельчении и особенно после кислотной обработки тонко измельченных образцов подтверждается данными РФА.

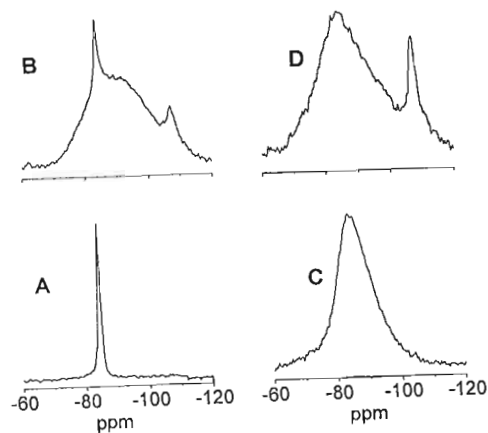


Рис. 4. Спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^{29}\text{Si}$  для образцов синтетического диопсида (А - исходный, В - после 36 час измельчения) и природного диопсида (С - исходный, D - после 36 час измельчения).

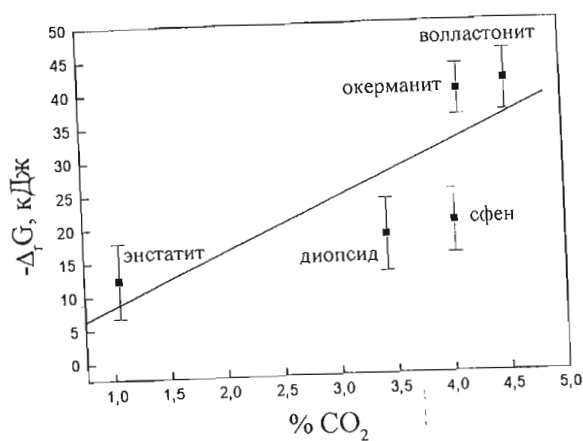
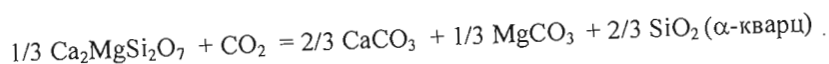


Рис. 5. Взаимосвязь между энергией Гиббса образования карбонатов из силикатов и содержанием  $\text{CO}_2$  в минералах после 36 час измельчения в механической агатовой ступке.

Процесс поглощения  $\text{CO}_2$  силикатными минералами при механической активации с известной долей приближения можно представить в виде реакций образования карбонатов из силикатов с выделением кремнезема. Например, для диопсида такая реакция с образованием кальцита и магнезита может быть представлена в виде:



Установлена зависимость между значениями  $\Delta_r G^\circ$  таких реакций ( $T=298.15 \text{ K}$ ,  $P=0.1 \text{ МПа}$ ) и степенями карбонизации различных силикатных минералов, измельченных в одинаковых условиях (Рис. 5). Тенденция к увеличению степени карбонизации минералов при снижении величины  $\Delta_r G^\circ$  соответствующих реакций перевода силикатов в карбонаты видна совершенно отчетливо.

Наряду с изучением породообразующих минералов нами были проведены эксперименты по МА Са-содержащего рудного титаносиликата – сфена  $\text{CaTiSiO}_5$ . По данным ИК спектроскопии (Рис. 3) сфен также поглощает углекислый газ при МА в виде искаженных карбонатных групп, что согласно РФА сопровождается заметной аморфизацией минерала. По степени карбонизации при МА сфен сопоставим с диопсидом (Рис. 5). Поскольку сфен является потенциальным промышленным источником диоксида титана, мы исследовали влияние МА на степень его кислотного разложения. В литературе описаны методы вскрытия сфена растворами кислот без применения МА. В частности, сернокислотные методы включают твердо- или жидкофазную сульфатизацию сфенового концентрата при достаточно высоких температурах (130-170 °С) и концентрациях (более 70 %) кислоты. Нами показано, что предварительная МА позволяет практически полностью извлечь в раствор из сфена Ti и Са разбавленной азотной кислотой (15-20 %) при комнатной температуре, в твердой фазе при этом остается аморфный кремнезем. Проведение МА сфена в атмосфере  $\text{CO}_2$  позволяет примерно на 10 % увеличить степень вскрытия по сравнению с МА в воздушной среде (Рис. 6), а также улучшает фильтруемость кремнезем-содержащих остатков.

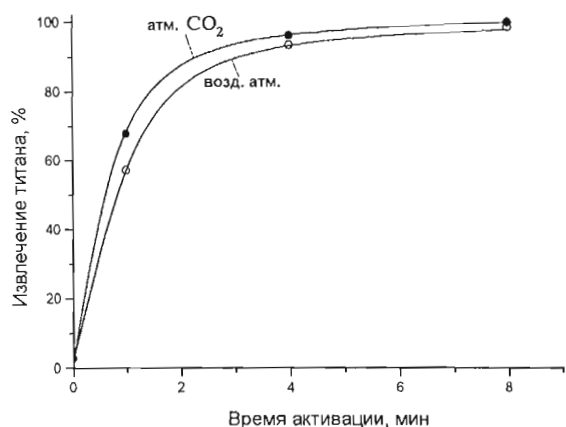


Рис. 6. Степень извлечения Ti в раствор при обработке механически активированных образцов сфена 20 %  $\text{HNO}_3$  в зависимости от времени активации в центробежно-планетарной мельнице АГО-2.

Таким образом, тонкое измельчение силикатов Са и Mg сопровождается не только физическими процессами (уменьшением размеров частиц, ростом удельной поверхности, аморфизацией) но и приводит к глубоким химическим изменениям в образцах за счет поглощения  $\text{CO}_2$  из окружающей атмосферы. Это обстоятельство

может быть использовано для повышения реакционной способности минералов при кислотном вскрытии и для селективного извлечения компонентов при переработке минерального сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32077а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Н.: Наука, 1986. 305 с.
- Икорский С.В., Евецкая Е.А. О сорбции  $\text{CO}_2$  при извлечении газов из горных пород в вакуумной мельнице // Геохимия. 1975. № 11. С. 1712-1719.
- Калинкин А.М., Политов А.А., Болдырев В.В. и др. Эффект глубокой карбонизации диопсида при механической активации в среде  $\text{CO}_2$  // Докл. АН. 2001. Т. 378, № 2. С. 233-237.
- Кулебакин В.Г., Терехова О.Г., Молчанов В.И. и др. Активация вскрытия минерального сырья. Н.: Наука, 1999. 264 с.
- Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. М.: Недра, 1981. 161 с.
- Ходаков Г.С. Сорбционная механохимия твердых неорганических материалов // Колл. журнал. 1994. Т. 56, № 1. С. 113-128.
- Barker C., Torkelson B.E. Gas Adsorption on Crushed Quartz and Basalt // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V 39. N 2. P 212-218.
- Fine G., Stolper E. Dissolved Carbon Dioxide in Basaltic Glasses: Concentrations and Speciation // Earth and Planet. Sci. Lett. 1985/86. V 76. P 263-278.
- Heinicke G. Tribochemistry. Munchen, Wien: Carl Hanser Press, 1984. 495 p.
- Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Forsling W. et al. Sorption of Atmospheric Carbon Dioxide and Structural Changes of Ca and Mg Silicate Minerals During Grinding // Int. J. Miner. Process. 2001. V 61. N 4. P 273-299.

**Примечание редактора.** Авторы пользуются устаревшим названием минерала “сфен”. Его следует называть “титанит”.

## ТОНКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ: МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Е.В. Калинин, А.М. Калинин, В.Н. Макаров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КИЦ РАН, Апатиты.

В предыдущих работах мы установили, что наблюдается аналогия между процессом растворения углекислого газа в силикатных расплавах в условиях, соответствующих магме, и процессом поглощения  $\text{CO}_2$  из атмосферы в условиях окружающей среды при измельчении Ca и Mg содержащих силикатных минералов в энергонапряженных мельницах.

Известно, что для исследования механизмов растворения  $\text{CO}_2$  в силикатных расплавах широко применяется метод ИК спектроскопии, который дает прямую информацию о том, как на молекулярном уровне  $\text{CO}_2$  растворяется в силикатных стеклах и влияет на структуру силикатной матрицы. Благодаря типично ковалентным связям между атомами C и O,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  сохраняют характер изолированных частиц, даже когда внедряются в другие структуры, что облегчает их идентификацию. Малейшие изменения их конфигурации отражаются на форме и положении соответствующих полос поглощения в ИК спектре. Это дает информацию о структурном окружении растворенных частиц и может быть использовано для моделирования пути, посредством которого они внедряются в силикатный расплав или аморфизованную силикатную матрицу минерала.

Как установлено нами ранее, в результате продолжительного измельчения на воздухе или в атмосфере  $\text{CO}_2$  в ИК спектрах образцов силикатных минералов (диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , волластонита  $\text{CaSiO}_3$ , окерманита  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) появляется характерная двойная полоса поглощения искаженных  $\text{CO}_3^{2-}$ -групп в области 1420-1515  $\text{cm}^{-1}$ , очень близкая по форме и положению к уникальному двойному пику в спектрах диопсидных, Са-алюмосиликатных и (Са+Mg)-базальтовых стекол, содержащих растворенный диоксид углерода. В ИК спектрах карбонатных минералов (кальцит, доломит) присутствует нерасщепленный одиночный пик ( $\sim 1415 \text{ cm}^{-1}$ ), соответствующий  $\nu_3$  валентному колебанию неискаженной  $\text{CO}_3^{2-}$  группы, в которой все связи C-O эквивалентны. Если же кислородные атомы карбонатной группы взаимодействуют с другими окружающими их атомами (например, силикатной или алюмосиликатной матрицы), связи C-O перестают быть эквивалентными и симметрия карбонатной группы нарушается, что приводит к появлению расщепленной полосы  $\nu_3$  валентных колебаний искаженных  $\text{CO}_3^{2-}$  групп.

В работах по изучению растворения  $\text{CO}_2$  в силикатных расплавах отмечается сильная зависимость как растворимости, так и форм нахождения углекислого газа от состава расплава, в частности, от соотношения Ca и Na в химической формуле минерала, а также от степени замещения Si на Al в алюмосиликатной матрице. Величина расщепления  $\nu_3$  полосы  $\text{CO}_3^{2-}$  группы пропорциональна степени ее искажения. Следовательно, величину  $\nu_3$  можно использовать для изучения зависимости механизма растворения  $\text{CO}_2$  от состава расплава, а в нашем случае, как мы полагаем, от состава минерала. Учитывая выявленные аналогии между процессами "растворения"  $\text{CO}_2$  в наших аморфизованных измельчением силикатных минералах и в силикатных расплавах, мы исследовали, как влияет состав минерала (на примере плагиоклазов и некоторых (Ca,Mg)-содержащих силикатов) на форму и положение полосы поглощения карбонатной группы в ИК спектре механоактивированных образцов. По химическому составу плагиоклазы отличаются от изученных ранее Са- и Mg-содержащих силикатов наличием атомов Na и Al.

Ввиду того, что крайние члены ряда плагиоклазов, представляющие чисто Na-алюмосиликат альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и чисто Са-алюмосиликат анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , чрезвычайно редки, мы использовали имеющиеся в нашем распоряжении мономинеральные фракции лабрадора, содержащего 57 % анортитового компонента (Коростенский плутон, Украина), и олигоклаза, содержащего 19 % анортитового компонента (Чалмозеро, Кольский п-ов).

Из Рис. видно, что  $\nu_3$  полосы карбонатных групп в механоактивированных Na-содержащих алюмосиликатах расщепляются почти идентично, но совершенно иначе, чем в Са- и Mg-содержащих силикатах. При этом величина расщепления  $\nu_3$  полосы ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) в спектрах механоактивированных алюмосиликатов значительно больше, чем в случае исследованных ранее Са- и Mg-содержащих силикатов ( $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$ ). Это свидетельствует о значительно большем искажении карбонатной группы в аморфизованной алюмосиликатной матрице, что обусловлено присутствием Na и Al в составе изученных минералов. Примечательно, что выявленная нами зависимость во многом совпадает с описанной в литературе аналогичной зависимостью для силикатных расплавов (Fine, Stolper, 1985, Brooker *et al.*, 2001).

В предыдущей работе с использованием термодинамического подхода мы выявили приблизительно линейную зависимость между количеством поглощенного при тонком измельчении (Са, Mg)-содержащих силикатных минералов углекислого газа и стандартной энергией Гиббса реакций образования кристаллических карбонатов и кварца при взаимодействии минералов с  $\text{CO}_2$ . Отметим, что кристаллические карбонаты и  $\alpha$ -кварц не образуются в ходе тонкого измельчения изучаемых минералов на воздухе или в атмосфере  $\text{CO}_2$  даже в случае предельного насыщения их карбонатом, а рассматриваются только в целях моделирования.

Для алюмосиликатных минералов ряда плагиоклазов упомянутая выше зависимость не выполняется. Мы попытались объяснить экспериментальные факты следующим образом. Процесс “растворения”  $\text{CO}_2$  в аморфизованном измельчением силикате можно условно представить в виде последовательности 3 стадий:

- взаимодействие силикатного или алюмосиликатного минерала с  $\text{CO}_2$  с образованием кристаллических карбонатов и  $\text{SiO}_2$  или  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- аморфизация силикатного  $\text{SiO}_2$  или алюмосиликатного  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  компонента;
- “растворение” новообразованных кристаллических карбонатов в аморфизированной силикатной или алюмосиликатной матрице.

В этом случае изменение стандартной энергии Гиббса для всего процесса можно представить в виде суммы трех слагаемых:

$$\Delta G^{\Sigma} = \Delta G^{(1)} + \Delta G^{(2)} + \Delta G^{(3)}, \text{ где}$$

$\Delta G^{(1)}$  – вклад в изменение стандартной энергии Гиббса за счет реакций превращения кристаллических силикатов в карбонаты;

$\Delta G^{(2)}$  – изменение стандартной энергии Гиббса реакции превращения кристаллического  $\text{SiO}_2$  в аморфное вещество (он одинаков для всех изученных нами силикатов, поскольку его величина не зависит от наличия в формуле минерала различных модифицирующих силикатную матрицу катионов);

$\Delta G^{(3)}$  – вклад в изменение стандартной энергии Гиббса за счет взаимодействия веществ, образованных в ходе первой и второй стадий.

Учитывая близость физико-химических свойств Ca и Mg, можно предположить, что величина  $\Delta G^{(3)}$  примерно одинакова при “растворении”  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в аморфном  $\text{SiO}_2$ . Следовательно, разница в общем изменении энергии Гиббса  $\Delta G^{\Sigma}$  для (Ca, Mg)-содержащих силикатных минералов будет определяться различиями в величинах  $\Delta G^{(1)}$ , которые рассчитываются с использованием справочных данных. Иными словами, значения  $\Delta G^{(1)}$  для (Ca, Mg)-содержащих силикатов могут служить критерием способности поглощать  $\text{CO}_2$  при МА.

Для (Ca, Na)-содержащих алюмосиликатных минералов ситуация другая. Во-первых,  $\Delta G$  для конверсии чистого альбита в карбонат натрия – большая положительная величина (~ 58 кДж), т.е. процесс термодинамически невыгоден. С другой стороны, согласно экспериментальным данным, альбит и лабрадор, заметно отличаюсь по содержанию Ca, проявляют практически одинаковую склонность к карбонизации. Мы предполагаем, что приблизительно одинаковая степень карбонизации (Na, Ca)-содержащих алюмосиликатов с разным содержанием Ca (в отличие от (Ca, Mg)-содержащих силикатов) объясняется тем, что термодинамически невыгодное образование  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на первой стадии компенсируется на третьей стадии, когда “растворение” новообразованного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , по-видимому, значительно выгоднее по сравнению с  $\text{CaCO}_3$ .

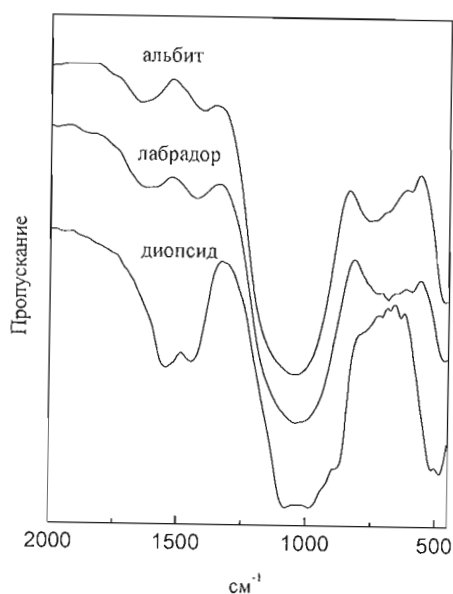


Рис. ИК спектры (область 2000-450  $\text{cm}^{-1}$ ) образцов альбита, лабрадора и диопсида, измельченных в планетарной мельнице АГО-2 в атмосфере  $\text{CO}_2$  в течение 25 мин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fine G., Stolper E. The Speciation of Carbon Dioxide in Sodium Aluminosilicate Glasses // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1985. V 91. N 2. P 105-121.
- Brooker R.A., Kohn S.C., Holloway J.R. *et al.* Structural Controls on the Solubility of  $\text{CO}_2$  in Silicate Melts. Pt II: IR Characteristics of Carbonate Groups in Silicate Glasses // *Chem. Geol.* 2001. V 174. N 1-3. P 241-254.

# ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЕГМАТИТОВ КИРОВОГОРСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОГО ЩЕБНЯ

В.В. Лашук, Т.П. Белогурова, Т.Т. Усачева

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты.

Использование вскрышных пород рудных месторождений для производства строительных материалов – важный аспект рационального использования сырья и снижения влияния отвалов на окружающую среду. Невещающие породы характеризуются высокой неоднородностью состава и структуры (Макаров, 1998; Макаров, Лашук, 1999). Поэтому актуальна оценка их влияния на качество сырья для производства строительных материалов. Основанием для исследований послужила разведка глубоких горизонтов Кировогорского железорудного месторождения и оценка запасов сырья для производства щебня. Объект изучения – пегматиты, доля которых в продуктивной толще гнейсов – 15 % (Лашук и др., 2002, 2003; Лашук, Усачева, 2003). Далее представлены результаты изучения связей минерального состава и структуры с различными свойствами пегматитов. Их классификация по минеральному составу и структуре дана в табл. 1.

Таблица 1. Средние значения минерального состава и структурных показателей пегматитов.

Разновидности (проба)	Минеральный состав <sup>1</sup> , об. %				Структурные показатели <sup>2</sup>			
	Pl	Fsp	Q	mc	D <sub>ср</sub> , мм	Kф	Kнр	Kнф
Пегматит, 4 пробы, в т.ч.:	34.7-72.3 <sup>3</sup>	15.3-43.3	8.6-20.2	0.2-1.8	0.32-0.66	1.42-1.95	5.49-7.51	2.67-3.01
плаггиоклазовый, тонко-кристаллический класса А (1 проба)	67.0	20.8	11.7	0.5	0.23	1.35	8.67	2.47
то же, класса Б (2 пробы)	66.5	15.4	16.5	1.1	0.47	1.74	6.03	2.97
калишпатовый, класса В (1 проба)	39.4	<b>52.5</b>	7.2	0.5	<b>0.75</b>	1.65	5.03	<b>3.08</b>

Примечания: 1 – минералы (Богатиков, 1981): Pl (176 опр.) – плаггиоклаз, Fsp (244) – калишпат, Q (311) – кварц, mc (40) – слюда; структурные показатели (Ржевский, Новик, 1978): D<sub>ср</sub> – зернистость, Kф – коэффициент формы, Kнф и Kнр – коэффициенты неоднородности по форме и размерам минеральных зерен; 2 – подчеркнуты показатели, распределение ошибок которых соответствуют нормальному закону по t-критерию Стьюдента (Румшицкий, 1971); 3 – границы доверительного интервала среднего значения с надежностью 0.95; 4 – жирно или курсивом отмечены средние, значимо большие или меньшие среднего по генеральной выборке с достоверностью 0.95.

На заключительной стадии формирования пегматитов имел место кварц-калишпатовый метасоматоз, который сопровождается перекристаллизацией и увеличением зернистости. При этом растет их неоднородность по форме и однородность по размерам минеральных зерен. Признаковая структура связей минерального состава со структурными показателями пегматитов в двухфакторной системе имеет вид (Белонин и др., 1982):

$$1\phi (69) 0.97 K\phi 0.89 D 0.88 V_{Pl} 0.84 V_Q 0.82 V_{Fsp} \mathbf{0.55 mc} , 2\phi (15) \mathbf{0.74 mc} \quad (1)$$

Для пегматитов главную роль играют структурные показатели, меньшую – минеральный состав. Об этом говорят показатели факторных нагрузок в последовательности от больших к меньшим: структурные показатели (Kф>D) и содержания минералов (Pl>Q>Fsp>mc). Изменение структуры пород сопровождается ослуждением, о чем говорит показатель содержания слюд, общий для двухфакторной системы. Регрессионные модели зависимостей структурных показателей от минерального состава имеют вид:

$$K\phi = 1.016 + 0.028 V_Q + 0.009 V_{Fsp}; (R_{mn} = 0.94, F = 63.53, t_Q = 6.30, t_{Fsp} = 5.04) \quad (2)$$

$$D = 0.129 + 0.008 V_{Fsp} + 0.009 V_Q; (R_{mn} = 0.88, F = 29.95, t_{Fsp} = 5.51, t_Q = 2.54) \quad (3)$$

Коэффициент формы и средний размер минеральных зерен пегматитов зависят главным образом от соотношения калиевого полевого шпата и кварца. Расчетные показатели, полученные по моделям (2) и (3) хорошо согласуются с исходными данными (на 85 и 77 %). Характеристика физико-механических свойств разновидностей пегматитов представлена в табл. 2. Процессы кварц-калишпатового метасоматоза обуславливают увеличение прочности пород. Но в связи с перекристаллизацией увеличивается зернистость, пористость и понижается солестойкость пегматитов. В изученных разновидностях наиболее выражены изменения предела прочности при сжатии в водонасыщенном состоянии и пористости. Признаковая структура зависимости минерального состава и структурных показателей пегматитов с указанными свойствами в двухфакторной системе имеет вид:

$$1\phi (62) 0.94 D 0.94 K\phi 0.86 V_{Fsp} 0.84 V_{Pl} 0.76 V_Q \mathbf{0.75 R'_{сж}} \mathbf{0.68 \Pi} , 2\phi (19) 0.76 V_{mc} \mathbf{-0.54 \Pi} \mathbf{-0.53 R'_{сж}} \quad (4)$$

Процессы калишпатизации сопровождаются повышением прочности и пористости пород, о чем свидетельствует приуроченность этих показателей к двум факторам. В “структурном” факторе (1ф) все показатели однонаправлены, в “слюдяном” (2ф) показатели прочности и пористости противоположны показателю содержания слюд. По значениям факторных нагрузок видно, что по степени влияния на физико-механические свойства показатели распределяются так:  $D > Kф > V_{Fsp} > V_{Pl} > V_Q > V_{mc}$ .

Таблица 2. Характеристика средних значений пористости и прочности пегматитов в водонасыщенном состоянии и зернового состава щебня фракции 10-20 мм.

Порода, разновидность; класс (число проб)	Пористость, П, %	Прочность на сжатие, $R'_{сж}$ , Па	Выход щебня, $V_{щ}$ , %	Зерна слабых пород, $M_{зсп}$ , вес. %	Зерна лещадной формы, $M_{злф}$ вес. % (гр. щебня)
Пегматит, 4 пр., в т.ч.:	$1.43 \pm 0.17^1$	$141 \pm 24$	43.7-51.1	0.1-3.9	10-31 (I-III)
Тонкокрист., А (1)	0.98	111	46.0	1.6	14 (I)
то же, Б (2)	<b>1.65</b>	122	47.2	2.8	27 (III)
то же, В (1)	<b>1.70</b>	<b>206</b>	49.1	0.9	15 (I)

Примечания: 1 – доверительная оценка ( $\epsilon$ ) при надежности 0,95; 2 – жирно или курсивом отмечены средние, значительно большие или меньшие среднего по генеральной выборке с достоверностью 0.95.

Максимальные корреляции установлены между прочностью при сжатии в водонасыщенном состоянии и содержанием калишпатов в породе. Регрессия имеет вид:

$$R'_{сж} = 98.893 + 1.411 V_{Fsp}; (R=0.82) \quad (5)$$

Расчетные показатели, полученные по этой модели, согласуются с исходными данными на 67 %. Щебень характеризуется выдержанными показателями, за исключением содержания зерен слабых пород и зерен лещадной формы. Признаковая структура взаимозависимостей минерального состава и структуры пегматитов с содержаниями зерен слабых пород и зерен лещадной формы в координатах двух факторов имеет вид:

$$1ф (55) 0.96 Kф 0.87 V_{Pl} 0.85 V_Q 0.84 D 0.75 V_{Fsp} 0.60 mc, \quad 2ф (24) 0.88 M_{злф} 0.77 M_{зсп} \quad (6)$$

Показатели содержания зерен слабых пород и зерен лещадной формы приурочены ко второму фактору, который условно можно назвать “фактором качества зерен щебня”. Регрессии содержания зерен слабых пород и лещадной формы от минерального состава и структурных показателей имеют вид:

$$M_{зсп} = -3.642 + 7.831 Kф - 8.22 D - 0.104 V_Q \quad (R_{мин} = 0.55, F = 2.33, t_{Kф} = 2.28, t_D = 2.17, t_{V_Q} = 1.28) \quad (7)$$

$$M_{злф} = 13.182 + 1.824 V_{mc} - 0.191 V_{Fsp} + 8.882 Kф \quad (R_{мин} = 0.74, F = 6.31, t_{mc} = 2.42, t_{Fsp} = 3.15, t_{Kф} = 2.57) \quad (8)$$

Увеличение в щебне содержания зерен слабых пород связано с влиянием их гнейсовидной текстуры на контакте пегматита с гнейсами. Этому показателю противоположны мелкозернистая структура и содержание кварца (7). На показатель содержания зерен лещадной формы влияют, главным образом, гнейсовидная текстура и биотитизация (8). Расчетные показатели по моделям (7) и (8) согласуются с исходными данными на 50 и 52 %. Прочностные показатели пегматитового щебня и его коррозионные свойства приведены в табл. 3.

Таблица 3. Прочностные показатели пегматитового щебня и его коррозионные свойства (фракция 10-20 мм).

Разновидность пегматита (число проб)	Дробимость в цилиндре, потеря массы, ДР, %	Истираемость в барабане, потеря массы, И, %	Устойчивость щебня против распадов, потеря массы, $U_{стр}$ , %	Морозостойкость, потеря массы после 300 циклов, F300, %
Пегматит, 4 пр., в т.ч.:	8.0-14.8 <sup>1</sup>	14.3-23.9	0.4-0.9	1.4-2.6
Тонкокрист., А (1)	9.2	14.4	<b>1.0</b>	1.6
то же, класс Б (2)	10.8	19.8	0.3	2.3
то же, класс В (1)	14.7	22.4	0.2	1.8

Примечания: 1 – границы доверительного интервала среднего значения с надежностью 0.95; 2 – жирно или курсивом отмечены средние, значительно большие или меньшие среднего по генеральной выборке с достоверностью 0.95.

Калишпатизация вызывает некоторое увеличение потери массы щебня после испытаний на прочность в цилиндре, истираемость – в полочном барабане. Признаковая структура зависимостей минерального состава и структуры пегматитов с выходом щебня, его прочностными и коррозионными свойствами имеет вид:

$$1ф (45) 0.96 Kф 0.95 D 0.81 V_{Fsp} 0.79 V_{Pl} 0.76 V_Q 0.70 ДР 0.56 V_{щ}; \quad 2ф (20) 0.91 U_{стр} - 0.87 И; \quad 3ф (15) - 0.82 F300 0.52 ДР \quad (9)$$

С показателями минерального состава и структуры связаны дробимость и выход щебня (1ф), меньше – устойчивость структуры щебня к распадам, истираемости (2ф) и морозостойкости (3ф). Регрессионные модели зависимости выхода щебня, его прочности и коррозионной стойкости от минерального состава и структуры имеют вид:

$$ДР=15.496+11.26 D-5.708 Kф+0.03 V_{pl}; \text{ где } R_{mn}=0.80, F=9.35, t_D=3.99, t_{Kф}=2.57, t_{pl}=1.76 \quad (10)$$

$$И=17.035+14.154 D-0.087 V_{Fsp}-0.145 V_Q; \text{ где } R_{mn}=0.79, F=8.91, t_D=4.92, t_{Fsp}=3.00, t_{VQ}=2.97 \quad (11)$$

$$MPЗ=1.224+0.68 Kф-0.012 V_{Fsp}; \text{ где } R_{mn}=0.74, F=10.427, t_{Kф}=4.36, t_{Fsp}=4.14 \quad (12)$$

$$U_{стр}=0.58-1.268 D+0.01 V_{Fsp}+0.013 V_Q; \text{ где } R_{mn}=0.67, F=4.78, t_D=3.78, t_{Fsp}=2.80, t_{VQ}=2.19 \quad (13)$$

$$V_{щ}=48.015+14.73 D-0.01 V_{Fsp}; \text{ где } R_{mn}=0.61, F=5.00, t_D=2.62, t_{Fsp}=1.20 \quad (14)$$

Расчетные показатели по моделям (10-14) согласуются с исходными на 69, 63, 73, 59, 86 %. По силе связи ( $R_{mn}$ ) с составом и структурой пегматита показатели распределяются так:  $ДР > И > MPЗ > U_{стр} > V_{щ}$ . Дробимость щебня (10) в основном зависит от зернистости ( $D_{cp}$ ) и коэффициента формы ( $Kф$ ), меньше – от содержания плагиоклаза. Истираемость в полочном барабане зависит от содержания калишпата и кварца, меньше – от зернистости (11). На устойчивость щебня против распадов (13) влияют те же факторы, но их характер противоположен истираемости (11). Морозостойкость (12) и выход щебня (14) зависят от степени калишпатизации, а также гнейсовидности и зернистости. В целом установлено, что максимальная изменчивость ( $K_{var} > 1.00$ ) характерна для содержаний калишпата и слюд, а также содержания зерен лещадной формы. Как показал корреляционный анализ, в изучаемой системе наиболее важными являются структурные показатели, менее – показатели прочности, минерального состава, зернового состава щебня и его коррозионной стойкости. Методом главных компонент выделены 3 фактора, которые по максимальным значениям факторных нагрузок условно можно назвать “полевошпатово-структурным” (1ф), “качества зернового состава” (2ф) и “коррозионной стойкости” (3ф).

Таким образом, комплексные исследования зависимостей технологических свойств щебня с минеральным составом, структурой и физико-механическими свойствами пегматитов показали, что основной причиной неоднородностей их состава и свойств являются процессы кремнезем-калиевого метасоматоза периферических частей жил и тел на контакте с гнейсами. Характерные особенности пегматита – резкие колебания содержаний плагиоклазов и калиевых полевых шпатов, устойчивые – кварца и слюд. Минимальные содержания слюд и преобладание трехкомпонентной системы лейкократовых минералов обуславливают однородность материала. Об этом свидетельствуют выдержанные показатели плотности пород и насыпной плотности щебня. Разработанные регрессионные модели отображают особенности минерального состава и структуры пегматитов. При их помощи можно прогнозировать основные технологические показатели щебня. При содержании пегматита во вскрышных породах более 30 % прочность щебня понижается от марки 1200 до 1000.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белонин М.Д., Голубева В.А., Скублов Г.С. Факторный анализ в геологии. М.: Недра, 1982. 269 с.
- Богатиков О.А. (Ред.) Классификация и номенклатура магматических горных пород: Справочное пособие. М.: Недра, 1981. 160 с.
- Лашук В.В., Белогунова Т.П., Усачева Т.Т. и др. Технологические особенности использования вскрышных пород Кировогорского железорудного месторождения в Мурманской обл. для производства строительного щебня // Тр. Всерос. научн. чтений, посв. 70-летию М.В. Мохосоева. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2002. С. 143-144.
- Лашук В.В., Белогунова Т.П., Усачева Т.Т. и др. Оценка вскрышных пород Кировогорского железорудного месторождения Мурманской обл. в качестве сырья для производства строительного щебня // Минералогия техногенеза-2003. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. С. 99-105.
- Лашук В.В., Усачева Т.Т. Вскрышные породы Кировогорского месторождения как сырье для получения щебня // Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского п-ова. Ч. 1. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. С. 157-170.
- Макаров В.Н. Экологические проблемы хранения и утилизации горнопромышленных отходов. Ч. 1. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1998. 125 с.
- Макаров В.Н., Лашук В.В., Усачева Т.Т. Научные принципы оценки вскрышных пород рудных месторождений в качестве сырья для производства декоративно-облицовочного камня // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. Т. 3. С.-Пб: Изд-во СПбГУ, 1999. С. 108.
- Ржевский В.В., Новик Г.Я. Основы физики горных пород. М.: Недра, 1978. 390 с.
- Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов экспериментов. М.: Наука, 1971. 192 с.

Д.В. Макаров. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты.

Процессы окисления сульфидных минералов исследованы многими учеными. Применительно к флотации и гидрометаллургии они наиболее подробно освещены в (Woods, 1984; Чантурия, Вигдергауз, 1993). Окислительные процессы на сульфидных месторождениях рассмотрены в (Свешников, 1967; Сахарова, Лобачева, 1978; Бугельский, 1999). В частности, интерес обогатителей к этой проблеме обусловлен тем, что процессы окисления имеют место при измельчении и флотации руд и оказывают заметное влияние на поведение рудных минералов. Регулируя окисление, удается добиться разделения сульфидов при переработке руд (Бочаров, 2002). В последние годы внимание уделяется исследованию окисления сульфидных минералов и в составе отходов горнорудной промышленности (Калинников и др., 2002). В работе (Shaw *et al.*, 1998), где рассматривается кислотный дренаж сульфидсодержащих отходов, выделены несколько факторов, определяющих процессы окисления: pH растворов, контактирующих с сульфидными минералами; поверхность и морфология минералов; концентрация кислорода и  $Fe^{3+}$  в растворе; температура; гальванические взаимодействия контактирующих сульфидов; бактериальные взаимодействия.

Очевидно, роль того или иного механизма окисления сульфидов определяется физико-химическими условиями. В тоже время, ряд экспериментов свидетельствует, что электрохимические процессы вносят наибольший вклад, они подобны коррозии металлов с сопряженным и иногда территориально разделенным протеканием анодной и катодной реакции. Так, Janzen *et al.* (2000) изучавшие кинетику растворения пирротина  $Fe_{1-x}S$ , установили, что в основном происходит окислительное растворение под действием кислорода и ионов  $Fe^{3+}$ . Скорости этих процессов одного порядка. Неокислительное растворение носит сугубо подчиненный характер. Известно, что сульфидные минералы обладают электронной проводимостью, обуславливающей наличие скачка потенциала на границе сульфид-раствор (Woods, 1984; Чантурия, Вигдергауз, 1993). Пентландит  $(Fe,Ni)_9S_8$ , ковеллин  $CuS$ , галенит  $PbS$  и пирротин по проводимости приближаются к металлам. К минералам-полупроводникам с хорошей проводимостью можно отнести пирит  $FeS_2$ , борнит  $Cu_5FeS_4$ , халькозин  $Cu_2S$ , халькопирит  $CuFeS_2$ , арсенипирит  $FeAsS$  (Чантурия, Вигдергауз, 1993).

Для оценки роли электрохимических процессов и последовательности окисления сульфидных минералов были измерены их потенциалы в условиях, моделирующих хранение техногенных продуктов. Для исследований применяли стандартную электрохимическую ячейку. Сульфидные минералы представляли собой торцевые электроды, поверхность которых полировали. В качестве электрода сравнения использовали  $Cl-Ag$  электрод. Измерение разности потенциалов осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50.1, время измерений составляло до 100 час. Условия насыщенного воздухом раствора в зоне аэрации хвостохранилища моделировали в открытой ячейке со свободным доступом воздуха. Раствор с недостатком кислорода (зона хвостохранилища ниже уровня оборотных и грунтовых вод) моделировали продувкой через электролит  $Ag$  с изоляцией ячейки через гидравлический затвор. Как показано ранее (Чантурия и др., 2000), по соотношению рудных и нерудных минералов сульфидсодержащие отходы и заскладированные руды можно разделить на две группы. Первую составляют продукты, в которых содержания сульфидов и нерудных минералов соизмеримы. Образующиеся при окислении сульфидов кислоты и кислые соли не могут быть нейтрализованы взаимодействием с нерудными минералами. Поровые растворы характеризуются устойчивой кислой реакцией с преобладанием сульфат-ионов. Для измерений выбраны растворы  $H_2SO_4$ ,  $FeSO_4$  и  $FeCl_3$ . Сульфатные растворы моделируют техногенные продукты первой группы. Использование растворов хлорида  $Fe^{3+}$  разной концентрации обусловлено проводимостью исследованиями по выщелачиванию сульфидных концентратов в хлоридных растворах (Dutrizac, 1992). Вторую группу (около 90 % от общего числа) составляют продукты, в которых содержание нерудных минералов на порядок и более превышает содержание сульфидов. Величина pH поровых растворов, соотношение в них сульфат- и гидрокарбонат-ионов в этом случае будут зависеть от состава нерудных минералов. Известно, что в заскладированных горнопромышленных отходах, содержащих неустойчивые к выветриванию нерудные минералы, состав электролитов сульфатно-карбонатный (Чантурия и др., 2000). Поэтому измерения, моделирующие условия второй группы проводили в растворе углекислого калия (7 г/л, pH 10.5).

В результате проведенных измерений в 0.1 N растворе  $H_2SO_4$  для стационарных потенциалов в воздушной атмосфере над раствором установлен следующий ряд в порядке убывания: пирит>пирротин>пентландит>галенит>железистый сфалерит (Рис. 1). При продувке раствора  $Ag$  потенциалы сульфидов располагаются в той же последовательности, но потенциалы минералов несколько отрицательнее. Исходя из полученного ряда потенциалов, в первую очередь будут подвержены окислению сфалерит и галенит. Эти минералы относятся к весьма распространенным сульфидам. Отметим, что при окислении сфалерита основную опасность для окружающей среды несут катионы  $Zn$  и  $Cd$ , содержащиеся в виде изоморфных примесей. Окисление сфалерита может создать концентрации цветных металлов в поровых растворах, многократно превышающие ПДК, и загрязнение поверхностных и подземных вод. В галените устанавливаемые химическим анализом примеси  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Bi$  и  $As$  связаны, как правило, с микровключениями других минералов. Продукты окисления галенита  $PbO$ ,  $Pb(OH)_2$  и  $PbSO_4$  нерастворимы в воде. Вследствие этого загрязнение  $Pb$  более вероятно в непосредственной близости от источника (Калинников и др., 2001).



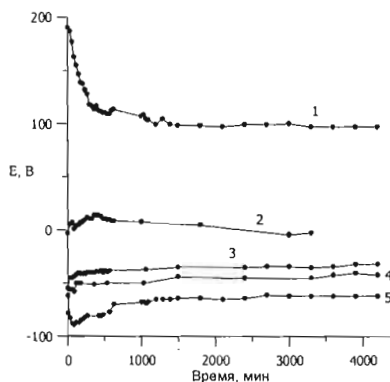


Рис. 1. Потенциалы сульфидных минералов в растворе серной кислоты относительно Cl-Ag электрода сравнения в атмосфере воздуха: 1 – пирит; 2 – пирротин; 3 – пентландит; 4 – галенит; 5 – железистый сфалерит.

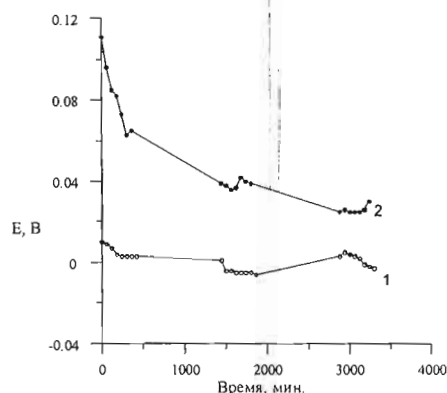
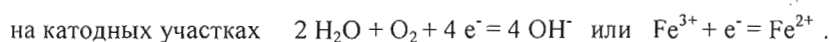


Рис. 2. Потенциалы пирита в деаэрированных Ag растворах  $FeCl_3$  относительно Cl-Ag электрода сравнения. Концентрации растворов: 1- 0.025 N; 2- 0.2 N.

В деаэрированном Ag растворе  $FeCl_3$  (pH=1.96) получен другой ряд потенциалов в порядке убывания: пирротин > халькопирит > пирит > сфалерит > пентландит > галенит. При переходе к растворам солей  $Fe^{3+}$  характерно смещение потенциала пирротина в анодную область относительно других сульфидов. Очевидно, это связано с изменением потенциалопределяющей реакции минерала. Рис. 2 иллюстрирует зависимость величины стационарного потенциала пирита от концентрации ионов  $Fe^{3+}$ . В случае большей активности окислителя в растворе потенциал принимает более положительное значение, при этом растет скорость окисления и, возможно, изменяется механизм процесса: происходит окисление сульфидной S до более высоких степеней окисления. Известно, что сила катодного тока прямо пропорциональна разности активностей окислителя в объеме раствора и у поверхности минерала и обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя. При достаточно большой скорости диффузии возможен переход к электрохимической кинетике, что наблюдается при хранении горно-промышленных отходов при попеременном увлажнении – высыхании или в тонких пленках электролита. При этом образование продуктов, неблагоприятно влияющих на окружающую среду, протекает более интенсивно.

Разность потенциалов, определяющая электрохимическое окисление минералов, может возникнуть вследствие неоднородности сульфидных зерен и наличия сростков с другими сульфидными или оксидами. Раскрытые сульфидные зерна неоднородны по химическому составу и кристаллической структуре (моноклинный и гексагональный пирротина, сфалериты с разным содержанием Fe), некоторые сульфиды имеют дефектную структуру и неравномерное распределение дефектов; различные грани, грани и ребра, ребра и вершины одного и того же кристалла имеют различный потенциал (Чантурия и др., 1998). Для сульфидных минералов характерно образование сростков. Нахождение сростков сульфидов в агрессивной среде приводит к тому, что скорость окисления электроположительного минерала замедляется, а более электроотрицательного ускоряется (Скорчеллетти, 1973). Роль гальванозффекта при флотации сульфидов исследована рядом авторов (Bozkurt *et al.*, 1998, Pozzo *et al.*, 1990, Rao, Finch, 1988). Процессы, протекающие на различных участках поверхности минералов, могут быть описаны следующими схемами:



Микроскопические исследования сростков пирита, галенита и сфалерита после обработки 0.05 N раствором  $FeSO_4$  в режиме попеременного увлажнения-высыхания (16 час) показали, что наблюдается преимущественное окисление галенита, особенно интенсивное вблизи контакта с пиритом. Это обусловлено более отрицательным потенциалом PbS и относительно низкой электропроводностью раствора (Скорчеллетти, 1973). В сростках со сфалеритом окисление поверхности галенита менее интенсивно. Очевидно, с такими же процессами связано изменение кинетики окислительного процесса и его механизма, зафиксированное при спектроскопических исследованиях смеси сульфидных минералов. Сопоставление спектров обработанных в режиме попеременного увлажнения-высыхания 0.05 N раствором  $FeSO_4$  пирита и смеси галенита и пирита показало существенные различия. Так как электродный потенциал галенита отрицательнее, на его поверхности преимущественно протекает анодная реакция. Наглядно в этом плане сопоставление ИК-спектров диффузного отражения галенита, обработанного 10 час и обработанной в тех же условиях смеси галенита и пирита, которое представлено на Рис.3. На спектрах галенита из смеси минералов фиксируются полосы, отвечающие образованию сульфата ( $600, 629, 970, 1170 \text{ см}^{-1}$ ), тиосульфата ( $986 \text{ и } 1129 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоната ( $1410 \text{ см}^{-1}$ ) Pb (Donato *et al.*, 1999), в то время как после обработки одного галенита заметных изменений спектра не наблюдается.

Результаты микроскопических исследований сульфидов “лежалых” хвостов обогатительной фабрики в п. Африканда показали, что в сростках различных сульфидных минералов друг с другом и магнетитом произошли значительные изменения: наблюдалось замещение пирротина гидроксидами Fe. Кроме того, зафиксировано

окисление моноклинного пирротина в контакте с гексагональным (Калинников и др., 2002). Электрохимическое окисление пирротина, пирита, пентландита, халькопирита, галенита и магнетита в карбонатных растворах исследованы нами с применением методов линейной вольтамперометрии, потенциометрии, рентгенофазового, оптического, электронномикроскопического, химического и дифференциально-термического анализов в работах (Чантурия и др., 1999; Макаров и др., 1999, 2000, 2004). Определены потенциалы окисления S различных сульфидных минералов до  $S^0$ , тиосульфат- и сульфат-ионов, составлены уравнения анодных реакций.

В результате проведенных измерений для стационарных потенциалов минералов в карбонатной среде в воздушной атмосфере над раствором установлен следующий ряд в порядке убывания: пирит > халькопирит > пентландит > пирротин (Рис. 4). В атмосфере углекислого газа и при продувке раствора Ag потенциалы сульфидов располагаются в той же последовательности, но потенциалы минералов несколько отрицательнее.

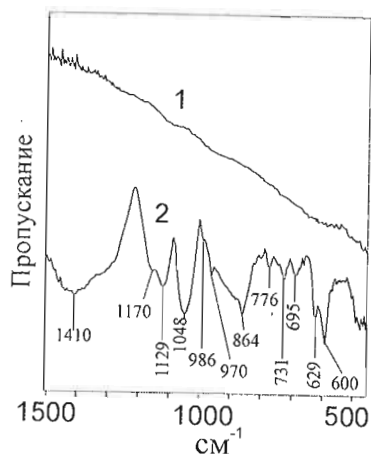


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения. 1 – галенит, время обработки 10 час, 2 – смесь галенита и пирита (1:1), время то же.

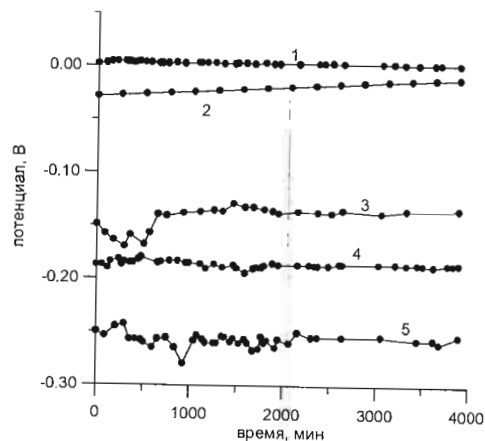


Рис. 4. Потенциалы сульфидных минералов в растворе  $K_2CO_3$  относительно Cl-Ag электрода сравнения в атмосфере Ar: 1 – пирит; 2 – халькопирит; 3 – пентландит; 4 – пирротин; 5 – галенит.

Исходя из полученного ряда потенциалов сульфидов, в первую очередь будут окислены галенит и пирротин. Так как при окислении пирротина образуются малорастворимые гидроксиды  $Fe^{3+}$ , катионы Fe переходят в раствор в небольших количествах. Основную опасность для окружающей среды несут катионы Ni, Co и Cu, содержащиеся в виде изоморфных примесей. Вследствие различий в составе газовой фазы раствора на выведенных из эксплуатации и действующих хвостохранилищах создаются принципиально разные условия для электрохимического окисления сульфидов. В процессе эксплуатации хвостохранилищ хвосты находятся ниже зеркала оборотной воды. В этих условиях интенсивность образования водорастворимых продуктов невелика. В условиях выведенных из эксплуатации хвостохранилищ из-за лучшей аэрации и насыщения кислородом поровых растворов происходит сдвиг потенциалов сульфидных минералов в анодную область, что обуславливает увеличение скорости окисления сульфидов и загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами. Большое значение имеет pH поровых растворов. Известно, что в кислых растворах растворимость кислорода снижается и его влияние невелико. В этих условиях основным окислителем является ион  $Fe^{3+}$ . Состав продуктов окисления минералов также зависит от гидрологических условий и концентрации окислителя в растворе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бочаров В.А. Комплексная переработка сульфидных руд на основе фракционного раскрытия и разделения минералов // Цветные металлы. 2002. № 2. С. 30-37.
- Бугельский Ю.Ю. Геохимические барьеры в экзогенных рудообразующих системах коры выветривания // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. М.: МГУ, 1999. С. 35-36.
- Калинников В.Т., Макаров Д.В., Макаров В.Н. Последовательность окисления сульфидных минералов на действующих и выведенных из эксплуатации хранилищах горнопромышленных отходов // Теоретические основы химической технологии. 2001. Т. 35. № 1. С. 68-72.
- Калинников В.Т., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Пути снижения отрицательного влияния сульфидсодержащих отходов // Геоэкология. 2002. № 5. С. 425-435.
- Макаров Д.В., Васильева Т.Н., Макаров В.Н. Электрохимическое окисление халькопирита в щелочных растворах // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 3. С. 406-409.
- Макаров Д.В., Макаров В.Н., Васильева Т.Н. Электрохимическое окисление минералов железа в щелочных растворах // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 3. С. 425-430.

- Макаров Д.В., Форшлинг В., Макаров В.Н. Электрохимическое окисление пентландита в карбонатной среде // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. № 4. С. 462-465.
- Сахарова М.С., Лобачева И.К. Изучение микрогальванических систем сульфиды – золотосодержащие растворы и особенности отложения золота // *Геохимия*. 1978. № 12. С. 1836-1841.
- Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: ЛГУ, 1967. 160 с.
- Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 264 с.
- Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов: теория и практика флотации. М.: Наука, 1993, 206 с.
- Чантурия В.А., Макаров В.Н., Васильева Т.Н. и др. Особенности процессов окисления сульфидов меди, никеля и железа в заскладированных горнопромышленных отходах // *Цветные металлы*. 1998. № 8. С. 14-18.
- Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. и др. Электрохимическое окисление пирротина в щелочной среде // *Электрохимия*. 1999. Т. 35. № 7. С. 852-857.
- Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру окисления сульфидов // *Геоэкология*. 2000. № 2. С. 136-143.
- Bozkurt V., Xu Z., Finch J.A. Pentlandite / pyrrhotite interaction and xanthate adsorption // *Int. J. Miner. Proc.* 1998. V 52. P 203-214.
- De Donato P., Kongolo M., Barres O. *et al.* Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution // *Powder Technology*. 1999. V 105. P 141-148.
- Dutrizaq J.E. The leaching of sulfide minerals in chloride media // *Hydrometallurgy*. 1992. V 29. P 1-45.
- Janzen M.P., Nicholson R.V., Scharer J.M. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric ion, and for nonoxidative dissolution // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V 64. N 9. P 1511-1522.
- Pozzo R.L., Malicsi A.S., Iwasaki I. Pyrite-pyrrhotite-grinding media contact and its effect on flotation // *Min. Metall. Proc.* 1990. N 2. P 16-21.
- Rao S.R., Finch J.A. Galvanic interaction studies on sulphide minerals // *Canad. Metallurgical Quarterly*. 1988. V 27. P 253-259.
- Shaw S.C., Groat L.A., Jambor J.L. *et al.* Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters // *Environmental Geol.* 1998. V 33. N 2-3. P 209-217.
- Woods R. Electrochemistry of sulphide flotation // *Principles of mineral flotation*. The Australian Inst. of Mining and Metallurgy. 1984. N 40. P 91-115.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ НИКЕЛЯ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТАХ

**Д.В. Макаров, В.Н. Макаров, И.П. Кременецкая**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты.

Гидросиликаты Ni являются важной частью никеленосных кор выветривания и связанных с ними промышленных Ni месторождений, но сведения о минералогии и кристаллографии Ni гидросиликатов неполны и часто противоречивы. Эти минералы имеют некоторое сходство с гидросиликатами Mg, иногда входят в них в виде изоморфной примеси. В ряде случаев Ni гидросиликаты представляют собой смешаннослойные образования с чередованием серпентино- или хлоритоподобных слоев с вермикулито- или монтмориллонитоподобными. Но и в тех случаях, когда они диагностируются как минералы с серпентиноподобной или монтмориллонитоподобной структурой, на рентгенограммах обнаруживаются признаки присутствия слоев другой толщины.

Для уточнения классификационной принадлежности никельсодержащих минералов были изучены более 130 составов из литературных источников. Результаты статистической обработки данных, что значимые обратные корреляционные связи обнаруживаются между содержанием Ni в гидросиликате и содержанием Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg, Ca, Mn и K. Обратная корреляционная связь между содержанием Ni и SiO<sub>2</sub>, по-видимому, кажущаяся, так как последний дополняет сумму остальных оксидов до 100 %. По содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выборка делится на две части. Большая часть минералов имеет его невысокое содержание, как и традиционные серпентиновые минералы. Но заметное количество Ni-содержащих гидросиликатов характеризуется высоким Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подобно слюдам и хлоритам (Рис. 1).

Рассмотрим состав и закономерности образования Ni-содержащих серпентиноподобных и хлоритоподобных минералов. Большинство исследователей считает, что их образование в коре выветривания является следствием взаимодействия серпентинов с растворами сульфата Ni, образующимися при окислении сульфидов. Сопоставление химического состава относительно бедных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni-содержащих гидросиликатов и серпентиновых минералов показало, что если Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этих двух выборках сопоставимо, то различия в содержании Fe (в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и MgO весьма существенны. При этом, если в серпентиновых минералах преобладает FeO, то в Ni-содержащих гидросиликатах – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В некоторых случаях FeO вообще не обнаружен. Как известно, тетраэдрические слои более устойчивы, чем октаэдрические, а изоморфное замещение кремния на Fe<sup>3+</sup> возможно только в сильно щелочных условиях (Сердюченко, 1953). По имевшимся в нашем распоряжении литературным данным, химический состав Ni-содержащих серпентиноподобных минералов был пересчитан на структур-

ные формулы исходя из допущения, что изоморфизм в тетраэдрических слоях сопровождается изоморфизмом и в октаэдрических по схеме:  $Mg^{VI}Si^{IV} \leftrightarrow Al^{VI}Al^{IV}$ .

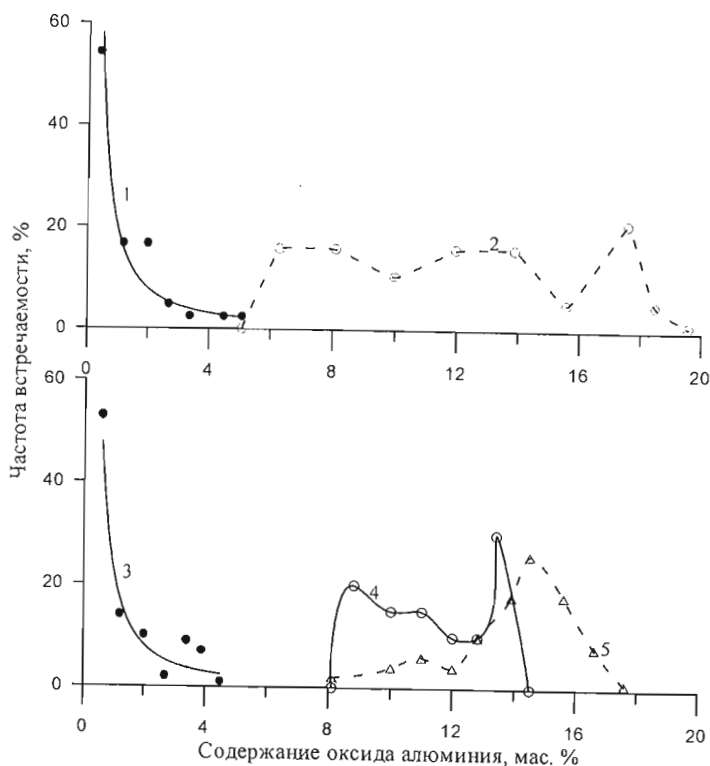


Рис. 1. Гистограммы содержаний  $Al_2O_3$  в Ni-содержащих серпентиноподобных (1) и хлоритоподобных (2) минералах. Для сравнения даны гистограммы содержаний  $Al_2O_3$  в обычных серпентинах (3), слюдах и хлоритизированных слюдах в Ni интрузивах (4), гипербазитах и базитах (5).

Средние значения суммы октаэдрических катионов (4.151) и числа гидроксильных групп (6.161) занимают промежуточное положение между таковыми для серпентиновых минералов (6.000 и 8.000) и минералов группы вермикулит – монтмориллонит (3.000 и 2.000). Уменьшение числа октаэдрических катионов по сравнению с теоретическим обусловлено окислением Fe и изоморфными замещениями типа  $3 Fe^{2+} \leftrightarrow 2 Fe^{3+}$ . Но основной причиной снижения суммы октаэдрических катионов и числа гидроксильных групп является присутствие монтмориллонитоподобных слоев. Этим же обусловлены и значительные содержания Ca и щелочей, играющих, по-видимому, роль обменных катионов. Имеются значимые обратная корреляционная

связь между числом октаэдрических катионов Ni и числом  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Mg и Ca, и прямая между числом катионов Ni и суммой октаэдрических катионов. Они хорошо аппроксимируются уравнением:

$$Ni = 0.191 - 1.224Fe^{3+} - 1.216Fe^{2+} - 0.958Mg - 1.049Ca + 0.926\Sigma^{VI} \quad (1)$$

Коэффициент множественной корреляции  $R = 0.995$ ,  $F = 1194.179$  при  $F_{Fe^{3+}} = 21.738$ ,  $F_{Fe^{2+}} = 3.036$ ,  $F_{Mg} = 58.916$ ,  $F_{Ca} = 3.248$ ,  $F_{\Sigma^{VI}} = 34.871$ , то есть, все коэффициенты уравнения регрессии значимы на 99 % уровне.

Считается, что образование силикатных Ni месторождений происходит вследствие обменных реакций между первичными магнезиальными гидросиликатами (серпентинами) и растворами сульфата Ni. Peruhot (1973), изучавший распределение Ni и Mg между гелем гидросиликата Mg и раствором сульфата Ni, определил константу распределения

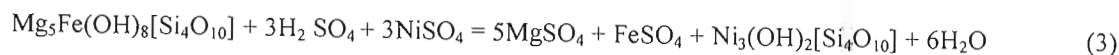
$$K_{Mg}^{Ni} = \frac{(\text{число атомов никеля/число атомов магния}) \text{гель}}{(\text{число атомов никеля/число атомов магния}) \text{раствор}}$$

на уровне  $10^2$ . По нашим данным, ее величина зависит и от pH раствора (Рис.2).

Сопоставление данных по серпентиновым минералам и серпентиноподобным Ni-содержащим гидросиликатам показало, что при образовании последних наряду с обменными реакциями:



идут реакции нейтрализации:



При высокой концентрации сульфата  $Fe^{2+}$ , дающего кислую реакцию раствора, может протекать реакция:



или ей аналогичная с окислением  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  и образованием кислоты при последующем гидролизе. Состав образующихся при окислении сульфидов поровых растворов зависит прежде всего от типа сульфидной ассоциации в подвергающихся выветриванию гипербазитах. Для месторождений сульфидных Cu-Ni руд, связанных с крупными неметаморфизованными интрузивными комплексами (Норильский рудный район, Седбери), харак-

терны пирит-пирротиновая, пирротиновая, пентландит-троилитовая, пентландит-хизлевудитовая и аваритовая ассоциации. Состав пентландита варьирует в значительных пределах, причем наблюдается корреляционная связь между содержанием Ni в пентландите и сосуществующем с ним пирротине (Harris, 1972).

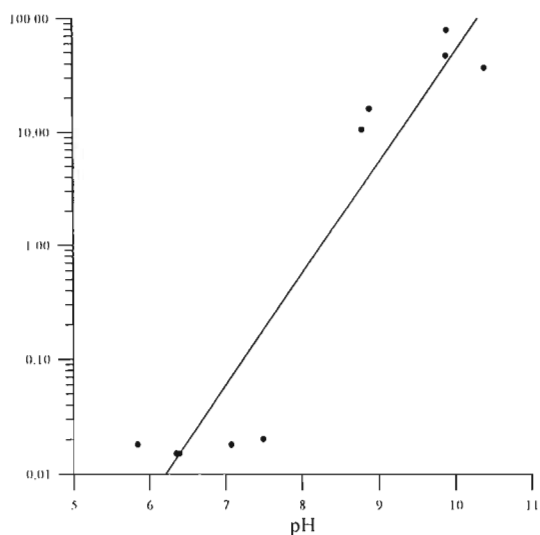


Рис. 2. Зависимость  $K_{Mg}^{Ni}$  от pH раствора.

Для месторождений, связанных с магматическими телами, претерпевшими интенсивный и многофазный метаморфизм (Печенгское рудное поле), типична пирротиновая, реже – пирит-пирротиновая сульфидная ассоциация. Формирование силикатных Ni месторождений может быть связано с выветриванием гипербазитовых массивов, не содержавших его промышленных концентраций. Ni минералы в этом случае могут быть представлены пентландит-хизлевудитовой и аваритовой ассоциациями. Иными словами, отношение Ni к Fe и S может изменяться в широких пределах. При окислении высокосернистой сплошной сульфидной руды Норильского р-на неизбежно образование свободной серной кислоты. При окислении сульфидов из богатых и рядовых сульфидных руд возможно ее образование в небольших количествах. Но образующиеся растворы имеют кислую реакцию и активно взаимодействуют с силика-

тами и карбонатами за счет гидролиза сульфата Fe и Cu. При окислении сульфидной вкрапленности в нерудных серпентинитах серная кислота вообще не образуется.

Важную роль играет и временной фактор. Так как скорость окисления сульфидов определяется их электрохимическими свойствами, соотношение компонентов в растворах в разные периоды может варьировать в широких пределах. Определенную роль играет и коэффициент фильтрации. Если он мал, раствор длительное время взаимодействует с нерудной составляющей и в системе достигается локальное равновесие. Если он велик, то в верхней части профиля выветривания успевают пройти лишь быстро протекающие процессы – окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , гидролиз солей Fe и др. Поэтому фильтрующиеся в глубокие горизонты растворы могут оказаться относительно более кислыми и богатыми солями Ni. Хлоритоподобные Ni-содержащие минералы характеризуются широкими изоморфными замещениями в октаэдрических и тетраэдрических слоях. Этим обусловлен достаточно широкий диапазон содержаний  $Al_2O_3$  в этих Ni-содержащих гидросиликатах. Это же затрудняет пересчет химических составов на структурную формулу. Здесь корреляции между содержанием Ni и других компонентов в большинстве случаев незначимы. Исключение составляет лишь пара Ni –  $Fe^{3+}$ .

Высокое содержание в хлоритоподобных Ni-содержащих минералах  $Al_2O_3$ , одного из наименее подвижных в коре выветривания и не характерного для гипербазитов оксида, позволяет сделать допущение, что они развивались по первично-магматическим слюдам или продуктам их метаморфических преобразований. В гипербазитах и связанных с ними сульфидных Cu-Ni рудах постоянно встречаются флогопит и биотит, часто хлоритизированные и вермикулитизированные. Это связано с пневматолитово-гидротермальными метаморфическими процессами. Наши наблюдения на месторождениях Печенгского и Мончегорского рудных р-нов заставляют полагать, что хлоритизация слюд связана с авто- и региональным метаморфизмом, тогда как вермикулитизация может быть обусловлена более поздними гипергенными процессами. Практически все слюды, особенно хлоритизированные и вермикулитизированные, характеризуются присутствием Ni. Статистические распределения компонентов во флогопитах, биотитах и хлоритизированных слюдах Cu-Ni месторождений Кольского п-ова получены на основе наших и литературных данных (Анализы..., 1983; Макаров, 1968). Зависимость содержания NiO аппроксимируется уравнением:

$$NiO = 0.539 - 0.004MgO + 0.011CaO + 0.027Na_2O - 0.015K_2O - 0.034H_2O \quad (5)$$

Коэффициент множественной корреляции  $R = 0.731$ ;  $F = 3.216$ , что свидетельствует о его значимости на уровне 0.99. Приведенное уравнение позволяет предположить, что хлоритизация слюд с увеличением MgO и  $H_2O$  не приводит к увеличению NiO, в то время как вермикулитизация, обуславливающая снижение  $K_2O$  и увеличение обменных катионов (Ca, Na), связана с увеличением NiO. Возможно, на этом этапе преобразования слюд Ni тоже играет роль обменного катиона. Видимо, присутствие Ni в качестве такового и придает вермикулитизированным слюдам ярко-зеленую окраску (Макаров, 1968).

Сопоставление обычных хлоритизированных слюд с Ni-носными хлоритоподобными минералами показало, что по содержанию  $Al_2O_3$  они принципиально не отличаются. Значительно меньший диапазон содержаний для хлоритизированных слюд, вероятно, обусловлен тем, что выборка сделана по одному региону (Печенгское рудное поле). Если учесть слабо измененные слюды из гипербазитов Мончегорского, Аллареченского и Ловнозерского р-нов, этот диапазон заметно расширится и отличия от Ni-носных хлоритоподобных минералов станут менее существенными. Но Ni-носные минералы характеризуются заметно меньшим содержанием MgO и,

в большинстве случаев, большим содержанием Fe, обычно в форме  $Fe^{3+}$ . Это дает основание полагать, что в гипергенных условиях имело место замещение Mg не только Ni, но и Fe.

Сопоставление химического состава и структурных формул серпентиновых минералов и хлоритизированных слюд ультраосновных массивов с их Ni-содержащими аналогами показало, что в гипергенных условиях под воздействием растворов, содержащих сульфат Ni, последний замещает Mg. Наряду с этим могут иметь место замещения  $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+} \leftrightarrow 2H^+$ , так как в растворах могут содержаться сульфат Fe и свободная серная кислота. Состав растворов зависит от соотношения сульфидов цветных металлов и Fe в выветривающейся ультраосновной породе, скорости окисления и коэффициента фильтрации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анализы минералов медно-никелевых месторождений Кольского п-ова / А.К. Яковлева, А.С. Осокин, В.С. Докучаева и др. Апатиты: КФАН СССР, 1983. 326 с.

Макаров В.Н. К минералогии биотитов из пегматитовых и рудных жил Мончи // Материалы по минералогии Кольского п-ова. Л.: Наука, 1968. С. 10-14.

Сердюченко Д.П. Хлориты, их химическая конституция и классификация. М.: АН СССР, 1953. 240 с.

Harris D. C., Nickel E.H. Pentlandite compositions and association in some mineal deposits // Can. Miner. 1972. V 11. N 4. P 861-878.

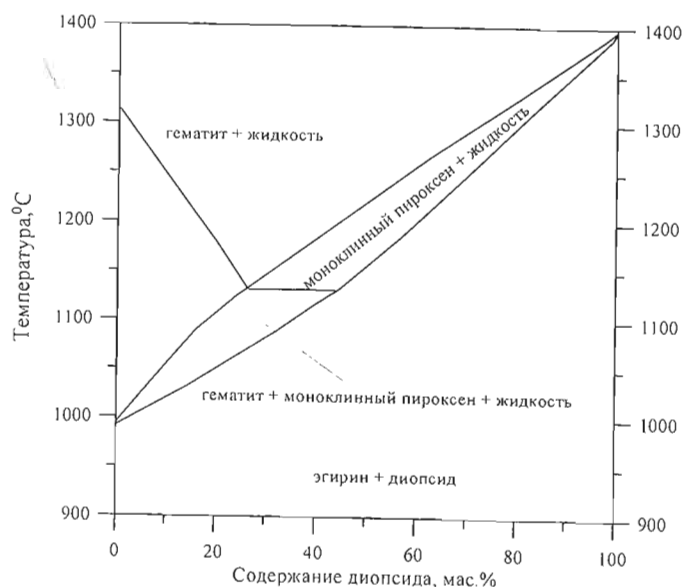
Perruchot A. Sur les proprietes d'echangeurs d'ions de gels:  $pSiO_2$ ,  $qMO$ ,  $rH_2O$  ou M est un element alcalino-terreux ou de transition // Comptes Rendus. 1973. D 276. N 22. P 2927-2930.

## ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ПИРОКСЕН-ПОЛЕВОШПАТОВОГО СОСТАВА

Д.В. Макаров, О.В. Суворова, Н.М. Кулькова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты.

Исследование диаграмм состояния является фундаментальной основой при разработке новых стекол и керамических материалов, в том числе – со специальными свойствами: повышенной кислото- и абразивной стойкостью, низкой плотностью и теплопроводностью, высокой прочностью и т.д. До последнего времени в качестве сырья для производства стекла и керамики использовались материалы с низким содержанием Fe и



других красящих оксидов. Поэтому многие системы, в том числе и полевошпат-пироксеновые, не содержащие Fe компонентов, хорошо изучены (Минералы, 1960). Но системы с высоким содержанием оксидов Fe исследованы недостаточно. С другой стороны, истощение ресурсов требует вовлечения в переработку техногенного сырья (побочных продуктов, хвостов) и разработки на их основе новых керамических материалов, минеральных волокон, каменнопо литья, вспененных стекломатериалов и т.д.

Рис. 1. Политермическое сечение  $NaFeSi_2O_6 - CaMgSi_2O_6$  системы  $Na_2O - CaO - MgO - Fe_2O_3 - SiO_2$ .

Были исследованы системы пироксен-полевошпатового состава, в которых пироксены представлены Fe разностями – эгирином, эгирин-авгитом и геденбергитом. Именно они наиболее распространены в составе хвостов обогащения апатит-нефелиновых и Cu-Ni руд. В экспериментах использованы: мономинеральная фракция природного эгирина Ловозерского месторождения, ее состав близок к стехиометрическому  $NaFeSi_2O_6$ ; синтетический геденбергит  $CaFeSi_2O_6$ , полученный из оксидов квалификации "х.ч." в тигле из стеклоуглерода в вос-

становительной атмосфере высокочастотной печи; синтетический диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , полученный сплавлением оксидов в платиновом тигле в силитовой печи; синтетический альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , полученный аналогично. Мономинеральность продуктов контролировалась оптически и рентгенофазовым анализом. Использованы дифференциально-термический анализ, высокотемпературная микроскопия и закалочный метод.

Система эгирин – диопсид является политермическим сечением системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Диопсид и эгирин образуют практически непрерывный ряд твердых растворов. Но эгирин плавится incongruently при температуре  $990^\circ\text{C}$  с образованием гематита. Полное плавление эгирина осуществляется при  $1305^\circ\text{C}$ . Политермическое сечение  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  дано на Рис. 1.

Система эгирин – геденбергит, являющаяся политермическим сечением системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ , в целом схожа с предыдущей. Диаграмма плавкости дана на Рис. 2. Геденбергит плавится с разложением и образованием волластонита. Но разница между температурой incongruentного и полного плавления составляет меньше  $10^\circ\text{C}$ , поэтому поле волластонита на диаграмме не показано.

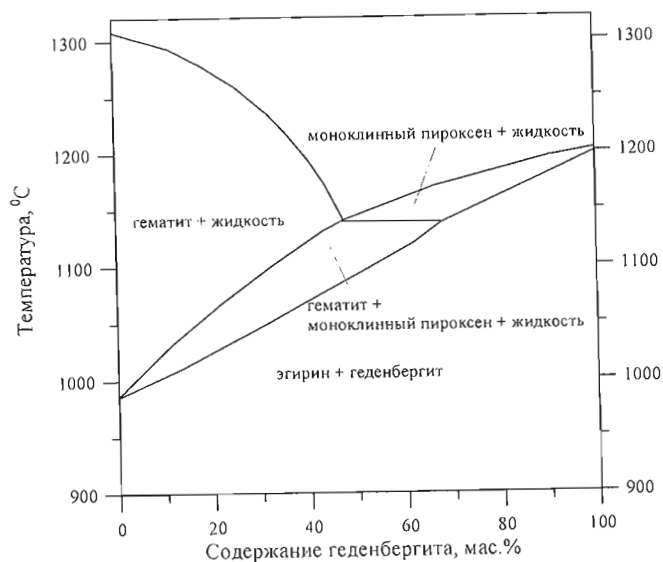
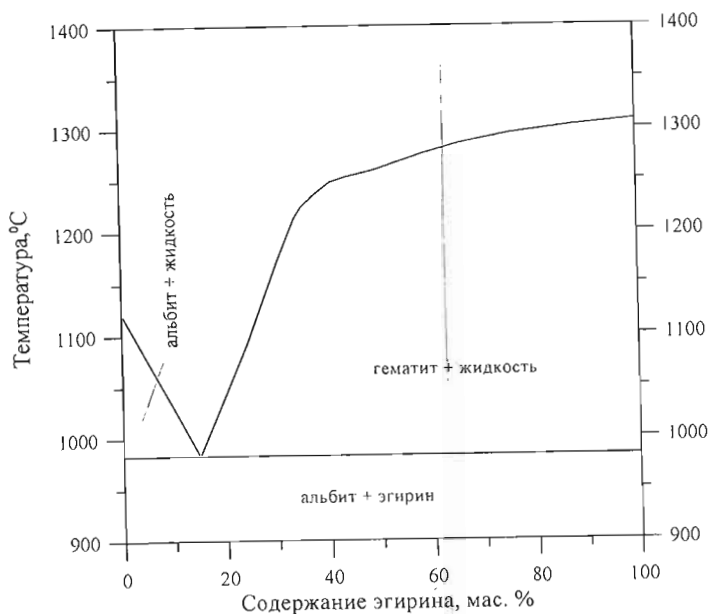


Рис. 2. Политермическое сечение  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Система эгирин – альбит является политермическим сечением системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Диаграмма плавкости дана на Рис. 3.

Рис. 3. Политермическое сечение  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .



### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Диаграммы фазовых равновесий. 1974. Вып. 1. 490 с.

Диаграммы фазовых равновесий. 1974. Вып. 2. 514 с.

Минералы. Т. 1. М.: Наука, 1960. 618 с.

Минералы. Т. 3. М.: Наука, 1972. 882 с.

# РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ГАЛОИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Д.Л. Мотов, М.М. Годнева

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты.

Несмотря на большой арсенал методов, индивидуальность минералов и их число в смесях наиболее полно можно определить, применяя микроскопические исследования. Между тем, для минералов с элементами IV группы такие сведения почти отсутствуют. За последние годы накоплен обширный материал по фтороцирконатам (ФЦМ) и фторосульфатоцирконатам (ФСЦМ) с одновалентными металлами (Годнева и др. 2003) и возникла необходимость систематизации их оптических свойств. Показатели преломления (ПП) получены для идентификации минералов при комнатной температуре иммерсионным методом с точностью  $\pm 0.002$  для  $\lambda = 589$  нм. Использована плотность, вычисленная из кристаллографических характеристик. Молярную рефракцию ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) рассчитывали по формуле Лорентц-Лоренца  $R_{\text{экср}} = M(N^2 - 1) / \rho(N^2 + 2)$ , где  $M$  – молекулярный вес,  $\rho$  – плотность,  $N_{\text{ср}}$  – средний показатель преломления.  $N_{\text{ср}} = (N_g N_p)^{1/2}$  или  $(N_g N_m N_p)^{1/3}$ . Для расчета  $R_{\text{выч}}$  использовали рекомендуемые величины рефракции “кристаллических” анионов и катионов по (Бацанов 1976), а также кристаллов фторидов и сульфатов щелочных металлов.

Судя по ПП для ФЦМ, с уменьшением числа атомов F в них понижается симметрия кристаллов в ряду изотропные – одноосные – двуосные или по категориям: кубическая – средняя – низшая. Фторосульфатные минералы в основном двуосны, т.е. обладают низкой симметрией (ромбической, моноклинной, триклинной). Оптически положительные кристаллы в большинстве случаев имеют цепочечную структуру, отрицательные – слоистую. В то же время, при знаке (+) структура  $\alpha\text{-K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  состоит из мономеров,  $\text{K}[\text{Zr}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}_2\text{SO}_4$  – из слоев,  $\beta\text{-K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – из цепочек, а при знаке (-)  $\beta\text{-K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  состоит из димерных анионов,  $\alpha\text{-CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – из цепочек. Поэтому не следует делать суждения, исходя только из оптического знака. По разности между ПП для модификаций минералов они могут быть разделены на две группы: с малой  $\Delta N$  – для имеющих одинаковые координационные числа (к.ч.) (Бацанов, 1976) и большой  $\Delta N$ , соответствующей модификациям с разными к.ч. (табл. 1).

Таблица 1. Средние показатели преломления и к.ч. для модификаций минералов (Рогачев и др., 1989, Кузнецов и др., 1991, 1992, Ткачев и др., 1992, 1995, Годнева и др. 2003).

Формула	$N_{\text{ср}}$	К.ч.	$\Delta N$	Формула	$N_{\text{ср}}$	К.ч.	$\Delta N$
$\alpha\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.496	8		$\alpha\text{-K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.529	8	
$\beta\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.480	8	0.016	$\gamma\text{-K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.517	8	0.012
$\alpha\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.545			$\alpha\text{-K}_3\text{ZrO}_{0.5}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.509	8 [36]	
$\gamma\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.541		0.004	$\beta\text{-K}_3\text{ZrO}_{0.5}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.515	8	0.006
$\alpha\text{-CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.496	8		$\alpha\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.545		
$\beta\text{-CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.491	8	0.005	$\beta\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.518		0.027
$\alpha\text{-Na}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.539			$\alpha\text{-K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.448	7	
$\beta\text{-Na}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.534		0.005	$\beta\text{-K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.467	8	0.019
$\alpha\text{-K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.529	8		$\alpha\text{-KZrO}(\text{SO}_4)_{1.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.585		
$\beta\text{-K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.537	8	0.008	$\beta\text{-KZrO}(\text{SO}_4)_{1.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.547		0.038

Учитывая это правило, для модификаций в левой колонке к.ч. должны быть равны 8, в том числе для  $\beta\text{-CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-K}_3\text{ZrO}_{0.5}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , а для модификаций в правой колонке к.ч. должны быть разными, причем для модификации с большим  $N$  к.ч. выше. ПП являются сложной функцией объема элементарной ячейки и поляризуемости минерала. Они уменьшаются с увеличением ионности связи. Из катионов наивысшей ионностью связи обладают K и Rb (Бацанов 1976), поэтому для них наблюдаются наименьшие ПП. Для ПП минералов с катионом аммония какой-либо закономерности не удалось установить из-за большого влияния H-связей. Определена  $R_{\text{экср}}$  для ряда простых фторидов и сульфатов  $\text{Zr}^{4+}$  (табл. 2).  $\Delta R$  для ФЦМ и ФСЦМ отрицательна в соответствии с правилом, что общая поляризуемость кристалла меньше суммы поляризуемостей свободных составных частей. Рефракция для катиона  $\text{NH}_4^+$ , вычисленная из экспериментальных данных для  $\text{NH}_4\text{F}$  с ионной связью, равна  $2.63 \text{ см}^3/\text{моль}$ , а для минералов, вероятно, с ковалентной связью  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  – в среднем  $3.97 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Данных по молярной рефракции  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  в литературе не встречено. Расчет в табл. 2 носит условный характер, т.к. использованы данные для кристаллизационной, а не координированной воды. Получено значение  $R_{\text{выч}} = 32.42 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Для вычисления  $\Delta R$  в % различие экспериментальных и вычисленных значений делили на  $R_{\text{экср}}$ .



Таблица 2. Молярная рефракция (см<sup>3</sup>/моль) для крупных кристаллов (/ - значения по разным авторам).

Формула	R <sub>эксп</sub>	Способ расчета R <sub>выч</sub>	R <sub>выч</sub>	ΔR, %
<b>Фториды</b>				
NH <sub>4</sub> F	5.51	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	6.58	19.4
α-Zr <sub>2</sub> F <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	23.15/23.07	ZrF <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O	22.45	3.0/2.7
β-[ZrF <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> H <sub>2</sub> O	23.23	ZrF <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O	22.45	3.3
<b>Сульфаты и сульфатоцирконаты</b>				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22.91/23.04	2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22.51	1,7/2.3
[Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	37.99	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	37.32	1.8
[Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	46.40/45.96	Zr <sup>4+</sup> + 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	45.44	2.1/1.1
K <sub>4</sub> [Zr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	59.60	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	58.23	2.3
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O - 4H <sub>2</sub> O	31.95	
		Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O - 4H <sub>2</sub> O	31.51	
		Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub> O	34.94	
		K <sub>2</sub> Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O - K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	33.79	
<b>Фтороцирконаты</b>				
K <sub>3</sub> ZrF <sub>7</sub>	25.66	3KF + ZrF <sub>4</sub>	26.20	-2.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ZrF <sub>7</sub>	32.67	3 NH <sub>4</sub> F + ZrF <sub>4</sub>	28.93	11.4
Na <sub>5</sub> Zr <sub>2</sub> F <sub>13</sub>	19.36	2.5NaF + ZrF <sub>4</sub>	19.77	-2.1
Li <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> [38]	16.8	2LiF + ZrF <sub>4</sub>	17.0	-1.2
β-Na <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> [38]	17.1	2NaF + ZrF <sub>4</sub>	18.3	-7.0
K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	21.95	2KF + ZrF <sub>4</sub>	22.42	-2.1
Rb <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	24.98	2RbF + ZrF <sub>4</sub>	25.16	-0.7
Cs <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	30.12	2CsF + ZrF <sub>4</sub>	30.80	-2.2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	25.31	2NH <sub>4</sub> F + ZrF <sub>4</sub>	23.42	8.1
Rb <sub>5</sub> Zr <sub>4</sub> F <sub>21</sub> ·3H <sub>2</sub> O	22.51	1.25RbF + ZrF <sub>4</sub> + 0.75H <sub>2</sub> O	22.88	-1.6
Cs <sub>5</sub> Zr <sub>4</sub> F <sub>21</sub> ·3H <sub>2</sub> O	25.77	1.25CsF + ZrF <sub>4</sub> + 0.75H <sub>2</sub> O	26.41	-2.5
K[ZrF <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]	20.56	KF + ZrF <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	20.76	-1.0
α-Cs[ZrF <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]	24.56	CsF + ZrF <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	24.96	-1.6
β-Cs[ZrF <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]	24.72	CsF + ZrF <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	24.96	-1.0
NH <sub>4</sub> [ZrF <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]	22.71	NH <sub>4</sub> F + ZrF <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	21.26	6.4
<b>Фторосульфатоцирконаты</b>				
α-K <sub>3</sub> MeF <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	39.78	KF + ZrF <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	39.87	-0.2
β-K <sub>3</sub> MeF <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	39.68	KF + ZrF <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	39.87	-0.5
Na <sub>2</sub> ZrF <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	27.42	ZrF <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27.36	0.2
K <sub>2</sub> ZrF <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	31.51	ZrF <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.80	-0.9
K[Zr <sub>2</sub> F <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55.13	KF + 2ZrF <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	55.62	-0.9
NH <sub>4</sub> [Zr <sub>2</sub> F <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60.09	NH <sub>4</sub> F + 2ZrF <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	59.85	0.4
Rb[Zr <sub>2</sub> F <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58.96	RbF + 2ZrF <sub>4</sub> + Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	59.96	-2.0
β-K <sub>2</sub> [ZrF <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	47.02	2KF + Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	47.16	-0.3

Таким образом, формула Лорентц-Лоренца применима и для таких сложных минералов как ФЦМ и ФСЦМ. Принцип аддитивности выполняется тем лучше, чем более ковалентна химическая связь. Это проявляется в сходстве R<sub>эксп</sub> и R<sub>выч</sub> для ФЦМ и ФСЦМ. Отклонение от аддитивности вызвано наличием Н-связей (а) и изменением ионности связей (б), при этом для безводных ФЦМ причина отклонения в последней, а для водных ФЦМ отклонение состоит из суммы (а+б). Поскольку знаки (а) и (б) различны, величина ΔR уменьшается. В ФСЦМ, помимо связей Н...F, имеются связи ОН...OSO<sub>3</sub>, которые дают положительную составляющую и ΔR становится еще меньше. Но для минералов с аммонием отклонение от аддитивности положительное и большое, что вызвано наличием Н-связей. Видимо, каждый атом водорода катиона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> образует связь N-H...F или N-H...O. Отсюда значение ΔR одной Н-связи получается делением на соответствующее число Н-связей.

Молярная рефракция KF, вычисленная по ряду KF - KZrF<sub>5</sub> - K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> - K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>, равна 5.01, 4.81, 4.74, 3.71, с ростом м.о. F/Zr понижается. Такое же понижение наблюдается и для минералов с Na<sup>+</sup>: NaF - 2.95, 2.5NaF - ZrF<sub>4</sub> - 2.78 см<sup>3</sup>/моль, что может быть объяснено переходом от ионного типа связи в KF к усилению ковалентности в ФЦМ. Для ФСЦМ наблюдается обратное. Так, для K<sub>1.5</sub>ZrF<sub>1.5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>ZrF<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и K<sub>3</sub>ZrF<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> R<sub>КF</sub> равны 4.85, 4.89 и 4.94 см<sup>3</sup>/моль. Учитывая инкременты связевой рефракции в табл. 2, рассчитаны рефракции минералов, не образующих крупных кристаллов (табл. 3). По данным о показателях преломления по формуле Лорентц-Лоренца вычислена плотность. Для определения плотности может быть также использовано, как в работе (Mandarino, 1979), уравнение Гледстона-Дейла ρ = (N-1) / K, где ρ - плотность, N - средний показатель преломления, K - удельная энергия рефракции.

Используя значения молярной рефракции (табл. 2, 3) для гидратированных минералов с вычетом рефракции воды, получена зависимость R от м.о. MF/Zr в минерале (число n), которая прямолинейна для одного и

того же катиона и подчиняется уравнению  $R = a + bn$ , где  $a$  – рефракция для  $ZrF_4 = 12.4$ ; для ФЦМ ( $SO_3/Zr = 1$ )  $ZrF_2SO_4 - 21.9$ , для ФЦМ ( $SO_3/Zr = 2$ )  $Zr(SO_4)_2 - 32.4$ ;  $b$  – молярная рефракция MF. Значения для ФЦМ:  $b = 8.9$  (Cs), 6.7 ( $NH_4$ ), 6.5 (Rb), 4.8 (K), 2.6 (Na), 2.2 (Li); для ФЦМ ( $SO_3/Zr = 1$ )  $b = 9.0$  (Cs), 8.1 ( $NH_4$ ), 6.3 (Rb), 4.8 (K), 2.7 (Na); для ФЦМ ( $SO_3/Zr = 2$ )  $b = 9.1$  (Cs), 7.9 ( $NH_4$ ), 6.3 (Rb), 4.9 (K), 2.8 (Na). Рефракция индивидуальных кристаллов, приведенная в работе (Бацанов, 1976),  $b = 9.2$  (CsF), 5.5 ( $NH_4F$ ), 6.4 (RbF), 5.0 (KF), 2.9 (NaF). Как отмечено выше, значительное расхождение молярной рефракции для  $NH_4F$  вызвано, очевидно, рефракцией H-связей, величину которой не удалось учесть с достаточной точностью. Значения молярной рефракции для ФЦМ и ФЦМ выстраиваются в один и тот же ряд  $Li < Na < K < Rb < NH_4 < Cs$ , совпадающий с рядом для фторанатов щелочных металлов (Ponnaman, 1969).

Таблица 3. Молярная рефракция и плотность для мелких кристаллов галоидных минералов.

Формула	Способ расчета $R_{\text{выч}}$	$R_{\text{выч}}$ , $cm^3/\text{моль}$	$d$ , $г/см^3$
<b>Фторидсульфаты</b>			
$\alpha\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	$ZrF_4 \cdot 2F + SO_4^{2-} + 2.5H_2O + 2\%$	30.3	2.82
<b>Фтороциркконаты</b>			
$Na_7Zr_6F_{31} \cdot 12H_2O$	$1.17NaF + ZrF_4 + 2H_2O - 1\%$	22.3	3.02
$\beta\text{-K}_3Zr_2F_{11}$	$1.5KF + ZrF_4 - 2\%$	19.5	3.45
$Cs_2Zr_3F_{14} \cdot 1.5H_2O$	$0.66CsF + ZrF_4 + 0.5H_2O - 1\%$	19.9	4.10
<b>Фторосульфатоциркконаты</b>			
$Rb_2ZrF_4SO_4$	$Rb_2SO_4 + ZrF_4 - 0.3\%$	34.5	3.72
$Cs_2ZrF_4SO_4$	$Cs_2SO_4 + ZrF_4 - 0.3\%$	40.0	4.08
$(NH_4)_2ZrF_4SO_4$	$(NH_4)_2SO_4 + ZrF_4 + 8\%$	38.1	2.45
$K_3ZrF_3(SO_4)_2$	$3KF + Zr(SO_4)_2 - 0.3\%$	47.3	2.24
$Na_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$2NaF + Zr(SO_4)_2 + 2H_2O - 0.3\%$	46.5	-
$\alpha\text{-K}_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$2KF + Zr(SO_4)_2 + 2H_2O - 0.3\%$	47.0	2.86
$\gamma\text{-K}_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$2KF + Zr(SO_4)_2 + 2H_2O - 0.3\%$	47.0	2.80
$K_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$2KF + Zr(SO_4)_2 + 2.5H_2O - 0.3\%$	48.7	2.75
$Rb_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	$2RbF + Zr(SO_4)_2 + 3H_2O - 0.3\%$	55.1	3.01
$Cs_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$2CsF + Zr(SO_4)_2 + 2H_2O - 0.3\%$	57.3	3.41
$(NH_4)_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$2NH_4F + Zr(SO_4)_2 + 2.5H_2O + 8\%$	55.9	2.20
$K_3Zr_2F_3(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$	$1.5KF + Zr(SO_4)_2 + 3H_2O - 0.9\%$	49.5	2.58
$K_3Zr_2F_7(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$1.5KF + ZrF_2SO_4 + 2H_2O - 0.3\%$	36.0	2.87
$NH_4ZrF(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$NH_4F + Zr(SO_4)_2 + 2.5H_2O + 6\%$	49.1	2.40

Полученные данные позволили рассчитать молярную рефракцию и плотность минералов ФЦМ и ФЦМ, не образующих крупных кристаллов, используя экспериментальные данные для минералов, представленных крупными кристаллами, с учетом инкрементов связевой рефракции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.  
 Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 120.  
 Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. и др. // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 2. С. 329.  
 Кузнецов В.Я., Рогачев Д.Л., Гусев А.И. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 3. С. 596.  
 Кузнецов В.Я., Гусев А.И., Чукланова Е.Б. и др. // Журн. структ. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 193.  
 Рогачев Д.Л., Кузнецов В.Я., Гусев А.И. и др. // Журн. структ. химии. 1989. Т. 30. № 4. С. 182.  
 Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 1. С. 38.  
 Ткачев В.В., Кузнецов В.Я., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 4. С. 335.  
 Mandarino J.A. // Canad. Mineral. 1979. V 17. P 71.  
 Ponnaman R.A. // Inorg. Chem. 1969. V 8. № 7. P 1379.

**Примечание редактора.** Авторы пользуются понятием “минерал” не строго. На самом деле в статье идет речь о синтетических кристаллических фазах. Некоторые из них, возможно, являются аналогами минералов – **природных** кристаллических соединений.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД С ФТОРИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Д.П. Нестеров, Д.В. Макаров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты.

Методы фторидной металлургии в последние годы находят применение в переработке различных руд и концентратов. В нашей стране это направление развивается в Институте химии ДВО РАН (Мельниченко, 2002). Основные преимущества фторидной металлургии:

- физико-химические свойства фторидов металлов более приемлемы для выделения, очистки и получения готовых продуктов, чем хлориды;
- надежное обеспечение экологической безопасности производств;
- практически для любой операции фторидной технологии созданы, испытаны и во многих случаях применяются высокоэффективные аппараты;
- разработаны приемы регенерации фторирующих реагентов, что имеет существенное значение, если технология предназначена для крупнотоннажного производства (Мельниченко, 2002).

С применением этих методов разработаны технологии, с помощью которых можно осуществлять комплексную переработку руд редких металлов, упрощать технологические операции, получать высокочистые соединения металлов и дополнительные продукты по замкнутым схемам, снижать потери ценных компонентов, в частности Au и Ag (Мельниченко, 2002). При переработке бедных сульфидных Cu-Ni руд, содержащих элементы платиновой группы (ЭПГ), например, Федорово-Панской интрузии (Кольский п-ов), с отвальными хвостами теряется до 30 % полезных компонентов, в том числе ЭПГ. Около трети потерь связано с перечистными операциями, при которых в хвосты переходят сростки ЭПГ-содержащих сульфидов с силикатами и обладающие низкой флотационной активностью сульфиды Fe (моноклинный пирротин и др.). Попытки снижения потерь при перечистных операциях приводят к ухудшению концентрата и увеличению объема переплавляемой шихты на единицу получаемого металла при пирометаллургическом переделе. Кроме того, резко возрастают потери металлов за счет захвата сульфидных капель шлаком и увеличения изоморфной примеси цветных металлов в силикатных фазах. Значительная часть Os и Ru теряется в летучих оксидах.

Для минимизации потерь в обогащительном переделе предложено на первом этапе получать бедный флотационный концентрат с минимальными потерями цветных металлов и ЭПГ в отвальных хвостах, а дальнейшее обогащение осуществлять в пирометаллургическом процессе, получая одновременно шлаки, пригодные для производства строительных материалов (Скиба, Макаров, 1996). При достоинствах такого способа, в настоящее время он вряд ли может быть реализован из-за высоких энергозатрат на плавление шихты. К тому же, он не полностью решает проблемы потерь металлов со шлаками и отходящими газами. Нам представляется наиболее рациональным комбинированный способ переработки таких руд. Как и в предложенном ранее методе, предполагается получение бедного концентрата (без перечистных операций) до обеспечения содержания в рудном концентрате сульфидов цветных металлов и Fe 19-20 мас. % и ЭПГ 55-60 г/т. На втором этапе предлагается переработка гидрометаллургическим способом с использованием методов фторидной металлургии. Для извлечения тонких вкрапленников целесообразно разложение силикатной матрицы.

Для снижения потерь при переработке Cu-Ni руд возможно получение флотационными методами дополнительного пирротинового концентрата с содержанием 1.7-2.3 мас. % Ni, который можно переработать гидрометаллургически (Складнева, 1993, Касиков и др., 1994, Косяков и др., 1996). Такой передел Ni-содержащих сульфидно-силикатных продуктов с использованием серной кислоты выявил ряд трудностей:

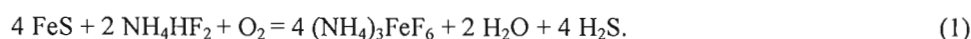
- при взаимодействии с кислотой наряду с сульфатами цветных металлов и Fe образуется гидроксид Fe и S, которая покрывает сульфидные зерна пленкой и тормозит дальнейшее взаимодействие кислоты с сульфидами. Применение автоклавов, в которых S переходит в расплав, резко увеличивает полноту вскрытия сульфидов. Но для бедных концентратов применение автоклавов вряд ли оправдано. Кроме того, при наличии химически активных нерудных минералов серная кислота расходуется на их растворение с образованием кремнегеля, что приводит к ухудшению кинетики процесса;
- образующиеся при гидролизе сульфатов Fe гидроксиды являются активными сорбентами и могут поглощать значительное количество Ni и других металлов;
- сульфаты Ni и других цветных металлов вступают во взаимодействие с гидросиликатами Mg и в результате обменных реакций значительная часть металлов переходит в силикатную форму.

Исходя из сказанного, нами исследовано взаимодействие сульфидов Cu-Ni руд с некоторыми фторирующими реагентами.

## Взаимодействие сульфидных минералов медно-никелевой руды Печенгского рудного поля с $\text{NH}_4\text{HF}_2$

Гидрофторид аммония – наиболее перспективный технологический реагент для вскрытия и переработки минерального сырья. Успех его использования в значительной мере определяется свойствами фтораммониевых солей и оксифторидов, которые являются продуктами взаимодействия кислородсодержащих соединений с этим веществом. Фтораммониевые соли обеспечивают растворимость продуктов, возможность разделения смесей в растворах и твердом состоянии путем возгонки. За счет различий в физико-химических свойствах фтораммониевых солей, оксифторидов и фторидов элементов, входящих в состав концентратов, соединения металлов могут быть извлечены из сложных многокомпонентных систем в достаточно чистом состоянии.

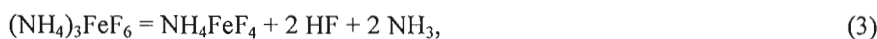
В основном применение гидрофторида аммония рассмотрено для организации переработки оксидных руд и концентратов. При этом силикатная часть отделяется в виде летучих соединений, которые улавливаются и фтористый аммоний регенерируется. Метод может быть перспективен и при переработке сульфидов. Их взаимодействие с гидрофторидом аммония исследовано менее подробно (Лапташ и др., 2000). Нами получена дериватограмма взаимодействия природных пирротинов  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  с гидрофторидом аммония. Происходят следующие процессы: на первом этапе – образование фтороферрата аммония, воды и сероводорода:



Последний взаимодействует с кислородом воздуха с образованием серы и воды:



Промежуточные соединения диагностированы рентгенофазовым анализом (РФА) и спектроскопически. При нагревании фтороферраты разлагаются с выделением  $\text{HF}$  и  $\text{NH}_3$ , конечным продуктом в зависимости от условий процесса являются фториды  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$  или оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



По данным (Лапташ и др., 2000) сфалерит  $\text{ZnS}$ , галенит  $\text{PbS}$ , троилит  $\text{FeS}$ , пирит  $\text{FeS}_2$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , арсенопирит  $\text{FeAsS}$  и молибденит  $\text{MoS}_2$  не взаимодействуют с гидрофторидом аммония. Интересно проверить это на  $\text{Cu-Ni}$  руде, ведь в случае успешного процесса можно концентрировать  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  и благородные металлы в сульфидном концентрате. Проведены эксперименты по взаимодействию сплошной  $\text{Cu-Ni}$  руды Печенги с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Состав руды: пирротин – 53.89, пентландит – 29.25, халькопирит – 2.81, магнетит – 5.7 мас. % и силикаты, главным образом тальк и гидрохлориты. Руду, измельченную до флотационной крупности, смешивали с гидрофторидом в различных отношениях, нагревали смесь до плавления гидрофторида аммония, выдерживали при этой температуре и далее ступенчато нагревали. Варьировали температурой и временем взаимодействия. Плавы выщелачивали в воде при кипячении. Растворы анализировали на содержания  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$  атомно-абсорбционным методом. Плав и невыщелоченный остаток анализировали методом РФА. Установлено наличие фтороферратов аммония переменного состава и фторида  $\text{Fe}$ , те же результаты зафиксированы по данным ИК спектроскопии.

Селективного извлечения какого-либо металла не наблюдается. Наиболее плохо извлекается в раствор  $\text{Cu}$  (Рис. 1). Увеличение извлечения  $\text{Ni}$  в раствор при повышении температуры изотермической выдержки связано с окислением непрореагировавшего пентландита и образованием сульфата  $\text{Ni}$ . Некоторое снижение извлечения  $\text{Fe}$  в тех же условиях можно объяснить разложением фтороферратов с образованием фторидов  $\text{Fe}$  и окислением последних до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вследствие пирогидролиза. Вместе с тем, приемлемых показателей в опытах достигнуть не удалось. По-видимому, пентландит и, в меньшей степени, халькопирит взаимодействуют с расплавленным гидрофторидом аммония. Согласно полученным данным, кинетики взаимодействия пирротина и пентландита при температурах 350–415 °С отличаются незначительно.

## Взаимодействие пирротинового концентрата с $\text{H}_2\text{SiF}_6$

Кремнефтористоводородная кислота (КФК) – один из важнейших продуктов химической промышленности. КФК и ее соли (фторосиликаты) в больших количествах образуются при улавливании соединений  $\text{F}$  изходящих газов в производствах экстракционной фосфорной кислоты, фосфатных удобрений, фтористого водорода и технического гидрофторида аммония. Как и многие комплексные галоидные кислоты, она относится к сильным кислотам. Ее химические свойства имеют как общие, так и специфические черты, обусловленные своеобразием и сложностью составов водных растворов (Тесленко, Раков, 1981). В ходе предварительных экспериментов дополнительный пирротинный концентрат обрабатывали избытком КФК при постоянном перемешивании. В сериях опытов варьировали временем взаимодействия, температурой обработки и концентрацией кислоты. Полученный раствор фильтровали, твердый остаток исследовали методом РФА, а отфильтрованный раствор анализировали на содержание ионов  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ . На Рис. 2 даны рентгенограммы исходного концен-

трата и твердого остатка. Анализы растворов показали, что химическим путем удалось очистить дополнительный пирротиновый концентрат от силикатной составляющей практически на 100 %. Извлечение цветных металлов в раствор составило 20-35 %. Эксперименты интересны в технологическом аспекте, поскольку отработаны методы регенерации КФК (Тесленко, Раков, 1981).

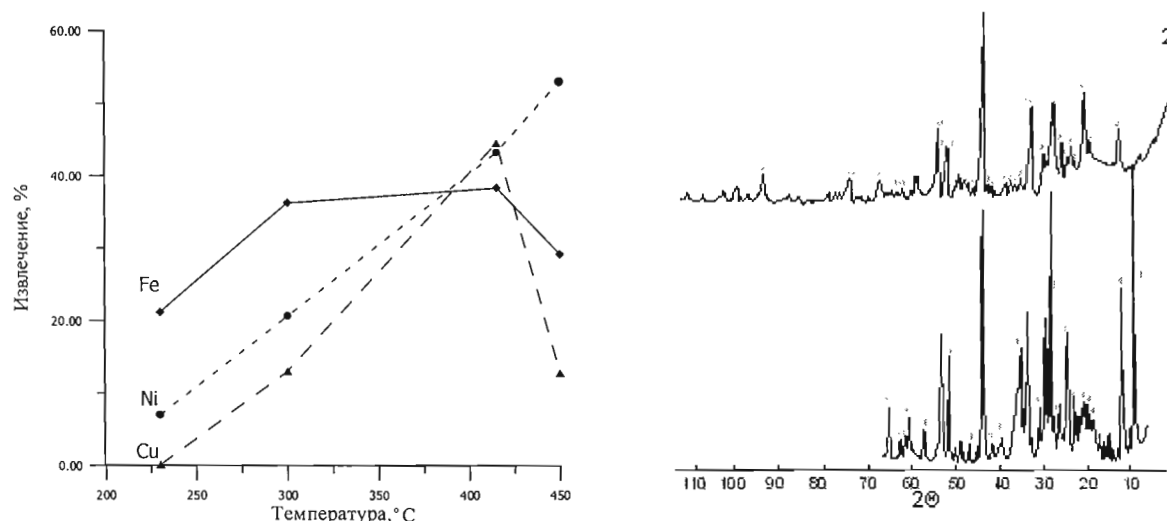


Рис. 1 (слева). Зависимость извлечения металлов от конечной температуры изотермической выдержки (2 часа).

Рис. 2 (справа). Рентгенограммы пирротинового концентрата (1) и твердого остатка (2).  
1 – пирротин; 2 – сера; 3 – пентландит; 4 – силикаты (талек, серпентин).

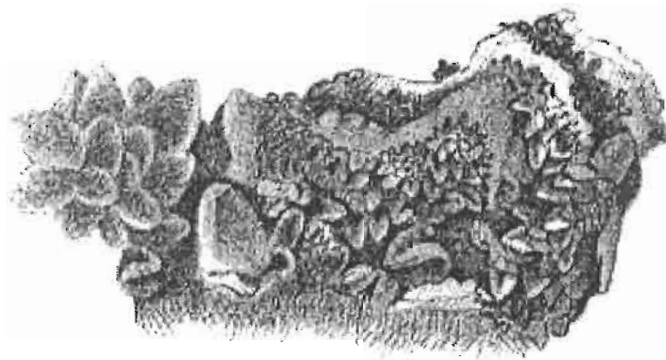
Таблица. Извлечение Mg и Ni в раствор при обработке пирротинового концентрата КФК.

№ опыта	Концентрация кислоты, %; температура, °C; время, ч.			Извлечение, %	
				Mg	Ni
1	30	20	8	69.5	30.4
2	20	20	8	60.9	32.1
3	45	40	6	90.9	31.7
4	45	60	6	95.0	27.2
5	45	80	6	99.7	32.7
6	45	60	2	80.3	22.7
7	45	60	4	85.5	23.6

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Выщелачивание цветных металлов из Печенгских руд и продуктов их обогащения разбавленной серной кислотой / Касиков А.Г., Косяков А.И., Нерадовский Ю.Н. и др. // Проблемы комплексного использования руд (Cu, Ni, Co, Sn, Al, Mg, Ti и благородные металлы). СПб.: СПбГИ (ТУ), 1994. С. 64.
- Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 234 с.
- Скиба В.И., Макаров В.Н. Способ переработки сульфидных медно-никелевых руд, содержащих платиновые металлы и железо. Патент РФ №2057193.
- Складнева Л.Ф. Обогащение бедных вкрапленных Cu-Ni руд. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1993. 108 с.
- Способ переработки бедных Cu-Ni руд Печенгского месторождения / Косяков А.И., Хэмэлайн М., Дьякова Л.В. и др. // Цветные металлы. 1996. № 3. С. 17-19.
- Тесленко В.В., Раков Э.Г. Свойства кремнистофтористоводородной кислоты // Хим. промышленность. 1981. № 12. С. 744-748.
- Laptash N.M., Nikolenko Y.M., Kurilenko L.N. *et al.* Fluorination of sulfide minerals with ammonium hydrogen difluoride // J. Fluor. Chem. 2000. V 105 P 53-58.

ЧАСТЬ II. ДОКЛАДЫ НА МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СЕМИНАРЕ КОЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА В 2004 г.



L. Bombicci, 1885

**МИНЕРАЛЫ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА И КОЛЛЕКЦИЯ МУЗЕЯ  
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА КНЦ РАН**

**В.В. Борисова, А.В. Волошин.** Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты. Доклад 26.02.04.

Кольский п-ов по праву называется уникальной минералогической провинцией. Здесь на небольшой территории сосредоточены многие месторождения. Наиболее крупные – Хибинские месторождения апатита, сульфидные Cu-Ni Печенги и Мончеплутона, Кейвское кианитовых руд, Ковдорское железных руд, апатита, флогопита, вермикулита и бадделеита, Оленегорское железных руд. Недавно в Мончеплутоне открыто Сопчеозерское месторождение Cr, а сейчас готовится к эксплуатации ильменитовое Гремяха-Вырмес. Кроме того, в регионе известны проявления редких металлов, керамического сырья и поделочного камня. Сегодня на Кольском п-ове известно 867 минеральных видов. Только в Хибинах их обнаружено ~ 400. Ни в каком другом объекте мира нет такого разнообразия! Богат регион и на новые минералы – 208 впервые открыты здесь. Для сравнения, за весь период изучения в России и СССР открыто ~ 500 минеральных видов, из них в Восточной Сибири, намного превышающей по площади Кольский п-ов – чуть более 70. Из табл. 1 видно, что у нас наиболее распространены силикаты. За ними следуют примерно в равном соотношении оксиды, сульфиды и фосфаты. Остальные классы распространены меньше. В целом это совпадает с распределением по классам всех известных минеральных видов. Интересна динамика развития минералогических исследований на Кольском п-ове, связанная с обнаружением новых и ранее не известных в регионе минералов. За последние 16 лет пополнение составило 245 видов! Это очень большое число еще раз подчеркивает уникальность региона.

Таблица 1. Изменения в классах минеральных видов Кольского п-ова с 1987 по 2003 гг.

Классы	«Перечень...», 1987 г.	1987-2003 гг.	На 2003 г.
Самородные элементы	18	7	25
Сульфиды и их аналоги	79	27	106
Галогениды	8	1	9
Оксиды	88	35	123
Силикаты	286	111	397
Фосфаты	74	35	109
Сульфаты	23	3	26
Карбонаты	42	25	67
Молибдаты, вольфраматы	4	-	4
Органические соединения	-	1	1
Всего	622	245	867

Музей Геологического института КНЦ РАН обладает самой представительной коллекцией минералов Кольского п-ова по сравнению с другими музеями. Здесь ~ 6000 образцов. В выставочном зале ~ 2000 образцов минералов и руд. Из известных на Кольском п-ове минеральных видов в музее представлена половина. И это не мало. Важно, что музей обладает основными минералами, характерными для месторождений и рудопроявлений региона, интересными ассоциациями минералов и большим их разнообразием по цветовой гамме и морфологии. Так, имеется ~ 20 разновидностей и разновидностей апатита, 15 – кварца, 10 – натролита и кальцита. Кроме того, здесь экспонируются химические разновидности минералов: Ва-лампрофиллит, Fe-Mg-ретгерсит, Y-титанит, Y-флюорит, Rb-микроклин, Rb-мусковит и др.

Главным объектом, определяющим богатство минеральных видов на Кольском п-ове, является Хибино-Ловозерский щелочной комплекс. Хибинский массив был первым, обратившим на себя внимание исследователей. Именно с хибинских минералов образовалась коллекция музея в 1930-м году. Поражают цифры, свидетельствующие о динамике обнаружения минералов в Хибино-Ловозерском комплексе (табл. 2). Первый новый минерал – лампрофиллит – открыт В. Рамзаем в Ловозерских тундрах в 1894 г. В 1937 г. на XVII Международном геологическом конгрессе сообщалось о наличии в нем чуть более 100 минеральных видов (Ферсман, 1937). Через 50 лет их число выросло примерно в 2,5 раза (Федотова, 1984; Семенов, Хомяков, 1986, Семенов, 1997). Сегодня, по прошествии всего 16 лет, их число почти удвоилось – 522 минеральных вида. Видимо, этот комплекс и в дальнейшем будет наиболее перспективным для открытия новых минералов. Данные взяты из сводок о минералах Хибинского и Ловозерского массивов (Яковенчук и др., 1999, Пеков, 2001). Используются также сведения по новым минералам, периодически публикуемые в “Записках ВМО”.

Ковдорский щелочно-ультраосновной массив стоит на втором месте по числу минералов. Открытие минералов здесь весьма динамично. Если в первой книге о минералах Ковдора приводятся сведения о 131 виде, то в новом издании (Иванюк и др., 2002) всего через 5 лет их уже 176! Из них в коллекции музея имеются 73. Наряду с уникальностью региона как минералогической провинции укажем на минералы-эндемики, не обнаруженные более нигде в мире: в Ловозерском массиве их 23, в Ковдорском – 8, далее идут пегматиты Вороньих тундр и Зап. Кейв. В редкометалльных пегматитах Вороньих тундр насчитывается более 130 минеральных видов, в музее – 64. В амазонитовых рандпегматитах Зап. Кейв их более 100, в музее – 86.

Таблица 2. Минеральные виды Хибино-Ловозерского комплекса.

Классы	1937 г.	1986 г.	2003 г.
Самородные элементы	1	1	5
Сульфиды и их аналоги	1	15	28
Галогениды	2	4	5
Оксиды и гидроксиды	18	42	73
Силикаты	80	173	309
Фосфаты	2	18	36
Сульфаты	1	3	9
Карбонаты	4	24	55
Молибдаты	-	-	1
Органические соединения	1	-	1
Всего	110	280	522

Одной из задач музея является составление коллекций и баз данных по новым минералам. Но коллекцию новых минералов составлять трудно. В первую очередь это связано с малым числом обнаруженных новых минералов, во вторую – с коммерческим интересом к ним. Сейчас в музее экспонируется более 130 новых минералов, среди них – почти все, открытые сотрудниками Геологического института – их 57. Среди первооткрывателей лидируют д.г.-м.н. А.В. Волошин и Ю.П. Меньшиков. Отраднo, что 10 новых минералов Кольского п-ова названы именами сотрудников Геологического института (табл. 3).

Таблица 3. Новые минералы Кольского п-ова, названные именами сотрудников ГИ КНЦ РАН.

Минеральный вид	Год открытия	Авторы
Сидоренкит	1979	Хомяков А.П. и др.
Дорфманит	1980	Капустин Ю.Л. и др.
Соседкоит	1982	Волошин А.В. и др.
Денисовит	1984	Меньшиков Ю.П. и др.
Бельковит	1990	Волошин А.В. и др.
Сазыкинаит-(Y)	1992	Хомяков А.П. и др.
Бахчирайцевит	2000	Лиферович Р.П. и др.
Буссенит	2001	Хомяков А.П. и др.
Меньшиковит	2002	Барков А.Ю. и др.
Алсахаровит-Zn	2003	Пеков И.В. и др.

Сегодняшнюю динамику поступления образцов в музей трудно сопоставить с 70-80-ми годами, когда Геологическим институтом проводились интенсивные исследования во многих уголках Кольского п-ова, в том числе на самых интересных объектах – Хибинах, Ловозере и Ковдоре. Сейчас число изучаемых минералогических объектов ограничено. Обидно, что некоторые сотрудники института не сдают в музей свои редкие и тем более ценные по нынешним временам находки. Основная часть образцов поступает от сотрудников других организаций. В прошлом году 20 из 30 образцов поступили от сотрудника кафедры минералогии МГУ И.В. Пекова, а в 2002 г. 15 из 20 образцов – от минералога-любителя А.С. Подлесного. Сотрудники института не должны забывать о том, что частные коллекции служат небольшой группе людей, а музейные – всем желающим.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисова В.В., Волошин А.В. Перечень минералов Кольского п-ова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. 34 с.
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии, 2002. 326 с.
- Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Тв. объедин. "Земля". Ассоц. "Экост", 2001. 146 с.
- Семенов Е.И. Минералы и руды Хибино-Ловозерского щелочного массива. М.: Минер. музей им. А.Е. Ферсмана РАН, 1997. 70 с.
- Семенов Е.И., Хомяков А.П. Хибино-Ловозерский массив и его новые минералы // Сов. геол. 1986. № 2. С. 97-103.
- Федотова М.Г. Кадастр минералов Кольского п-ова. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1984. 115 с.
- Ферсман А.Е. Минералогия и геохимия Хибинских и Ловозерских тундр. Сев. экскурсия, Кольский п-ов. XVII Межд. геол. конгр. М.-Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1937. С. 94-106.
- Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А. и др. Минералы Хибинского массива. М.: Оушен-пресс, 1999. 328 с.



Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенщиков. Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты. Доклад 19.03.04.

Ранее авторами введено понятие реальной кристаллографической простой формы – полиэдра, ограниченного хотя бы некоторыми из граней идеальной простой формы, находящимися в стандартной ориентации, но на произвольном расстоянии от начала координат (Войтеховский, 2003, Войтеховский, Степенщиков, 2003а, 2003б, 2004). Известная теорема Минковского утверждает, что выпуклый полиэдр с точностью до подобия фиксируется ориентациями нормалей к граням и отношениями их площадей. В нашем определении стандартная ориентация граней простой формы задана и однозначно определяет ориентации нормалей. Но отношения площадей не заданы, что порождает для большинства закрытых и некоторых открытых кристаллографических простых форм немалое комбинаторное разнообразие полиэдров. Далее мы характеризуем их [гранными символами], указывающими числа образующих 3-, 4-, ..., n-угольных граней, и точечными группами самых симметричных форм в каждом классе эквивалентности. Последний подразумевает многообразие полиэдров, получаемых из данного параллельным переносом граней при сохранении комбинаторного типа. Употребление слова “реальный” мы оправдываем тем, что введенным определением совершается, по-видимому, минимальный шаг от идеальной кристаллографической простой формы к ее природным реализациям. Здесь кристаллический полиэдр еще остается плоскогранным, но уже геометрически не идеальным.

Оговоримся, что для некоторых простых форм задача перечисления реальных разновидностей тривиальна. Так, параллельные движения граней ромбического, тетрагонального и кубического тетраэдров изменяют их лишь с точностью до подобия. Аналогичные движения граней куба и ромбоэдра сохраняют их комбинаторный тип, с точностью до которого мы и рассматриваем получаемые полиэдры. Однако, за исключением названных пяти простых форм, ситуация не столь проста. В общем случае алгоритм перечисления реальных разновидностей для заданной идеальной простой формы состоит в следующем:

1. Из граней простой формы всеми возможными способами выбираются четверки, образующие исходные тетраэдры – простейшие 3D-полиэдры.
2. Для каждого из тетраэдров оставшиеся грани упорядочиваются.
3. Грань № 1 непрерывно перемещается по направлению к тетраэдру, пересекая его всеми различными, т.е. приводящими к полиэдрам различного комбинаторного типа и / или точечной группы симметрии, способами.
4. Полученные полиэдры сравниваются и повторы устраняются.
5. Грань № 2 повторяет шаг 3 для каждого из полиэдров, полученных на предыдущем шаге, и т.д. до исчерпания граней данной простой формы.

Операция 3 – слабое место алгоритма. Секущая грань смещается вдоль нормали дискретно. Понятно, что при большом шаге смещения некоторые формы при генерировании могут быть пропущены, а при малом шаге время работы компьютера резко возрастает. Поэтому мы повторяли процедуру генерирования несколько раз при различных шагах смещения и прекращали ее в том случае, когда результат сохранялся. Все операции, включая сортировку по различным параметрам и вывод полиэдров на печать в виде проекций Шлегеля или аксонометрических проекций, реализованы в виде компьютерных программ.

В работах (Войтеховский, 2003, Войтеховский, Степенщиков, 2003а, 2003б, 2004) показано, что моноэдр, пинакоид, диэдр, тригональная пирамида и 7 призм (всего 11) не порождают реальных кристаллографических простых форм. Для ромбических тетраэдра и пирамиды, тетрагональных тетраэдра и пирамиды, кубического тетраэдра, куба и ромбоэдра (всего 7) определение реальной кристаллографической простой формы тривиально. Опубликованы реальные кристаллографические октаэдры, тетрагональные, ромбические и тригональные бипирамиды, тригональные и тетрагональные трапецоэдры, а также – с учетом родственности форм – тетрагональные скаленоэдры, гексагональные, дитригональные и дитетрагональные пирамиды (всего 10). Оставшиеся 19 простых форм принадлежат к средним (7) и кубической (12) сингониям. Но перечисление нужно выполнить не для каждой из них. Так, с учетом родственности форм реальные гексагональные трапецоэдры, дитригональные бипирамиды и дигексагональные пирамиды охватываются одним расчетом.

Далее в статье перечислены и упорядочены по числу граней, порядкам групп автоморфизмов и точечным группам симметрии все 625 реальных кристаллографических ромбододекаэдров. Статистика <порядков групп автоморфизмов>: <01> 367, <02> 194, <04> 46, <06> 4, <08> 9, <12> 1, <16> 3, <48> 1. Она детализируется распределением (точечных групп симметрии): (1) 367; (m) 115, (2) 77, (-1) 2; (mm2) 35, (2/m) 8, (222) 3; (32) 4; (-42m) 6, (mmm) 3; (-3m) 1; (4/mmm) 3; (m-3m) 1. Статистика форм по общему числу граней и [гранным символам]: 4-эдр: [4] 1, 5-эдры (5): [23] 4, [41] 1, 6-эдры (19): [06] 10, [222] 5, [24] 3, [321] 1, 7-эдры (56): [052] 15, [133] 10, [151] 14, [2221] 2, [2302] 1, [232] 2, [2401] 1, [25] 5, [3031] 1, [313] 2, [331] 2, [43] 1, 8-эдры (120): [044] 21, [0602] 6, [062] 15, [08] 1, [1331] 10, [1412] 1, [143] 10, [1511] 8, [161] 4, [206] 1, [2141] 2, [2222] 3, [224] 4, [2321] 7, [242] 7, [2501] 5, [323] 3, [341] 1, [4004] 1, [4022] 2, [4121] 2, [4301] 1, [44] 3, [503] 1, [8] 1, 9-эдры (153): [036] 12, [0441] 12, [0522] 7, [054] 18, [0603] 1, [0621] 15, [072] 8, [0801] 3, [09] 1, [1251] 2, [1332] 6, [135] 8, [1431] 15, [1512] 2, [153] 14, [1611] 5, [171] 4, [2304] 1, [2322] 3, [234] 3, [2421] 4, [252] 4, [2601] 1, [27] 2, [333] 1, [45] 1, 10-эдры (162): [028] 4, [0361] 6, [0442] 14, [046] 12, [0523] 3, [0541] 22, [0604] 1, [0622] 8, [064] 20,

[0721] 10, [0802] 1, [082] 7, [0901] 1, [0A] 2, [1252] 2, [127] 2, [1333] 1, [1351] 4, [1414] 1, [1432] 5, [145] 7, [1513] 1, [1531] 7, [1612] 1, [163] 7, [1711] 2, [181] 2, [226] 2, [244] 3, [262] 3, [28] 1, **11-эдр** (75): [0281] 3, [0362] 2, [038] 3, [0443] 4, [0461] 11, [0524] 1, [0542] 7, [056] 11, [0623] 2, [0641] 10, [0722] 3, [074] 10, [0821] 3, [092] 4, [0B] 1, **12-эдр** (34): [0282] 1, [0363] 2, [0381] 1, [0444] 3, [0462] 5, [048] 2, [0543] 1, [0561] 4, [0624] 1, [0642] 4, [066] 2, [0741] 2, [0804] 1, [0822] 1, [084] 2, [0921] 1, [0C] 1. В приведенных символах использованы обозначения: A = 10, B = 11, C = 12.

Анализ приведенных статистик показывает следующее. С ростом порядка группы автоморфизмов число соответствующих форм быстро падает. При этом с ростом количества граней число форм монотонно растет до 10-эдров и, далее, спадает до 12-эдров. Последние формальным образом получают из идеального кристаллографического ромбододекаэдра относительно небольшими смещениями граней. Представляется, что именно такие – полногранные – формы должны возникать в случае образования природных кристаллов граната в слабо градиентных геохимических, температурных и тектонических полях (Рис. 1).

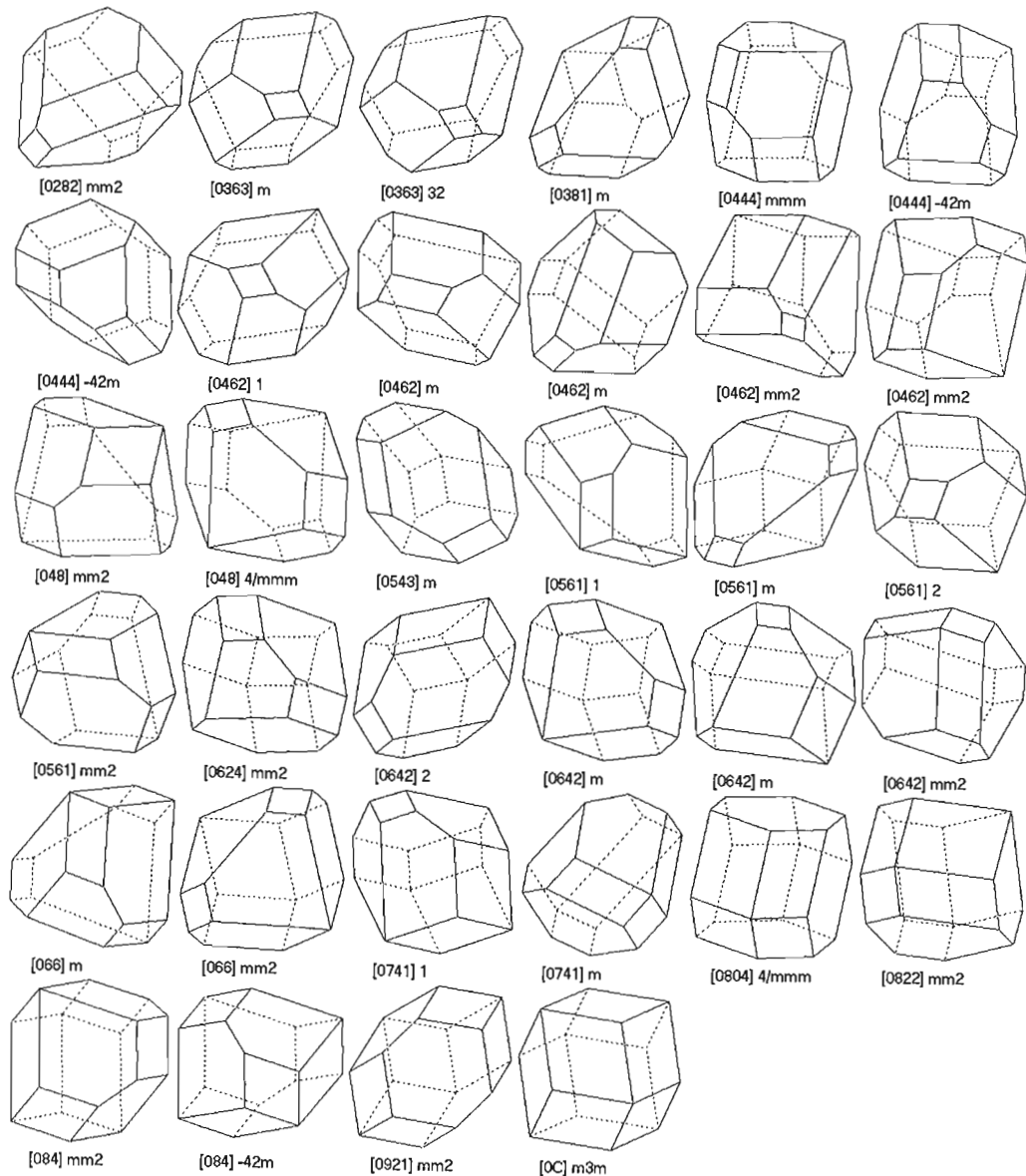


Рис. 1. Реальные кристаллографические ромбододекаэдры с 12-ю гранями.

Эта гипотеза была проверена на хорошо ограненных алмаздинах месторождения г. Макзапахк (Зап. Кейвы, Кольский п-ов). Оно было открыто в 1931 г. В.И. Влодавцем. По данным (Бельков, 1957, Сулова, 1960), оно расположено на вершине меридионально протяженного хребта, где к сланцевой толще близко (до 50 м) подходят щелочные граниты (Рис. 2). Повышенные концентрации граната приурочены к замковым частям поперечных складок. При очень близком расположении гранитов в сланцах наблюдаются процессы фельдшпатизации, приводящие к замещению граната биотитом и кварц-полевошпатовым агрегатом, что приводит к

уменьшению его содержания в горной породе. Зона, наиболее обогащенная гранатом, имеет длину несколько сотен при ширине первые десятки метров. Преобладают кристаллы граната размером около 3 см, реже встречаются замечательно ограненные кристаллы размером до 15-20 см (Рис. 3, 4). По химическому составу гранат относится к альмандину с содержанием этого минерала до 90 % и более (Бельков, 1963). Запасы месторождения граната как ценного абразивного материала значительны и еще ждут своего потребителя. Перспективы района граната значительно расширяются тем, что вблизи г. Макзапахк располагаются однотипные месторождения г. Березовой, г. Тахлинтуайв, рудопроявления к юго-западу от оз. Ровозера и ряд других, открытые примерно в то же время и находящиеся в резерве.

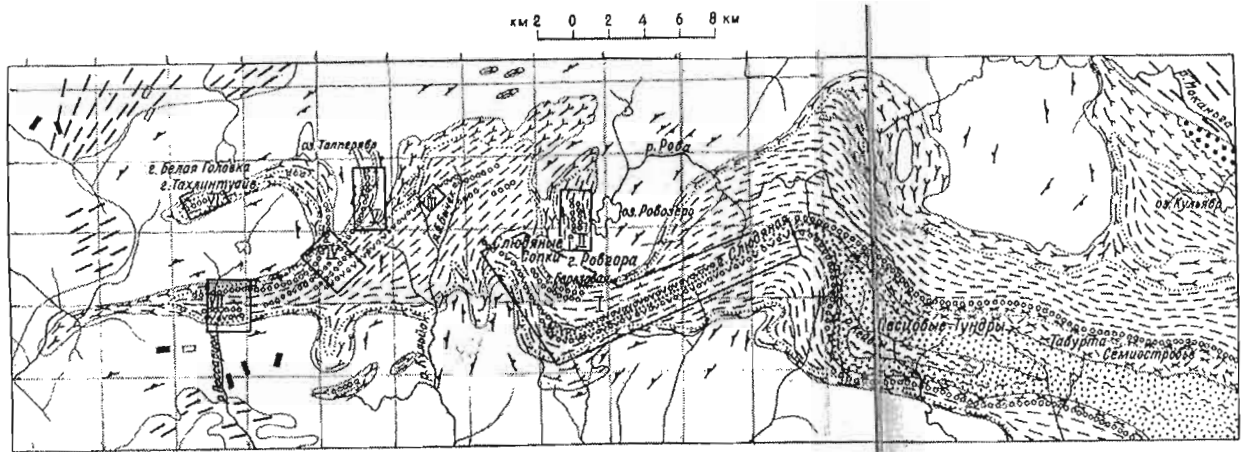


Рис. 2. Схематическая геологическая карта района Зап. и Центр. Кейв (Сулова, 1960). Участки обогащения гранатами: I – г. Слюдяная, Слюдяные Сопки, II – участок к юго-западу от оз. Ровозера, III – г. Белый Бычок, IV – р. Кулийок, V – г. Макзапахк, VI – г. Тахлинтуайв, VII – р. Пессарйок.

Установлено, что для альмандинов месторождения г. Макзапахк типичной является форма [0804] 4/mm. Часты [0462] m, [048] 4/mm, [0624] mm<sup>2</sup>, [084] mm<sup>2</sup> и [0921] mm<sup>2</sup>. В единичных кристаллах установлены [0462] mm<sup>2</sup> и [0642] m. Идеальный кристаллографический ромбододекаэдр [0С] m-3m встречается в подчиненном количестве. Это означает, что изученные кристаллы относятся к синтетектоническим и несут в своей огранке свидетельства диссимметризирующего влияния полей напряжений. Заметим, что до сих пор для расшифровки тектонических структур участков использовались директивные текстуры горных пород, обусловленные субпараллельным расположением удлинённых кристаллов: биогита – в гнейсах, мусковита и силлиманита – в кристаллических сланцах, амфибола – в щелочных гранитах. Полученные нами результаты детального описания форм гранатов также могут быть использованы для расшифровки механизма становления долгоживущей и весьма интересной в промышленном отношении Кейвской структуры. Мы имеем в виду принцип симметрии-диссимметрии Кюри, согласно которому в огранке кристалла сохраняются лишь те элементы симметрии, которые не противоречат симметрии среды (Curie, 1894). Иначе говоря, точечная группа видимой симметрии кристалла, будучи подгруппой его полной точечной группы симметрии, является также подгруппой группы симметрии среды. Этот принцип, сформулированный 110 лет назад, замечательно работает в подобных случаях (Kirchmayer, 1965, 1966, 1968).

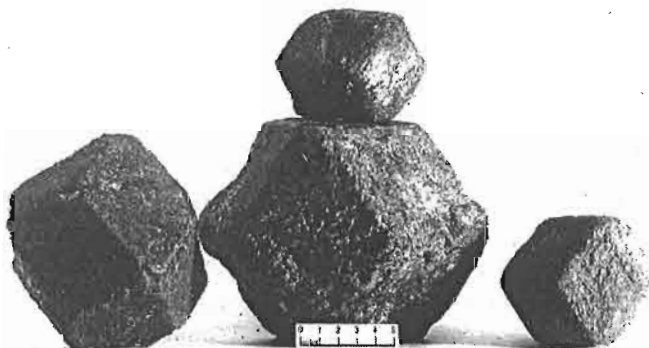


Рис. 3. Кристаллы граната месторождения г. Макзапахк (Бельков, 1957).

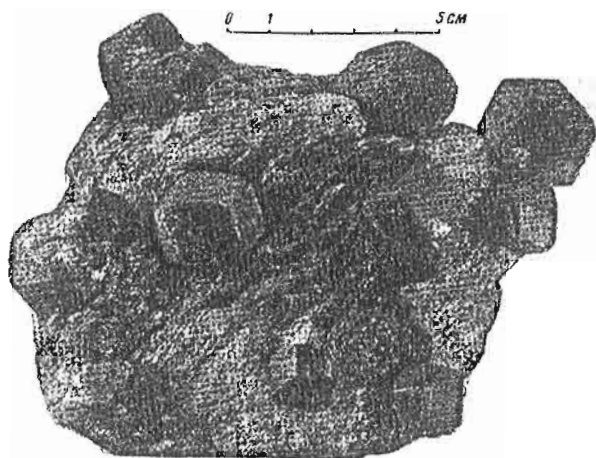


Рис. 4. Слюдяно-гранатовый сланец месторождения г. Тахлинтуайв (Бельков, 1957, 1963).

По данным (Макеев, Макеев, 2000, с. 21), гранаты являются также постоянными спутниками тиманских алмазов. И хотя “кристаллографически правильных зерен мало” (вероятно, авторы имеют в виду плоскогранные кристаллы), даже их редкие находки могут быть использованы для анализа условий и механизмов их формирования. Заметим, что наряду с кубом и октаэдром (см. другую статью авторов в наст. томе) ромбододекаэдр является габитусной формой самого алмаза. Дальнейшую задачу авторы видят в том, чтобы построить исчерпывающую систематику его габитусных форм путем комплексирования уже найденных реальных кристаллографических куба, октаэдров и ромбододекаэдров.

Авторы благодарят к.г.-м.н. Д.Р. Зозулю, к.г.-м.н. И.В. Никитина, инж. А.Ф. Трошкова и к.г.-м.н. В.Н. Яковенчука (Геологический институт КНЦ РАН) за предоставление для изучения кристаллов альмандин с месторождения г. Макзапахк. Исследования поддержаны Российским фондом содействия отечественной науке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бельков И.В. Месторождения абразивного граната района Зап. Кейв // Богатства недр Кольского п-ова. Мурманск: Кн. ред. “Полярной правды”, 1957. С. 97-104.
- Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. Геологическое строение, кристаллические сланцы и кианитовые руды. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 322 с.
- Войтеховский Ю.Л. Морфология октаэдрондов алмаза и принцип Кюри // Геология и полезные ископаемые Зап. Урала. Пермь: Изд-во ПГУ, 2003. С. 134-137.
- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Реальные кристаллографические простые формы: тетрагональные и ромбические дипирамиды // Матер. IV Всерос. научн. чтений памяти В.О. Полякова. Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, 2003а. С. 99-103.
- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Реальные кристаллографические простые формы: тригональные дипирамиды и трапецоэдры // Матер. IV Всерос. научн. чтений памяти В.О. Полякова. Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, 2003б. С. 104-107.
- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. I. Реальные кристаллографические простые формы. Апатиты: Изд-во К & М, 2004. 275 с.
- Макеев А.Б., Макеев Б.А. Новые данные об алмазах и минералах – спутниках Тимана. Сер.: Научные доклады. Вып. 424. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 2000. 32 с.
- Суслова С.Н. Контактново-метасоматические изменения кристаллических сланцев под воздействием щелочных гранитов в районе Зап. Кейв // Вопросы геологии и минералогии Кольского п-ова. Вып. 2. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 58-93.
- Curie P. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ electrique et d'un champ magnetique // J. de Phys. 1894. III. 3. 393.
- Kirchmayer M. Das Symmetrie-Konzept von Curie 1884 in der Makrogeofuegekunde // N. Jb. Geol. Palaeont. Abh. Stuttgart. 1965. Bd 122, N 3. S 343-350.
- Kirchmayer M. Die Beschreibung tektonischer Stockwerke mit Hilfe des Symmetrie-Konzept // Geologiska Foreningens i Stockholm Foerhandlingar. Stockholm. 1966. V 88. P 75-89.
- Kirchmayer M. Beispiele zum Curie'schen Symmetrie-Konzept, entnommen aus der Kluft- und Schlechtentektonik des Ruhrgebietes und aus der Sedimentologie. Sonderdruck aus den Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft Essen. Heft 6. Essen: Schrepper & Co, 1968. 15 s.

## РАДИАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВСКРЫШНЫХ ПОРОД ИЙОЛИТ-УРТИТОВОГО И РИСЧОРРИТОВОГО СОСТАВОВ

Н.А. Мельник, В.В. Лащук, Т.П. Белогузова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты. Доклад 08.06.04.

Радиационно-экологические исследования вскрышных пород проведены для повышения комплексности использования исходного сырья и отходов при добыче и переработке апатито-нефелиновых руд на ОАО "Апатит". Изучены ийолит-уртиты и рисчорриты, характерные для месторождений Коашва и Плато Расвумчорр. Представительные технологические партии уртитов рудника "Восточный" и рисчорритов рудника "Центральный" отобраны геологической службой ОАО "Апатит". Радиационно-гигиеническая оценка материалов выполнена в аккредитованной лаборатории радиационного контроля на сертифицированной аппаратуре. Методы анализа – радиометрический и  $\gamma$ -спектрометрический (ГОСТ, 1995; Мельник, 2003). Для оценки возможности использования вскрышных пород в производстве бетона изучены минералогические, химические и физико-механические свойства пород (ГОСТ, 1990, 1993, 1997).

Установлено, что мощность экспозиционной дозы от образцов не превышает фона  $13 \pm 3$  мкР/час. Техногенные радионуклиды отсутствуют. В обоих продуктах обнаружены природные радионуклиды рядов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ . Средние содержания U и Th в кукисвумчоррском уртите и расвумчоррском рисчоррите находятся на уровне кларков  $2 \times 10^{-4}$  мас. %. На Рис. 1 и 2 даны  $\gamma$ -спектры уррита Кукисвумчорра (фракция 1.25 мм) и рисчоррита Расвумчорра (1.25-2.5 мм). На них четко выражены пики полного поглощения  $^{40}\text{K}$  (энергетическая линия – 1471 КэВ, 370 канал),  $^{232}\text{Th}$  (энергетическая линия – 240 КэВ, 92 канал) и  $^{226}\text{Ra}$  (энергетическая линия – 340 КэВ, 157 канал). Средняя эффективная удельная активность ( $A_{\text{эфф}}$ ) уррита  $164 \pm 24$  Бк/кг, эффективная удельная активность рисчоррита в пределах 230-440 Бк/кг в зависимости от размера частиц (табл. 1). Исследованные пробы относятся к типичным представителям уртитов и рисчорритов и характеризуются выдержанностью минерального состава (табл. 2), значительным содержанием  $\text{SiO}_2$ , щелочных элементов и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 3), что является предпосылкой концентрирования U за счет изоморфизма и сорбционных процессов.

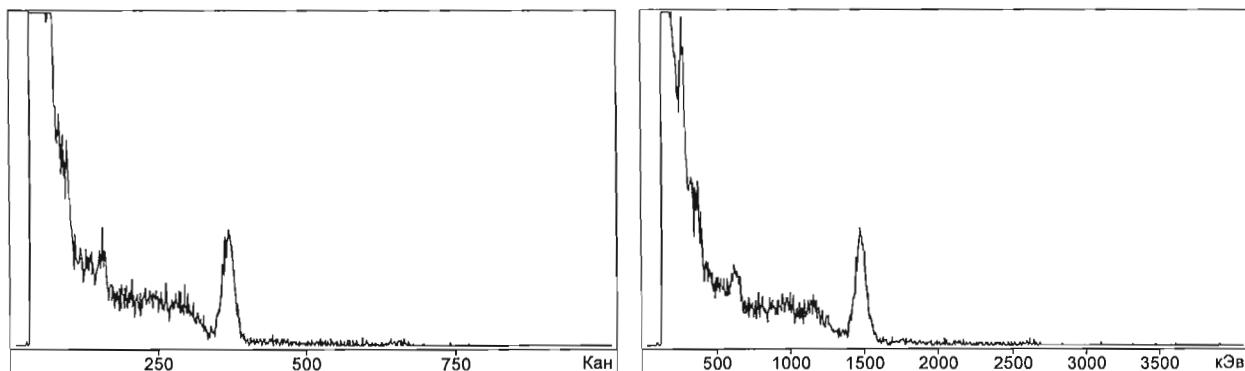


Рис. 1 (слева).  $\gamma$ -спектр уррита, Кукисвумчорр:  $^{40}\text{K}$  – 1280 Бк/кг,  $A_{\text{эфф}} = 164$  Бк/кг.

Рис. 2 (справа).  $\gamma$ -спектр рисчоррита, Расвумчорр:  $^{232}\text{Th}$  – 48 Бк/кг,  $^{40}\text{K}$  – 3220 Бк/кг,  $A_{\text{эфф}} = 385$  Бк/кг.

Как видно из табл. 2, главными минеральными фазами исследуемых пород являются нефелин, пироксен, полевой шпат. С ними связана K составляющая суммарной радиоактивности. Основные различия в минеральном составе уртитов и рисчорритов заключены в содержании нефелина и полевого шпата. Содержание радионуклидов и средние значения эффективной удельной активности рисчоррита почти в 2 раза выше, чем уррита. Характер радиоактивности зависит от минеральных форм нахождения радионуклидов в рудах. Ra-Th характер радиоактивности обусловлен присутствием в породах титанита (сфена), апатита, биотита, титаномагнетита и акцессориев: эвдиалита, эгирина, лампрофиллита, ринколита (Мельник, 2003). Рисчорриты содержат значительное количество темноцветных минералов, что приводит к усилению Th природы радиоактивности (Рис. 3) в связи с вхождением Th в рудные минералы редких металлов. В мелкозернистой массе темноцветные минералы составляют 20-30 %, их размер достигает 0.5-2.5 мм, а  $A_{\text{эфф}}$  имеет максимальные значения.

Согласно НРБ-99, уртит относится к I классу для строительных материалов ( $A_{эфф} < 370$  Бк/кг) и может использоваться без ограничений по радиационному фактору. Рисчоррит относится к II классу и может использоваться для материалов, используемых в дорожном строительстве в пределах территории населенных пунктов, при возведении производственных сооружений или в качестве добавки к неактивным материалам при изготовлении бетона (табл. 1). В связи с тем, что радиоактивность распределена в рисчорритовых породах неравномерно, необходим постоянный радиационный контроль каждой партии техногенного сырья.

Таблица 1. Радиационно-гигиенические характеристики (РГХ) горных пород и бетона на их основе.

Наименование пробы	Активность радионуклидов, Бк/кг				$A_{эфф}$ , Бк/кг	Класс
	K-40	Ra-226	Th-232	Cs-137		
Уртит, Кукисвумчорр	1280 ± 250	18 ± 6	29 ± 8	< 2.5	164 ± 24	I
Бетон на основе уртита	650 ± 140	28 ± 6	14 ± 5	< 2.5	102 ± 15	I
Плитки бетонные на основе уртита	634 ± 203	20 ± 12	11 ± 6	< 2.5	90 ± 26	I
Рисчоррит, Расвумчорр						
фракция 0.6-1.25 мм	2814 ± 530	32 ± 10	50 ± 13	< 3	335 ± 50	II
фракция 1.25-2.5 мм	3218 ± 610	48 ± 14	48 ± 14	< 3	385 ± 56	II
фракция 2.5-5 мм	2178 ± 425	34 ± 10	42 ± 12	< 3	274 ± 40	I
Бетон на основе рисчоррита	1200 ± 228	32 ± 7	20 ± 6	< 2.6	162 ± 22	I
Плитки бетонные, рисчоррит	1020 ± 284	29 ± 7	20 ± 14	< 2.5	142 ± 34	I

Таблица 2. Минеральный состав пород, мас. %.

Минерал	Уртит	Рисчоррит
Нефелин	71.6	43.5
Полевые шпаты	8.4	30.1
Пироксены	14.0	13.5
Сфен	3.9	6.0
Апатит	1.0	3.0
Титаномагнетит	0.5	0.9
Слюды	0.1	0.7
Прочие	0.5	2.3

Исследования показали, что вскрышные породы относятся к плотным ( $2.7-2.8$  г/см<sup>3</sup>) и прочным (на сжатие 160-280 МПа) породам с низкими значениями водопоглощения (менее 0.4 %), истираемости (не более 0.15 г/см<sup>2</sup>) и маркой по морозостойкости F300. Кроме того, они относятся к классу декоративного камня, особенно измененные (шпреуштейнизированные) разновидности, что представляет интерес для производства мозаичных полов, облицовочных изделий и т.д.

Таблица 3. Химический состав вскрышных пород.

Порода	Содержание оксидов, мас. %												
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	п.п.п.
Уртит	41.08	4.8	2.72	1.04	1.7	13.7	6.46	0.13	5.0	1.25	21.6	0.1	-
Рисчоррит	40.98	5.6	2.41	3.12	2.78	10.5	8.10	0.22	6.6	1.15	17.5	0.15	0.94

Щебень из вскрышных пород также обладает высокими физико-механическими показателями: марка по прочности не менее 1200; по истираемости И1-И2, по морозостойкости не менее F150, низким содержанием зерен слабых пород (до 2.8 %), пылевидных и глинистых частиц (до 4 %) – и отвечает требованиям ГОСТ 8267-93. На основе уртитового и рисчорритового щебня (Щ) разрабатывались составы тяжелого бетона (монолитного и сборного, пропаренного и нормального твердения). В табл. 4 приведены некоторые составы бетонов марки 300 на вскрышных породах и для сравнения – на граните, разработанные для получения облицовочных пиленых плит из искусственно отформованных блоков, тип П по ГОСТ 24099-80. В качестве мелкого заполнителя использован дробленый песок из исходных горных пород (П); вяжущее (Ц) – цемент Пикалевского завода марки 400.

Результаты физико-механических испытаний бетонов, полученных на различных заполнителях, позволяют утверждать, что составы бетонов на основе уртитового и рисчорритового заполнителей обеспечивают получение тяжелого бетона нормального твердения и пропаренного в пределах марок до М400. При этом бетон на нефелинсодержащих заполнителях и отсевах дробления этих пород не уступает по прочностным показателям бетону на традиционном гранитном щебне и речном песке, не имея противопоказаний по радиационному фактору (табл. 1) – изделия из него можно использовать при строительстве жилых и общественных зданий. Предложенная методика радиогеоэкологического обследования территории

действующего промышленного предприятия разработана для предварительных работ и постановки режимных наблюдений (радиогеоэкологического мониторинга), выработки рекомендаций по снижению уровня загрязнения территории и ограничению влияния действующего промышленного предприятия на окружающую среду.

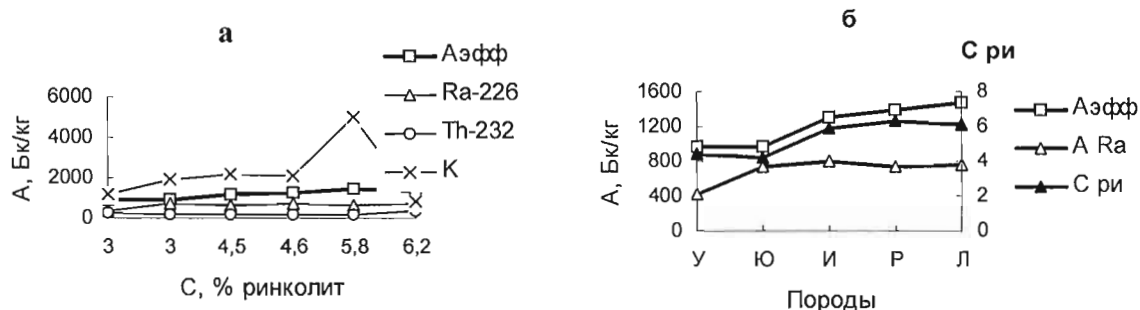


Рис. 3. Зависимость РГХ нефелиновых сиенитов от содержания в них ринколита (а) и вида породы (б).  
 У - уртит, Ю - ювит, И - ийолит, Р - рисчоррит, Л- лявочоррит.

Таблица 4. Составы бетона на различных заполнителях.

Вид заполнителя	Ц:П:Щ	В/Ц	Расход на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг		
			цемент	песок	щебень
Уртит	1:1.29:3.34	0.48	410	530	1370
Рисчоррит	1:1.39:3.35	0.50	416	580	1395
Гранит	1:1.15:3.05	0.49	426	500	1300

Таким образом, исходя из действующих стандартов и нормативных требований по радиационной безопасности (ГОСТ, НРБ-99), установлено, что заполнители из нефелинсодержащих пород могут быть использованы для строительных работ. Внедрение результатов исследований, определивших возможности использования нефелинсодержащих пород в строительстве, способствуют решению проблемы утилизации отходов и улучшению экологической ситуации в районе добычи и переработки апатито-нефелиновых руд. Результаты могут быть использованы для радиогеоэкологической паспортизации хибинских апатито-нефелиновых месторождений и действующих рудников "Восточный" и "Центральный".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 8267-93. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. М.: Госстандарт, 1993. 16 с.
- ГОСТ 8269.0-97. Щебень из природного камня, гравий и щебень для строительных работ. Методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1997. 10 с.
- ГОСТ 9757-90. Гравий, щебень и песок, искусственные пористые материалы. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2002. 7 с.
- ГОСТ 30108-94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. М.: Госстандарт, 1995. 14 с.
- Мельник Н.А. Радиогеоэкологические аспекты безопасности использования горнопромышленных отходов Кольского региона в производстве строительных материалов. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. 114 с.
- Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). М.: Минздрав России, 1999. 116 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ЧАСТЬ I. ТРУДЫ I ФЕРСМАНОВСКОЙ НАУЧНОЙ СЕССИИ КОЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА, ПОСВЯЩЕННОЙ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ А.Е. ФЕРСМАНА И А.Н. ЛАБУНЦОВА.

Ю.Л. Войтеховский. Открытие I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества . . . . .	6
Ф.П. Митрофанов. Приветствие участников I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества . . . . .	6

#### СЕКЦИЯ "МИНЕРАЛОГИЯ ХИБИНО-ЛОВОЗЕРСКОГО КОМПЛЕКСА"

О.А. Агеева. Минералогия ультракалийевых пород Хибинского массива . . . . .	8
Ю.В. Азарова. Эволюция минералообразования в породах комплекса люаврит-малиньитов Хибинского массива	12
Ю.В. Азарова. "Высоконатриевый маунтинит" из "порфировидных малиньитов" комплекса люаврит-малиньитов Хибинского массива . . . . .	15
Б.Е. Боруцкий. Минералогическое картирование мельтейгит-уртитов в Хибинском плутоно-вулканическом комплексе . . . . .	17
† О.Б. Дудкин. О роли минералогических исследований в металлогеническом анализе . . . . .	24
† О.Б. Дудкин. Минералого-геохимические признаки крупнейших эндогенных месторождений фосфора . . . . .	26
† Ю.А. Михайлова, Я.А. Пахомовский, Ю.П. Меньшиков. Таусонит, баделеит и вуорелайненит из роговиков г. Каскаснюнчорр, Хибинский массив . . . . .	28
И.В. Пеков, Н.В. Чуканов, А.Г. Турчкова, В.Г. Гришин. Новое в минералогии Ловозерского массива . . . . .	30
† Н.В. Сорохтина, А.В. Волошин, Я.А. Пахомовский, Е.А. Селиванова. Первая находка дациншанита-(Се) на Кольском полуострове . . . . .	34
† В.Н. Яковенчук, Г.Ю. Иванюк, Я.А. Пахомовский, Ю.А. Михайлова. Самородные элементы Хибинского и Ловозерского массивов . . . . .	37

#### СЕКЦИЯ "МИНЕРАЛОГИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ И ПЕГМАТИТОВ. МИНЕРАЛОГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ."

† Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенщиков. Комбинации куба и октаэдра в связи с кристалломорфологией алмаза (предварительные результаты) . . . . .	40
† Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенщиков. Потенциально стабильные фуллерены, их (Au, PGE)-содержащие производные и биологические гомологи . . . . .	44
† А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.Э. Савченко, Е.А. Селиванова. Необычные кварц-цирконовые агрегаты в пегматите Белых тундр. Псевдоморфозы и генезис . . . . .	48
† А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.А. Селиванова, Е.Э. Савченко. Кристаллический гадолинит-(Y) в пегматите щелочных гранитов Белых тундр . . . . .	51
† А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.Э. Савченко, Е.А. Селиванова. Морфология тенгерита-(Y) из пегматитового тела Белых тундр . . . . .	54
† Д.А. Габов, В.В. Субботин. Минералы платиновых металлов в малосульфидных рудах Панского массива . . . . .	56
† Б.В. Гавриленко, Н.Н. Галкин, С.М. Карпов. Месторождения и проявления Au, Ag и PGE с теллуридной и селенидной минерализацией в северо-восточной части Балтийского щита . . . . .	58
† М.В. Ковалевский, Ф.Ф. Горбачевич, У. Хармс, Х.-А. Дальхайм. Упруго-анизотропные свойства горных пород по разрезу немецкой сверхглубокой скважины (КТВ) в интервале 4.1-4.7 км . . . . .	62
† Ю.В. Костюк, Л.М. Лялина. Включения U-Th-Pb оксидов в цирконе из амазонитовых пегматитов Канозерского массива щелочных гранитов, Кольский полуостров . . . . .	65
† В.П. Лютоев, Н.П. Виноградова, П.К. Скуфьин, Ю.В. Глухов, Е.Н. Котова. Дефекты решетки лейкократовых минералов в задачах геологической корреляции сложных полиминеральных комплексов . . . . .	68



Вы, творцы толстых фолиантов, написанных в кабинете, о происхождении цинковых руд или о свойствах тысячи шлифов змеевика, умеете ли вы так любить и ценить камень? Поняли ли вы, в разговоре с ним наедине, его язык, разгадали ли вы тайны пестрого наряда его кристаллов, таинственного созвучия его красок, блеска, форм? Нет, если вы не любите камня, если вы не понимаете его там, в самой горе, в забое, в руднике, если не умеете в самой природе читать законы прошлого, которые рождают его будущее, то мертвыми останутся все ваши ученые трактаты и мертвецами, обезображенными, изуродованными, будут лежать бывшие камни в ваших шкафах. Лучше тогда оставьте их ... и займитесь фунгоколлегологией.

А.Е. Ферсман. По грибы.

А.Н. Лабунцов с полной очевидностью обнаружил весьма значительные запасы апатито-нефелиновой породы как в районе Расвумчорра и Апатитового отрога, так и в северном продолжении полосы на Жукисвумчорре, в месте теперешнего рудника. Для закрепления сделанных открытий Лабунцов поставил заявочные столбы на имя Института по изучению Севера и Мурманской железной дороги и указал ориентировочно на весьма крупные запасы (около 3 млн. т.). Надо сознаться, что значительность этих цифр, сообщенных по телеграфу из Хибин, нам показалась не вполне вероятною и для проверки наблюдений немедленно (т.е. в сентябре 1926 г.) срочно выехали геолог Д.И. Щербаков и инженер Р.И. Самойлович.

А.Е. Ферсман. Уроки одного открытия.

Впоследствии отец вспоминал, что когда после тяжелого подъема в сильную непогоду на плато Расвумчорр усталые посланцы присели на каменную глыбу, одним из них был задан вопрос: "Ну, Лабунцов, показывайте, где ваш апатит?" На что последовал естественный ответ: "Вы на нем сидите."

М.А. Лабунцова. Александр Николаевич Лабунцов.