

*Российское минералогическое общество  
Кольское отделение*

*Российская академия наук, Кольский научный центр  
Геологический институт*

## *МИНЕРАЛОГИЯ ВО ВСЕМ ПРОСТРАНСТВЕ СЕГО СЛОВА*



*Труды II Ферсмановской научной сессии Кольского  
отделения Российского минералогического общества,  
посвященной 140-летию со дня рождения В. Рамзая  
Апатиты, 18-19 апреля 2005 г.*

*Апатиты, 2005*

**УДК 548.0**

**Минералогия во всем пространстве сего слова. Труды II Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященной 140-летию со дня рождения В. Рамзая. Апатиты, 18-19 апреля 2005 г. / Научн. ред. Ю.Л. Войтеховский, А.В. Волошин, О.Б. Дудкин. – Апатиты: Изд-во “К & М”, 2005. – 177 с.**

Под названием “Минералогия во всем пространстве сего слова”, заимствованном из первого Устава Российского минералогического общества, в сборнике представлены труды II Ферсмановской научной сессии Кольского отделения РМО, посвященной 140-летию со дня рождения всемирно известного финского геолога, иностранного члена-корреспондента АН СССР В. Рамзая (1865-1928), с экспедиций которого началось систематическое исследование Кольского п-ова. Представлены статьи по минералогии, геохимии и петрографии щелочных комплексов, редкометалльных пегматитов, железистых кварцитов, общим вопросам минералогии и кристаллографии, технологической и экспериментальной минералогии, а также истории геологических исследований региона. Кроме того, в него включены некоторые доклады, прочитанные на постоянно действующем научном семинаре Кольского отделения РМО в 2005 г.

Представляет интерес для геологов широкого профиля, студенческой молодежи и любителей истории освоения Кольского п-ова.

Издание осуществлено на средства Кольского отделения РМО и Фонда содействия отечественной науке.

Рекомендовано к печати Советом Кольского отделения РМО и Ученым советом Геологического института Кольского научного центра РАН.

Художественные заставки в тексте А. Марковой (г. Апатиты). Кольское отделение РМО пропагандирует работы мастеров, воспевающих природу Севера.

- © Коллектив авторов, 2005
- © Кольское отделение РМО, 2005
- © Геологический институт КНЦ РАН, 2005

## Содержание

<b>Ю.Л. Войтеховский.</b> Открытие II Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества. . . . .	5
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

### **Раздел 1: История геологического изучения Кольского полуострова, история минералогии**

<b>С.А. Дюжилов.</b> Кольская эпопея В. Рамзая . . . . .	8
<b>И.С. Красоткин, Ю.Л. Войтеховский, А.Л. Лесков, В.С. Худобина.</b> Заброшенный молибденитовый рудник Тахтарвумчорр. . . . .	10
<b>А.Б. Липин.</b> Академик Г.И. Гесс – исследователь новых минералов. . . . .	15
<b>Е.И. Макарова.</b> История Кольского научного центра в документах . . . . .	18
<b>А.К. Шпаченко.</b> Маршруты экспедиций В. Рамзая в Хибинский массив 1891-1892 гг. . . . .	21
<b>А.К. Шпаченко.</b> Геологические достопримечательности перевала Рамзая . . . . .	24
<b>А.К. Шпаченко.</b> Нордическая фаза П.Н. Чирвинского . . . . .	27

### **Раздел 2: Минералогия и кристаллография**

<b>А.В. Базай, Г.Ю. Иванюк, Я.А. Пахомовский, П.М. Горяинов, В.Н. Яковенчук.</b> Минералы групп эпидота и пумпеллиита в породах железорудной формации Кольского полуострова. . . . .	32
<b>В.В. Васильев.</b> Кольские подземелья как объект минералогического изучения. . . . .	36
<b>Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенчиков.</b> Теорема Минковского и описание плоскогранных кристаллов. . . . .	39
<b>А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.Э. Савченко.</b> Гадолинит-(Y) с необычным Y-REE соотношением в щелочно-гранитных пегматитах, Кольский полуостров. . . . .	41
<b>А.В. Волошин, Л.М. Лялина, Е.А. Селиванова, Е.Э. Савченко.</b> К вопросу о кристалличности гадолинита-(Y) в породах щелочно-гранитной формации Кольского полуострова. . . . .	43
<b>Е.В. Коломейкина.</b> Локальные условия правильности разбиения евклидовой плоскости и двумерной сферы. . . . .	47
<b>Р.П. Лиферович, Р.Х. Митчелл.</b> Титанаты никеля и других переходных металлов, изоструктурные с ильменитом: синтез и структурные данные . . . . .	50
<b>Р.П. Лиферович, Р.Х. Митчелл, А.К. Шпаченко, Д.Р. Зозуля.</b> Акцессорный минерал нефелиновых сиенитов – твердый раствор банальсит-стрональсит. . . . .	54
<b>Р.П. Лиферович, Р.Х. Митчелл, А.К. Шпаченко, А. Локок.</b> Кристаллическая структура стрональсита. . . . .	58
<b>Л.М. Лялина, А.В. Волошин, Е.Э. Савченко.</b> Первая находка экандрюсита в редкометалльных пегматитах щелочно-гранитной формации Кольского полуострова. . . . .	62
<b>Л.М. Лялина, А.В. Волошин, Е.Э. Савченко, Е.А. Селиванова.</b> Высокоиттриевый андрадит в амазонитовых пегматитах Канозерского массива, Кольский полуостров. . . . .	65
<b>Е.А. Ниткина, С.М. Карпов, Г.Л. Вурсий, Т.Б. Баянова.</b> Распространенность циркона призматического и дипирамидального габитусов в разновозрастных породах Федорово-Панского массива. . . . .	69
<b>Я.А. Пахомовский, В.Н. Яковенчук, Г.Ю. Иванюк, Ю.П. Меньшиков.</b> Новые данные по минералогии жилы Сиреневая, г. Аллуайв, Ловозерский массив. . . . .	72
<b>А.К. Шпаченко, Н.В. Чуканов, Е.А. Селиванова, Е.Э. Савченко.</b> Гипергенные соединения меди в Хибинском массиве: новые данные. . . . .	76
<b>В.Н. Яковенчук, Я.А. Пахомовский, Г.Ю. Иванюк, Ю.П. Меньшиков, С.В. Кривовичев, Ю.А. Михайлова, Е.А. Селиванова.</b> Минералы свинца в гидротермалитах Ловозерского щелочного массива. . . . .	80

### **Раздел 3: Геохимия и петрография**

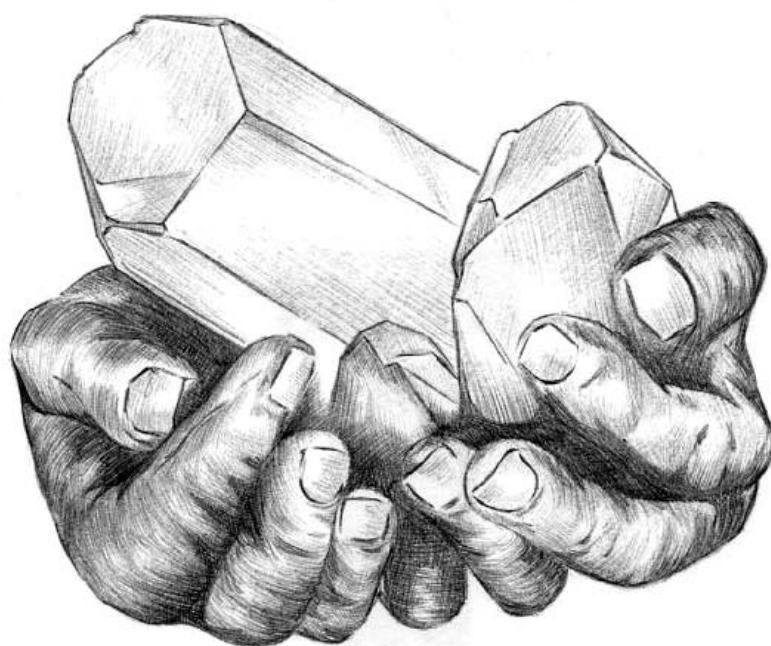
<b>Е.В. Баданина, В.В. Гордиенко.</b> Состав высокоцеиевого расплава кварцево-поллуцитовой линзы из пегматитового тела Васин Мыльк, Вороньи тундры, Кольский полуостров. . . . .	85
<b>В.В. Гордиенко, С.В. Масликова, Вл.Вл. Гордиенко.</b> Геохимическая зональность гранитных пегматитов хребта Серповидного. . . . .	87

<b>П.М. Горяинов, Г.Ю. Иванюк, Я.А. Пахомовский, П.Я. Азимов.</b> Контактный метаморфизм пород полосчатой железорудной формации, Оленегорский район, Кольский полуостров.	92
<b>В.А. Даувальтер, Д.Б. Денисов.</b> Особенности формирования химического состава донных отложений и диатомовых комплексов оз. Б. Вудъявр в условиях загрязнения промышленными стоками ОАО “Апатит”.	96
<b>О.Б. Дудкин.</b> Малоизученная минерализация периода палеозойской активизации щита в области Хибинского и Ловозерского массивов.	100
<b>В.А. Зайцев.</b> Условия кристаллизации лампрофиллита в породах Ловозерского массива.	104
<b>Г.Ю. Иванюк, П.М. Горяинов, А.В. Базай, Я.А. Пахомовский.</b> Аутигенная зональность месторождений железистых кварцитов как результат окислительно-восстановительных метаморфических реакций.	108
<b>Г.Ю. Иванюк, В.Н. Яковенчук, Я.А. Пахомовский, Н.В. Сорохтина, Е.А. Селиванова.</b> Низкотемпературная гидротермальная минерализация Себляврского и Ковдорского массивов.	112
<b>Н.Г. Коноплева, Г.Ю. Иванюк, Я.А. Пахомовский, В.Н. Яковенчук, Ю.А. Михайлова, П.М. Горяинов.</b> Минеральная зональность фойейтов Хибинского массива по профилю от ст. Хибинь до г. Рыпнецк.	116
<b>А.Л. Кукуй, О.П. Матвеева, Е.Н. Товстолит.</b> Распределение примесей редкоземельных элементов в исландском шпате Сибирской платформы.	120
<b>С.Б. Лесохин, В.А. Журавлев.</b> Перспективы расширения минерально-сырьевой базы Ковдорского района.	124
<b>Н.А. Мельник, О.С. Величко, О.Н. Крашенинников, Т.П. Белогурова.</b> Радиогеоэкологическая оценка сланцев полуостровов Средний и Рыбачий.	126
<b>В.А. Нивин, С.В. Икорский, О.Б. Дудкин.</b> Изотопы гелия и аргона в апатитах Хибинского массива.	129
<b>Я.А. Пахомовский, Ю.А. Михайлова, Г.Ю. Иванюк, В.Н. Яковенчук, Ю.П. Меньшиков.</b> Минералогическо-петрографические особенности вулканогенно-осадочных пород из ксенолитов в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива.	133
<b>М.Н. Петровский, Л.С. Петровская, А.В. Базай.</b> Палеозойский основной-ультраосновной магматизм нижнего течения р. Иоканьга, Кольский полуостров.	137

#### ***Раздел 4: Технологическая и экспериментальная минералогия, пограничные вопросы минералогии***

<b>С.И. Ануфриева, Е.Г. Ожогина, Н.В. Петрова, А.А. Рогожин.</b> Изменчивость и преобразование минеральных и техногенных фаз в процессах химико-технологической переработки сырья.	142
<b>Н.Е. Бобин, С.В. Янкилевич.</b> Антарктида – хранилище древней жизни.	144
<b>М.М. Годнева, Д.Л. Мотов.</b> Формирование искусственных циркониевых минералов с поливалентными катионами.	147
<b>А.М. Калинин, Е.В. Калинин, О.А. Залкинд, Т.И. Макарова.</b> Взаимодействие кальцита с пироксеном и кремнеземом при тонком диспергировании.	151
<b>А.Г. Касиков, Е.С. Кшуманева, Ю.Н. Нерадовский.</b> Исследование фазового состава остатков синтеза карбонильного никеля и продуктов их переработки.	155
<b>В.Н. Макаров, В.В. Лашук, Т.Т. Усачева, И.С. Кожина.</b> Влияние минерального состава мелилитсодержащих вскрышных пород Ковдорского месторождения флогопита на качество сырья для производства строительного щебня.	158
<b>Д.В. Макаров.</b> Исследование флотационных и сорбционных свойств сульфидных минералов в условиях гипергенеза.	161
<b>Н.К. Манакова, Т.Н. Васильева, В.Н. Макаров, В.В. Никонов, Н.В. Лукина.</b> Получение магниевых мелиорантов из горнопромышленных отходов и их применение для восстановления дефолирующих лесов.	165
<b>Д.П. Нестеров, Н.И. Прохорова, Д.В. Макаров.</b> Поведение сульфидных минералов в реакциях фторирования.	167
<b>Е.Г. Ожогина, А.А. Рогожин.</b> Современный подход к изучению минерального состава, строения и свойств руд цветных и благородных металлов.	170
<b>Л.Т. Раков, В.Т. Дубинчук, Е.Г. Ожогина, А.А. Рогожин, В.И. Исаев.</b> Природная самоочистка кварца в шунгитовых породах.	173
<b>В.А. Тюремнов.</b> Влияние акустических колебаний на намагниченность горных пород и руд.	175

***Открытие II Ферсмановской научной сессии  
Кольского отделения Российского минералогического общества***



*Глубокоуважаемые коллеги,*

*разрешите открыть II Ферсмановскую научную сессию Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященную 140-летию со дня рождения всемирно известного финского геолога, иностранного члена-корреспондента АН СССР (избран 3 января 1925 г. по представлению акад. А.Е. Ферсмана) В. Рамзая, с экспедиций которого началось систематическое изучение Кольского полуострова. Его заслуги перед наукой неоспоримы и справедливо увековечены в названиях живописного ущелья в Хибинских тундрах (посещаемого не только жителями Апатитов и Кировска, но и туристами из ближнего и дальнего зарубежья) и впервые найденного здесь удивительно красивого минерала, обладающего чрезвычайной кристаллизационной силой сродни упорству самого В. Рамзая. В программу нынешней конференции включена историческая секция и заявленные доклады профессиональных историков избавляют меня от необходимости рассказывать о его экспедициях.*

*В соответствии с лозунгом “минералогия во всем пространстве сего слова” Российского минералогического общества в программу II Ферсмановской научной сессии включены весьма разнообразные доклады, объединенные в секции: “История геологического изучения Кольского полуострова, история минералогии”, “Минералогия и кристаллография”, “Общая минералогия, геохимия и петрография” и “Технологическая и экспериментальная минералогия”. Такая широта охвата научных проблем является традиционной для Кольского отделения Российского минералогического общества, обусловленной всей историей развития минералогических исследований в регионе. С удовлетворением отмечу, что технологическая и экспериментальная минералогия с ощутимым экологическим акцентом становится постоянной темой нашей научной сессии. Это отвечает современным научным приоритетам и потребностям региона, обремененного развитой горнорудной индустрией.*

*II Ферсмановская научная сессия собрала более 50 участников из 15 научных и производственных организаций Мурманской области, Москвы и Санкт-Петербурга. География заочных участников гораздо шире. Наша сессия, задуманная как локальное мероприятие Кольского отделения Российского минералогического общества, уверенно приобретает статус Всероссийской. Считаю важным подчеркнуть, что создание и вся деятельность Кольского отделения Российского минералогического общества происходили в стенах Геологического института Кольского научного центра РАН. И нынешняя научная сессия проводится при его организационной поддержке. Директор института акад. РАН Ф.П. Митрофанов просил передать вам, глубокоуважаемые коллеги, поздравления в связи с открытием сессии, отметить важность ее регулярного проведения и пожелать успешной работы.*

*Наконец, напомним, что II Ферсмановская научная сессия проходит накануне замечательной даты – 75-летия Кольского научного центра РАН. Это придает ей дополнительную торжественность, а организаторам – ответственность. Поэтому предлагаю без лишних слов приступить к делу. Хотя в ближайшие два дня нашим делом будет именно слово, но слово выверенное, доказательное, подтвержденное научным фактом.*

*Председатель Кольского отделения РМО*

*Заместитель директора  
Геологического института КНЦ РАН  
по научной работе, д.г.-м.н.*

*Ю.Л. Войтеховский*

***Раздел 1: История геологического изучения Кольского полуострова,  
история минералогии***



**С.А. Дюжилов, Кольский филиал Петрозаводского госуниверситета, г. Апатиты**

В дореволюционный период на Кольский п-ов было организовано 225 посещений и экспедиций, в том числе 30 геологических (13 %) [2]. Их пятая часть связана с именами иностранцев, прежде всего – скандинавов. Из двух десятков финнов, исследовавших Русскую Лапландию, половина – геологи. Первопроходцы не были проводниками общегосударственных интересов и перспективных планов своих правительств. Имея в распоряжении скудные средства научных обществ, терпя лишения и преодолевая трудности, энтузиасты неумолимо прокладывали путь к познанию, по выражению М.И. Пришвина, “страны без имени, без территории”.

Среди экспедиций до 1917 г. заметно выделяется Финляндская, снаряженная по инициативе проф. Ю. Пальмена Обществом исследователей фауны и флоры при содействии Императорского Александровского университета. Это была первая экспедиция в центральные районы Русской Лапландии, участники которой пересекли Кольский п-ов с северо-запада на юго-восток. До 1887 г. ни один естествоиспытатель не проникал сюда. Эта область около 100 тыс. км<sup>2</sup> была на карте Европы наибольшим белым пятном. Состав экспедиции был представительным: ботаники О. Кильман (Чильман) и В. Бротериус, зоологи проф. Ю. Пальмен, К. Эдгрэн и Р. Энвальд, геологи В. Рамзай и В. Гакман, геодезист и картограф А. Петрелиус и др. Она отличалась системностью, скрупулезностью изысканий и завидной продолжительностью. С перерывами в течение 40 лет (1887-1914) В. Рамзай и его спутники методично исследовали рельеф, геологию, климат, растительность и животный мир.

Финляндская экспедиция до сих пор остается недостаточно изученной. Публикации А. Ферсмана [10], А. Карпинского [4], Б. Куплетского [6], Б. Кошечкина [5], Б. Ржевского [8], В. Сорокажердьева [9], И. Пекова [7] дают общее представление о ней или затрагивают отдельные аспекты темы. Воссоздать полноценную историю мешает труднодоступность первоисточников (экспедиционные отчеты, научное наследие и воспоминания участников, переписка В. Рамзая с А.Е. Ферсманом, финская периодика) и отсутствие переводов на русский язык. Значительная часть отчетных материалов участников Финляндской экспедиции на Кольский п-ов опубликована в бюллетене “*Fennia*” научного географического общества Финляндии на немецком и шведском языках, протоколы заседаний публиковались на шведском языке с кратким резюме на французском. Заметим, что его основание было следствием первой Кольской экспедиции 1887 г. [12]. Есть немало вопросов, связанных с Кольской эпопеей В. Рамзая. До сих пор нет единого мнения об общем числе посещений им Русской Лапландии.

Известно, что свою первую поездку на Кольский Север В. Рамзай совершил в 1887 г. Его маршрут проходил через центральные части полуострова. Из Колы отряд двинулся на Воронью и оттуда в Ловозеро, где был “открыт” массив Луяврурт. Затем часть экспедиции (Рамзай, Гакман) через Воронью и Йокангю отправилась к Святому Носу, а другая часть (Пальмен, Петрелиус) достигла р. Поной и оттуда спустилась к горлу Белого моря. По воспоминаниям Л.Х. Боргстрема, экспедиция 1887 г. оказалась судьбоносной для В. Рамзая [1]. Ее результаты вдохновили ученого и предопределили его научные приоритеты. Геологические данные, полученные во время путешествия, опубликованы им в 1890 г. в журнале “*Fennia*” (Вып. 3, № 7). В статье “Геологические наблюдения на Кольском полуострове” ученый подробно описал нефелиновые сиениты и характер оледенения Ловозерских тундр. Выполнив в Гейдельбергском университете микроскопические исследования нефелиновых сиенитов Луяврурта, В. Рамзай указал, что в породах данного массива нет апатита, сфена и рудных минералов, обычно встречающихся среди других эеолитовых сиенитов. Он описал 5 новых минеральных видов, встреченных им в Луяврурте, но не дал им названий в связи с отсутствием некоторых необходимых данных.

Открытие щелочного массива Луяврурт привлекло внимание В. Рамзая к соседнему Хибинскому массиву, который был им детально изучен в 1891 и 1892 гг. За два полевых сезона участники экспедиции (Рамзай, Гакман, Петрелиус, Чильман и др.) пересекли Хибины в нескольких направлениях, составили карту района, собрали сведения о его геологии, петрографии и минералогии. Были предприняты и дополнительные маршруты в Ловозерские тундры. Эти работы позволили сопоставить сведения о двух щелочных массивах, определить область распространения нефелин-сиенитовых пород на Кольском п-ове. Результаты экспедиций 1891-1892 гг. нашли отражение в бюллетенях “*Fennia*” (1892. Вып. 5, № 7; 1894. Вып. 11, № 2).

В 1897 г. В. Рамзай, Юл. Айлио и Г. Бергрота снова направились на Кольский Север. На этот раз экспедиция прошла путь от Норвегии вдоль побережья, обогнула полуостров и вернулась через Карелию домой. Главное внимание было обращено на древние осадочные породы, которые встречаются на берегу и островах. Изучались и древние породы, сделано петрографическое описание пород, собранных на Луяврурте. На следующий год В. Рамзай предпринял исследование областей от южного берега Белого моря до Архангельска. Результаты исследований опубликованы в 1898-1900 гг. (В. Рамзай. Новые данные по геологии Кольского п-ова // *Fennia*. 1899. Вып. 15, № 4; О геологических изменениях Кольского п-ова в четвертичный период // *Fennia*. 1900. Вып. 16, № 1). Три сезона (1901, 1902, 1904 гг.) В. Рамзай провел на Онеге в Карелии. Не ясно, какой “русский след” в биографии ученого оставил 1903 г. По одним данным, им изучался п-ов Канин [1], по другим – Кольский Север [11]. Изучение Восточной Карелии заставило В. Рамзая приостановить геологические исследования любимого им края. В 1911 и 1914 гг. вместе с Бреннером он посетил западную часть Кольского п-ова. Результатом этих, по всей видимости, последних Кольских экспедиций явилось открытие на Турьем мысу нефелиновой породы, которой он дал предварительное описание. Находка установила на полуострове щелочные породы вне Хибино-Ловозерской нефелин-сиенитовой области.



Как видно, В. Рамзай провел в Русской Лапландии не менее семи полевых сезонов, систематически помещая отчетные материалы в “Fennia”. Но ими не исчерпывается научное наследие ученого по кольской тематике. В ряде его сочинений приводятся данные о ранее почти не известных минеральных видах (“Об эвдиалите с Кольского п-ова”, 1893 г. и др.). В большой работе “Область развития нефелиновых сиенитов на Кольском п-ове” (в 2-х частях, 1894, 1898 гг.) В. Рамзай дает обзор горных и долинных форм рельефа, выветривания, эрозии и образований ледникового периода, устанавливает следы большого оледенения, доказывает наличие локального оледенения на нефелин-сиенитовом нагорье, подробно характеризует породы Ловозерского массива.

Особую ценность представляет труд В. Рамзая “Развитие Кольского п-ова в четвертичное время”, признанный классическим. В нем доказывается, что Кольский п-ов является частью древнейшего докембрийского кристаллического массива (включающего также Скандинавский п-ов, Финляндию и Российскую Карелию), который он назвал Фенноскандией (Б.М. Куплетский полагает, что этот термин Рамзай ввел в науку в 1900 г. [6]), указав на единство геологического строения и состава Хибинского и Ловозерского массивов и происхождение обоих из общего магматического очага. Более полную информацию о Фенноскандии содержит учебник В. Рамзая “Основы геологии” (точнее, его восьмой раздел), созданный на материалах исследования северных земель. Выдержавший в 1909-1912 гг. четыре издания, он дал первое описание Фенноскандии, включая четвертичные образования. “Основы геологии”, расширенные до двух томов, были востребованы университетами всех северных стран. Даже в последних работах В. Рамзая, посвященных изучению движения земной коры, присутствует кольская тема. В частности, он описывает землетрясение на Кольском п-ове, случившееся 11 июня 1911 г. Всего же на кольскую тему, по подсчетам Б. Ржевского, В. Рамзай оставил 18 работ [8]. Поражает не только разнообразие их научной тематики (от геологической истории региона до описания быта лопарей), но и глубина исследования проблем, новаторский подход в их освещении. Нельзя не согласиться с мнением Л.Х. Боргстрема: “Те местности, что считались совсем неизвестными, теперь считаются очень хорошо описанными и входят в классические описания районов в геологической литературе” [1].

В. Рамзай был первым геологом, осветившим геологическое строение центральных частей Кольского п-ова, открывшим интереснейший щелочной массив Луяврурт и описавшим геологическое строение Хибин с их своеобразными породами. К сожалению, изучение геологического строения Кольского п-ова увлекло В. Рамзая к разработке ряда общегеологических проблем и заставило отказаться от монографического описания хибинских минералов. Ученому нередко ставят в вину то, что в Кольских тундрах он не обнаружил залежи апатита. Но в его задачу не входил поиск полезных ископаемых. В то время интерес к апатиту был теоретическим, так как ни запросы сельского хозяйства, ни химико-технологические возможности промышленности, ни географические условия не позволяли использовать его, хотя минерал отмечался В. Гакманом при петрографическом описании пород. Исследования В. Рамзая и В. Гакмана оказали большое влияние на развитие петрографии. Благодаря их изысканиям наибольшая нефелин-сиенитовая область мира стала общеизвестной, что в будущем послужило отечественным геологам под руководством акад. А.Е. Ферсмана.

Значительны результаты экспедиции в картографировании края. В. Рамзаю мы обязаны появлением первой детальной карты Хибинских и Ловозерских тундр. А. Петрелиус составил карты Кольского п-ова и впервые – оз. Имандра, Линден – р. Ноты и Нотозера, Эдгрен – Умбозера. Были описаны новые минералы, обнаружена многолетняя мерзлота на болотах, уточнены границы тундровой зоны, пределы распространения сосны, ели, березы. Кольские экспедиции стали “звездным часом” В. Рамзая. Можно утверждать, что его геологическая школа была заложена на Кольской земле.

### **Список литературы**

1. Боргстрем Л.Х. Вильгельм Рамзай. Воспоминания. – Хельсингфорс, 1929. – С. 1-26.
2. Вошинин В.П. Об учете исследований на Кольском п-ове // Материалы Мурманского областного краеведческого музея. Инв. № 5191/1-19. Л. 28.
3. Государственный архив Мурманской области. ФП-112. Оп. 1. Д. 85. Л. 55, 92-94.
4. Карпинский А.П., Ферсман А.Е. Записка об ученых трудах В. Рамзая // Известия АН СССР. Серия 6. 1925. Т. 19. № 18. С. 834-835.
5. Кошечкин Б.И. Тундра хранит след. Очерки об исследователях Кольского Севера. – Мурманск: Кн. изд-во, 1979. – 152 с.
6. Куплетский Б.М. Памяти Вильгельма Рамзая // Карело-Мурманский край. 1928. № 2. С. 18-19.
7. Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. – М.: Изд-во ТО “Земля”, Асс. “Экост”, 2001. – 464 с.
8. Ржевский Б.Н. Слово о Вильгельме Рамзае // Полярная правда. 6 октября 1995.
9. Сорокажердьев В.В. Рамзай и его спутники на Кольском п-ове // Полярная правда. 1997, <http://www.m51.hotbox.ru/index.html>.
10. Ферсман А.Е. Апатит-нефелиновая проблема Хибинских тундр. Материалы по химизации народного хозяйства СССР. Вып. 5. – Л.: ОНТИ, 1929. – 55 с.
11. Финская печать об исследованиях Кольского п-ова // Материалы Мурманского областного краеведческого музея. Инв. № 5191/1-19. Л. 37-50.
12. Fennia: 1890. Т. 3, № 7; 1892. Т. 5, № 7; 1894. Т. 11, № 2; 1899. Т. 15, № 4; 1900. Т. 16, № 1.

## **ЗАБРОШЕННЫЙ МОЛИБДЕНИТОВЫЙ РУДНИК ТАХТАРВУМЧОРР**

**И.С. Красоткин, Кольский филиал Петрозаводского госуниверситета, г. Апатиты**

**Ю.Л. Войтеховский, Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты**

**А.Л. Лесков, Хибинская строительная компания, г. Кировск**

**В.С. Худобина, Кировский историко-краеведческий музей, г. Кировск**

В 1930-х годах горно-химический трест “Апатит” был ориентирован на разведку, добычу и переработку не только апатита, но также нефелина, сфена, ловчоррита, пирротина, молибденита (в Хибинах), эвдиалита, лопарита, железных и медно-никелевых руд в других районах Кольского п-ова. Это минеральное сырье фигурирует в восьми сборниках научно-исследовательских работ, выпущенных в 1930-1934 гг. под редакцией акад. А.Е. Ферсмана, а V Хибинский сборник имеет название “Хибинские редкие элементы и пирротины”. Заслуживает внимания документ “Затраты и объем работ по изучению недр за период с 1930 по 1934 гг.” [14], обнаруженный авторами в архиве Кировского историко-краеведческого музея. При общем объеме капиталовложений на строительство и развитие рудника им. Кирова в 1933 г. в размере 2 млн. 647 тыс. руб., на геологоразведочные работы по десяти объектам ассигновано 3 млн. 849 тыс. руб., в том числе по молибдениту 623 тыс. руб.

Интерес к молибденовому сырью был вызван общей политикой руководства Советского Союза по обеспечению страны собственными ресурсами, развитию тяжелой промышленности и военно-промышленного комплекса. Легированные стали, содержащие молибден, никель, хром и другие элементы, были необходимы для производства брони, артиллерийских орудий, коленчатых валов и др., а соединения молибдена находили самое широкое техническое применение [1].

Первые сведения о находках молибденита имеются в работах В. Рамзая 1890-х годов [4]. В советское время находки молибденита в Хибинских тундрах сделаны экспедициями Академии наук: В.И. Крыжановским (Иидичвумчорр, Партомчорр, Маннепахк) в 1920-1923 гг., А.Н. Лабунцовым (Тахтарвумчорр) в 1927 г., Б.М. Куплетским (Кукисвумчорр и др.) в 1930-1931 гг. [4, 9-11]. Всего на Кольском п-ове известно до 40 точек нахождения молибденита [19]. Помимо 14 точек в Хибинах, это Ловозерские тундры, правый берег р. Тулома, Гремяха, Волчья тундры и др. Из всех проявлений молибденита в Хибинах промышленно значимыми были признаны Тахтарвумчорр и Ласточкино Гнездо в районе Кукисвумчорра.

### **Разведка месторождения Тахтарвумчорр**

Месторождение Тахтарвумчорр [9, 11] открыто Н.А. Лабунцовым в 1927 г. (первая находка молибденита в осыпи) и исследовалось им вплоть до 1934 г. вместе с другими геологами. Оно расположено на восточном отроге г. Тахтарвумчорр, лежащем между ее 1-м и 2-м северо-восточными цирками, примерно в 350 м по вертикали над оз. Малый Вудъявр. Отрог сложен трахитоидными хибинитами, пересеченными системой трещин, в которых многочисленны разнообразные линзы и жильные образования (тингвайты, мелкозернистые альбититы, крупнозернистые пегматитовые эгирин-полевошпатовые жилы). К альбититовым и пегматитовым жилам приурочено молибденитовое оруденение. На схеме Н.А. Лабунцова 1934 г. [11] крупные, неправильной формы альбититовые выходы обозначены римскими цифрами, альбититовые жилы – арабскими, пегматитовые жилы и линзы – русскими буквами, а присутствие молибденита показано крестиками (Рис. 1). В 1929 г. в нижней части склона при расчистке от осыпей найдены 4 альбититовых выхода и 4 альбититовые жилы, местами содержащие макроскопически видимый молибденит в ассоциации с другими сульфидами (сфалерит, галенит, пирротин) и ильменитом. Из взятого в 1929 г. с выхода I материала 13 кг было передано институту Механообр (Ленинград) для испытания на обогатимость. В исходной руде содержалось 1.15 % Мо, при флотации удалось получить концентрат с содержанием Мо до 30 % при извлечении до 90 %.

В конце лета 1930 г. рудоуправление треста “Апатит” предоставило А.Н. Лабунцову 10 рабочих, которые за 5 дней расчистили нижнюю часть выхода I и с помощью взрывных работ добыли 3 т. молибденовой руды, из которой 1,5 т. было вынесено на Горную станцию Академии наук и отправлено в “Механообр” [10]. Из руды с содержанием 1,46 % Мо при флотации с четырьмя перемешками получен концентрат с содержанием 30 % Мо при извлечении 60-70 %. В 1931 г. Ленинградским геолого-разведочным трестом (партия Богданова) организованы разведочные работы на альбитовом выходе I (шурфы, канавы, карьер) и поисковые работы в других частях 2-го северо-восточного цирка. Найдены альбититовый выход V (содержание молибденита до 2%) и жилы № 5-7. В 12 м над выходом V начата проходка штольни, но работы прекращены в связи с открытием А.Н. Лабунцовым, изучившим систему трещин в массиве, главной молибденоносной пологопадающей жилы А примерно в 100 м выше выхода I. Геологу Курчишкину удалось подняться по крутому скальному склону и закрепить канат, с помощью которого затем осуществлялся подъем к жиле. При обследовании небольшого участка жилы в сред-

ней ее части установлено присутствие молибденита. Здесь и заложили штольню № 1. В 1932-1933 гг. жилы разведана штольнями № 1-4, а по склону горы для ее прослеживания и опробования пройдена берма шириной 1-3 м. В целях безопасности работ в склон забиты стальные костыли с проушинами, через которые пропущен ограждающий канат. Их остатки можно видеть и сейчас. Детальное петрографическое и минералогическое описание жильных образований приводится в работах [4, 11].

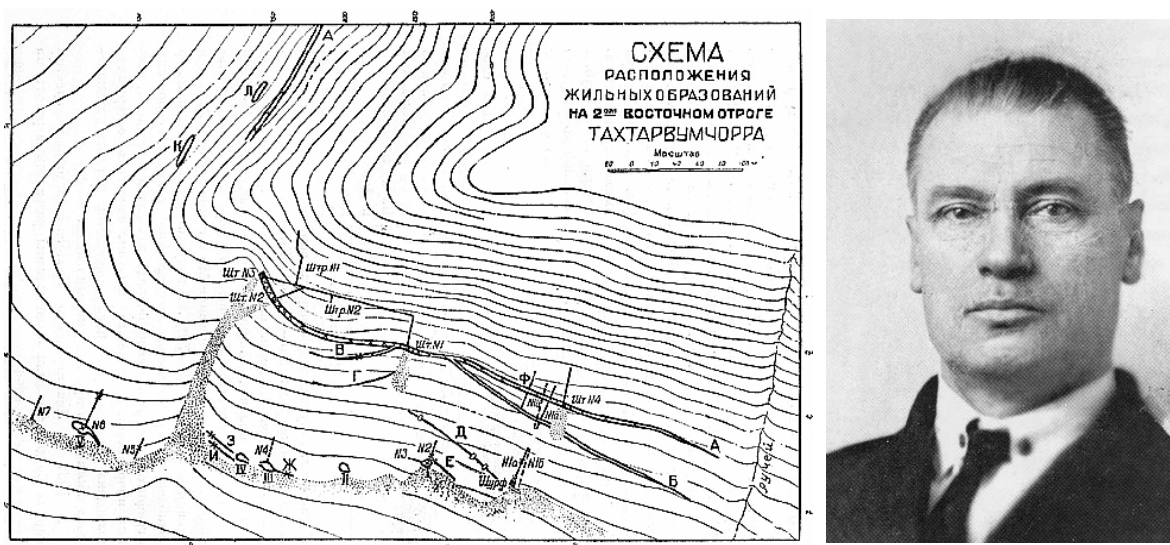


Рис. 1. Слева – схема расположения жил и разведочных горных выработок на 2-ом Восточном отроге Тахтарвумчорра [11]. Справа – первооткрыватель месторождения А.Н. Лабунцов (1884-1963).

Главная пегматитовая эгирин-полевошпатовая жила имеет простирание СВ 300°, угол падения 15-18° и прослежена по склону цирка на 450 м при мощности 1,5-2 м, далее она уходит под крупноглыбовую осыпь. К центральной части жилы мощностью 35-40 см, представленной мелкозернистым альбитом, приурочены главные выделения молибденита в ассоциации с другими сульфидами и ильменитом. Опробование жилы проводилось по двум стенкам горных выработок (штолен и штреков) небольшими бороздами в шахматном порядке. Химические анализы дали содержание молибденита по штольням № 1-3 в пределах 0,26-0,38 %. Таким образом, главная жила значительно беднее, чем ниже расположенные локальные выходы. Молибденитовое оруденение прослежено и на южном склоне отрога с использованием канав, шурфов и штольни, не показанной на схеме А.Н. Лабунцова. В 1930 г. он оценил запасы Тахтарвумчоррского месторождения в 24 т. Мо. В 1933 г. предварительные подсчеты по категориям А, В и С в пределах участка, ограниченного штольнями № 1-3, дали запасы в 143 т. Мо [3]. А.Е. Ферсман [20] предполагал общие запасы Мо в Хибинских и Ловозерских тундрах в 300-500 т. Наиболее оптимистичные прогнозы давали запасы Тахтарвумчорра в 500-700 т. Мо [18]. Проведенные в 1930-1933 гг. разведки давали основания для организации промышленной добычи и переработки молибденовой руды.

### **Технология промышленной добычи руды**

Проект молибденового рудника разрабатывался горным отделом треста “Апатит” [18]. Разведочные выработки (штольни № 1-3 и штрек № 1) проводились таким образом, чтобы немедленно начать их использование для промышленной добычи руды. К подножью Тахтарвумчорра подведена автомобильная дорога. Разведочные работы оборудованы двумя компрессорами, воздухопроводом и подъемником для доставки горючего. Бурение осуществлялось ручными пневматическими перфораторами.

По соображениям безопасности проект предусматривал доставку руды из очистных забоев на поверхность вверх по главной откаточной штольне № 3 длиной около 150 м и уклоном около 10° в вагонетках вместимостью 1 т руды механическим подъемником с концевым канатом. Доставка руды вниз по склону (на 270 м по вертикали) из верхнего приемного бункера на промежуточный склад и к автомобильной дороге планировалась по канатной дороге длиной 920 м. Рудное тело представляет собой маломощную пологопадающую жилу, заключенную в устойчивые крепкие породы. Поэтому в качестве системы разработки была принята сплошная выемка. Рудное тело по обе стороны от главной подъемной штольни разделялось откаточными и вентиляционными штреками на выемочные поля. Линия забоя длиной 30-50 м и высотой 0.7 м располагалась по падению жилы с продвижением его по простиранию. Предусматривалась селективная выемка рудной части, выработанное пространство частично закладывалось пустой породой. Руда из забоя по откаточному штреку скреперными ле-

бедками грузилась в вагонетки, двигавшиеся по подъемной штольне. Бурение шпуров пневматическое в 5-6 перфораторов на забой с продвижением на 0.5 м за одну отпалку (30 т руды). Компрессорную станцию предполагалось разместить на площадке в районе устья штолен.

### ***Технология обогащения молибденитовой руды***

Технология обогащения руды разрабатывалась в институте “Механобр” и на Хибиногорской испытательной станции [5, 6]. Известно, что молибденит обладает высокой гидрофобностью и легко флотируется. Схема обогащения включала двухстадийное дробление руды, измельчение в шаровой мельнице в замкнутом цикле с классификатором и флотационное выделение молибденитового концентрата с использованием керосина в качестве коллектора и соснового масла в качестве вспенивателя (основная флотация, контрольная флотация и 4 перечистки концентрата). Для богатой руды (1.5 % Мо) удалось получить молибденовый концентрат с содержанием 28 % Мо при извлечении около 60 %. Для бедной руды (0.2 % Мо) результаты испытаний оказались крайне неудовлетворительными – концентрат содержал до 22 % Мо при очень низком извлечении (около 6 %). Причинами были исключительно тонкая вкрапленность молибденита и его тесное прораствание графитом, который легко флотируется при том же реагентном режиме, что и молибденит.

По заданию треста “Апатит” в Ленинградском горном институте под руководством проф. Н.С. Грейвера в 1933 г. разработана технология гидрометаллургической переработки [2] молибденитового концентрата основной флотации с содержанием Мо 2-3 % при извлечении из руды около 90 %. Материалом для исследований служил концентрат, полученный на Хибиногорской испытательной станции [5]. Гидрометаллургическая схема включала окислительный обжиг концентрата при 500-570 °С, выщелачивание молибдена в виде растворимых молибдатов раствором щелочи, соды или аммиака, очистка раствора от примесей (фосфора и др.) солями железа и осаждение молибдена из раствора в виде молибдата кальция (известью) или трехоксида молибдена (комбинированным электрохимическим методом). При этом извлечение Мо из исходного концентрата составило около 80 % при содержании Мо в готовом продукте не ниже 45 %.

Таким образом, научно-технические задачи, связанные с эксплуатацией Тахтарвумчоррского месторождения молибденита, в 1933 г. были в основном решены.

### ***Краткая история хибинской молибденовой проблемы***

Проблема хибинских молибденитов рассматривалась высшим руководством страны на заседании Президиума ВСНХ в 1931 г. [15] и на коллегии Наркомтяжпрома в 1932 г. [16]. Руководство страны и горнохимического треста “Апатит” в лице управляющего В.И. Кондрикова и его заместителя по научной работе акад. А.Е. Ферсмана придавало молибденовой проблеме важное значение и старалось стимулировать ее развитие. “Промышленное значение молибдена в Хибинах – несомненно” [20]. “Запасы молибденита Тахтарвумчорра дают возможность развернуть крупное молибденовое дело. В Хибиногорске будет заложена фабрика по переработке руды мощностью до 30 т металла в год” [7].

Казалось бы, новый импульс молибденовой проблеме в Хибинах придало состоявшееся в сентябре 1933 г. в Хибиногорске и на Горной станции АН СССР Совещание научно-исследовательских партий и научных учреждений г. Хибиногорска, созванное бюро ЦНИС НКТП, АН СССР и трестом “Апатит”, проходившее под названием “Итоги научно-исследовательских и поисковых работ 1933 г.” Совещание пришло к выводу о признании Тахтарвумчоррского месторождения промышленным с запасами не менее 150 т Мо, необходимости форсирования молибденовой проблемы и постройки заводской установки к концу 1934 г. и обратилось с этим предложением к партийно-хозяйственному руководству СССР [13, 17]. Рассматривались два варианта: строительство обогатительной фабрики на промплощадке Хибиногорска или самого рудника в районе автомобильной дороги [19].

Но затем ситуация с Тахтарвумчоррским месторождением молибденита полностью изменилась. В документе “Основные моменты работы треста “Апатит” за время 1931-1934 гг.”, обнаруженном в архиве Кировского историко-краеведческого музея, читаем следующее заключение: “Тахтарвумчоррское месторождение возлагавшихся на него надежд не оправдало и по незначительности запасов и бедности руды объектом самостоятельной разработки служить не может”. Аналогичный вывод сделан о перспективах молибденитового месторождения Ласточкино Гнездо, открытого и разведанного в 1933-1934 гг. До промышленной добычи и переработки руды дело не дошло.

Охлаждение интереса к хибинскому молибдениту, возможно, было связано с разведкой в СССР в начале 1930-х годов новых месторождений молибденовых руд: Тырны-Ауз на Кавказе, Восточный Коунрад в Казахстане, Шахтама в Забайкалье. Возможно, сказались перспективы развития добычи и переработки молибденосодержащих медно-порфировых руд Казахстана и Кавказа. По данным управляющего трестом “Союзредмет” И.М. Краснопольского [8], в этих рудах содержалось до 10 тыс т. Мо, а в “Механобре” была разработана технология их обогащения с получением в концентратах до 30 % Мо при извлечении около 80 %.

## Прошло 70 лет

Неформальная группа, объединенная общим интересом к геологии, природе, истории родного хибинского края, летом 2004 г. несколько раз посетила заброшенный молибденитовый рудник. Сотрудничество с Кировским историко-краеведческим музеем, изучение литературных и архивных источников помогли в какой-то степени оценить напряженную работу известных, а зачастую безвестных исследователей Тахтарвумчорра.



Рис. 2. Вид на устья штолен № 2 и 3 (вверху слева), вид из штольни № 1 (вверху справа), остатки компрессора, изготовленного в Чикаго в 1908 г. (внизу слева), поиски молибденита на отвале рудника (внизу справа).

Вот широкая дорога, проложенная к подножью Тахтарвумчорра от истока р. Вудъяврйок из оз. Малый Вудъявр. На ее обочине ржавеют остатки тракторных саней. Через 2 км дорога заканчивается у подножия массива. По крутому склону, заросшему ягелем и карликовым лесом, поднимаемся на отрог Тахтарвумчорра по линии предполагавшейся канатной дороги. На ровной площадке перед отрогом – остатки американского компрессора, который постепенно разбирают любители сувениров. По склонам и в штольнях еще много артефактов 1930-х гг.: доски, бревна, металлические костыли и предметы, назначение которых зачастую неясно. Через узкий лог с крутыми стенками у устья штольни № 3 был мостик [18]. Берма полого тянется на 400 м вдоль крутого скального склона и позволяет безопасно перемещаться. На нее выходят устья штолен № 3, 2, 1, 4 (считая от начала бермы). Примерно в 100 м ниже штолен – отвалы породы от разведочных работ и частично образованные естественным разрушением склона. Общая длина штолен и штреков около 300 м. Они расположены в крепких породах и находятся в хорошем состоянии, вывалов из стен и кровли нет. Зумпфы глубиной до 1 м заполнены водой. Обнаружен орт длиной несколько метров, отделенный от штольни деревянной дверью (вероятно, склад материалов и оборудования). В стенах штольни, отвалах и в районе выхода V [11] найдены образцы породы с молибденитом и другими рудными минералами. Рудник иногда посещается геологами, любителями природы и приезжими туристами.

Молибденитовый рудник – относительно доступный и зримый памятник эпохи социалистического строительства 1930-х гг. Но это и геологический объект, не изученный до конца. Направление исследований задано в 1930-х гг: прослеживание жил со стороны 1-го и 2-го северо-восточных цирков Тахтарвумчорра, поиски жил на их отвесных стенах [3], анализ тектоники месторождения и генезиса самого молибденита [17].

### **Список литературы**

1. Башилов И.Я. Технология применения и экономика молибденита // V Хибинский сборник. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – С. 49-60.
2. Грейвер Н.С. Гидрометаллургическая переработка молибденитовых концентратов Тахтарвумчоррского месторождения // VI Хибинский сборник. – Л.: Изд-во НИС НКТП, 1933. – С. 147-153.
3. Золотарь М.Л. Разведка Тахтарвумчоррского месторождения молибденита // VI Хибинский сборник. – Л.: Изд-во НИС НКТП, 1933. – С. 139-141.
4. Золотарь М.Л., Салье Е.А. Месторождения молибденита в Хибинах // V Хибинский сборник. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – С. 23-25.
5. Кажевников А.В. Обработка хибинских молибденитовых руд // V Хибинский сборник. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – С. 40-48.
6. Кажевников А.В. Методы обогащения молибденита // VI Хибинский сборник. – Л.: Изд-во НИС НКТП, 1933. – С. 144-146.
7. Кондриков В.И. Редкие элементы Хибин // V Хибинский сборник. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – С. 3-6.
8. Краснополюский И.М. Проблемы редких элементов в СССР // VI Хибинский сборник. – Л.: Изд-во НИС НКТП, 1933. – С. 90-95.
9. Лабунцов А.Н. Месторождения молибденита в Хибинских Тундрах // Докл. АН СССР. 1929. № 19. С. 455-457.
10. Лабунцов А.Н. Отчет о геохимических и поисковых обследованиях в районе Тахтарвумчорр // II Хибинский сборник. – Л.: ОНТИ ВСНХ СССР, 1932. – С. 367-370.
11. Лабунцов А.Н. Месторождения молибденита в Хибинских тундрах // Материалы к геохимии Хибинских тундр. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1935. – С. 5-41.
12. Научно-исследовательская работа Центральной испытательной станции и химлаборатории треста “Апатит” в Кировске за период с 1932 по 1935 гг. Отчет НИС. Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
13. Обращение Совещания научно-исследовательских партий и научных учреждений г. Хибинского к тт. Рудзутаку, Орджоникидзе, Кирову, Ратайчуку и Мурманскому окружному ВКП (б), принятое при закрытии Совещания // VI Хибинский сборник. – Л.: Изд-во НИС НКТП, 1933. – С. 5-6.
14. Основные моменты работы треста “Апатит” за время 1931-1934 гг. Отчет НИС. Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
15. Постановление Президиума ВСНХ № 579-В по докладу В.И. Кондрикова и А.Е. Ферсмана от 18 августа 1931 г. Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
16. Постановление Коллегии Наркомтяжпрома СССР от 20 декабря 1932 г. Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
17. Прения и выводы по докладам 27-32 // VI Хибинский сборник. – Л.: Изд-во НИС НКТП, 1933. – С. 157.
18. Семеров П.Ф. К вопросу об организации молибденитового рудника на Тахтарвумчорре // V Хибинский сборник. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – С. 35-40.
19. Семеров П.Ф., Джаксон М.Н. Техничко-экономический анализ Тахтарвумчоррского месторождения // VI Хибинский сборник. – Л.: Изд-во НИС НКТП, 1933. – С. 154-155.
20. Ферсман А.Е. Редкие элементы в щелочных массивах Кольского полуострова // V Хибинский сборник. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – С. 6-15.

## **АКАДЕМИК Г.И. ГЕСС – ИССЛЕДОВАТЕЛЬ НОВЫХ МИНЕРАЛОВ**

***А.Б. Липин, Санкт-Петербургский государственный горный институт  
(технический университет), г. Санкт-Петербург***

В имеющейся справочной, биографической и научно-популярной литературе жизнь выдающегося ученого, первого штатного профессора Петербургского горного института, академика Петербургской академии наук Германа Ивановича Гесса, основателя химической школы Горного института, основоположника термохимии – науки о тепловых эффектах химических реакций, не получила достаточно полного и всестороннего освещения, хотя формулировка закона Гесса имеется в учебниках химии всех стран. Личный архив Гесса не сохранился. Имеются лишь опубликованные им научные работы, учебники, научная переписка со знаменитым шведским химиком Берцелиусом и некоторыми другими химиками, а также отдельные архивные документы и воспоминания учеников, оставившие нам довольно скудную информацию о личности Гесса как человека. Автор попытался использовать эти разрозненные литературные материалы [1, 3, 5, 7, 8], чтобы составить целостное впечатление о его жизни и деятельности.



Академик Г.И. Гесс. 1802-1850.

Как и многие выдающиеся ученые середины XIX века, Гесс был подлинным ученым-энциклопедистом. Заслуживают большего внимания его оригинальные исследования в области физической, аналитической, неорганической и органической химии, металлургии и геологии, его педагогическая и общественная деятельность, сыгравшая значительную роль в развитии промышленности и экономики России того времени и создании отечественных кадров специалистов. Гесс участвовал в геологических экспедициях, исследовал горные породы, минеральные воды, определил химический состав целого ряда новых минералов [6]. В честь ученого назван минерал гессит [2], встречающийся в некоторых минеральных ассоциациях на Кольском п-ове [2, 9]. Мы имеем все основания оценить научную деятельность Гесса на научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества.

Герман Иванович Гесс (Жермен Анри или Герман Генрих) родился 7 августа 1802 г. (по новому стилю) в Женеве. Его отец Генрих Гесс, уроженец Швейцарии, был художником. Вскоре после рождения сына он переехал в Россию, где получил место гувернера в богатом русском семействе, проживающем под Москвой. В 1805 г. туда же приехала с трехлетним сыном мать Германа Луиза, устроившись на работу гувернанткой. Вместе с детьми владельца усадьбы Герман пользовался уроками опытных учителей и наставников, овладел несколькими языками и достаточно обширны-

ми знаниями в области естественных и гуманитарных наук. В 1817 г. Гесс переехал в Дерпт (Тарту), где два года учился в частной школе, а затем в гимназии, которую успешно закончил в 1822 г. Осенью 1822 г. двадцатилетний юноша был зачислен студентом медицинского факультета Дерптского университета, где проявил незаурядные способности и прилежание при изучении не только чистой медицины, но и химии, физики, а также минералогии и геологии. В 1825 г. Гесс с отличием закончил Дерптский университет, блестяще защитив диссертацию на тему “Нечто о целебных водах, преимущественно встречающихся в России” и получив степень доктора медицины. В 1825 г. он совершенствовал свое образование в области химии и минералогии под руководством Берцелиуса в лаборатории Стокгольмского университета.

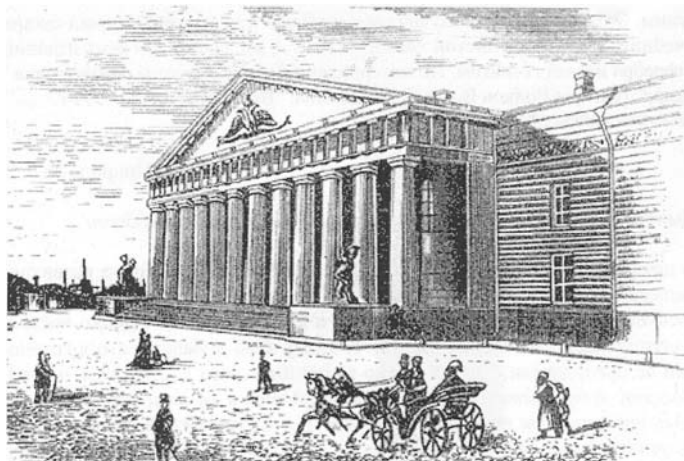
В январе 1826 г. по семейным обстоятельствам Гесс был вынужден вернуться в Россию и был командирован на работу в качестве врача в Иркутск, куда прибыл в августе, проехав на лошадях тысячи километров. Попутно он принял участие в геологической экспедиции профессора геогнозии Энгельгардта, проехав верхом вдоль гребня Уральского хребта от Оренбурга до Екатеринбурга. Работая в качестве врача, Гесс одновременно участвовал в геологических экспедициях из Иркутска через Нерчинск в Кяхту, описал Байкал, местные горные породы и минеральные воды, определил их состав и бальнеологические свойства. По заданию иркутского гувернатора занимался исследованием местной поваренной соли (в Усолье-Сибирском) и предложил способы ее очистки. В Иркутске Гесс пробыл три трудных, но очень полезных года. Здесь он окончательно решил посвятить себя химии. В конце 1828 г. Гесс получил неожиданное и радостное известие об избрании его адъюнктом химии Петербургской академии наук и в апреле 1829 г. прибыл в Петербург, где перед ним открылись новые блестящие перспективы. Осенью того же года молодой адъюнкт выступил с докладом на чрезвычайной сессии Петербургской академии наук на тему “Геологический очерк забайкальских стран” по результатам своих исследований. В августе 1830 г. он был избран экстраординарным, а в мае 1834 г. – ординарным академиком. В 1830 г. Гесс женился на дочери статского советника Женни Богдановне Энне и со временем стал отцом четырех дочерей. Семья проживала в академическом доме на 7-й линии Васильевского острова. Сведения о потомках Гесса не обнаружены.

Плодотворная научная и педагогическая деятельность Гесса протекала в тот период, когда все отчетливее вырисовывалась необходимость тесной связи науки и практики. Развитие промышленности в России требовало внедрения новой техники и технологии, расширения разведки и освоения минеральных богатств, их умелого лабораторного исследования. Гесс прекрасно понимал, что для выполнения этих задач необходимо создавать собственные квалифицированные кадры по геологии, горному делу, металлургии и в других отраслях, обладающие высоким уровнем подготовки в фундаментальных науках, в том числе химии. Поэтому, занимаясь научными исследованиями, он придавал большое значение ее преподаванию и популяризации. Гесс читал курсы химии в нескольких учебных заведениях Петербурга. В Петербургском технологическом институте (1831-1833 гг.) он получил кафедру химии и разработал учебный план практической и теоретической химии. В Михайловском Артиллерийском училище, где была открыта химическая лаборатория, с 1838 по 1849 г. Гесс преподавал аналитическую, неорганическую и органическую химию. В Главном педагогическом институте (1832-1848 гг.) и в Институте Корпуса инженеров путей сообщения (1829-1834 гг.) он также читал лекции по химии.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что основная преподавательская деятельность Гесса протекала в Институте корпуса горных инженеров (Петербургском Горном институте), в котором она продолжалась в течение 18 лет (1832-1850). Этот институт был одним из первых высших учебных заведений России, в котором для студентов были введены обязательные лабораторные практические занятия по химии. Особая роль в их организации принадлежит Гессу, совершившему переворот в преподавании этого предмета. Программа практических занятий включала лабораторные работы по качественному и количественному анализу, а также самостоятельные экспериментальные работы. Химическая лаборатория Горного института в результате деятельности Гесса стала важнейшим научным и педагогическим центром аналитической химии России. Под его руководством в институте выросла школа русских химиков, проводивших важные исследования руд, минералов и продуктов их промышленной переработки, сыгравшие большую роль в развитии горной и металлургической промышленности. По сути, с приходом Гесса в Горном институте оформилась кафедра химии, первым заведующим которой он и стал. В дальнейшем по установившейся традиции этой кафедры в Горном институте вплоть до 1980-х годов заведовали исключительно свои выпускники, в том числе такие выдающиеся ученые как акад. Н.С. Курнаков, основатель физико-химического анализа член-корр. АН СССР Н.И. Степанов, проф. К.Ф. Белоглазов и др.

С целью популяризации науки среди молодежи Гесс читал в Петербургском Минералогическом обществе содержательные и увлекательные лекции по неорганической химии, которые, по воспоминанию современников, слушало более 200 человек всех званий ("Отечественные записки" за 1839 г.). Там же отмечается, что профессор объясняется по-русски весьма чисто и правильно, читает лекцию без тетради, экспромтом, с большой простотой и ясностью, а его демонстрационные опыты всегда удаются. Учебник Гесса "Основания чистой химии", выдержавший 7 изданий (1-е изд. в 1831 г.) был принят в учебных заведениях России в качестве основного руководства по химии и сыграл огромную роль в подготовке российских кадров. Русская химическая номенклатура, разработанная Гессом (1849 г.), с позднейшими добавлениями Д.И. Менделеева стала нашим химическим языком. Так, название химического элемента "калий" было введено именно Гессом (от арабского слова "аль-кали" – зола растений). Экземпляр учебника "Основания чистой химии" сохранился в архиве Д.И. Менделеева с его автографом.

Гесс обогатил русскую и мировую науку работами первостепенного значения, которые были опубликованы в многочисленных научных изданиях, в том числе в издававшемся с 1825 г. "Горном журнале" с его обширным химическим отделом. На основании многочисленных точных экспериментальных исследований Гесс сформулировал (1840 г.) основной закон термохимии, известный во всем мире как закон Гесса, позволяющий, не прибегая к эксперименту, вычислять тепловые эффекты химических реакций. Гесс раньше, чем Бертелло и Томсен, предложил использовать величину теплового эффекта реакции в качестве количественной меры химического сродства. Он же доказал (1842 г.), что при смешении нейтральных растворов солей тепловой эффект равен нулю, а при нейтрализации грамм-эквивалентов любой сильной кислоты сильным основанием всегда выделяется одинаковое количество тепла (13,5 ккал). Исследовал и определил состав (1830-1834 гг.) 4-х новых минералов (вёртита, уваровита, гидроборацита и фольбортита), открытых секретарем Минералогического общества Вёртом, вероятно, в отвалах Петергофской гранитной фабрики. Предложил (1833 г.) способ получения теллура из теллурида серебра – минерала, открытого Розе в Заводинском месторождении Рудного Алтая, впервые изученного Гессом и названного в его честь гесситом [7]. Изучал химический состав прокаленного оксида кобальта (1832 г.). Установил катализирующие и адсорбционные свойства платиновой черни. Одним из первых



Здание Санкт-Петербургского института корпуса горных инженеров. Первая половина XIX в.





Памятник Г.И. Гессу на  
Смоленском кладбище  
в Санкт-Петербурге

определил состав образцов кавказской нефти и продуктов ее переработки. Теоретически обосновал достоинства и способствовал внедрению метода горячего дутья для доменных печей. Открыл сахарную кислоту. В 1847 г. Академией наук была издана книга Гесса “Учет спиртов”. Работа была выполнена по поручению Министерства финансов России. Как писал академик П. Фусс, изобретенный Гессом спиртометр, “замечательный своим простым устройством, был одобрен правительством к употреблению при откупном комиссионерстве, которое, как известно, составляет один из главнейших источников государственных доходов” (1851 г.). Заслуживает внимания и такой любопытный факт. В начале 1840-х гг. Гесс обследовал черную трещину в Александровской колонне на Дворцовой площади, вызвавшую разные кривотолки в петербургском обществе. Ученый пришел к выводу, что никакой трещины в “Александрийском столпе” нет, а имеет место оптическая иллюзия, связанная со сложной текстурой монолита колонны из красного крупнозернистого финляндского гранита [7].

Для Гесса Россия стала второй родиной. Понимая это, в начале 1848 г. он принял российское подданство. Его недолгая, но яркая жизнь закончилась после продолжительной и тяжелой болезни в ночь на 12 декабря 1850 г. Похоронен Гесс на Смоленском лютеранском кладбище в Санкт-Петербурге. Его могила была увенчана красивым памятником из белого мрамора с немецкой надписью “Akademik Herrmann v. Hess. Geb. 26 Juli 1802. Gest. 30 Nov. 1850”. К сожалению, памятник не сохранился. Таким был Герман Иванович Гесс, выдающийся ученый, педагог, человек, одаренный большим талантом, трудолюбием и сильным характером, 200-летие со дня рождения которого было отмечено научной общественностью Санкт-Петербурга в стенах Горного института в 2002 г. на научно-историческом семинаре “Г.И. Гесс и современная химическая термодинамика”.

Автор выражает благодарность ассистенту кафедры общей и физической химии СПГГИ (ТУ) П.Н. Десяткину за помощь в подборе материалов, связанных с деятельностью Г.И. Гесса.

### **Список литературы**

1. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. – М.: Высшая школа, 1991. – С. 119.
2. 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. 58-71.
3. Гесс Г.И. Термохимические исследования. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 128 с.
4. Дмитриев И.С. Взгляд на формирование химических школ Петербурга // Природа. 2003. № 9. С. 73-82.
5. Капустинский А.Ф., Соловьев Ю.И. Термохимические работы Г.И. Гесса и их влияние на русских термохимиков второй половины XIX в. // Труды ин-та истории естествознания и техники АН СССР. 1955. Т. 6. С. 214-228.
6. Минералы: справочник. Т. I: Самородные элементы. Интерметаллические соединения. Карбиды, нитриды, фосфиды. Арсениды, антимониды, висмутиды. Сульфиды. Селениды. Теллуриды / Гл. ред. Ф.В. Чухров. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 560.
7. Соловьев Ю.И. Герман Иванович Гесс. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 104 с.
8. Фигуровский Н.А., Цюрупа М.Г. Труды Гесса в области неорганического анализа // Вопросы истории естествознания и техники. 1957. Вып. 3. С. 82-85.
9. Шпаченко А.К., Савченко Е.Э. Минералы теллура и висмута в карбонатах и щелочных породах Кольской щелочной провинции // Матер. XIV геол. съезда Респ. Коми. Сыктывкар, 13-16 апр. 2004. – Сыктывкар: Изд-во Геопринт, 2004. – С. 244-246.

## **ИСТОРИЯ КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА В ДОКУМЕНТАХ**

***Е.И. Макарова, Научный архив Кольского научного центра РАН, г. Апатиты***

В нынешнем году Кольский научный центр РАН, ставший неотъемлемой частью истории промышленного освоения Кольского Севера и формирования Кольского горнопромышленного региона, отмечает 75-летие. Его история тесно связана с именем академика А.Е. Ферсмана. Еще не закончилась гражданская война в России, но 20 июня 1920 г. комиссия в составе президента Академии наук А.П. Карпинского и академика А.Е. Ферсмана в “теплушке” выехала в экспедицию по однопутной железной дороге на Мурман. Поездка в столь отдаленный регион России была предпринята с ознакомительными целями. Во время вынужденной остановки на станции Имандра для заправки топливом (дровами) для паровоза, А.Е. Ферсман поднялся на возвышенность Маннепахк северо-западной части Хибин и был поражен разнообразием минералов, встречавшихся прямо под ногами. Он вернулся в Хибин тем же летом, в августе, со своими учениками и коллегами, положив начало так называемой “эпохе Хибин” и крупным научным открытиям, на долгие годы определившим развитие края. Первые экспедиции образно описывает в своих воспоминаниях известный исследователь Хибинских и Ловозерских тундр Г.Д. Рихтер: “Многочисленные отряды Кольской экспедиции, руководимые А.Е. Ферсманом, грузились в Петрограде в несколько “теплушек” – товарных вагонов, оборудованных нарами, скамейками и железными печками – прицеплялись к товарным составам. Небольшие слабосильные паровозики с громадным трудом преодолевали крутые подъемы невысоких лесистых гряд – “сель” и холмов. Бывали случаи, когда на перевале состав разрывался на две части. Чтобы избежать этого, в некоторых местах поезд на разъезде расцепляли и по частям проводили до следующего разъезда. Или в конец состава прицепляли “толкача” – второй паровоз. Операция по переправке вагонов занимала несколько часов, что давало возможность сотрудникам отдельных отрядов, занимавших разные вагоны, не только общаться, но и проводить научные наблюдения, собирать грибы и ягоды, купаться в многочисленных озерах и речках, загорать на солнце. Особенно сильное ощущение пассажиры получали при переезде через реки и ручьи. Мосты в то время были все деревянные, ряжевые, скрепленные болтами, и при проходе поезда бревна скрипели и шатались, вагоны сильно раскачивались, а от ряжевых устоев по воде разбегались мелкие волны. Но вот уже поезд на разъезде Белый. Первым его покидает группа сотрудников минералогического отряда во главе с А.Е. Ферсманом. В то время маленький разъезд не имел даже платформы, одиноко стояла небольшая изба-вагон, где помещался начальник разъезда с несколькими помощниками. Сейчас на этом месте находится крупная узловая станция Апатиты” [1].

Ценнейший исторический источник – научный отчет А.Е. Ферсмана в Академию наук об экспедициях 1920-22 гг. со штампом Канцелярии конференции Академии наук от 21 декабря 1922 г. № 993 – хранится в Научном архиве Кольского научного центра. Рукой А.Е. Ферсмана написано: “Результаты Хибинских экспедиций в центральную Лапландию. А.Е. Ферсман (представлено в Зас.(едании) Отд.(еления) физико-мат. наук 29 ноября 1922 г). Привожу основные научные результаты экспедиций, организованных в 1920, 1921 и 1922 гг. Геологическим и Минералогическим Музеем РАН в качестве отдельного отряда Северной научно-промысловой экспедицией НТО” [2]. Лаконичные строки отчета сообщают, что в 1920 г. в Хибинских и Ловозерских тундрах работал только один отряд в течение 10 дней, изучено 80 км<sup>2</sup>; в 1921 г. в течение 39 дней одновременно работали две-три партии, изучено 20 км<sup>2</sup>; в 1922 г. в течение 57 дней в составе экспедиции одновременно работали небольшие отряды по разным маршрутам, изучив 500 км<sup>2</sup>. Общая протяженность маршрутов за 1920-1922 гг. составила 1450 км числом участников от 8 до 13, не считая рабочих и проводников. Общий вес научного материала составил 185 пудов, открыто было 90 месторождений редких минералов (!), причем на 1922 г. приходится – 40 [3]. Проводилась маршрутная съемка, вносились уточнения в карту финского ученого В. Рамзая, неоднократно посещавшего Хибинский массив в период 1887-1892 гг., делались фотоснимки (около 100 негативов), велись этнографические наблюдения о жизни лопарей (1922). Экспедиции в основном проходили по ранее не посещавшимся районам. Так появлялись новые названия отдельных географических объектов: ущелья Рамзая, Географов и другие, хорошо известные сегодня туристам [4].

Уже с начала экспедиционной деятельности в Хибинах у А.Е. Ферсмана возникла мысль организовать здесь постоянный научный центр летних поисковых работ. Свидетельствует стенограмма выступления А.Е. Ферсмана на открытии нового здания Кольской базы АН СССР во второй день работы Первой полярной конференции в Хибингорске 10 апреля 1932 г. по вопросам комплексного использования хибинской апатит-нефелиновой породы: “...6 августа 1921 г. мы впервые пришли сюда, спустились к Малому Вудьявру, в район, который был посещен только в 1889 г. экспедицией Рамзая. Я помню, был прекрасный солнечный день, когда мы впервые попали сюда. Примерно на этом же месте, где мы сейчас находимся, мы увидели только ряд оленьих троп и старые лопарские вежи. Мы эту вежу сохранили и перенесли на тот берег озера, как раз против нашего дома, где она находится и сейчас. Уже тогда возникла мысль о создании опорного пункта на этом месте для исследовательской работы по изучению хибинских тундр...” [5].

Наблюдения первых экспедиций выявили лишь спорадически встречающиеся в отдельных образцах мелкие зерна апатита, но счастливая судьба и особый дар разведчика недр помогли бывшему офицеру царской армии, участнику японской и I мировой войн, георгиевскому кавалеру, минералогу А.Н. Лабунцову в 1925 г. от-

крыть крупное месторождение апатита на плато Расвумчорр. Это открытие исторически определило рождение горнопромышленного региона на Кольском п-ове, хотя А.Е. Ферсману и его соратникам понадобился не один год упорной борьбы за успешное решение “апатитовой проблемы”, потребовавшей немалых государственных вложений и человеческих усилий. А.Е. Ферсман, прозванный друзьями “человеком-молнией”, сумел заинтересовать и привлечь к решению проблемы выдающегося государственного деятеля С.М. Кирова. Когда были найдены и другие месторождения апатит-нефелиновых руд, на повестку дня встал вопрос о создании в Хибинах комплексного промышленного предприятия по добыче и переработке месторождений – так родились трест “Апатит” и город Хибиногорск, переименованный в Кировск после гибели С.М. Кирова. Создание опорной точки для проведения научно-исследовательских работ в Хибинах стало жизненной необходимостью. Первая заведующая Хибинской исследовательской горной станции Академии наук (далее ХИГС АН СССР) Е.П. Кесслер писала по этому поводу в первом годовом отчете: “Идея создания Северного химического комбината выдвигает ряд проблем, основные вопросы которых часто требуют быстрого научного обоснования и разрешения на месте”. Академией наук это положение было своевременно учтено и поднят вопрос об организации в Хибинских тундрах Научной станции как базы для всей научно-исследовательской работы в крае” [6].

Сформулированная как “неотложная задача Академии наук”, идея А.Е. Ферсмана была поддержана правительством и вылилась в дальнейшем в создание системы академических учреждений (станций, баз) для проведения экспедиционно-исследовательских работ в самых отдаленных и малоизученных российских регионах. Говоря о необходимости перестройки экспедиционных исследований в условиях “бурных темпов хозяйственного строительства, растущих потребностей в научном освещении самых разнообразных проблем и районов Союза”, А.Е. Ферсман увязывал изучение производительных сил и природных ресурсов страны с созданием учреждений Академии наук в регионах. “Мы должны решительным образом приблизить наши исследования к самой природе, к тому производству, в интересах которого протекает работа. Такое изменение работы требует создания на местах опорных баз-станций не только чисто хозяйственного, вспомогательного характера, но настоящих опорных пунктов исследовательской работы” [7].

75 лет назад в июле 1930 г. в Хибинах была торжественно открыта первая научная академическая станция стационарного типа “за пределами Москвы и Ленинграда” [8]. На ХИГС АН СССР, названную А.Е. Ферсманом Тиеттой (в переводе с саамского – школа, знание, мысль), опирались все экспедиции довоенного периода, направляемые в регион. Только в 1931 г. в районе Тиетты работали около 40 изыскательских партий от различных учреждений, в том числе АН СССР [9]. О числе полевых экспедиционных отрядов ХИГС АН СССР можно судить по архивным документам: в 1930 г. оно составило 17, в том числе геологических – 6, минералогических – 11; в 1931 г. – 13, в том числе геологических – 9, минералогических – 4; в 1932 г. – 11, в том числе геологических – 9, минералогических – 2 [10]. Это была героическая эпопея открытий крупных месторождений А.Е. Ферсманом и его сподвижниками. Так, только в 1930 г. отрядом А.А. Григорьева открыты месторождения диатомита, отрядом А.Н. Лабунцова – диатомита и глин, отрядом Н.Н. Гутковой – ловчоррита в Хибинах на Юкспорре, отрядом А.Е. Ферсмана – сульфидов на Монче, в 1931 г. отрядом О.А. Воробьевой – сульфидов на Волчьей, отрядом Б.М. Куплетского – сульфидов, отрядом С.Ф. Егорова и Н.В. Полонского – диатомита; в 1932 г. отрядом Н.В. Полонского – диатомита [11]. При Станции была создана – впервые в мировой практике – приближенная к полевым условиям химико-аналитическая лаборатория, обслуживавшая геолого-минералогические экспедиции.

Помимо геологических, при Станции были организованы систематические ботанические исследования под руководством проф. С.С. Ганешина, трагически погибшего в Хибинах в 1930 г. Ботанический отряд Кольской комплексной экспедиции возглавил выпускник географического факультета Ленинградского университета Н.А. Аврорин. Вместе со студентом Ю.П. Юдиным летом 1931 г. он посадил в ящики собранные в Хибинах растения: камнеломку, мак, бесстебельную смолевку, стелющуюся азалию, насекомоядную жирянку – и разместил их на небольшом полуострове у оз. Малый Вудъявр рядом с Тиеттой. В шутку названный ботаническим садом, демонстрационный зеленый уголок породил идею создания в Хибинах первого в мире Полярного ботанического сада и явился главным делом всей жизни Н.А. Аврорина, став со временем всемирно известным научным центром ботанической и почвенной науки в Заполярье [12]. На Тиетте положено начало российским биоценотическим и зоогеографическим исследованиям под руководством проф. В.Ю. Фридолина, в прошлом активного революционера. Посетив в 1923 г. Кольский п-ов (Хибин, Мурманск и Биологическую станцию в Александрове), В.Ю. Фридолин по рекомендации Академии наук с 1930 г. почти десять лет руководил работой зоогеографического отдела Кольской базы АН СССР. Им был составлен список фауны Кольского п-ова, опубликован ряд научных статей и большая монография “Животно-растительное сообщество горной страны Хибин” (1936 г.).

К заслугам А.Е. Ферсмана в сфере организации науки следует отнести создание хибинской метеослужбы в структуре ХИГС-КБ АН СССР. В 1933 г. на оз. Малый Вудъявр организована метеорологическая станция, а в 1937 г. – Климатологический отдел. С весны 1935 г. под руководством ведущего специалиста в области гидрологии, метеорологии и климатологии проф. И.К. Тихомирова проводились стационарные климатологические наблюдения и исследования снежных лавин. На I Всесоюзном научном совещании по снегу в Москве в октябре 1939 г. исследования Хибинской снежной службы были одобрены как важный почин. При использовании природных богатств Кольского п-ова А.Е. Ферсман считал важнейшим комплексный подход: “Комплексная идея есть идея в корне экономическая, создающая максимальные ценности с наименьшей затратой средств и энергии, но это идея не только сегодняшнего дня. Это идея охраны наших природных богатств от их хищнического

расточения, идея использования сырья до конца, идея возможного сохранения наших запасов на будущее" [13]. Для ее претворения А.Е. Ферсман обозначил три основных этапа работы Академии наук на Кольском п-ове: "Первый этап заключался в научном освоении Хибин, а второй – это содействие в техническом освоении и технологическом использовании... Задача Станции в Хибинах заключается не только в том, чтобы постепенно вращать в большое строительство, которое идет в Хибиногорске, но и вовлекаться в область применения и использования всего сложного переплета химических и технологических процессов, которые должны вытекать из свойства природных тел. Отсюда третий этап – это известного рода школа, культурное учреждение научно-просветительского характера, центр не только освещения научных проблем, научных постановок или иных задач, но и пристанище для научных исследователей, которые приезжают сюда учиться". Эту идею А.Е. Ферсман называл чрезвычайно серьезной и важной, видя будущее Станции в рамках "комплексного научного учреждения, занимающегося как классическими комплексными исследованиями, так и решающего промышленные задачи прикладного характера" [14].

В последующие годы рост масштабов научных исследований Академии наук СССР на Кольском п-ове продемонстрировал готовность любимого детища А.Е. Ферсмана – Тьетты – к проведению любых работ на всей его территории, что обусловило последовательную реорганизацию Станции в 1934 г. в Кольскую базу АН СССР, в 1949 г. в Кольский филиал АН СССР и в 1988 г. в Кольский научный центр АН СССР. На всех этапах своего развития: в послевоенный период после кончины А.Е. Ферсмана под руководством академика Д.С. Белянкина, в 1950-70-е годы под руководством академика А.В. Сидоренко и его соратников Е.К. Козлова, И.В. Белькова, Г.И. Горбунова, в 1980-1990-е и далее, перешагнув через грань веков под руководством академика В.Т. Калининкова и целого "созвездия" академиков РАН Ф.П. Митрофанова (Геологический институт), Н.Н. Мельникова (Горный институт), Г.Г. Матишова (Мурманский морской биологический институт), и членов-корреспондентов РАН Т.И. Моисеенко (член Президиума КНЦ РАН), В.К. Жирова (Полярно-альпийский ботанический Сад-институт), Д.Г. Матишова (Мурманский морской биологический институт) – Кольский научный центр успешно решал проблемы изучения природных ресурсов Севера и поиска путей вовлечения их в экономику страны.

### **Список литературы**

1. Рихтер Г. Воспоминания об Имандре и Ферсмани // Историко-краеведческий альманах "Живая Арктика". 1999. № 3-4. С. 48.
2. Ферсман А.Е. История Хибинских и Ловозерских тундр. Исторический очерк. Общий отчет о работах по добыче проб и исследованию хибинского сырья, выполненных научными сотрудниками под общим руководством академика А.Е. Ферсмана. 1929 г. / Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 1. Д. № 51. Л. 73-82.
3. Ферсман А.Е. История Хибинских и Ловозерских тундр. Исторический очерк. Общий отчет о работах по добыче проб и исследованию хибинского сырья, выполненных научными сотрудниками под общим руководством академика А.Е. Ферсмана. 1929 г. / Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 1. Д. № 51. Л. 51-52.
4. Ферсман А.Е. История Хибинских и Ловозерских тундр. Исторический очерк. Общий отчет о работах по добыче проб и исследованию хибинского сырья, выполненных научными сотрудниками под общим руководством академика А.Е. Ферсмана. 1929 г. / Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 1. Д. № 51. Л. 51.
5. Ферсман А.Е. Выступление на открытии нового здания Кольской базы АН СССР 10 апреля 1932 г. // Резолюции и стенограммы I полярной конференции в Хибиногорске по вопросам комплексного использования хибинской апатит-нефелиновой породы. 1932 г. / Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 6. Д. № 9. Л. 193.
6. Кесслер Е.П. Годовой отчет о деятельности ХИГС за 1930 г. / Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 6. Д. № 1-а. Л. 1.
7. Ферсман А.Е. Неотложная задача Академии наук. К вопросу о научных станциях на местах // Вестник Академии наук СССР. 1931. № 5. С. 8-12.
8. Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 40. Д. № 130. Л. 23.
9. Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 6. Д. № 1. Л. 24.
10. Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 6. Д. № 195. Л. 27.
11. Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 6. Д. № 195. Л. 29.
12. Андреев Г.Н. Слово о Н.А. Аврорине // Бюллетень Главного ботанического сада. Сборник научных статей. Вып. 168. – М.: Наука, 1993. – С. 196.
13. Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 40. Д. № 174. Л. 8.
14. Научный архив КНЦ РАН. Ф. 1. Оп. 6. Д. № 9. Л. 195.

## МАРШРУТЫ ЭКСПЕДИЦИЙ В. РАМЗАЯ В ХИБИНСКИЙ МАССИВ 1891 и 1892 гг.

**А.К. Шпаченко, Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты**

Первоисточники и оригинальные материалы, касающиеся экспедиций В. Рамзая на Кольский п-ов и Хибинский массив, за давностью событий малодоступны. В немногочисленных публикациях на эту тему имеются неточности и недостаточно обоснованные заключения. Автором предпринят анализ публикаций в Бюллетене географического общества Финляндии (ГОФ) “*Fennia*” с реконструкцией некоторых маршрутов.

Летом 1887 г. В. Рамзай наблюдал с западных склонов Луавурта возвышавшийся за Умпъявром – Умптек (Хибины). В его работе 1890 г. [7] на геологической схеме Кольского п-ова показаны оба массива нефелиновых сиенитов. Кроме того, о существовании Хибин ему было известно из сообщений других исследователей. В. Рамзай ссылается на работы капитана Корпуса Горных инженеров Н.В. Широкина (1835), академика А.Ф. Миддендорфа (1845) и Н. Кудрявцева (1882, 1883) [10].

В отечественных публикациях о хибинских экспедициях В. Рамзая [1-4] среди их участников называются петрограф Виктор Гакман, геодезист-картограф Альфред Петрелиус, ботаник Освальд Чильман и Давид Шестранд. Попробуем разобраться, в каких хибинских экспедициях В. Рамзая они участвовали.

В протоколе заседания ГОФ от 25 апреля 1891 г. [11, с. 29] отмечено, что В. Рамзай сообщил о программе “экскурсии” летом 1891 г. в Хибинские горы вместе с магистрами Петрелиусом и Гакманом, а доцент Чильман – о планах проведения ботанических работ вдоль тракта севернее Печоры. Существуют данные (вероятно, из работ В. Рамзая 1897-99 гг.), что экспедиция в Хибины 1891 г. проследовала 16 июня через Княжую, 17 июня – Кандалакшу и вышла к устью р. Энеманьок (р. Белая). В конце июня с картографическими целями был проделан кольцевой маршрут вокруг оз. Имандра. Возможно, в этот период проводилась картографическая съемка и геологическое изучение западных и северо-западных предгорий Хибин из лагерей № 1-5 (Рис. 1). С 3 июля по 13 августа маршруты проводились во внутренних частях Хибин. На обратном пути в районе Кандалакши экспедиция была 18 августа, а в районе Турьего п-ова находилась до 16 сентября 1891 г., после чего по заливу добралась до Кеми. Краткий отчет В. Рамзая об экспедиции 1891 г. в Умптек на Кольском п-ве [8], к сожалению, автору не был доступен.

Во Введении к работе [10] написано, что отчет о наблюдениях летней экспедиции 1892 г. А. Эдгрена и В. Рамзая будет вскоре опубликован в “*Fennia*” (эта работа автору неизвестна). Но примечательно, что Эдгрэн здесь поставлен на первое место, а Гакман не фигурирует вовсе, хотя именно он соавтор В. Рамзая по основной работе [10]. Далее В. Рамзай пишет: “Прилагаемая карта, Табл. I, масштаба 1:200000 основывается на астрономических и тригонометрических определениях, выполненных в 1887 и 1891 г. А. Петрелиусом, а также геометрических измерениях вышеупомянутого картографа (А. Petrelius, *Fennia*. 5, № 8 – *Прим. В. Рамзая*) и А. Эдгрена в 1892 г. (Исследования Эдгрена вскоре будут опубликованы в этом журнале – *Прим. В. Рамзая*). Топографические детали взяты частично из (фото)снимков вышеназванных господ, но по большей части они взяты из зарисовок, сделанных нами и другими членами экспедиций. Мы выражаем особенную благодарность д-ру О. Кильману за ценные зарисовки, касающиеся многих частей восточного Умптека” [10]. То есть, материалы по картографии Умптека неизвестного нам Эдгрена будут опубликованы отдельно от законченной работы Петрелиуса [6]. Это позволяет заключить, что А. Петрелиус не участвовал в экспедиции В. Рамзая 1892 г.

Некоторые подробности экспедиции 1892 г. удалось установить из протокола заседания ГОФ от 26 апреля 1893 г. [12], где указано, что инженер Эдгрэн отчитался о работах по картографированию окрестностей Умпъявра в составе финской экспедиции летом 1892 г., а доктор Кильман (А. Osv. Kihlman. *Именно так! А. III*) доложил о результатах своей поездки. Продовольствие и другое снаряжение для нее предварительно было складировано в северной части Умпъявра. С 22 июня он поднимался вверх по р. Умба, и через 17 дней плавания вместе с помощниками-карелами достиг Умпъявра, где встретился с В. Рамзаем и Эдгренем, которые добирались через Кандалакшу и Имандру. “В последующую неделю они наслаждались хорошей погодой, ставили лагерь на восточной, потом на западной стороне Умпъявра”. После посещения района Сейтъявра на востоке, они направились на запад и прошли через большую часть Шур-Умптека. В обратный путь Кильман отправился 14 августа и сплавился вниз по р. Умба [12, с.28-29].

Вывод: вместе с В. Рамзаем в экспедиции 1891 г. участвовали В. Гакман и А. Петрелиус, а в 1892 г. В. Рамзай работал вместе с А. Эдгренем. Кильман, работавший вместе с ними в тех же местах в течение одной недели августа 1892 г., выполнял собственную программу ботанических исследований. Материалы экспедиций 1891-92 гг. опубликованы в части I работы [10], но В. Рамзай возвращался к ним в части II работы [9], а вот В. Гакман к петрографии Хибин, по-видимому, уже не возвращался. Об участии Шестранда в работах 1891-92 гг. данных нет.

Основным результатом работ экспедиций В. Рамзая 1891 и 1892 гг. следует признать первую топографическую карту Хибин (Рис. 1). Геологические результаты, не менее значимые в наших глазах, все же стали “побочным” продуктом: первая геологическая карта “области распространения нефелиновых сиенитов”, результаты геоморфологического изучения массива, материалы по петрографии и минералогии, первая схема последовательности формирования интрузии.

Возможно, это слишком категоричный вывод, т.к. эти экспедиции организовывались с целью исследования именно области распространения нефелиновых сиенитов. Именно так: 1) географическое и топографическое описание территории, 2) выявление процессов выветривания, эрозии и современного формообразования, 3) установление признаков и масштабов оледенения, 4) описание более древних (вмещающих) пород, возраст нефелиновых сиенитов, 5) геология нефелинсиенитовых массивов, 6) описание горных пород Умптека, 7) описание горных пород Луявр-урта, 8) пегматиты и другие минералы (предварительное описание) – сформулировал результаты экспедиций 1891-92 гг. [10, с. 3]. Заметим, что почти все ныне известные нам топонимы Хибин (и Луявр-урта) уже приведены в работе [10].

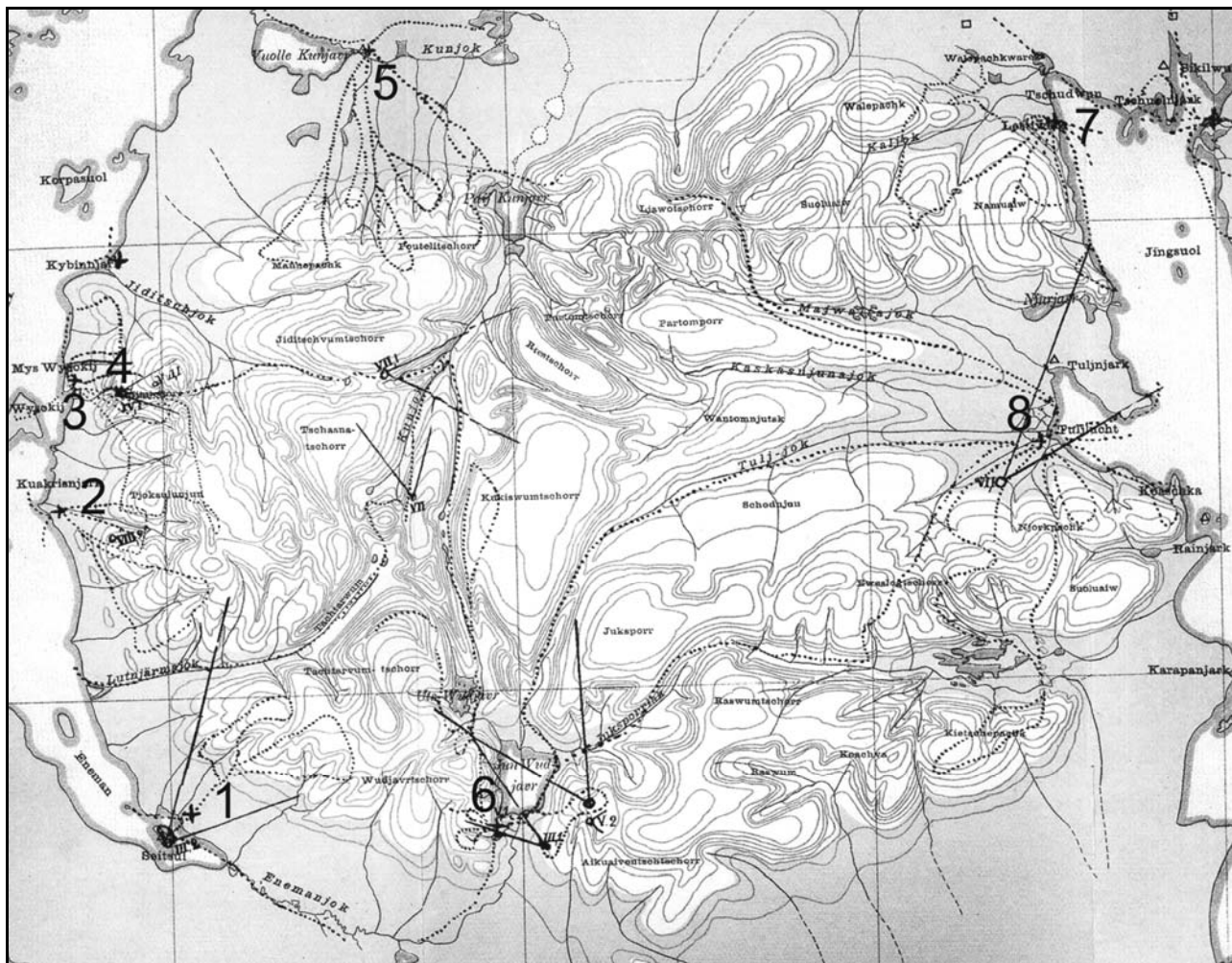


Рис. 1. Топографическая карта Хибин с маршрутами экспедиции и секторами фотосъемки [1].

В оригинале [10] дана топографическая карта Умптека и Луявр-урта масштаба 1:200000.

На кальке-накладке даны геологические маршруты, пункты и сектора фотосъемки (приложения III-IX).

Методика работ, по-видимому, заключалась в следующем: проводились серии коротких кольцевых маршрутов из одного лагеря, благодаря чему была детально изучена контактовая зона, описанная В. Рамзаем на западе и севере массива. Также проводились протяженные многодневные радиальные маршруты, большей частью по долинам рек и через перевалы. Топографическая съемка вынуждала подниматься на многие господствующие вершины. Судя по опубликованным материалам, геологические контакты обычно не прослеживались, а фиксировались в случайном пересечении. Описание геологических разрезов есть только в материалах В. Рамзая (в зоне контакта массива в районе Хибинпахкчорра, Валепахка, Намуайва, Лестивары). Материалы, опубликованные В. Гакманом в [5], собраны в 1891 г., так как в петрографическом описании пород он лишь в отдельных случаях ссылается на В. Рамзая. Предлагаемая нумерация лагерей условна (Рис. 1) и основывается на авторском предположении о последовательности работы экспедиции в разные полевые сезоны.

**Маршруты В. Рамзая и В. Гакмана 1891 г.** Лагерь №1 напротив о-ва Сейтсул в заливе у впадения р. Белая (*Enemanjok*). Проведены два кольцевых маршрута на юго-западные склоны Тахтарвумчорра (*Tachtarwumtschorr*). Лагерь №2 на мысе Куакриснярк (*Kuakrisnjark*) (южнее мыса Высокий); два кольцевых маршрута в

район вершины Чильмана. Лагерь № 3 на мысе Высокий на берегу Имандры; кольцевые маршруты в районы г. Хибинпахкчорр (*Kybinpachktschorr*) и Тьоксулуньон (*Tjoksulunjun*). Лагерь № 4 в долине Имьегорруай (*Jimjegorruaj*). Протяженный кольцевой маршрут через седловину восточнее г. Хибинпахкчорр, верховья Иидичйока (*Jiditschjok*), долину Кунйока с подъемом по р. Петрелиуса (*Kunjok*) до Западного перевала Петрелиуса, спуском в долину Тахтарвум (*Tachtarwum*) и выходом к оз. Имандра вдоль р. М. Белая (*Lutnjärmajok*). Лагерь № 5 на восточном берегу оз. Куна (*Vuolle Kunjavr*). Маршруты: два радиально-кольцевых на г. Маннепахк (*Manneperachk*) и ее отроги и два радиально-кольцевых на г. Путелличорр и ее отроги. А также – радиально-кольцевой с выходом на восточные склоны г. Путелличорр (*Poutelitschorr*), обходом оз. Гольцовое (*Paji Kunjavr*) и выходом на западные склоны Лявочорра (*Ljawotschorr*). Лагерь № 6, в юго-западном углу оз. Б. Вудъявр (*Jun Wudjavr*). Два коротких кольцевых маршрута по южным склонам Вудъяврчорра (*Wudjavrtschorr*), маршрут по восточному склону Вудъяврчорра над оз. Б. Вудъявр и восточным циркам Тахтарвумчорра. Судя по схеме, В. Рамзай из этого лагеря не проходил “ущелье Рамзая”, а прошел над ним по северному склону Тахтарвумчорра, открывающегося к перевалу, кольцевые маршруты на г. Акуайвенчорр (*Aikjoaiventschorr*) и западную кромку плато Кукисвумчорр (*Kukiswumtschorr*). Протяженный маршрут по долине р. Лопарской, через перевал Лопарский, по долине р. Тульйок (*Tulj-jok*), с пересечением Эвеслогчорра (*Eweslogtschorr*) между восточными вершинами, по долине р. Вуоннемйок (*Wuennomwum*), вдоль р. Юкспорройок (*Juksporrlak*).

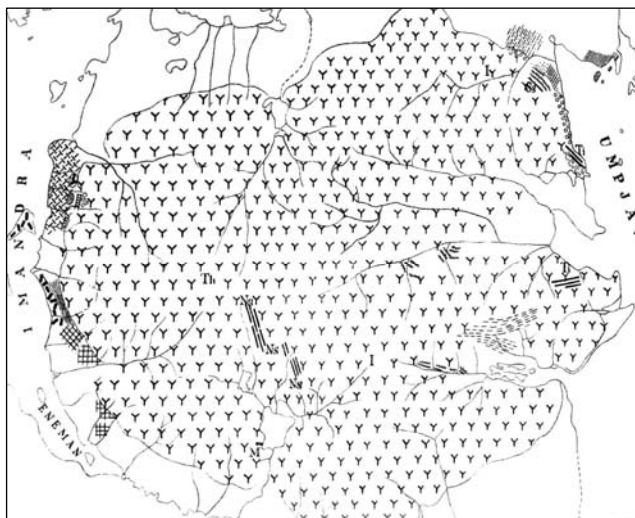


Рис. 2. Обзорная геологическая карта области распространения нефелиновых сиенитов. В [10] рисунок включает Луявр-урт, схематический профиль через Умптек – Луявр-урт и условные обозначения.

**Маршруты В. Рамзая и А. Эдгрена 1892 г.** Лагерь № 7 на берегу Умбозера вблизи ур. Лестивара (*Lestiware*). Маршруты: короткий радиально-кольцевой вдоль берега Умбозера (на лодке) до г. Рестиньон и петля по Рестиньону и Ньоръяврпахку (*Njurjavrpachk*); кольцевой с выходом на вершину г. Намуайв (*Naamuajw*); кольцевой с выходом на склоны Сев. Суолуайва, пересечением р. Кальйок (*Kaljok*) и выходом на Ср. Валепахк (*Walepachk*), далее по зоне экзоконтакта массива. Лагерь № 8 в устье р. Тымша-суайв, залив Тульилухт (*Tuljlucht*). Маршруты: коль-

цевой по побережью Умбозера с заходом на г. Коашкар (*Koaschkar*); кольцевой с выходом на восточный отрог Ньоркпахка (*Njorkpachk*); короткий радиальный с выходом на северные склоны Ньоркпахка; длинный кольцевой через западные отроги Ньоркпахка (Порокъявр?) с пересечением долины р. Вуоннемйок и выходом на г. Китчепакх (*Kietschepachk*), спуск в долину, подъем на Ньоркпахк по восточному склону правее протоки Суолййока, пересечение восточных отрогов Ньоркпахка и спуск к Тульилухту; радиальный вдоль восточного склона на Партомпорра (*Partomporr*) между р. Каскасниюнйок (*Kaskasnjunajok*) и р. Майвальтайок (*Majwaltajok*) с выходом на плато Лявочорр (по кромке цирка Сев. Лявочорра?).

Существует традиция ссылок на работу В. Рамзая и В. Гакмана [10]. Но следует отметить, что в ней из семи разделов шесть принадлежат В. Рамзаю и один – В. Гакману [5], который выполнил детальное петрографическое описание горных пород из следующих точек наблюдения: крупнозернистый нефелиновый сиенит (главный тип) – г. Часначорр (*Tschasnatschorr*), пик Рабо (*Rabots Spitze*); жилы тонкосланцеватого нефелиново-го сиенита, следующие с низов Утс-Вудъяврской долины до вершины Кукисвумчорра, а также на г. Юкспорр (*Juksporrr*); средне- мелкозернистый нефелиновый сиенит г. Путелличорр и р-на Тульилухта; трахитоидный нефелиновый сиенит г. Часначорр; тингуаит на северной стороне Ньоръяврпахка (по материалам Рамзая) и северо-восточном склоне г. Ньоркпахк (по материалам Рамзая?); тералит с перевала над долиной Тахтарвум (Западный перевал Петрелиуса); мончикит на восточном склоне Вудъяврчорра; авгитовый порфирит северного склона г. Путелличорр (по материалам Рамзая); ийолит на перевале между Юкспорром и Вуоннумвумом, в нижней части долины р. Калиок, в районе г. Валепахк (по материалам Рамзая?); жилы ортоклазсодержащего ийолита в западной части Хибин в обрыве близ руч. Имьегорруай.

В. Рамзай детально описал древние метаморфические породы в зоне контакта массива: уралит-порфирит, имандрит, лабрадорпорфирит, разнообразные роговики и гнейсы, песчаники, граниты, контактовые породы – умптекиты и лестивариты, а также разновидности нефелиновых сиенитов. В геоморфологических и геологических очерках В. Рамзая Умптек и Луявр-урт рассматриваются в единой и сложной генетической эволюции. Материалы В. Рамзая отличает постоянное стремление выйти на более высокий сравнительный уровень для решения общих вопросов генезиса горных пород в региональном масштабе.

В результате двух экспедиций получены очень важные геологические результаты и предложена первая схема последовательности формирования интрузии: 1) авгитовый порфирит (самая древняя порода), 2) крупнозернистый нефелиновый сиенит, образовавший лакколит, 3) среднезернистые и мелкозернистые нефелиновые



сиениты, среднезернистые и грубозернистые нефелин-сиенитовые порфиры, 4) нефелиновый порфир, среднезернистые до мелкозернистых нефелин-сиенитовые порфиры, а также ийолит в долине р. Калийок и тералит, 5) жильные тингуаиты, ортоклазовый ийолит, мончикиты. Возраст нефелиновых сиенитов массива определен как постдевонский или девонский.

Подводя итог, еще раз подчеркнем, что материалы хибинских экспедиций В. Рамзая заложили картографическую и фактологическую основу для последующего освоения Хибино-Ловозерского района. Несмотря на желание придать геологическим результатам первое по значимости место, нужно признать, что эти экспедиции решали широкий “географический” круг задач. Именно в широте вопросов, которые удалось решить или обозначить, и состоит их историческое значение.

Автор благодарит О.Ю. Балабанову и Л.П. Новицкую за перевод материалов Географического общества Финляндии, Н.С. Тележкину за подготовку графики, заведующую библиотекой Геологического института КНЦ РАН Л.В. Головатскую за подбор материалов и В.Н. Яковенчука за разрешение опубликовать геологическую схему В. Рамзая и В. Гакмана Хибинской области распространения нефелиновых сиенитов.

### **Список литературы**

1. Барабанов А.В., Калинина Т.А. “Апатит” – из века в век. – Апатиты: Изд-во “Минералы Лапландии”, 2004. – 288 с.
2. Пеков И.В. Ловозерский массив. История исследования, пегматиты, минералы. – М.: Изд-во ТО “Земля”, Асс. Экост, 2001. – 464 с.
3. Ржевский Б.Н. Тайна горы Айкуйвенчорр. – Мурманск: ИПП “Север”, 2000. – 216 с.
4. Сорокажердье В.В. Рамзай и его спутники на Кольском полуострове // <http://www.m51.hotbox.ru/index.html>.
5. Hackman V. Petrographische Beschreibung des Nephelinsyenites vom Umptek und einiger begleitenden Gesteine // Fennia. 1894. 11, № 2. S. 101-196.
6. Petrelius A. Über die Kartographischen Arbeiten der Expedition von J. 1891 nach der Halbinsel Kola // Fennia. 1892. 5, № 8.
7. Ramsay W. Geologische Beobachtungen auf der Halbinsel Kola // Fennia. 1890. 3, № 7. S. 1-52.
8. Ramsay W. Kurzer Bericht über eine Expedition nach der Tundra Umptek auf der Halbinsel Kola // Fennia. 1892. 5, № 7. S. 1-32.
9. Ramsay W. Das Nephelinsyenitgebiet auf der Halbinsel Kola. II // Fennia. 1898. 15, № 2. S. 1-27.
10. Ramsay W., Hackman V. Das Nephelinsyenitgebiet auf der Halbinsel Kola. I // Fennia. 1894. 11, № 2. S. 1-225.
11. Sällskapet för Finlands Geografi förhänlingar, mars 1890 – oktober 1891 // Fennia. 1891. 4, № 1. S. 1-33.
12. Sällskapet för Finlands Geografi förhänlingar, maj 1892 – april 1893 // Fennia. 1893. 8, № 1. S. 1-55.

## **ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ДОСТОПРИМЕЧАТЕЛЬНОСТИ ПЕРЕВАЛА РАМЗАЯ**

**А.К. Шпаченко, Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты**

С 28 августа по 12 сентября 1920 г. в Хибинах работал специальный минералогический отряд Северной Научно-промысловой экспедиции во главе с академиком А.Е. Ферсманом. “По возвращении с Часначорра на другой день утром из лагеря, находившегося на берегу р. Белой, была предпринята однодневная экскурсия в ущелье, находящееся в верховьях р. Белой и прозванное нами “ущелье Рамзая” [5] (Рис. 1А). Экскурсия состоялась 1 сентября 1920 г. В минералогических сборах оказались: энigmatит, эвдиалит, арфведсонит, лампрофиллит, апатит, флюорит, минерал из группы мозандрита, кальцит, цеолиты (вероятно, натролит и томсонит). Можно не сомневаться в том, что именно А.Е. Ферсману принадлежала эта идея – назвать ущелье именем известного исследователя Луяврурта и Умптека геолога Вильгельма Рамзая. В дальнейшем через ущелье Рамзая, переноса грузы, неоднократно проходили все участники хибинских экспедиций 20-х гг., включая Б.М. Куплетского, А.Н. Лабунцова, Н.Н. Гуткову и мн. др. [6]. И хотя маршруты экспедиции В. Рамзая не проходили через это ущелье, его мемориальное значение не становится меньше. Нелишне отметить геологические объекты, которые являются предметами однодневной геологической экскурсии, в ходе которой можно рассмотреть разные аспекты петрографии, тектоники, геоморфологии Хибин.

Широтно ориентированное ущелье Рамзая (высота над уровнем моря 743 м) протяженностью примерно 500 м представляет собой раскол в крупнозернистых нефелиновых сиенитах (хибинитах). С востока на запад его ширина уменьшается от 100 до 40 м. Высота обрывистых стенок достигает 250-300 м, причем северная стенка более крутая. Для продольного профиля ущелья характерно чередование впадин и гребней, образованных крупноглыбовыми остроугольными обломками пород. В средней части ущелья – протяженная ровная площадка, сложенная мелким щебнем нефелинового сиенита. Ущелье Рамзая легкодоступно как со стороны г. Кировска (по автомобильной дороге мимо ПАБСИ, далее через моренную грядку до развилки дорог у южного отрога Поачвумчорра, вдоль Малого Вудъявра и мемориала “Тьетты” до р. Поачвумйок, далее вверх по течению



р. Поачвумйок по тракторным дорогам и тропам по обеим сторонам реки), так и со стороны ст. Хибины, по тропам вверх по течению р. Белой.

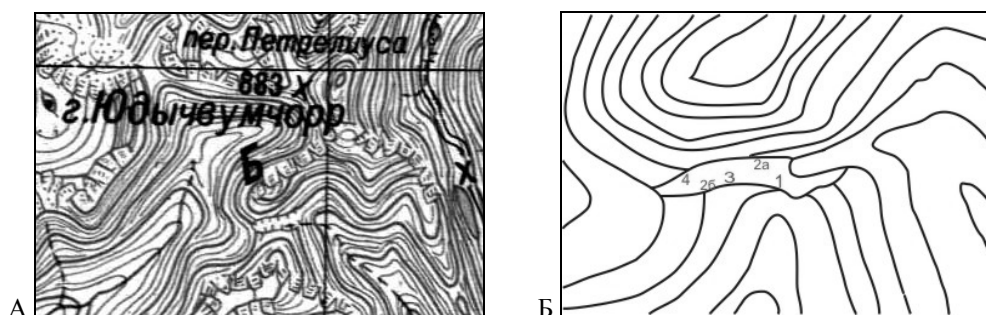


Рис. 1: А – ущелье Рамзая. Фрагмент топографической карты Хибин масштаба 1:200000, лист Q-36-III-IV-2; Б – схема расположения точек геологических наблюдений в ущелье Рамзая.

В первой работе о нефелиновых сиенитах Кольского п-ова В. Рамзай [8], описывая нефелиновые сиениты Умптека, отмечал их отличие от фойяитов Брёггера и называл нефелиновыми сиенитами “хибинского типа” (Chibinatypus). В эту группу им были включены практически все разновидности (за исключением гнейсовидных, “жильных” и эндоконтактовых). Во второй части труда [9] он вводит для них название “хибинит”. Названия ряда других пород в Луяврурте и Умптеке также обязаны В. Рамзаю. Это луяврит (с подачи Брёггера), уртит, тавит, умптектит, лестиварит и др. Первые описания сделаны им для авгитового порфирита, тералита, тингуаита, мончикита, фурчиты, пикритопорфирита, ийолита и других пород, незадолго до этого выявленных в других массивах.

Описание геологических объектов в ущелье Рамзая (рис. 1Б) дается далее с востока на запад.

1. Субширотная дайка тонкополосчатого и массивного тингуаита мощностью до 2 м (аз. пад.  $150^\circ$ , магнитный, угол  $85^\circ$ ), ориентированная параллельно ущелью, прослеживается на протяжении нескольких десятков метров в восточной части южной стенки ущелья примерно в 150-200 м от его начала. Крупные глыбы тингуаита встречаются и на дне ущелья. Выше, в этой же стенке, на протяжении более чем 200 м с перерывами фиксируется интенсивно измененная и разрушенная дайка мелкозернистого тингуаита (микросиенита) мощностью до 4 м (аз. пад.  $145^\circ$ , угол  $65^\circ$ ). Эти две дайки входят в зону нарушений, которая маркируется кулисной дайкой тингуаита, пересекающей два цирка восточнее ущелья Рамзая и выходящей на центральный гребень Поачвумчорра. Интересно, что разновозрастные дайки и раскол ущелья имеют общее субширотное направление. Примерно в средней части ущелья в южную стенку вмурована памятная плита с текстом: “Ущелье Рамзая названо в честь выдающегося геолога Вильгельма Рамзая, открывшего Хибины для науки в результате экспедиций 90-х годов XIX века. Мемориальная доска установлена в 1995 г.”.

2. Жильные породы (дайки), охарактеризованные В. Гакманом как тералиты [3, 6], встречаются в виде многочисленных угловатых обломков на дне ущелья и в нескольких коренных обнажениях в начале ущелья (2а), нижней части северной стенки, конце ущелья примерно в 100 м от западного выхода, южной и северной стенках (2б). Дайка тералита в южной стенке мощностью 2-2,5 м, сечется двумя тонкими (15-25 см) полевошпат-эвдиалит-энигматитовыми (?) пегматитовыми жилами (Рис. 2), причем дайка и одна из жил сечется также тонкой эгириновой жилкой со смещением на 1,5 см. В северной стенке ущелья дайка расщепляется на три: одна – мощностью 1,5 м и две по 0,4 м.

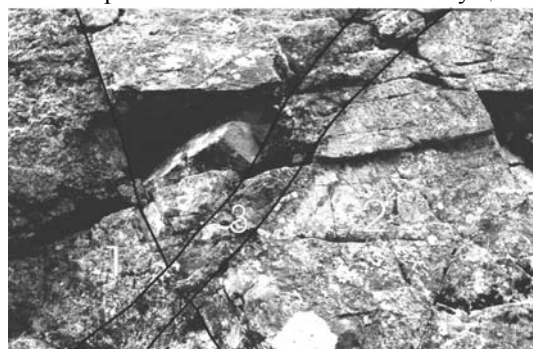


Рис. 2. Контакт дайки тералита (2) с хибинитом (1) пересекается пегматитовой жилкой (3).

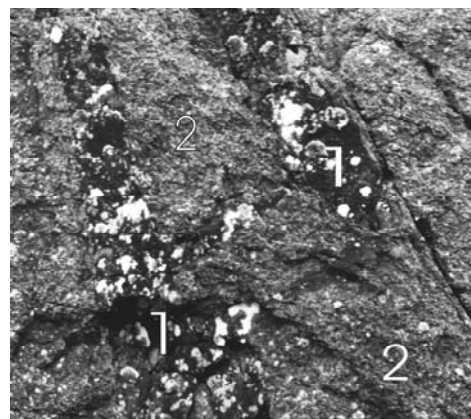
Ориентировка даек тералита (аз. простирания  $160^\circ$ , падение на запад под углами  $65-75^\circ$ ) в обеих стенках совпадает, что свидетельствует об отсутствии смещения по расколу, формирующему ущелье. Примечательно и то, что в ущелье Рамзая, как и в районе Западного перевала Петрелиуса, “молодые пегматиты” [2] пересекают дайковые породы. То, что дайка пересекается щелочными пегматоидными жилами, ставит вопросы о возрасте даек, пегматоидных жил и вмещающих пород, о правомерности объединения даек тералитов-шонкинитов западной части Хибин с эссекситами Ньоркпахка и Оленьего Ручья в одну группу щелочных габброидов [1].

3. В обеих стенках ущелья можно наблюдать “жилы” (псевдодайки) мелкозернистых ийолит-мельтейгитов (Рис. 3). В приконтактной части, как это характерно для даек, не наблюдается уменьшения размеров минералов, наоборот, мельтейгит сечется тонкими (до 1 см) жилами хибинита (?), порода у контакта обо-

гащена нефелином по сравнению с более удаленными зонами. Подобные ксенолиты мелкозернистых ийолит-мельтейгитов присутствуют и в хибините на южных склонах массива в районе Пирротинового ущелья.

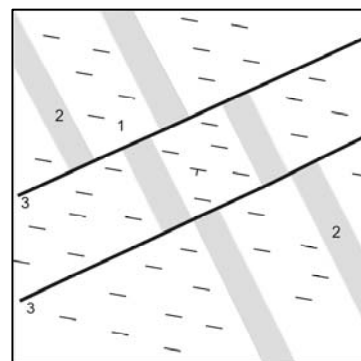
4. Примерно в 80 м от западного выхода из ущелья в северной стенке над осыпью есть две параллельные полевошпат-энигматит-эгириновые пегматитовые жилы с параллельно-шестоватым ростом кристаллов, мощностью 9-10 см (аз. пад.  $30^\circ$ , угол  $55-60^\circ$ ). Жилы пересекаются и ступенчато смещаются по двум тонким, менее 0,5 см, параллельным эгириновым жилкам (аз. пад.  $270^\circ$ , угол  $35-40^\circ$ ). Амплитуда смещения составляет 40-45 см (Рис. 4). Жилы пересекают трахитоидность в хибините (аз. падении  $45^\circ$ , угол  $20^\circ$ ). Это наблюдение согласуется с заключениями других исследователей о незначительных масштабах смещений по тектоническим нарушениям в Хибинском массиве.

Рис. 3. Псевдодайки (ксенолиты) ийолит-мельтейгита (1 – темное, белое – лишайник) в хибините (2).



Из краткого очерка следует, что в ущелье Рамзая доступны для наблюдений несколько петрографических типов пород, геологические взаимоотношения между которыми иллюстрируют основные этапы формирования Хибинского плутона. В ближайших окрестностях ущелья можно наблюдать и другие интересные геологические объекты. По генезису ущелье является результатом действия разломной тектоники, особенностью которой является отсутствие смещения по разломам.

Рис. 4. Ступенчатое смещение пегматоидных жил: 1 – трахитоидность в хибините; 2 – полевошпат-энигматит-эгириновые пегматитовые жилы; 3 – эгириновые жилы.



Геологический институт КНЦ РАН в последние годы все больше внимания уделяет вопросам популяризации знаний о природных памятниках Кольского п-ова [4]. Назрела необходимость издания популярного геологического путеводителя по окрестностям г. Кировска, г. Апатиты и другим районам Хибинского массива.

### Список литературы

1. Арзамасцев А.А., Каверина В.А., Полежаева Л.И. Дайковые породы Хибинского массива и его обрамления. – Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1988. – 86 с.
2. Боруцкий Б.Е. Возрастные соотношения пегматитов Хибинского массива с дайковыми породами // Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1964 г. – М.: Изд-во ИГЕМ РАН, 1965. – С. 186-187.
3. Гакман В. Петрографическое описание нефелинового сиенита Хибинских тундр и некоторых сопровождающих его пород. Пер. П.Н. Чирвинского (машинопись). – Кировск, 1935. – 55 с.
4. Жиров Д.В., Пожиленко В.И., Белкина О.А. и др. Терский район. – С-Пб.: Изд-во “Ника”, 2004. – 128 с.
5. Костылева Е., Бонштедт Э. Предварительный отчет минералогической экспедиции на Хибинский массив Кольского п-ова, август – сентябрь 1920 г. // Тр. СН-ПЭ. Вып. 10. – Петербург: Госиздат, 1921. – 23 с.
6. Ферсман А.Е. (Ред.) Хибинские и Ловозерские тундры. Т. I. Маршруты. // Тр. НИИ по изучению Севера. Вып. 29. № 106. – М.: НТО ВСНХ, 1925. – 195 с.
7. Hackman V. Petrographische Beschreibung des Nephelinsyenites vom Umptek und einiger begleitenden Gesteine // Fennia. 1894. 11, № 2. S. 101-196.
8. Ramsay W., Hackman V. Das Nephelinsyenitgebiet auf der Halbinsel Kola. I // Fennia. 1894. 11, № 2. S. 1-225.
9. Ramsay W. Das Nephelinsyenitgebiet auf der Halbinsel Kola. II // Fennia. 1898. 15, № 2. S. 1-27.

## **НОРДИЧЕСКАЯ ФАЗА П.Н. ЧИРВИНСКОГО**

**А.К. Шпаченко, Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты**

По определению П.Н. Чирвинского, “северный период – нордическая фаза” в его жизни длился с 1931 по 1943 гг. В чем смысл этого эвфемизма? В ночь с 5 на 6 января 1931 г. известный геолог, профессор Донского политехнического института П.Н. Чирвинский и его сотрудники были арестованы. Он был осужден 8 сентября 1931 г. по ст. 58, п. 7 (обвинение во вредительстве) “за сокрытие запасов полезных ископаемых” к 10 годам ИТЛ без конфискации имущества. В ноябре 1931 г. П.Н. Чирвинский на перевалочном пункте ОГПУ в Архангельске, с ноября 1931 г. работает петрографом в составе геологоразведочного отряда Ухтпечлага. С марта 1932 г. работает прорабом в Белбалтлаге (Медвежьегорск) на строительстве Беломоро-Балтийского канала, по совместительству заведует научной частью музея строительства. По окончании строительства ему как ударнику срок заключения сокращен на 2 года. Благодаря ходатайству академиков А.П. Карпинского и А.Е. Ферсмана в сентябре 1932 г. переведен в Особое геологическое бюро Мурманского окружного отдела ОГПУ – “Мурманскую шарашку” [9]. Автору не удалось найти документы, подтверждающие это ходатайство, но можно не сомневаться в том, что оно было. История сохранила факты, когда А.П. Карпинский, В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, С.Ф. Ольденбург и другие известные геологи обращались к властям с официальными и частными письмами, спасая специалистов-геологов от страшного конца.

В Протоколе № 88 заседания Президиума Госплана РСФСР от 4 октября 1929 после обсуждения доклада акад. А. Е. Ферсмана о Хибинских апатито-нефелиновых месторождениях зафиксировано решение: “Просить НКТруд РСФСР и ОГПУ обеспечить разработки необходимой рабочей силой, использовав для этого, в частности, организацию “Услон”. Таким образом, место “северной командировки” П.Н. Чирвинского было определено более чем за год до его ареста. Какие геологические задачи и в каких жизненных обстоятельствах решал на Кольском п-ове профессор П.Н. Чирвинский? На этот вопрос автор попытался ответить на основе анализа доступных материалов.

Общий вывод о работах П.Н. Чирвинского состоит в том, что все его труды диктовались потребностями стремительно развивавшегося треста “Апатит”. Его первый научный доклад по петрографии железных руд Кольского п-ова состоялся 22 ноября 1932 г. на I конференции по геологоразведочным работам на Кольском п-ове в г. Мурманск [11, 15, 16]. В феврале 1933 г. был образован “Новпромапатит” – управление по разведке и освоению новых месторождений, в плане его работ – разведка сульфидов в Пирротиновом ущелье и западных склонах Тахтарвумчорра, молибденита на Тахтарвумчорре, глины, песка, диатомитов, эвдиалита и лопарита, инженерно-геологические работы. 1 января 1935 г. Управление “Новпромапатит” ликвидировано, а вместо него при управлении треста “Апатит” организовано Геологоразведочное бюро (ГРБ), и заключенные-специалисты перешли в другое подчинение. Рукописи П.Н. Чирвинского о диатомите (13 июня 1933 г.), о флюоритсодержащих породах ст. Титан (22 сентября 1934 г.), а также “Результат исследования руды, присланной из горсовета г. Хибиногорска 3-го октября 1934 года” подписаны – “петрограф Новпромапатита П. Чирвинский”. В дальнейшем его рукописи 1937-39 гг. подписаны – “петрограф НИС” или “петрографический кабинет треста “Апатит”.

5-9 сентября 1933 г. в Хибиногорске прошла II Полярная научно-техническая конференция НИСа Наркомтяжпрома, АН СССР и треста “Апатит” по итогам научно-исследовательских и поисковых работ на Кольском п-ове. “Совещанием были организованы две бригады. Первая – по осмотру пирротиновых месторождений при участии акад. Ферсмана, инж. Константова, экономиста Мурманского Окрплана т. Пляскова, минералога Лабунцова, геохимика Волкова, проф. Чирвинского и др.” П.Н. Чирвинский (трест “Апатит”), выступал с докладом “Петрографическая характеристика железорудного комплекса Кольского фиорда”. В примечании редактора отмечено: “Методика исследования и выводы, полученные на рудах Кольского фиорда, имеют большое значение и для руд Имандровского района” [11].

В первой половине сентября 1933 г. семья Петра Николаевича смогла приехать к нему в Хибиногорск [14]. О.П. Чирвинская, пишет: “По приезде в Кировск, он организовал петрографический кабинет и при нем мастерскую для изготовления шлифов различных пород и руд. Им было налажено и микрофотографирование шлифов. В должности заведующего петрографическим кабинетом Чирвинский проработал почти восемь лет”, преподавал в Кировском горно-химическом техникуме геолого-минералогические предметы, некоторое время в десятом классе 1-й школы Хибиногорска – астрономию [13; 14]. В 1932-35 гг. Б.А. Линденером создавался геологический музей при научно-технической библиотеке Дома техники треста “Апатит” (по материалам Дома техники ОАО “Апатит”). Можно полагать, что создание петрографического кабинета, шлифовальной мастерской, фотолаборатории и др. также происходили по общему плану научного обеспечения работ треста.

В 1934 г. публикуется первая после ареста статья П.Н. Чирвинского в “Записках ВМО” об обидиане, в 1935 г. – следующая о Кольских железорудных кварцитах. 16-18 сентября 1934 г. 20 делегатов юбилейного Менделеевского съезда, посвященного 100-летию со дня рождения великого химика, посетили Хибиногорск и Кольскую базу, обсудив здесь проблемы кольской геологии и геохимии. Среди них – ученые с мировым именем: В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, Н.С. Курнаков, И.А. Каблуков, П.Н. Чирвинский и др. [5; материалы Е.А. Каменева].

1934-м годом датированы 7 его минералогических рукописей (материалы научного архива КНЦ РАН). В мае-июне 1935 г. по заявкам начальника НИС треста “Апатит” М.Е. Раковщика, П.Н. Чирвинский проводит петрографическое исследование технологических продуктов Опытного фосфорного завода в Кировске. 25-30 сентября 1935 г. в Кировске на заседании III полярного совещания НИСа Наркомтяжпрома и АН СССР – его доклад “Новинки в минералогии Хибинских и Ловозерских тундр”. Важно, что речь в докладе шла не просто о новых минералогических открытиях, а о новых видах минеральных ресурсов и практических путях их использования. Графит и молибденит, сульфидные минералы, кальцит и доломит, редкоземельные минералы группы ринкита, лопарит и перовскит (кнопит), эвдиалит и другие минералы циркония, апатит (редкие земли!) и многие другие минералы были им детально охарактеризованы, рассмотрены вопросы их генезиса, предложены возможные технологические схемы переработки. Словом, П.Н. Чирвинский продемонстрировал все глубину своих знаний и широту подхода к рассмотрению перспективных минералов. Вторая половина доклада, начиная с лопарита и заканчивая эвдиалитом, прошла на высоком эмоциональном подъеме – в стенограмме 11 раз отмечен смех в зале, выступление закончилось “продолжительными аплодисментами” [17].

В 1935 г. выходят две небольшие книжки: “Минералы Хибинской и Ловозерской тундр. Краткий справочник...” и “Горные богатства Кольских тундр”, написанные им в соавторстве. Известна фотография П.Н. Чирвинского у штольни молибденитового рудника, датированная октябрём 1935 г. (фонды Музея Дома техники и Музея истории освоения Европейского Севера). Возможно, в этот же период состоялось и заседание III полярного совещания НИСа, на котором с докладом “Новинки в минералогии Хибинских и Ловозерских тундр” выступал П.Н. Чирвинский. К осени 1935 г. П.Н. Чирвинский закончил перевод работы В. Гакмана по петрографии хибинских пород [25], и машинопись была направлена в Ленинград в управление треста “Апатит”. Планировалось издать ее или самостоятельным тиражом 2500 экз., или в очередном сборнике “Апатиты”. По неизвестным причинам издание не состоялось, но в библиотеке КНЦ РАН сохранился машинописный экземпляр рукописи [2]. Это единственный перевод на русский язык материалов экспедиции В. Рамзая 1891 и 1892 гг. в Хибины.

1936 г. датированы три его рукописи по медно-никелевым рудам Мончегорского района (научный архив КНЦ РАН), в том числе “Критические замечания на работу профессора Белоглазова” (4 марта 1936 г.) о балансе никеля в медно-никелевых рудах Монче-тундры. “В рамках научного кружка, организованного хибинскими учеными летом 1936 г., первоначально регулярно проводились занятия с участием специалистов хозяйственных организаций г. Кировска и его поселков. Только в первый год вниманию слушателей было предложено 17 докладов, которые подготовили 14 научных сотрудников. Среди них: проф. П.Н. Чирвинский, Н.А. Аврорин, И.Д. Борнеман-Старынкевич, В.Ю. Фридолин, Б.М. Куплетский и др.” [5]. Из воспоминаний Г.И. Горещкого: “П.Н. Чирвинский, проводя в Кировске огромную исследовательскую работу, выкраивал время и для общественно-геологической деятельности; он организовал Кировское геологическое общество, где часто выступал с интересными докладами. Однажды в 1936 г. Петр Николаевич пригласил и меня сделать в этом обществе доклад о четвертичной геологии Кольского п-ова по материалам моих исследований. Доклад мой был сухим и вялым; некоторые слушатели начали зевать, это совсем смутило меня, и я совершенно скомкал окончание доклада, чувствуя полный провал. Петр Николаевич взял слово и пересказал аудитории, с личными комментариями, содержание моего доклада с таким блестящим мастерством, с такой простотой и доходчивостью, с таким увлечением, что слушатели мгновенно восторжеслись, оживились, ловили каждое слово выступавшего и наградили его дружными аплодисментами. П.Н. Чирвинский был великолепным педагогом, лектором и оратором” [4].

В 1937 г. вышла монография “Минералы Хибинских и Ловозерских тундр” под редакцией А.Е. Ферсмана. В ней П.Н. Чирвинскому (лично и в соавторстве) принадлежит характеристика 10 минералов: доломита и опала, льда, кальцита, фюшалласита, сапонита, ринколита и ловчоррита, кальциевого ринкита, вудьяврита, медистого вудьяврита и “минерала № 7”. 10-16 июля 1937 г. участники XVII Международного геологического конгресса совершили северную экскурсию с посещением Хибин, где на Кольской базе обсудили проблемы щелочных пород. В газетной статье [18] П.Н. Чирвинский писал, что в числе других работ занят написанием путеводителя по Хибинской экскурсии [10], но среди авторов его фамилии нет. Единственный материал в путеводителе, помещенный без фамилий авторов со ссылкой на материалы треста “Апатит” – это экскурсия XVI-С на Кукисвумчоррское месторождение апатита. Возможно, этот материал и принадлежит П.Н. Чирвинскому.

При внешнем благополучии (не расстрелян, работает по специальности, публикуется, преподает науки студентам) за всем этим кроется трагедия повседневной жизни. Приезд семьи в сентябре 1933 г., бытовая неустроенность, проблемы со здоровьем [14]. Повторный арест и вынужденная “командировка” в Ленинград с 10 декабря 1937 по 6 декабря 1938 г. Марии Владимировне, его жене, удалось доказать, что свой предыдущий срок он отсидел полностью и как ударник освобожден досрочно. Вновь вернулся в Кировск, на прежнее место работы, получил паспорт [21]. Как жилось Петру Николаевичу в ссылке, свидетельствует его письмо от 3 октября 1939 г. к брату. “Давно собирался написать тебе побольше, все как-то не клеилось. Очень плохое у меня настроение. За лето ни на йоту не отдохнул, просидел в бараке, который ремонтируется, в очень тесном помещении... все надеялись, что дадут наконец-то квартиру более лучшую, но вчера узнал, что ничего не получу... Про здоровье также хвалится нечем. Пыль апатитовая, а теперь и еще более тонкая нефелиновая (новая фабрика работает с лета) люто засыпает город, забивает легкие... Хотел попробовать получить несколько большую оперативную свободу в смысле перемещения – снять судимость, срока, насколько знаю, нету или максимум 2 года после отбытия наказания, ответили, что необходимо через 3 года. До этого времени еще нужно дожить!.. Наука

одна меня немного утешала, но публиковаться негде, рукописи накапливаются, теряются целиком или частично в редакциях, завтрашний день неясный...” [24].

Вероятно, один из драматических периодов жизни П.Н. Чирвинского в Кировске связан именно с этим временем. Машинопись, хранящаяся в научном архиве КНЦ РАН, сопровождается письмом от 16.11.1939 г. редактору юбилейного Кировского сборника Б.М. Куплетскому: “Второго экземпляра послать не могу – на него нет бумаги, хорошо, что справился с этим” [19]. Он публикует удивительную информацию: “Химически было доказано наличие в различных породах Сфенового рудника некоторых количеств золота и серебра. Произведены количественные определения” [20], то же и в рукописи. Нетрудно себе представить, какие вопросы посыпалась на А.Е. Ферсмана: “Опять утаиваете от народа!..” И ответ А.Е. Ферсмана: “Необходимо внести полную ясность в нашумевшее одно время открытие богатого золота в сфеновых концентратах. Точные анализы установили содержание золота в чисто геохимических пробах, т.е., практически привели к цифрам очень низкого порядка, отвечающего содержанию золота во всех кварцевых жилах...” [12].

История взаимоотношений П.Н. Чирвинского с А.Е. Ферсманом и Кольской базой АН СССР требует специального исследования. Известно, что еще до ареста статьи П.Н. Чирвинского в академические издания неоднократно представлялись А.Е. Ферсманом. Их научная и личная приязнь, взаимное уважение не подлежат сомнению. Они были во многом схожи: классическое гимназическое и университетское образование, происхождение из культурной среды, характеры. И судьбы их в тот период времени не сильно отличались по существу. Если П.Н. Чирвинский попал в жернова репрессий, то А.Е. Ферсман, оставаясь на свободе, ежедневно находился под реальной угрозой ареста [5, и др.]. Академик А.Е. Ферсман, проф. П.Н. Чирвинский, проф. В.К. Котульский – эти три выдающихся геолога оказались в одном месте в одно время. Возможно, в их отношениях присутствовал элемент конкурентности несмотря на формальное неравенство их положения. Эмоциональность была присущи обоим (В.К. Котульский отличался сдержанностью). В частности, об этом может свидетельствовать стенограмма III Полярного совещания НИСа [17], где зафиксирована оживленная перепалка между Чирвинским (докладчиком) и Ферсманом (председателем) о том, кто пропустил в химических анализах лопарита тантал и ниобий – “академики” или “неакадемики”. Конечно, это научный спор по частному вопросу. Но время, в которое он происходил, не располагало к “научности”, выводы часто делались совсем не научные...

Конечно, в силу огромных знаний, опыта и энергии П.Н. Чирвинский искал возможности их приложения, его работа в качестве консультанта Кольской базы вполне естественна. Консультантом и исследователем он оставался везде и всегда (находясь в 1937-1938 гг. в заключении в Ленинграде и не имея возможности работать “по минералогическому циклу”, он собирал материалы о шаровых молниях [21]). Но и в работе на Кольской базе в тот период времени он не всегда получал удовлетворение, что могло быть связано и с попытками ее “большевистского” руководства [5]. Как частности, можно привести эпизод с открытием нового минерала ловозерита, который был им предварительно охарактеризован в монографии “Минералы Хибинских и Ловозерских тундр” (минерал № 7). В своем описании П.Н. Чирвинский ссылается на В.И. Герасимовского, наблюдавшего этот минерал макроскопически в породах Ловозерского массива (научная этика!). Но В.И. Герасимовский в 1940 г. публикует материалы о ловозерите, не ссылаясь на предыдущих исследователей. Более того, в ответ на письмо П.Н. Чирвинского в “Записки ВМО” [22] ответил, будто не предполагал, что речь идет об одном и том же минерале, у которого, по его данным, были неверно определены оптические константы [3].

Из Кировска П.Н. Чирвинский смог выехать лишь осенью 1941 г. и также не по своей воле оказался в Соликамске. Только в 1943 г. он смог свободно переехать в Пермь (Молотов) для преподавания в университете. Закончилась “нордическая фаза” [21]. Такова внешняя канва жизни на Кольском Севере этого незаурядного человека, крупного специалиста, геолога с международной известностью, о котором в превосходных степенях отзывались А.П. Карпинский, В.И. Вернадский, Е.С. Федоров, Д.С. Белянкин, А.Е. Ферсман, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг и многие другие [8].

Отдельная история – о людях, с которыми он встречался и вместе работал. В ОГБ, которым руководил В.К. Котульский, также трудились С.В. Константов, А.Ю. Серк, Н.И. Берлинг, С.Ф. Малявкин и М.Н. Джаксон – сотрудники Геолкома, репрессированные в 1930-32 гг. [7, 9, 21], а также В.Н. Годовиков, М.Е. Раковщик, Б.Н. Хавский, А.Н. Фирсов и др. [11]. В своих воспоминаниях П.Н. Чирвинский [21] пишет о встречах с Б.А. Линднером, бывшем секретарем КЕПС. Еще на Медвежьей Горе он познакомился с Г.И. Горецким [4, 23], встречался с ним позднее и в Кировске, в КГХТ работал с белорусским геологом М.А. Громыко [1]. У них по-разному в дальнейшем сложились судьбы, но все они не по своей воле оказались в “Нордической фазе” П.Н. Чирвинского.

В этой работе не удалось во всей полноте отобразить все значение тех геологических, петрографических и минералогических работ П.Н. Чирвинского, которые были им проделаны на Кольском п-ове. Основной целью автора было напомнить, какие замечательные люди работали здесь до нас.

Автор выражает глубокую благодарность заведующей Научным архивом КНЦ РАН к.и.н. Е.И. Макаровой, сотруднице архива В.В. Бельковой, главному хранителю Кировского историко-краеведческого музея В.С. Худобиной, заведующей музеем Дома техники ОАО “Апатит” Т.Г. Барановой, заведующей научной библиотекой ГИ КНЦ РАН Л.В. Головатской и хранителю фондов Музея истории изучения и освоения Европейского Севера О.В. Шабалиной за помощь в сборе материалов.

## *Список литературы*

1. Возвращенные имена: сотрудники АН Беларуси, пострадавшие в период сталинских репрессий. – Минск: Навука і тэхніка, 1992. – 120 с.
2. Гакман В. Петрографическое описание нефелинового сиенита Хибинских тундр и некоторых сопровождающих его пород. Пер. П.Н. Чирвинского. – Кировск, 1935. – 56 л. / Научная библиотека КНЦ РАН.
3. Герасимовский В.И. Ответ на статью П.Н. Чирвинского // Зап. ВМО. 1946. Вып. 75, № 2. С. 160.
4. Горецкий Г.И. Воспоминания о П.Н. Чирвинском // Літасфера. 2003. № 1 (18). С. 150-154.
5. Дюжилов С.А. Развитие научных исследований на Кольском Севере. 1920-1941. Дисс. на соиск. уч. ст. к.и.н. – Петрозаводск, 2001. – 17 с.
6. Книга памяти: поименный список репрессированных жителей Кольского п-ова, а также иностранных граждан, проживавших в Мурманской обл. – Мурманск: Администрация Мурманской обл., Управление ФСБ РФ по Мурманской обл., Мурманское региональное историко-просветительское об-во "Мемориал", 1997. – 410 с.
7. Новичков А.А. Из мончегорской летописи. Жертвы репрессий. – Мончегорск: Кн. изд-во, 2000. – 43 с.
8. Петр Николаевич Чирвинский. XXV-летие (1902-1927) научной и преподавательской деятельности. Биография, список научных трудов и юбилейное чествование. Отд. оттиск Известий ДПИ. Т. XI. – Новочеркасск: Гос. типо-литография им. тов. Дорошева, 1928. – 54 с.
9. Репрессированные геологи. Изд. 3. – М.-СПб.: Изд-во МПР РФ, ВСЕГЕИ, РосГео, 1999. – 452 с.
10. Северная экскурсия. Кольский п-ов. – Л.-М.: ОНТИ НКТП СССР, 1937. – 123 с.
11. Труды I заполярной геолого-разведочной конференции. Хибиногорск, 21-27 ноября 1932 г. – Л.-М.-Н-ск: Горгеонефтеиздат, 1933. – 200 с.
12. Ферсман А.Е. Полезные ископаемые Кольского п-ова. Современное состояние, анализ, прогноз. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1941. – 150 с.
13. Чирвинская О.П. Основные вехи жизни и деятельности П.Н. Чирвинского (из воспоминаний о моем отце) // П.Н. Чирвинский и вопросы геологической науки. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 109-121.
14. Чирвинский Н.П. Хибиногорск в моей памяти (1933-1941 гг.). – Пермь, 1989. – 6 л. / Фонды Кировского историко-краеведческого музея.
15. Чирвинский П.Н. Доклад на I конференции по геолого-разведочным работам на Кольском п-ове 22 ноября 1932 г. в Мурманске. – Мурманск, 1932. – 49 л. / Научный архив КНЦ РАН.
16. Чирвинский П.Н. Петрографическая характеристика железорудного комплекса Кольского фиорда // Хибинские апатиты. Вып. VI. Итоги научно-исследовательских и поисковых работ 1933 г. – Л.: ОНТИ, 1933. – С. 192-195.
17. Чирвинский П.Н. Новинки в минералогии Хибинских и Ловозерских тундр. Доклад на заседании III Полярного совещания НИСа. – Кировск, 1935. – 23 л. / Научный архив КНЦ РАН.
18. Чирвинский П.Н. Северная экскурсия 17 Международного геологического конгресса // Кировский рабочий. № 160. 12 июля 1936 г.
19. Чирвинский П.Н. К минералогии Кировского района Мурманской обл. – Кировск, 1939. – 72 л. / Научный архив КНЦ РАН.
20. Чирвинский П.Н. К минералогии Кировского района Мурманской обл. // Производительные силы Кольского п-ова. Т. 1. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – С. 25-55.
21. Чирвинский П.Н. Отрывки из научных воспоминаний. Пермь. 1943-1959. 89 л. / Научный архив КНЦ РАН.
22. Чирвинский П.Н. Ловозерит (по поводу статьи В.И. Герасимовского) [Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Минералогеохим. серия. 1940. Вып. 31, № 6. С. 7-15] // Зап. ВМО. 1945. Ч. 74, № 3. С. 236.
23. Акадэмік Гаурыла Гарэцкі. Успаміны, артыкулы, дакументы. Да 100-годдзя з дня нараджэння. – Мінск: Тэхналогія, 2000. – 420 с.
24. Макаренко Д.Е. Династія геологів Чирвінських // Геологический журнал. 1993. № 1. С.124-130.
25. Hackman V. Petrographische Beschreibung des Nephelinsyenites vom Umptek und einiger begleitenden Gesteine // Fennia. 1894. 11, № 2. S. 101-196.

## ***Раздел 2: Минералогия и кристаллография***



## МИНЕРАЛЫ ГРУПП ЭПИДОТА И ПУМПЕЛЛИИТА В ПОРОДАХ ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ФОРМАЦИИ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

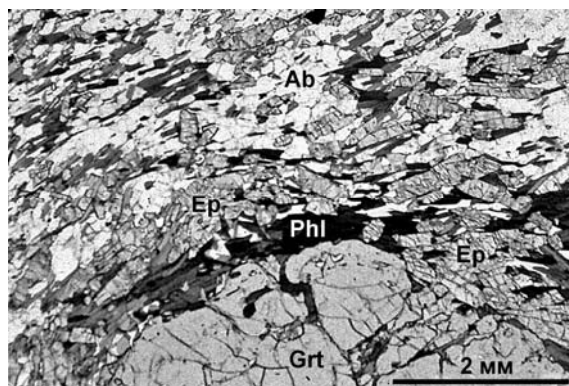
А.В. Базай, Г.Ю. Иванюк, Я.А. Пахомовский, П.М. Горяинов, В.Н. Яковенчук  
Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

Из минералов рассматриваемых групп в породах и жилах полосчатой железорудной формации Кольского п-ова нами установлены клиноцоизит, эпидот, цоизит, алланит-(Ce) и пумпеллиит-Mg, перечисленные в порядке их распространенности.

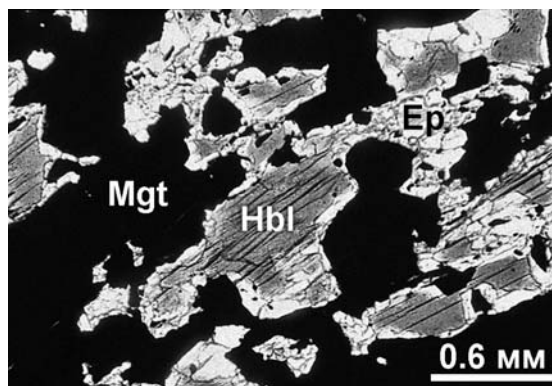
Минералы ряда *клиноцоизит–эпидот* с идеальной формулой  $\text{Ca}_2\text{BC}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$  (B – Fe, Al; C – Al) типичны для биотитовых и биотито-роговообманковых гнейсов, амфиболитов, скарноидов, где они почти всегда тесно ассоциируют с гранатомgrossуляр-андрадитового ряда и магнезиальной роговой обманкой. В массе породы минералы ряда клиноцоизит–эпидот образуют призматические кристаллы (Рис. 1а), но чаще – «лапчатые», мирмекитовые и «друзитовые» агрегаты в сростании с диопсидом и роговой обманкой (Рис. 1б). Нередко кристаллы эпидота полигональны. Один или оба минерала постоянно присутствуют в составе гидротермальных жил в железистых кварцитах, скарноидах, гнейсах и амфиболитах, где обычно выделялись совместно с андрадитом и служат подложкой для кристаллов кальцита и цеолитов. Темно-зеленый эпидот в виде веерообразных сростков уплощенно-призматических кристаллов (до 3 мм в длину) инкрустирует стенки апофилито-андрадито-кварцевой жилы в гематито-магнетитовых кварцитах Оленегорского месторождения, являясь подложкой для кристаллов андрадита и фторапофиллита. В кварцево-эпидото-кальцитовой жиле в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения встречены крупные (до 8 см в длину и 3 см в поперечнике) темно-зеленые кристаллы эпидота с гранями пинакоидов {001}, {100}, {-101} и призмы {-111}, заключенные в массу крупнозернистого розового кальцита. Такую же морфологию имеют мелкие кристаллы клиноцоизита в grossуляр-кварцевой жиле в двуслюдяных гнейсах этого месторождения (Рис. 2а). В эпидото-цеолитовой жиле из диопсидитов Кировогорского месторождения клиноцоизит в виде щеток уплощенно-призматических «досковидных» кристаллов (до 1 мм в длину) нарастает на стенки кавернозных пустот в ассоциации со стильбитом-Са, шабазитом-Са, титанитом, пиритом и фторапатитом (Рис. 2б). В цеолито-кварцевой жиле в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения клиноцоизит замещает пумпеллиит-Mg, образуя гомоосевые псевдоморфозы, основания которых сложены пумпеллиитом-Mg, а концы клиноцоизитом.

В образцах эпидот имеет зеленую окраску разных оттенков, клиноцоизит – серый, бледно-зеленый, фиштакково-зеленый. В шлифах клиноцоизит бесцветный или слегка зеленоватый, эпидот – желтый, зеленовато-желтый, с отчетливым плеохроизмом от ярко-желтого по Ng до бесцветного по Np. Показатели преломления рассматриваемых минералов изменяются в зависимости от содержания железа в следующих пределах:  $n_g$  1.683–1.778,  $n_m$  1.678–1.758,  $n_p$  1.673–1.731,  $2V$  85–100°.

По данным микрозондового анализа, состав минералов рассматриваемого ряда изменяется от практически чистого клиноцоизита до стехиометричного эпидота (Табл. 1, Рис. 3), хотя в целом количество примесных элементов возрастает с увеличением железистости. Никакой специализации метасоматитов и жил в отношении рассматриваемых минералов не установлено, хотя в некоторых жилах эпидот, кристаллизующийся в зальбандах, является более ранним минералом, чем клиноцоизит, нарастающий на стенки пустот в осевой части. При достаточно высоком содержании  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции B начинается замещение алюминия железом и в позиции C, вплоть до соотношения  $\text{Fe}^{3+}_C : \text{Al}_C = 3 : 7$ .



а



б

Рис. 1. Морфология эпидота в породах железорудной формации: а – призматические кристаллы в эпидозите Оленегорского месторождения; б – коронитовая оторочка вокруг зерен магнезиальной роговой обманки в магнетите из скарноида Кировогорского месторождения. Ep – эпидот, Phl – флогопит, Grt – андрадит, Ab – альбит, Mgt – магнетит, Hbl – магнезиальная роговая обманка.



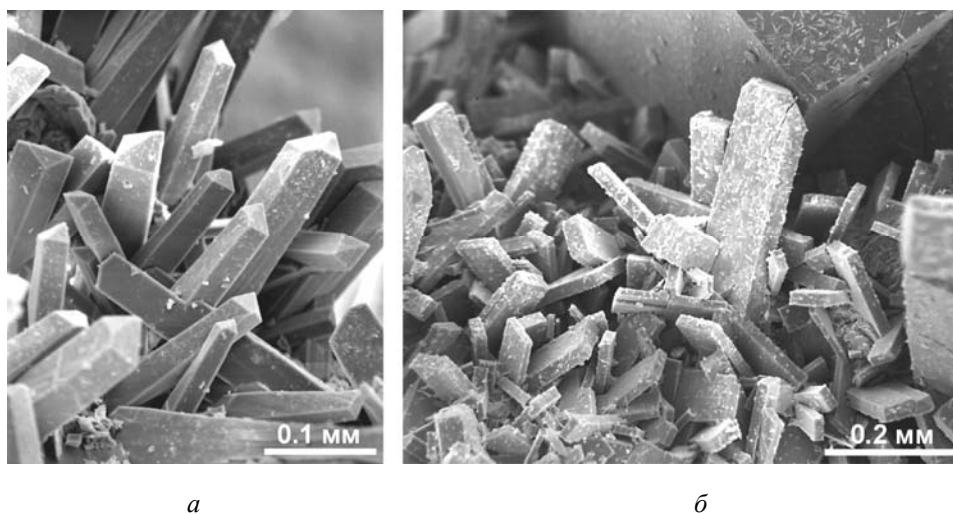


Рис. 2. Морфология кристаллов эпидота и клиноцоизита: а – кристаллы клиноцоизита в пустоте гроссуляро-кварцевой жилы в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения; б – щетка кристаллов эпидота в пустоте кварцево-цеолитовой жилы в апоамфиболитовых диопсидитах Кировогорского месторождения.

Таблица 1. Результаты микрозондового анализа минералов ряда клиноцоизит-эпидот (мас. %).

№	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Σ
1	39.46	0.06	20.94	16.01	–	23.60	0.13	–	–	100.20
2	38.50	–	28.08	6.49	–	23.77	0.14	–	–	96.98
3	39.23	0.10	26.80	8.90	–	23.37	0.20	0.06	0.08	98.74
4	38.40	0.12	23.61	12.08	–	23.43	0.25	–	–	97.89
5	38.96	0.17	27.40	6.49	0.18	24.02	0.04	–	–	97.26
6	37.78	0.12	26.09	8.06	–	23.43	0.07	–	0.06	95.61
7	39.41	–	29.78	5.91	–	24.40	–	–	–	99.50
8	37.11	0.07	23.51	11.01	–	23.31	0.16	–	0.02	95.19
9	37.86	–	27.69	6.13	–	24.01	–	–	0.02	95.71
10	38.27	–	27.86	7.44	0.04	23.54	0.31	–	–	97.46
11	38.54	–	24.49	11.59	0.10	22.02	0.27	–	–	97.01
12	38.01	–	22.77	13.93	–	23.32	0.28	–	–	98.31
13	38.84	–	25.26	11.74	–	23.53	0.17	0.09	–	99.63
14	39.11	–	23.85	13.84	–	23.56	0.22	–	–	100.58
15	37.09	–	23.91	11.31	0.04	23.42	0.28	–	–	96.05
16	39.65	–	26.57	9.95	0.10	23.30	0.29	–	–	99.86
17	38.48	–	22.07	13.43	–	22.66	0.03	–	–	96.67
18	37.77	–	28.73	6.84	0.04	23.67	0.08	–	0.02	97.10

Примечания: 1 – кальцифир Оленегорского месторождения; 2 – кальцифир Печегубского месторождения; 3 – нодулярный гнейс Айварского месторождения; 4 – биотитовый гнейс месторождения Железная Варака; 5 – чермакитовый плаггиоамфиболит Кировогорского месторождения; 6 – гроссуляро-кварцевая жила в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения; 7 – цеолито-кварцевая жила в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения; 8 – эпидото-роговообманково-мейонитовая жила в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения; 9 – шабазито-клиноцоизито-кварцевая сегрегация в мусковито-биотитовых гнейсах Кировогорского месторождения; 10 – цеолито-кварцево-роговообманковая сегрегация в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения; 11 – кварцевый прожилок в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения; 12 – эпидотовая жила в мусковито-биотитовых гнейсах Кировогорского месторождения; 13 – кварцево-плаггиоклазо-роговообманковая жила в роговообманковых гнейсах Оленегорского месторождения; 14 – эпидото-цеолитовая жила в апоамфиболитовых диопсидитах Кировогорского месторождения; 15 – кварцево-эпидото-кальцитовая жила в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения; 16 – кварцево-плаггиоклазовая жила в мусковито-биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения; 17 – сростания с самородным золотом Оленегорского месторождения; 18 – сульфидно-магнетитовый кварцит Оленегорского месторождения.

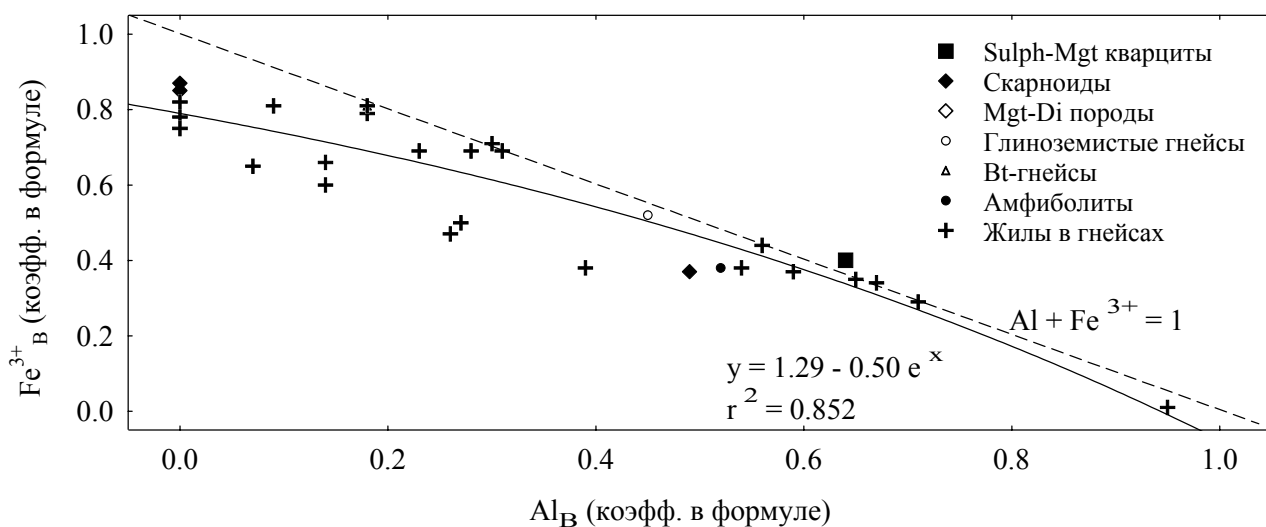


Рис. 3. Соотношение концентраций Al и  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции B минералов ряда клиноцоизит-эпидот.

*Цоизит* в породах ПЖФ Кольского п-ова распространен значительно меньше, чем клиноцоизит или эпидот. Как правило, его можно встретить в микроклинизированных гнейсах и амфиболитах, тогда как в собственно железистых кварцитах этот минерал практически отсутствует (возможно, из-за высокого содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в породе). Цоизит образует как неправильной формы зерна, так и отдельные вытянутые по *b* призматические полигональные кристаллы с характерной отдельностью по {010}. Обычны их радиально-лучистые сростки. В скарнированных гнейсах наблюдались оторочки цоизита вокруг зерен диопсида в плагиоклазе, почти нацело замещенном клинохлором. В гроссуляро-кварцевой жиле в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения тонкозернистый «сливной» цоизит бледно-коричневого цвета в ассоциации со скрытокристаллическим мусковитом и розовым клиноцоизитом слагает отдельные сегрегации (до 1.5 см в поперечнике) в массе кварца и граната, а также в виде тонкозернистой фарфоровидной массы образует густую сеть просечек в замещающем им гроссуляре (Рис. 4). Аналогичные сегрегации присутствуют в приальбандовых участках цеолито-кварцевой жилы этого же месторождения.

По данным микрозондового анализа ( $\text{SiO}_2$  39.01 и 39.88,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  32.59 и 32.82,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.50 и 0.55, CaO 24.78 и 25.50, MnO 0.07 и 0.04,  $\Sigma$  96.95 и 98.70 мас. %), состав апогранатового цоизита из гроссуляро-кварцевой жилы отвечает идеальной формуле минерала. Из примесей в ничтожных количествах зафиксировано только железо.

*Алланит-(Ce)* – обычный акцессорный минерал гранитных пегматитов, где образует довольно крупные (до 2 см в длину и 6 мм в поперечнике) длиннопризматические кристаллы зеленовато-коричневого до смоляно-черного цвета. Кроме того, мелкие (доли мм) кристаллы алланита-(Ce) широко распространены в виде включений в биотите гнейсов практически всех месторождений кольской полосчатой железорудной формации. В этих же породах встречены идиоморфные зональные кристаллы рассматриваемого минерала (Рис. 5), нередко окруженные каймой эпидота или клиноцоизита.

По данным микрозондового анализа, состав неизменного алланита-(Ce) близок к теоретическому ( $\text{SiO}_2$  33.40,  $\text{TiO}_2$  0.13,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17.58, FeO 12.61, MgO 0.44,

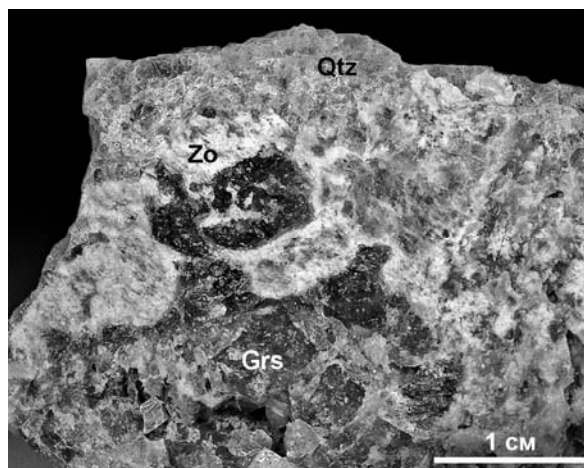


Рис. 4. Замещение гроссуляра (Grs) тонкокристаллическим цоизитом (Zo) в гроссуляро-кварцевой (Qtz) жиле в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения.

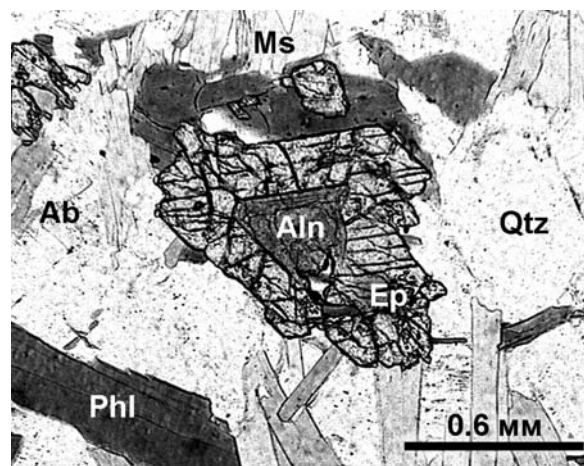


Рис. 5. Оторочка эпидота (Ep) вокруг кристалла алланита-(Ce) в мусковито (Ms) - флогопитовом (Phl) гнейсе Кировогорского месторождения. Qtz – кварц, Ab – альбит.

MnO 0.11, CaO 11.66, , Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.09, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.65, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.16, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.53, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.39, ThO<sub>2</sub> 0.81, Σ 97.56 мас. %), а при его изменении (эпидотизации) происходит вынос части Ca и замещение *REE* алюминием (SiO<sub>2</sub> 26.16, TiO<sub>2</sub> 0.14, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.13, FeO 8.97, MgO 0.58, MnO 0.12, CaO 8.27, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.60, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.59, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.99, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.49, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.23, ThO<sub>2</sub> 1.11, Σ 79.50 мас. %).

*Пумпеллиит-Mg* – типоморфный минерал цеолитовых жил в гнейсах продуктивной зоны Оленегорского и Кировогорского месторождений, в пустотах которых образует уплощенно-призматические, часто расщепленные, бесцветные кристаллы (до 1 мм в длину), а также их сноповидные и радиально-лучистые агрегаты (Рис. 6). Характерная для него ассоциация включает кварц, гроссуляр, диопсид, тремолит, клиноцоизит, цоизит, мусковит, стильбит-Са, шабазит-Са, гейландит-Са, титанит, фторапатит, кальцит, пирит, халькопирит и борнит. Как отмечалось, в цеолито-кварцевой жиле в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения встречены щетки бледно-зеленых кристаллов, представляющих собой гомоосевые сростки пумпеллиита-Mg и замещающего его клиноцоизита, которые легко распознаются при микронзондовых исследованиях по характеру катодолюминесценции.

По данным микронзондового анализа (Табл. 2), состав пумпеллиита-Mg характеризуется дефицитом катионов в позиции Mg, а баланс зарядов обеспечивается вхождением алюминия в позиции Mg и Si.

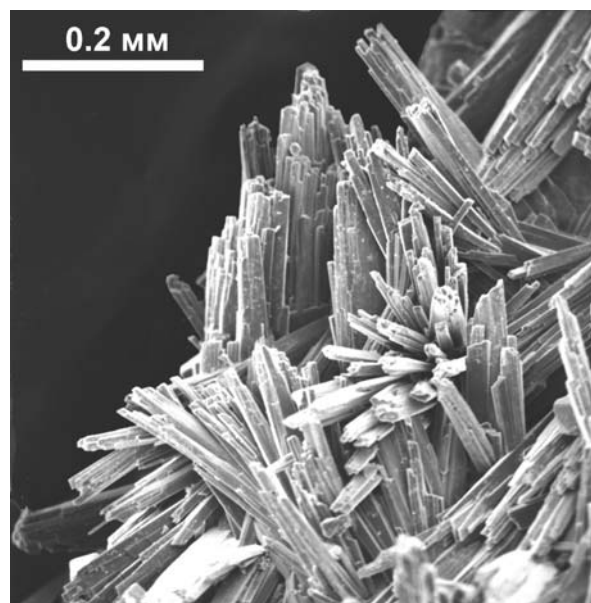


Рис. 6. Расщепленные кристаллы пумпеллиита-Mg в пустоте гроссуляро-кварцевой жилы в биотитовых гнейсах Оленегорского месторождения.

Таблица 2. Результаты микронзондового анализа пумпеллиита-Mg Оленегорского месторождения (мас. %).

	CaO	MgO	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Σ
1	22.92	3.42	1.13	0.23	25.63	36.40	89.73
2	23.34	3.67	0.63	0.12	26.23	38.42	92.41
3	23.49	3.98	0.35	0.07	25.92	38.25	92.00

Примечания: 1 – гомоосевые сростки с клиноцоизитом из цеолито-кварцевой жилы в биотитовых гнейсах; 2 и 3 – гроссуляро-кварцевая жила в биотитовых гнейсах.

В заключение необходимо обратить внимание на тот факт, что последовательность кристаллизации рассматриваемых минералов в гидротермальных жилах и зональных гидротермальных сегрегациях оказалась «обратной» теоретической прогрессивной зональности метаморфических комплексов: от парагенезисов амфиболитовой фации в зальбандах (550–600 °C), через таковые эпидотовой и пренит-пумпеллиитовой фаций, к цеолитовым парагенезисам центральных пустот (не более 150 °C). На этом фоне происходила последовательная смена ассоциации Са-Mg-Fe-минералов (диопсид, роговая обманка, андрадит, титанит) на ассоциацию Са-Al минералов (гроссуляр, эпидот-клиноцоизит, пумпеллиит-Mg, Са-цеолиты) и, наконец, на таковую чисто кальциевых минералов (таумасит, гипс, ангидрит, кальцит), подобно тому, как это происходит при формировании всей зоны Са-Mg-Al-метасоматитов (скарноидов) между железистыми кварцитами и глиноземистыми гнейсами. Немаловажно и то обстоятельство, что именно в эпидотовой зоне гидротермальных жил локализуется золотосеребряное орудование [1].

Работы проводились в рамках темы НИР 4-2004-4801 ГИ КНЦ РАН и проекта МПР № 5120023/1 при финансовой поддержке ОАО «Олкон» и ЗАО «Минералы Лапландии». Рентгеновская диагностика всех упомянутых в работе минералов выполнена Ю.П. Меньшиковым, которого мы искренне благодарим.

### Список литературы

1. Иванюк Г.Ю., Базай А.В., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Горяинов П.М. Низкотемпературные гидротермальные жилы в породах архейской железорудной формации Кольского полуострова // ЗВМО. 2001. № 3. С. 16-28.

## КОЛЬСКИЕ ПОДЗЕМЕЛЬЯ КАК ОБЪЕКТ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ

**В.В. Васильев**

**ОАО “Морская арктическая геологоразведочная экспедиция”, г. Мурманск**

Подземельем (подземным объектом) мы называем естественную или искусственную полость в горной породе, доступную для посещения. Их стены и/или свод при этом сложены натуральными горными породами, что обеспечивает возможность их минералогического изучения. Данная работа не затрагивает действующие подземные выработки гг. Заполярного, Оленегорска, Кировска и Ревды из-за ограниченного доступа к ним. Также не рассмотрены подземные объекты военного назначения из-за их режимности. Автор также избегает указания точных географических координат описываемых подземелий.

Сколько-нибудь целенаправленное изучение подземных объектов Мурманской области в настоящее время не ведётся. Обобщающих работ, кроме газетной статьи автора, не было [1]. Возможно, именно кольские минералоги могут сказать здесь веское слово, ведь большинство подземелий создано в результате добычи тех или иных минералов. А там, где они сделаны по другим причинам (например, оборонным), возможно изучение пород, в минимальной степени подверженных действию природных факторов. Далее перечислены подземелья, известные автору (Рис. 1).

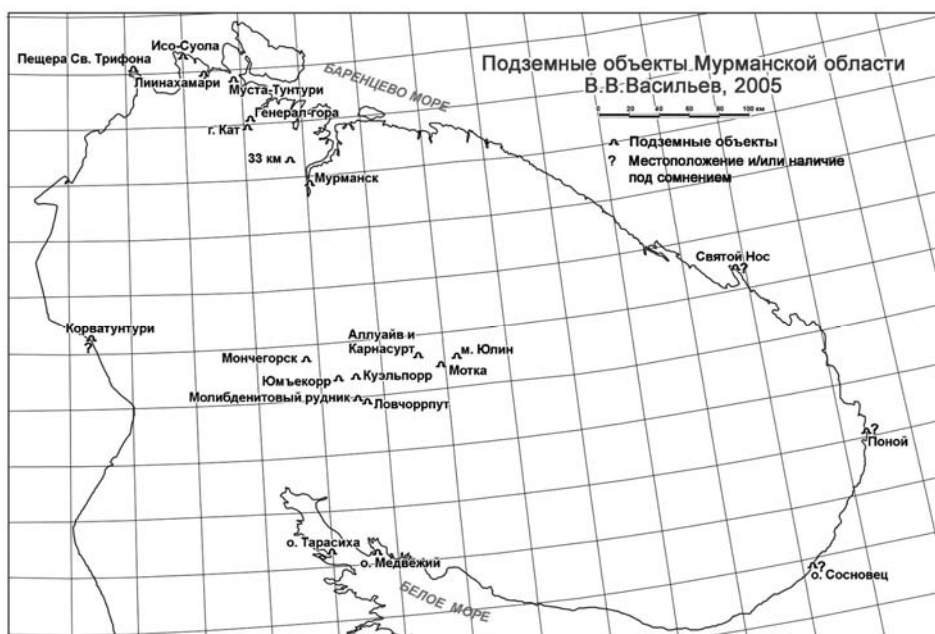


Рис. 1. Подземные объекты Мурманской области.

Муста-Тунтури. Подземные объекты района хр. Муста-Тунтури созданы немецкими войсками в 1941-44 гг. В этом районе известно не менее 8 подземелий тех времён.

Лиинахамари. Подземные завод и госпиталь, береговой торпедный комплекс, хранилище боезапасов, внутрискальные казематы и ходы сообщения в районе бывшей немецкой военно-морской базы тоже созданы во время 2-й мировой войны [6].

Генерал-гора. В скалах вблизи бывшей линии фронта у реки Зап. Лица вырублены 2 подземелья. Нижнее имеет 2 выхода в западную сторону, верхнее проходит гору насквозь в широтном направлении.

Гора Кат. 2 подземных убежища на юго-западном склоне горы также сделаны немецкими войсками. Горная порода над входами частично обрушена.

33-й километр Печенгского шоссе. Укрытие создано в глубине обороны советских войск. Имеет единственный вход в южном направлении и остатки вертикального колодца, идущего к вершине сопки.

Мурманск. Практически все подземелья города созданы в целях гражданской обороны. Единственно доступным является бывшее бомбоубежище на ул. Зелёной [1].

Исо-Суола-Вуоненъярви. 2 подземелья, судя по карте, находятся у правого берега ручья, текущего из оз. Исо-Суола-Вуоненъярви в Баренцево море. Возможно, имеют естественное происхождение.

Пещера Св. Трифона. Известна с 16 века. В ней, по преданию, уединялся Св. Трифон Печенгский. Находится на левом берегу эстуария р. Паз в обрывистом склоне одноименной горы на территории Норвегии. Доступна во время отлива [13].

Корватунтури. Существует финское предание о том, что в пещере на пограничной г. Корватунтури летом живёт Санта Клаус (Йоулупукки). Осмотр западных (финских) отрогов горы в июле 2004 г. показал, что здесь развита трещиноватость и отдельность пород. Наличие небольших пещер вполне возможно [2, 11].

Мыс Св. Нос. В 1496 г. здесь наблюдалась «водоворотная пещера, которая каждые 6 часов поглощает воду и с большим шумом обратно изрыгает назад эту пучину». Ныне, скорее всего, не существует [7].

Поной. По свидетельству бывших жителей Поной, в прибрежных скалах севернее посёлка находятся 2 пещеры.

Остров Сосновец. В 1840 г. экспедиция Российской академии наук под руководством Карла Бэра обнаружила на острове исполинские каменные котлы – узкогорлые цилиндрические пустоты, просверленные в здешних гнейсах морской галькой и щебнем, приводимыми в движение волнами морского прибоя [7].

Остров Медвежий. Здесь, а также на островах Хедостров, Б. Седловатый и по побережью губ Педуниха и Белозерская в 16-19 вв. действовали свинцово-серебряные рудники. Они были первым горнорудным предприятием Кольского края и первым серебряным рудником России. В 1921 г. описаны остатки 18 шахт. Ныне все они затоплены и сильно разрушены [5, 12].

Остров Тарасиха. По свидетельству А.А. Залевского из п. Лесозаводский, на острове имеется шахта, где добывали мрамор. Как и остров Медвежий, Тарасиха входит в Кандалакшский заповедник.

Мыс Юлин. Находится на восточном берегу Ловозера вблизи устья р. Афанасия. На топокарте 1964 г. показаны 3 заброшенные рудника, на более поздних картах отсутствуют.

Урочище Мотка. В восточной части Сейдъозера в 1922 г. экспедиция А.В. Барченко обнаружила «таинственный лаз» [4]. Возможно, он связан с древними разработками. На топокарте 1971 г. показаны 8 «ям» глубиной от 6 до 64 м.

Аллуайв и Карнасурт. Рудник на г. Аллуайв по добыче редкоземельных элементов существовал в 1930-х гг. Остатки основной штольни варварски разрушены несколько лет назад при проведении геофизических исследований. На соседней г. Карнасурт также имеются отработанные выработки. Входы в некоторые из них – глубокие колодцы, куда без специального снаряжения не попасть.

Гора Куэльпорр. Здесь в 1972 и 1984 гг. проводились эксперименты, целью которых было изучение дробления апатитовой руды подземными атомными взрывами. Три существовавшие штольни забетонированы и засыпаны пустой породой [9].

Перевал Юмьекорр. Небольшая пещера (около 3 м) имеется на северном склоне ущелья Юмьекорр. Имеет, несомненно, естественное происхождение.

Юдычвумчорр. Склоны высочайшей (1200 м) горы на Кольском п-ове сильно испещрены трещинами, что способствует образованию полостей. Автор наблюдал в 2004 г. сквозной канал на юго-западном отроге диаметром менее 0.5 м и длиной около 4 м.

Молибденитовый рудник. Действовал до 2-й мировой войны, к подножию горы проложена дорога от оз. Малый Вудъявр. Кроме штолен, сохранилась т.н. «паровая машина» и остатки паропровода (Рис. 2).

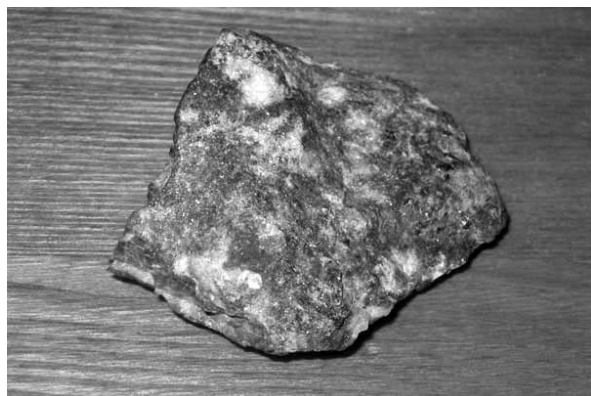


Рис. 2. Оруденелый хибинит из Молибденитового рудника (образец Ю.Л. Войтеховского)



Рис. 3. Один из сохранившихся входов Ловчорритового рудника. Фото 2000 г.

Ловчоррпут. Рудник по добыче редкоземельных элементов существовал во второй половине 1930-х годов – начале 1940-х. Все наземные строения разрушены лавинами и селями. В штольнях (Рис. 3) повышенная естественная радиоактивность, встречаются обломки редкого минерала – ловчоррита [9].

Заброшенный туннель. Находится вблизи южного портала железнодорожного туннеля под отрогом г. Юкспорр. Возможно, именно он описан Б.Н. Ржевским [10].

Мончегорск. Подземные разработки под Мончегорском в горах Нюд и Ниттис закрыты. Большинство входов засыпаны или забетонированы. Последний действующий рудник – «Ниттис-Кумужье» – ликвидирован в конце 1960-х – начале 1970-х гг. [8]. Plusовые температуры и повышенная влажность на верхних горизонтах вызывают ускоренное разрушение крепей. Преимущественно отрицательная температура на нижних горизонтах способствует значительно лучшей сохранности штолен. На их стенах встречаются синие и зелёные потёки (Рис. 4), из чего можно заключить, что там происходит современное карбонато и/или сульфатообразование.

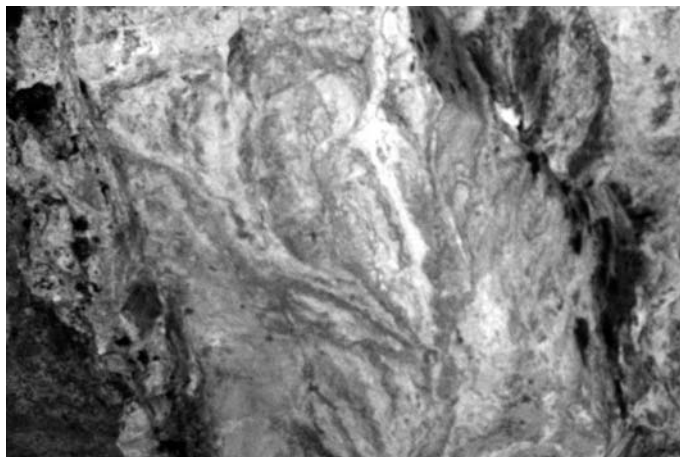


Рис. 4. Натёки в бывшем руднике «Ниттис-Кумужье».

Ледяные образования на стенах схожи с некоторыми из форм выделения минералов [3]. Любопытна особая «чешуйчатая» структура поверхности льда на «полу», образовавшаяся сросшими пласнинками льда размером с небольшие монетки. Ледяные сосульки образуют сталактиты и сталагмиты, зачастую создавая «занавеси» поперёк штолен. Часть из них имеет окраску явно минерального происхождения. Встречаются «сталагмиты» в виде прозрачных «ледяных грибов». Некоторые ледяные формы из-за специфического режима образования, вызванного инверсиями температур, напоминают диковинные фигуры.

Необходимо отметить, что при всей внешней привлекательности таких исследований следует помнить о реальной опасности для жизни изучающих. Автору пришлось оказаться на полугнилых досках, настеленных над бездной. Ощущение, после осознания этого, не из приятных. Надо полагать, следует воспользоваться опытом спелеостологии – части спелеологии. Соответствующая экипировка и наработанные правила безопасности позволят проводить такие работы максимально эффективно.

### **Список литературы**

1. Васильев В. Подземелья Кольского: мифы и реальность // Комсомольская правда – Мурманск. 30.11.2002. С. 18-19.
2. Васильев В. Санта Клаус – наш земляк // Полярная правда. 27.01.2000. С. 14.
3. Вещественный состав Земли. Минералы и горные породы. – Мурманск: Изд-во МГПУ, 2004. – 64 с.
4. Демин В.Н. Загадки русского Севера. – М.: Изд-во «Вече», 1999. – 480 с.
5. Жиров Д.В., Пожиленко В.И., Белкина О.А. и др. Терский район. – СПб.: Изд-во «Ника», 2004. – 128 с.
6. Ковалев С. Что скрывают скалы Печенгского залива? // Вечерний Мурманск. 29.11.2003. С. 21.
7. Кошечкин Б.И. Тундра хранит след. – Мурманск: Кн. изд-во, 1979. – 152 с.
8. Михайлов А. Куда пропал лед из подземелья? // Комсомольская правда – Мурманск. 6.1.2005. С. 22.
9. Ржевский Б. По пути в "урановую пасть" // Полярная правда. 22.08.2000. С. 3.
10. Ржевский Б. Тайна забытых туннелей // Полярная правда. 26.06.2001. С. 3.
11. Финляндия. Matkallun edistämiskeskus. 1994. 30 с.
12. Циркунов И.Б. Порья Губа: опыт историко-социологических исследований // Наука и бизнес на Мурмане. 1998. № 6. С. 60-86.
13. Barents Safari. Destination Kirkenes. (Рекламный листок.) 2000. 2 с.

## ТЕОРЕМА МИНКОВСКОГО И ОПИСАНИЕ ПЛОСКОГРАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

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

Гониометрические методы позволяют перечислить простые формы, присутствующие на плоскогранном кристалле, но не определяют его форму даже с точностью до подобия, поскольку параллельные движения граней вдоль нормалей сохраняют угловые отношения между ними. Перечисление и исследование многообразий комбинаторных типов полиэдров, образуемых гранями данной простой формы (или комбинации нескольких простых форм) при их свободном движении вдоль нормалей, моделирующем рост и растворение, определено одним из авторов (Ю.В.) как комбинаторная кристалломорфология [1-3]. Ее результаты применимы к реконструкции условий образования кристаллов в соответствии с принципом диссимметрии Кюри.

Для целей однозначного описания кристалла важно знать, какими параметрами выпуклый многогранник фиксируется однозначно. Соответствующая теорема доказана немецким математиком Г. Минковским в 1886 г. Оказывается, для этого достаточны ориентировки нормалей к граням (или, что то же самое, их кристаллографические индексы) и площади последних. При этом линейная комбинация векторов-нормалей с коэффициентами-площами граней равна нулю:  $\sum n_i S_i = 0$ , где  $n_i$  – нормаль,  $S_i$  – площадь  $i$ -той грани. Сама теорема не дает способа построения многогранника с заданными параметрами, а только указывает на его существование и единственность. Последнее важно в том смысле, что если каким-то образом нужный многогранник будет построен, то его уникальность гарантируется. С точки зрения измерительной кристаллографии описание кристаллического многогранника через нормали и площади граней предпочтительнее, чем через нормали и их длины. Поскольку кристалл представляет собою сплошную среду, измерение расстояния между его гранью и некоторой точкой внутри него (например, точкой начала роста) невозможно. В то же время измерение площадей граней даже у малых кристаллов не представляет принципиальных трудностей.

Одним из авторов (Д.С.) разработан и программно реализован алгоритм построения формы кристалла в соответствии с условиями теоремы Минковского. В качестве исходных данных указываются сингония кристалла, параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углы между осями координат, индексы всех граней в выбранной сингонии и соответствующие этим граням относительные или абсолютные значения площадей. Таким образом, каждая грань описывается четверкой (пятеркой, в случае тригональной или гексагональной сингоний) чисел:  $a$ ,  $b$ ,  $(-a-b)$ ,  $c$  и  $s_0$ . Все индексы граней в соответствии с сингонией и параметрами элементарной ячейки переводятся в координаты векторов нормалей в декартовой системе координат. На первом этапе алгоритма построения многогранника все грани устанавливаются на одинаковом (единичном) расстоянии от начала координат в направлениях, соответствующих нормалям. Иными словами, все грани касаются сферы единичного радиуса. При этом формируется начальный выпуклый многогранник, на котором присутствуют все указанные в исходных данных грани.

На втором этапе для каждой грани вычисляется текущее значение площади  $s'$ . Далее форма многогранника изменяется путем сдвига граней в зависимости от соотношения  $s'$  и  $s_0$ : если  $s' > s_0$  – в сторону уменьшения площади, в противном случае – в сторону увеличения. Процедура выполняется со всеми гранями, после чего снова вычисляются текущие значения площадей (второй этап) и все повторяется. Сдвиг граней вдоль нормалей осуществляется дискретно – величина шага определяет погрешность построения формы кристалла, чем она меньше – тем точнее результат, но тем дольше процесс построения. По достижении оптимальных площадей грани перестают направленно смещаться и колеблются вблизи положения равновесия. Как только такой характер движения принимают все грани, процесс останавливается.

Указанный способ построения формы кристаллов протестирован на нескольких хорошо ограненных кристаллах лоренценита (рамзаита), граната и циркона. На Рис. 1 приведены исходные данные для кристалла циркона и полученная в итоге форма кристалла. Неточность измерения площадей граней реального кристалла приводит к невыполнению равенства  $\sum n_i S_i = 0$ . Тем не менее, алгоритм позволяет и в этом случае получить некоторый результат, поскольку уже на первом этапе строится выпуклый многогранник, форма которого затем изменяется в соответствии с указанными значениями площадей. Точность измерения граней определяет точность построения. Если же равенство  $\sum n_i S_i = 0$  выполняется, то точность построения зависит только от шага смещения граней. На основе предложенного подхода можно описывать не только замкнутые, хорошо оформленные кристаллы, но также частично поврежденные индивиды. Для этого помимо достоверно присутствующих граней необходимо произвольно ввести дополнительные (фиктивные), дополняющие кристалл до полногранной формы.

тетрагональная	1, 0, 1, 2	2, 1,-1, 0.1
6.604	-1, 0, 1, 2	2,-1,-1, 0.1
6.604	0, 1, 1, 2	-2, 1,-1, 0.1
5.979	0,-1, 1, 2	-2,-1,-1, 0.1
90	1, 0,-1, 2	1, 2,-1, 0.1
90	-1, 0,-1, 2	1,-2,-1, 0.1
90	0, 1,-1, 2	-1, 2,-1, 0.1
1, 0, 0, 1	0,-1,-1, 2	-1,-2,-1, 0.1
-1, 0, 0, 1	2, 1, 1, 0.1	
0, 1, 0, 1	2,-1, 1, 0.1	
0,-1, 0, 1	-2, 1, 1, 0.1	
1, 1, 0, 0.3	-2,-1, 1, 0.1	
1,-1, 0, 0.3	1, 2, 1, 0.1	
-1, 1, 0, 0.3	1,-2, 1, 0.1	
-1,-1, 0, 0.3	-1, 2, 1, 0.1	
	-1,-2, 1, 0.1	

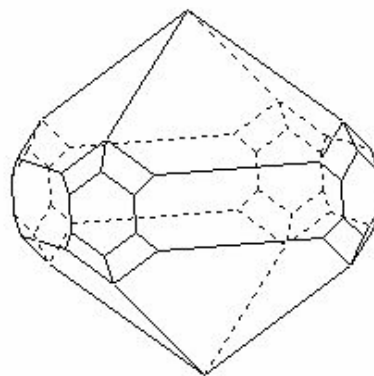


Рис 1. Стандартное описание кристалла циркона и генерированная компьютером форма.

### ***Список литературы***

1. Войтеховский Ю.Л. Принцип Кюри и гранаты горы Макзапахк // Докл. АН. 2005. Т. 400, № 3. С. 355-358.
2. Войтеховский Ю.Л., Степенчиков Д.Г. Комбинации куба и октаэдра в связи с кристалломорфологией алмаза (предварительные результаты) // Минералогия во всем пространстве сего слова. Тр. I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения РМО, посв. 120-летию со дня рожд. А.Е. Ферсмана и А.Н. Лабунцова. Апатиты, 22-23 апр. 2004 г. – Апатиты: Изд-во “К & М”, 2004. – С. 40-43.
3. Войтеховский Ю.Л., Степенчиков Д.Г. Реальные ромбододекаэдры: теория и приложения к гранатам г. Макзапахк, Западные Кейвы, Кольский полуостров // Зап. РМО. 2005. № 1. С. 97-103.



## **ГАДОЛИНИТ-(Y) С НЕОБЫЧНЫМ Y-REE СООТНОШЕНИЕМ В ЩЕЛОЧНО-ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТАХ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ**

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

Минералы группы гадолинита и собственно гадолинит-(Y) являются характерными и распространенными минералами амазонитовых рандпегматитов и метасоматитов щелочно-гранитной формации Кольского региона. Исследованиями последних лет установлено присутствие гадолинита и в другом типе поздне- и постмагматических продуктов кристаллизации щелочно-гранитной магмы – во внутригранитных редкометалльных пегматитах. Данный тип пегматитов является наиболее ранним в ряду пород – щелочные граниты – гидротермалиты (метасоматиты) и характеризуется значительным разнообразием минеральных видов.

В редкометалльном внутригранитном пегматитовом теле «Цирконовое» (центральная часть массива Белые тундры) установлены по меньшей мере две генерации гадолинита-(Y). Более ранняя (гадолинит-I) представлена достаточно крупными (до 4 мм) призматическими кристаллами или зернами. В индивидах гадолинита-I проявлена фазовая и внутрифазовая неоднородности. Первая связана с присутствием зон вторичного изменения в виде кайм на поверхности и участков неправильной формы, заходящих внутрь кристаллов (Рис. 1 а). Фазовая неоднородность представлена включениями других минералов (кварц, фергусонит-(Y), монацит и др.). Внутрифазовая неоднородность, выявляемая в электронном микроскопе в условиях высокого контраста, проявлена в виде участков, варьирующих по содержанию видообразующих элементов – Fe, Y, REE. Ко второй генерации (гадолинит-II) отнесены идиоморфные кристаллы размером 100-200 мкм призматического или псевдоморфобрического габитуса, часто нарастающие на бритоилит-(Y). В этих кристаллах установлена лишь фазовая неоднородность в виде включений фергусонита-(Y) и кварца (Рис. 1 б).

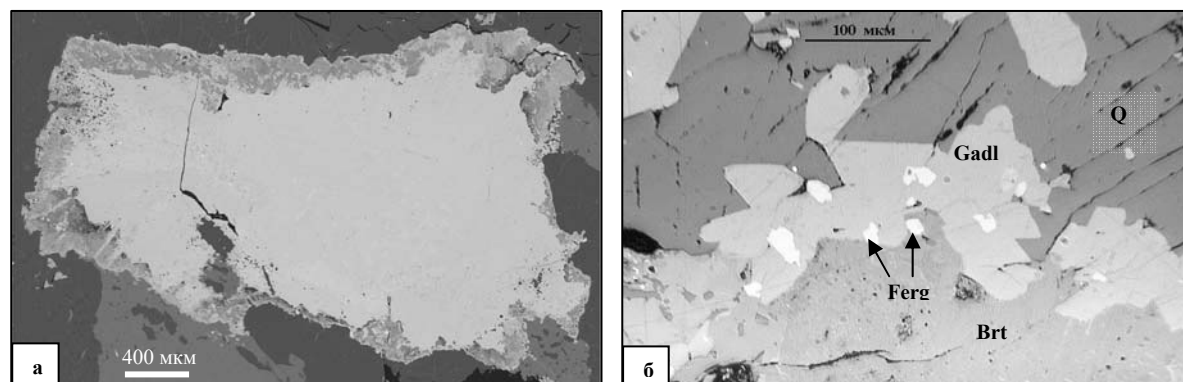


Рис. 1. Морфология и анатомия кристаллов гадолинита-(Y), РЭМ-фото в отраженных электронах. а) гадолинит-(I) с внутрифазовой неоднородностью в виде каймы. б) гадолинит-(II) с фазовой неоднородностью. Обозначения: Gadl – гадолинит-(Y), Ferg – фергусонит-(Y), Brt – бритоилит-(Y), Q – кварц, Mon – монацит-(Ce).

Микрозондовыми исследованиями двух генераций гадолинита-(Y) установлено необычное соотношение редкоземельных элементов в составе минерала. Индивиды гадолинита-I (Рис. 2,верху; график 1 – средний для двух анализов), демонстрируют существенное обогащение легкими и средними REE с Dy максимумом. Доля тяжелых REE (HREE) резко понижена. На графике 2 для позднего гадолинита-(Y) прослеживается смещение состава в сторону большего содержания HREE (Er-Lu), по сравнению с гадолинитом-I. Анализ фаз, сосуществующих с гадолинитом-II – фергусонит-(Y), бритоилит-(Y) и иттриалит-(Y) – показал, что они имеют близкие гадолиниту-(II) спектры распределения REE (Рис. 2,внизу). Для амазонитовых пегматитов Западно-Кейвского массива соотношение легких, средних и тяжелых REE в гадолините-(Y) составляет примерно 1:1:1 [1]. Вновь полученные данные для гадолинита-(Y) из внутригранитных редкометалльных пегматитов указывают на иной характер соотношения REE – смещение в сторону легких и средних элементов при значительном обеднении HREE. Это свидетельствует об иных условиях кристаллизации минерала во внутригранитных пегматитах, развившихся в значительном кристаллохимическом фракционировании легких и средних элементов, сконцентрированных в гадолините-(Y).

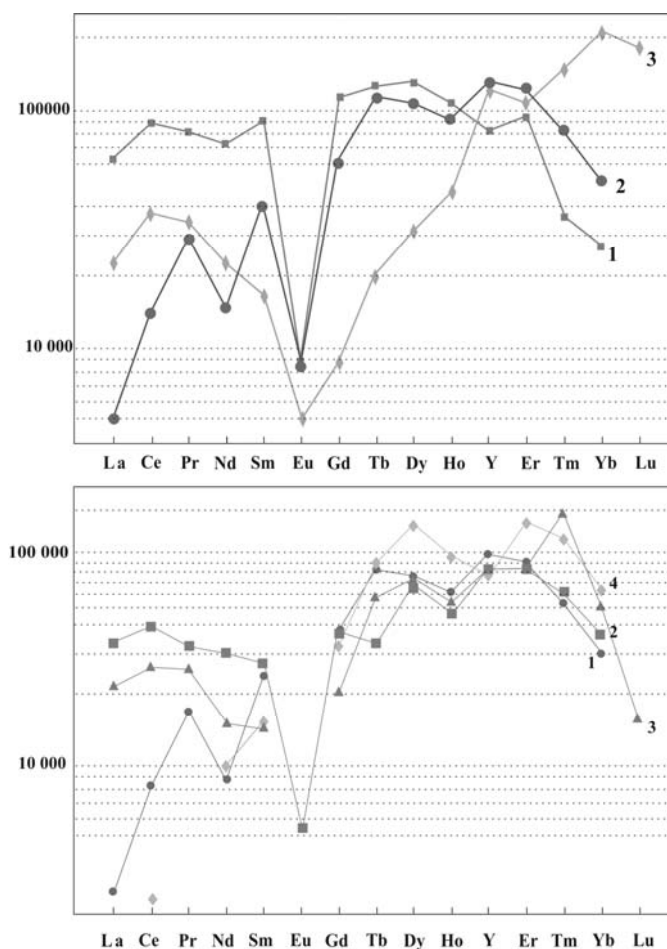


Рис. 2. Вверху – распределение REE в гадолините-(Y): 1 – гадолинит-I, 2 – гадолинит-II, Белые тундры, 3 – Вюнцпахк, Кольский п-ов. Внизу – распределение REE в гадолините -(Y) (II) и ассоциирующих минералах в пегматите Белых тундр: 2 – бритолит-(Y), 3 – иттриалит-(Y), 4 - фергусонит-(Y).

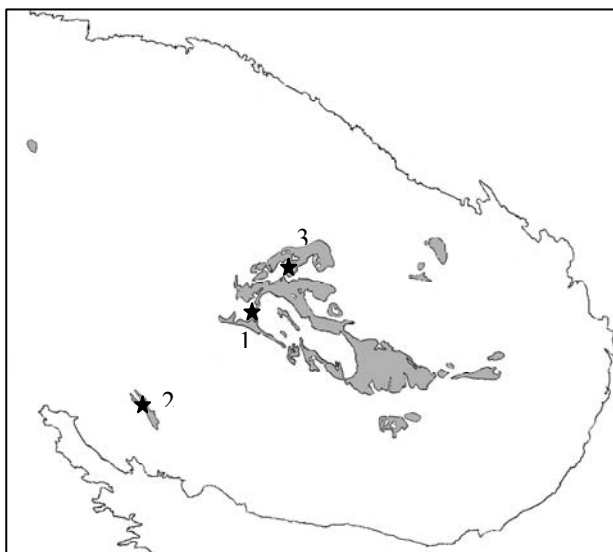
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-05-64484) и Фонда содействия отечественной науке.

### Список литературы

1. Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Сорохтина Н.В. Исследование состава минералов группы гадолинита из амazonитовых рандпегматитов Кольского полуострова // Вестник МГТУ. 2002. Т. 5, № 1. С. 61-70.

# **К ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ГАДОЛИНИТА-(Y) В ПОРОДАХ ЩЕЛОЧНО-ГРАНИТНОЙ ФОРМАЦИИ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА**

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



Гадолинит является широко распространенным минералом амазонитовых рандпегматитов и метасоматитов в Западно-Кейвском массиве щелочных гранитов. Все известные к 2003 г. находки гадолинита в этих образованиях характеризовались природным метамиктным состоянием и восстанавливали кристаллическое строение только после прокаливании. Следует подчеркнуть, что природный кристаллический гадолинит и в других месторождениях мира очень редок – известны лишь его единичные находки [1,2,3,10]. Вполне закономерен интерес, вызванный установлением кристаллического «гадолинита» (точнее – минерала группы гадолинита) сразу в трех месторождениях Кольского п-ова: 1) внутригранитное редкометалльное пегматитовое тело центральной части массива Белые тундры, 2) амазонитовые пегматиты эндоконтактной зоны Канозерского массива и 3) пегматиты Ровозера. Все они представляют щелочно-гранитную формацию Кольского п-ова (Рис. 1).

Рис. 1. Схема пород щелочно-гранитной формации Кольского п-ова. Цифрами обозначены: 1 – массив Белые тундры, 2 – Канозерский массив, 3 – Ровозеро.

Таблица 1. Систематика минералов группы гадолинита (# - дефицит позиции).

В структурном типе гадолинита кристаллизуются минералы с общей формулой  $A_2BC_2T_2X_{10}$ , представляющие разные классы химических соединений. К силикатной части (позиция Т занята кремнием ± бор) относится группа гадолинита, в которой выделяют восемь минеральных видов (Табл. 1).

Минерал	A	B	C	T	X
Гадолинит-(Y)	Y	Fe <sup>2+</sup>	Be	Si	O
Гадолинит-(Ce)	Ce	Fe <sup>2+</sup>	Be	Si	O
Минасжераисит-(Y)	Y	Ca	Be	Si	O
Кальциогадолинит	Ca, Y	Fe <sup>3+</sup>	Be	Si	O
Хингганит-(Y)	Y	#	Be	Si	O, OH
Хингганит-(Yb)	Yb	#	Be	Si	O, OH
Хингганит-(Ce)	Ce	#	Be	Si	O, OH
Кальциобеборосилит	Ca, Y	#	Be, B	Si	O, OH

В основе структуры гадолинита лежат слои двух типов, чередующиеся через один. Слои первого типа образованы вершинносвязанными изолированными тетраэдрами [SiO<sub>4</sub>] и [BeO<sub>4</sub>]. Слои второго типа образованы октаэдрами катионов В и восьмивершинниками катионов А (томсоновские кубы) (Рис. 2).

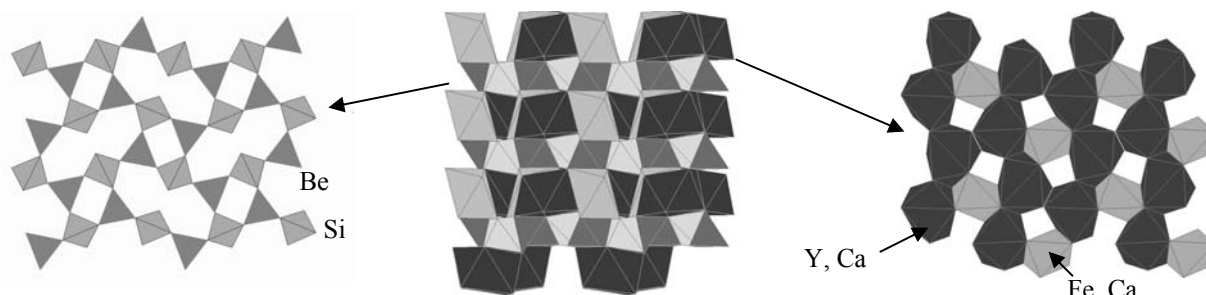


Рис. 2. Кристаллическая структура гадолинита.

Важным аспектом минералогии и кристаллохимии группы гадолинита является существование двух ветвей – «минасжераиситовой» и «хингганитовой». В минасжераисите позиция В вместо двухвалентного железа заселена кальцием. Несмотря на то что «минасжераисит» является официально утвержденным минеральным

видом, в мире известна всего лишь одна его находка в Бразилии, но химическим анализом установлено большое количество примесей, не свойственных минералам группы (в частности, 14 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [6]. Поэтому вести обсуждение причин кристалличности гадолинита в направлении «минасжераиситовой» ветви представляется некорректным. Хингганит является безжелезистым аналогом гадолинита, в котором позиция В оказывается в значительной степени незаполненной. Известен минерал в достаточно большом числе месторождений мира, а также на Кольском п-ове (г. Плоская). Выделяется хингганит своим кристаллическим состоянием в природных образцах, что предположительно можно связывать именно с незаполнением октаэдрической позиции. Существенный дефицит  $\text{Fe}^{2+}$  и соответственно меньшие процессы окисления его до трехвалентного состояния могли сохранить ненарушенными связи в кристаллической решетке и саму решетку.

Вероятно существования и третьей ветви – «кальциогадолинитовой», единственный представитель которой – кальциогадолинит – получен экспериментально и пока достоверно не известен в природе. В данном случае сохранение кристалличности возможно за счет вхождения  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$  и одновременной заменой  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  для компенсации валентности. И в этом случае отсутствие процессов окисления железа может быть причиной сохранения кристаллического состояния минерала.

В связи с вышесказанным вопрос кристалличности гадолинита в месторождениях Кольского п-ова имеет две стороны: 1) связано ли сохранение кристаллического состояния с особенностями заполнения кристаллохимических позиций по хингганитовому типу и, соответственно, имеем ли мы дело с собственно гадолинитом, или 2) кристалличность минерала связана с особенностями состава.

Полученные данные рентгенографии позволяют однозначно отнести образцы минералов из Белых тундр (БТ-216), Канозера (КН-18) и Ровозера (РО-1-2) к группе гадолинита. Для более точной диагностики (определение минерального вида), а также выявления каких-либо особенностей рентгенометрических характеристик образцов были привлечены рентгенограммы сравнения – хингганита-(Y) и прокаленного при  $900^\circ\text{C}$  природного метамиктного гадолинита-(Y) (Табл. 2). Для последующего рассмотрения и выводов важно отметить, что рентгенограммы образцов и рентгенограммы сравнения были получены в одних и тех же условиях (камера РКД 57.3 мм, нефилтрованное Fe-излучение), что дает возможность сопоставлять относительные интенсивности отражений.

Таблица 2. Рентгенограммы образцов группы гадолинита.

Образец	Хингганит-(Y)		КН-18		РО-1-2		БТ-216		Гадолинит-(Y)	
hkl	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
110	5	5.96	3	6.19	1	6.16				
200	1	4.90								
001	5	4.69	2	4.82	7	4.74	7	4.79	8	4.76
210	3	4.11	4	4.26	4	4.21	3	4.23	2	4.23
111	5	3.71	2	3.79	2	3.77	1	3.79		
120	3	3.54			3	3.54	2	3.53	4	3.52
201	4	3.41	3	3.47	3	3.45				
211	9	3.10	9	3.17	10	3.14	10	3.16	9	3.13
220.310	2	3.01							3	3.07
021	3	2.95	3	3.01	3	2.97	3	2.99	5	2.94
121	10	2.82	10	2.87	10	2.85	10	2.86	10	2.83
311	7	2.54	7	2.59	9	2.57	9	2.60	10	2.56
400.320	1	2.47			1	2.45				
130	1	2.42							1	2.44
002.410	4	2.35	1	2.40	3	2.37	2	2.39	4	2.37
012.230	5	2.25	3	2.27	4	2.26	2	2.26	2	2.24
031(r), 321(x)	6	2.19	4	2.21	4	2.23	2	2.22	4	2.21
131(r), 401(x)	2	2.17							1	2.17
202	2	2.116								
411	2	2.087							1	2.12
420.212	1	2.047								
231	3	2.027	1	2.06	3	2.047			1	2.03

Примечания: (r), (x) – hkl для гадолинита и хингганита соответственно. Хингганит-(Y) – «голотип» (обр. № 80-156) г. Плоская, Кольский п-ов, гадолинит – прокаленный при  $900^\circ\text{C}$  (1 час) природный метамиктный гадолинит, Канозеро, Кольский п-ов, с наиболее типичным химическим составом (обр. ГИМ 1113).

Сравнение рентгенограмм показало, что значения межплоскостных расстояний всех исследуемых образцов ближе к d «классического» (прокаленного) гадолинита-(Y), но при этом смещены, как правило, в сторону больших значений. Существенные различия рентгенограмм связаны с распределением относительных интенсивностей отражений.

Анализ этих различий с привлечением литературных данных по структурным и рентгенометрическим исследованиям минеральных фаз группы гадолинита позволил выделить ряд информативных отражений, спе-

цифичных для хингганита, с одной стороны, и гадолинита, с другой. Для рассматриваемых рентгенограмм эти отражения представлены в виде Табл. 3 и штрих-диаграммы (Рис. 3).

Таблица 3. Характеристические отражения минералов группы гадолинита.

hkl	110	001	111	120	201	311	002, 410	012, 230	031(г), 321(х)
Хингганит-(Y)	5.96(5)	4.69(5)	3.71(5)	3.54(3)	3.41(4)	2.54(7)	2.35(4)	2.25(5)	2.19(6)
КН-18	6.19(3)	4.82(2)	3.79(2)	-	3.47(3)	2.59(7)	2.40(1)	2.27(3)	2.21(4)
РО-1-2	6.16(1)	4.74(7)	3.77(2)	3.54(3)	3.45(3)	2.57(9)	2.37(3)	2.26(4)	2.23(4)
БТ-217	-	4.79(7)	-	3.53(2)	-	2.60(9)	2.39(2)	2.26(2)	2.22(2)
Гадолинит-(Y)	-	4.76(9)	-	3.52(4)	-	2.56(10)	2.37(4)	2.24(2)	2.21(4)

Примечания: (г), (х) – hkl для гадолинита и хингганита соответственно, в ( ) указаны относительные интенсивности линий.

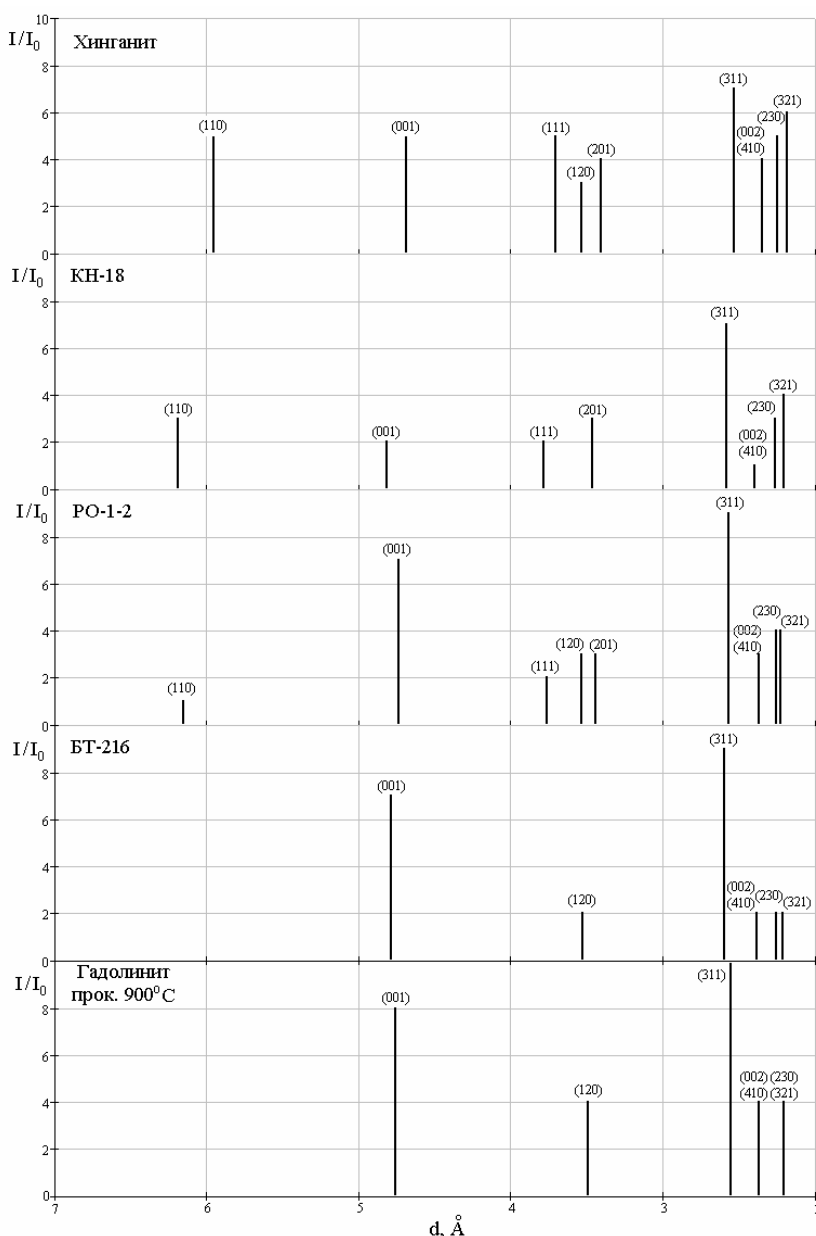


Рис. 3. Столбиковая рентгенограмма образцов группы гадолинита.

Сравнивая интенсивности соответствующих отражений (высота линий), а также их взаимное расположение, можно отметить следующее. Из изученных образцов минерал Белых тундр (обр. БТ-216) рентгенографически наиболее близок прокаленному гадолиниту-(Y).

Отличия диаграммы минерала из Ровозера (РО-1-2) от диаграммы гадолинита-(Y) также незначительны – присутствует слабая линия (110) и несколько уширена, измеренная по краям, линия (120)+(201).

В образце КН-18 (пегматиты Канозерского массива) присутствует достаточно выраженная линия (110), что в сочетании со слабой (001) указывает уже на близость к диаграмме хингганита-(Y), но при несколько более высоких значениях  $d$ . Отражение (111) становится интенсивнее; а отражения (120) и (201) заметно разрешены, причем (201) усиливается. Лучше разрешена и пара линий (230) и (321), ставшая сильнее соседней (002)+(410). Отражение (311), напротив, стало несколько слабее. Такое распределение относительных интенсивностей свидетельствует о заполнении кристаллохимических позиций в данном образце по типу хингганита, т.е. с большим дефицитом катиона в позиции В.

Можно предположить, что и кристалличность этого образца связана именно с его структурной близостью к хингганиту. Возвращаясь к полной рентгенограмме этого образца (Табл. 2), отметим, что общее число отражений меньше, чем у хингганита и они более диффузные, т.е. степень его кристалличности ниже, возможно именно из-за несоответствия гадолинитовых  $d$  и хингганитовых  $I$ .

Химический состав образцов кристаллического гадолинита анализировался микрозондовым методом. Образцы минералов Белых тундр и Ровозера близки по составу, обладая высоким содержанием FeO и низким CaO. Различия устанавливаются в содержании Y и REE (Табл. 4). Заполнение кристаллохимических позиций катионов происходит с дефицитом. Тем не менее, полученные коэффициенты указывают на заполнение позиций по «гадолинитовому типу», что соответствует результатам рентгенометрических исследований. «Гадолинитоподобный» минерал Канозера выделяется высоким содержанием Ca и низким Fe. Заполнение кристаллохимических позиций происходит с существенным дефицитом по «хингганитовому типу», как и было предположено выше по рентгенометрическим характеристикам.

Дефицит позиции А предполагает вхождение «высокого» кальция именно в эту позицию, то есть смещение состава в сторону «кальциогадолинита», а не «минасжерасита».

Проведенные исследования не позволяют сделать окончательные выводы о причинах кристалличности гадолинита в месторождениях Кольского п-ова. Но можно отметить следующее.

1. Рентгенометрические характеристики и химический состав гадолинита Белых тундр и Ровозера близки к соответствующим значениям «классического» гадолинита-(Y). Сохранение кристаллического состояния может быть связано с присутствием значительных количеств  $Fe^{3+}$  вместо  $Fe^{2+}$  и, соответственно, меньшим окислением, приводящим к разрыву химических связей и метамиктному состоянию минералов. Это может быть решено только исследованием валентного состояния железа.

2. «Гадолинит» Канозера по данным рентгенометрических исследований смещается в сторону хингганита с заполнением кристаллохимической позиции В с большим дефицитом. Значительный дефицит позиции В ( $\approx 0.2$  вместо 1 в теоретической формуле) следует и из результатов микрозондовых исследований. Кальций входит, вероятно, в кристаллохимическую позицию Y, поскольку она дефицитна с одновременным  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ , смещающим состав в сторону кальциогадолинита. Указанные особенности состава и заполнения позиций могут являться причиной кристалличности минерала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-05-64484) и Фонда содействия отечественной науке.

### Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Петрова Е.А., Сидоренко Г.А., Иванова Т.И. О кристаллическом гадолините // Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. – М.: Наука, 1961. – С. 148-151.
4. Расцветаева Р.К., Пушаровский Д.Ю., Пеков И.В., Волошин А.В. Кристаллическая структура "кальцибеборосилита" и ее место в изоморфном ряду датолит-гадолинит // Кристаллография. 1996. Т. 41, № 2. С. 235-239.
5. Якубович О.В., Матвиенко Е.Н., Волошин А.В., Симонов М.А. Кристаллическая структура хингганита-(Yb)  $(Y_{0.51}TR_{0.56}Ca_{0.13})Fe_{0.065}Be[SiO_4](OH)$  // Кристаллография. 1983. Т. 28, № 3. С. 457-460.
6. Foord E.E. Minasgeraisite, a new member of the gadolinite group from Minas Gerais, Brazil // Amer. Miner. 1986. V 71, N 3-4. P 603-607.
7. Ito J., Hafner S.S. Synthesis and study of gadolinite s// Amer. Miner. 1974. V 59. P 700-708.
8. Miyawaki R., Nakai I., Nagashima K. A refinement of the crystal structure of gadolinite // Amer. Miner. 1984. V 69, N 9-10. P 948-953.
9. Pezzotta F., Diella V. and Guastoni A. Chemical and paragenetic data on gadolinite-group minerals from Baveno and Cuasso al Monte, southern Alps, Italy // Amer. Miner. 1999. V 84. P 782-789.

Таблица 4. Химический состав (мас. %) и формульные коэффициенты (ФКК) на основе T(Si)=2 минералов группы гадолинита.

	БТ-216		РО-2		КН-18	
	мас. %	ФКК	мас. %	ФКК	мас. %	ФКК
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,43	1,378	25,24	1,174	22,21	0,770
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,41	0,394	25,88	0,759	10,49	0,218
CaO	0,9	0,075	0,38	0,036	7,13	0,497
Сумма А		1,847		1,969		1,485
FeO	12,35	0,800	11,75	0,859	3,37	0,184
MnO	0,11	0,007	0,08	0,006	0,18	0,010
ZnO	0,07	0,004		0,000		0,000
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,002	0,08	0,005	0,04	0,002
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,009		0,000		0,000
Сумма В		0,823		0,870		0,195
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,000		0,000	0,64	0,049
SiO <sub>2</sub>	25,81	2,000	22,87	2,000	30,71	2,000

## ЛОКАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПРАВИЛЬНОСТИ РАЗБИЕНИЯ ЕВКЛИДОВОЙ ПЛОСКОСТИ И ДВУМЕРНОЙ СФЕРЫ

*Е.В. Коломейкина, Московский государственный университет, г. Москва*

Известно, что в кристалле расположение атомов периодически, сколь угодно большой фрагмент повторяется бесконечное число раз. Расположение ближних атомов по отношению к данному атому кристалла обусловлено химическими связями. В свое время автор знаменитой “белой” книги “Очерки о структурной минералогии” академик Н.В. Белов задавался вопросом: как располагаются дальние атомы относительно данного атома, и почему, например, 501-й атом знает свое место в кристалле? С подачи ученика Н.В. Белова кристаллографа Р.В. Галиулина, сотрудничавшего с Б.Н. Делоне и его учениками, этот вопрос был сформулирован в виде следующего математического утверждения. Пусть окружение каждого атома одинаково в пределах какого-то шара заданного радиуса. Необходимо найти те условия, при которых продолжение обеспечит правильность системы атомов. Напомним, что система атомов называется *правильной системой точек*, если для ее любых двух атомов существует движение, переводящее один атом в другой и всю систему атомов в себя.

Ответ на поставленный вопрос был найден четверть века назад группой учеников Б.Н. Делоне и представлен в виде “локальной теоремы”. Поскольку минерал представляет собой вещество однородное, то есть в любом сколь угодно малом его участке не может накапливаться бесконечное количество атомов, и одновременно вещество не может быть сильно разреженным, вводим понятие  $(r, R)$ -системы, отвечающее за однородность системы атомов. Множество атомов (точек)  $X$  является  $(r, R)$ -системой, если в любом открытом шаре радиуса  $r$  содержится не более 1 точки множества  $X$ , а в любом замкнутом шаре радиуса  $R$  содержится не менее 1 точки множества  $X$ . Определим понятие *звезды радиуса  $k$*  для точки  $x$  из множества  $X$ . В шар с центром в точке  $x$  радиуса  $k$  попадают какие-то точки множества  $X$ . Соединим их с точкой  $x$  отрезками, получим звезду  $Star_x(k)$  точки  $x$ . Две звезды *конгруэнтны*, если одну из них можно перевести в другую движением. Обозначим через  $S_x(k)$  *группу симметрий звезды радиуса  $k$*  в точке  $x$ . Итак, сформулируем локальную теорему в терминах системы точек [1].

**Локальная теорема для  $(r, R)$ -систем.**  $(r, R)$ -система точек пространства  $X^n$  является правильной тогда и только тогда, когда найдется такой радиус  $k$ , что следующие два условия выполняются: (1) все звезды радиуса  $k$  попарно конгруэнтны, т.е. для любых  $x$  и  $x' \in X$ :  $Star_x(k) = Star_{x'}(k)$ . и (2) для любого  $x \in X$ :  $S_x(k) = S_x(k - 2R)$ .

Эта теорема подтверждает периодичность строения кристалла. В дальнейшем были предприняты попытки найти наименьший радиус конгруэнтности, обеспечивающий правильность системы точек на обычной евклидовой плоскости. М.И. Штогрин доказал, что если все  $4R$ -звезды конгруэнтны, то система точек плоскости правильная. Для трехмерного пространства комбинаторным перебором им же показано, что достаточно конгруэнтности  $10R$ -звезд, но это не наименьший радиус. Н.П. Долбилин улучшил этот результат до  $8R$ . Есть гипотеза, что хватит конгруэнтности  $6R$ -звезд.

Каждой точке  $x$  множества  $X$  можно поставить в соответствие, например, область Дирихле-Вороного, поэтому  $(r, R)$ -системе точек пространства  $E^n$  можно поставить в соответствие разбиение пространства  $E^n$  на многогранники. Пусть  $X^n$  является пространством постоянной кривизны (евклидовым, сферическим или пространством Лобачевского размерности  $n$ ). *Разбиением пространства  $X^n$  на многогранники* называется бесконечное множество  $T$ , состоящее из многогранников  $P_1, P_2, \dots$  таких, что их объединение совпадает со всем пространством  $X^n$ , и любые два из этих многогранников пересекаются, как максимум, по элементам границы (граням, ребрам, вершинам).

Мы будем рассматривать только *нормальные разбиения* пространства  $X^n$  (или разбиения грань-в-грань), иными словами, разбиения, в которых любые два многогранника либо не пересекаются вовсе, либо пересекаются по целой, общей для обоих многогранников, грани, (Рис. 1). На Рис. 2 представлено разбиение типа “кирпичная кладка”, которое не является примером нормального разбиения евклидовой плоскости.

Важными примерами разбиений пространства являются правильные разбиения.

**Определение 1.** Разбиение пространства  $X^n$  на многогранники называется *правильным*, если его группа симметрий действует на множестве многогранников разбиения транзитивно. Транзитивность действия группы симметрий состоит в том, что для любых двух многогранников  $P_1$  и  $P_2$  существует движение  $g$ , которое переводит первый многогранник во второй и само разбиение в себя. Пример правильного нормального разбиения представлен на Рис. 1.

Напомним, что с точки зрения разбиений кристалл является мультиправильным разбиением. Существует аналог локальной теоремы – локальная теорема для разбиений пространства на многогранники. Перед тем как ее сформулировать, дадим ряд определений. Аналогом звезды радиуса  $k$  будет окружение многогранника соседними многогранниками, называемое *коронай радиуса  $k$* . Дадим определение полной и неполной короны многогранника  $P$ .

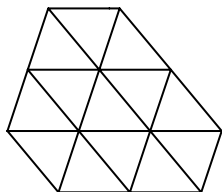


Рис. 1. Пояснения в тексте.

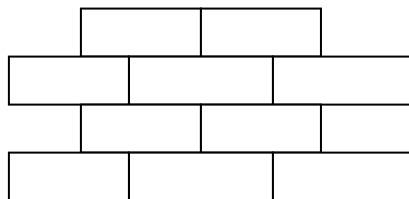


Рис. 2. Пояснения в тексте.

**Определение 2.** *Полной короной радиуса 1* многогранника  $P$  разбиения некоторого пространства  $X^n$  назовем совокупность многогранников данного разбиения, смежных с  $P$  по каким-нибудь элементам границы многогранника  $P$  (граням, ребрам или вершинам, Рис. 1). Индуктивно определяем корону радиуса  $k$ . Если корона радиуса  $k-1$  уже определена, то короной радиуса  $k$  называется совокупность многогранников, смежных с многогранниками короны радиуса  $k-1$  по границе.

**Определение 3.** *Неполной короной радиуса 1* или просто *короной радиуса 1* многогранника  $P$  разбиения  $T$  пространства  $X^n$  называется совокупность многогранников данного разбиения, смежных с многогранником  $P$  только по  $(n-1)$ -мерным граням.

Определение 3 можно распространить на короны любого радиуса. Для евклидовой плоскости короной радиуса 1 называется совокупность многоугольников данного разбиения, смежных с  $P$  только по сторонам. На Рис. 1 представлена полная корона многоугольника, а на Рис. 3 – неполная корона. На Рис. 4 дана неполная корона квадрата, на Рис. 5 – один из вариантов неполной короны равнобокой трапеции.

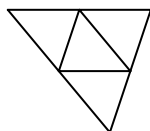


Рис. 3.

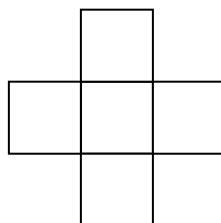


Рис. 4.  
(Пояснения в тексте)

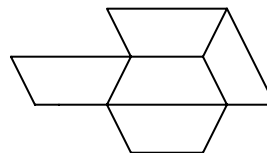


Рис. 5.

**Определение 4.** Для короны  $C(P)$  с центром в  $P$  движение  $g$ , которое переводит в себя одновременно ее центр  $P$  и саму корону  $C(P)$ , называется *симметрией короны  $C(P)$* .

**Определение 5.** Короны  $C(P_1)$  и  $C(P_2)$  двух многогранников  $P_1$  и  $P_2$  данного разбиения  $T$  *конгруэнтны*, если существует движение  $g$  такое, что  $g(P_1)=P_2$  и  $g(C(P_1))=C(P_2)$ . Движение  $g$  не обязано быть симметрией разбиения  $T$ .

Обозначим группу симметрий короны  $C(P)$  радиуса  $k$  через  $S_k(P)$ . В работе [4] доказана теорема, которая подтверждает интуитивное представление о локальных причинах правильности строения кристаллов. Б.Н. Делоне, М.И. Штогрин, Н.П. Долбилин и Р.В. Галиулин нашли объяснение тому, что из попарной конгруэнтности корон некоторого радиуса следует конгруэнтность корон любого большего радиуса, что в свою очередь эквивалентно правильности разбиения. Сформулируем эту теорему, называемую также локальной теоремой.

**Локальная теорема для разбиений.** Разбиение  $T$  пространства  $X^n$  является правильным тогда и только тогда, когда существует натуральное  $k$  такое, что: (1) все короны радиуса  $k$  попарно конгруэнтны, (2) для лю-



бого  $P \in T$ :  $S_{k-1}(P) = S_k(P)$ . Более того, если разбиение  $T$  удовлетворяет условиям (1) и (2), то при  $i \geq k$  имеем стабилизацию группы симметрий корон  $S_i(P) = S_k(P)$ .

Из этой теоремы и того факта, что с ростом радиуса короны группа симметрий короны беднеет, вытекает замечательное следствие.

**Следствие.** Если все короны радиуса 1 в разбиении  $T$  пространства  $X^n$  попарно конгруэнтны и группа симметрий многогранника тривиальна, то разбиение правильное.

Для пространства  $E^3$  существовала гипотеза о том, что для обеспечения правильности разбиения пространства достаточно попарной конгруэнтности корон радиуса 1, но П. Энгель нашел разбиение  $E^3$  на многогранники, в котором все короны радиуса 1 конгруэнтны, но разбиение правильным не является. Для евклидовой плоскости дело обстоит довольно просто. Н.П. Долбилин и D. Schattschneider, опираясь на локальную теорему и следствие из нее, доказали, что для правильности разбиения плоскости достаточно конгруэнтности полных корон радиуса 1 [5].

**Теорема 1.** Если в разбиении евклидовой плоскости все полные короны радиуса 1 попарно конгруэнтны, то разбиение правильно.

Автором показано, что если взять неполные короны, то их попарной конгруэнтности уже будет достаточно для установления правильности разбиения плоскости [2]. Этот результат улучшает результат Теоремы 1. То же верно для двумерной сферы.

**Теорема 2.** Если в разбиении евклидовой плоскости  $E^2$  все неполные короны радиуса 1 попарно конгруэнтны, то разбиение правильно.

**Теорема 3.** Если в разбиении двумерной сферы  $S^2$  все неполные короны радиуса 1 попарно конгруэнтны, то разбиение сферы правильно.

Для двумерной плоскости Лобачевского конгруэнтности корон радиуса 1 уже недостаточно [3]. При доказательстве используются методы предыдущих работ, а именно методы теории выпуклых многогранников, локальная теорема, ее следствия для многоугольников, не обладающих осью симметрии, и комбинаторные методы.

### **Список литературы**

1. Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И., Галиулин Р.В. Локальный критерий правильности системы точек // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1976. Т. 227, № 1. С. 319-322.
2. Коломейкина Е.В. Локальные условия правильности разбиения евклидовой плоскости // Чебышевский сборник. 2003. Т.5, вып. 3 (11). С. 31-51.
3. Boroczky K. Gombkitol tesek all ando gorbuletu terekben // Mat. Lapok. 1974. V 25. P 265–306; 1975. V 26. P 67–90.
4. Dolbilin N.P., Schattschneider D. The local theorem for tilings // Quasi Crystals and Discrete Geometry. Fields Institute Monographs. Amer. Math. Soc. 1998. P. 193-200.
5. Schattschneider D., Dolbilin N.P. One corona is enough for the Euclidean plane // Quasi Crystals and Discrete Geometry. Fields Institute Monographs. Amer. Math. Soc. 1998. P. 207-246.

## ТИТАНАТЫ НИКЕЛЯ И ДРУГИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИЗОСТРУКТУРНЫЕ С ИЛЬМЕНИТОМ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ

**Р.П. Лиферович, Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты**  
**Р.Х. Митчелл, Университет Лейкхед, Тандер Бей, Онтарио, Канада**

Ромбоэдрический титанат никеля  $\text{NiTiO}_3$  при нормальных давлении и температуре изоструктурен с ильменитом [1]. Известна единственная находка природного никельсодержащего ильменита [2]. Этот необычный ильменит лишь упоминается в связи с импактитами Saaksjarvi (Финляндия) без каких-либо конкретных данных о составе и кристаллической структуре. Содержание оксида никеля в данном ильмените составляет несколько весовых процентов [Баджиков Д.Д., перс. сообщение]. Синтетические аналоги никельсодержащего ильменита и других минералов этой группы, содержащих Ni, не описаны.

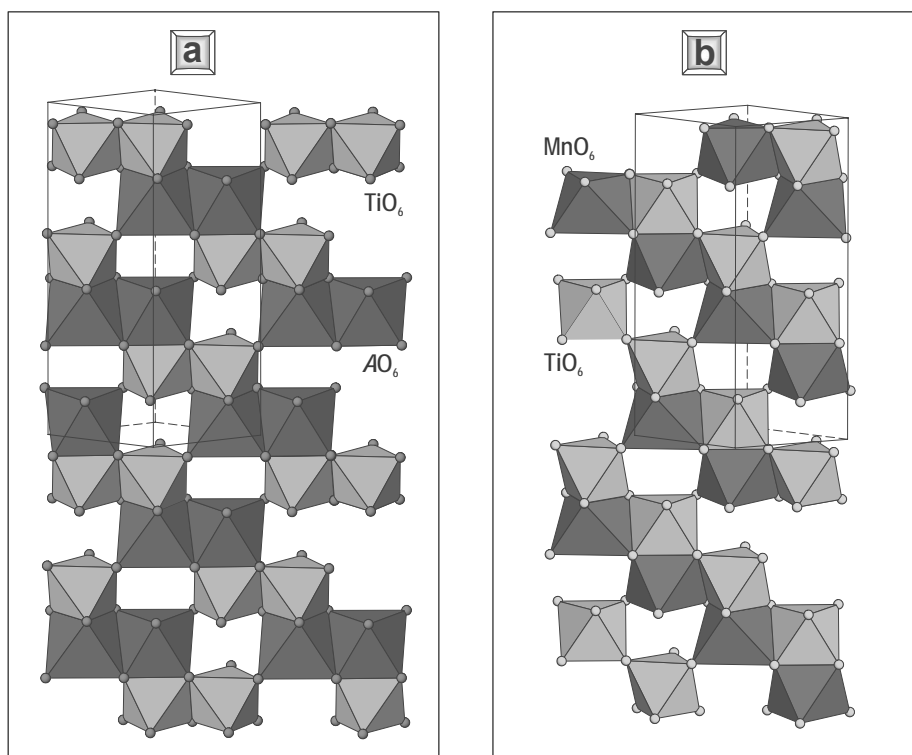


Рис. 1. Кристаллическая структура типа ильменита, впервые синтезированного  $\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Zn}_{1/4}\text{Mg}_{1/4}\text{TiO}_3$  (а) и ниобата лития (б) [3].

Основанная на гексагональной плотнейшей упаковке, структура ильменита является полностью упорядоченной производной (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) от разупорядоченной centrosymmetric структуры корунда ( $R\bar{3}c$ ). Структура ильменита толерантна к искажениям, вызванным внешними факторами (давление, температура) и внутренними напряжениями, вызванным изоморфными замещениями. Они имеют место в основной в первой октаэдрической позиции  $^{VI}A$  и связаны с замещениями катиона  $\text{Fe}^{2+}$  дивалентными катионами других переходных элементов. При высоком ( $\approx 6$  GPa и выше [3]) давлении или температуре структуры ильменитового типа могут претерпевать  $R\bar{3}c \rightarrow R3c$  фазовый переход с изменением стиля сочленения координационных октаэдров  $\text{AO}_6$  и  $\text{TiO}_6$ , в результате чего образуется структура, аналогичная структуре ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (Рис. 1), которая известна своими необычными электрическими и магнитными свойствами [3]. Такого рода фазовые переходы помимо ильменита (*sensu lato*  $\text{FeTiO}_3$ ) известны для других титанатов, изоструктурных с ним при обычных условиях, включая  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{MnTiO}_3$  и  $\text{MgTiO}_3$  [4-7]. При сверхвысоких давлениях соединения типа  $\text{ATiO}_3$  претерпевают еще один фазовый переход благодаря перестройке до перовскитоподобной структуры  $Pbnm$  (структурный тип феррита гадолиния) [7]. Фазовые переходы  $R\bar{3}c \rightarrow R3c \rightarrow Pbnm$  имеют сложную природу и их непосредственное изучение затруднено кинетическими факторами и эффектом гистерезиса [3].

Цель данной работы – экспериментальное подтверждение существования и стабильности при стандартных условиях двойных, тройных и четверных титанатов никеля и переходных металлов (за исключением железа, поскольку Fe-Ni ильмениты уже известны в природе) и изучение их структур.

### Экспериментальная часть

Титанаты никеля и других сидерофильных элементов приготовлены в качестве керамик путем отжига стехиометрических смесей NiO, MnCO<sub>3</sub>, ZnO, MgO и TiO<sub>2</sub>. Ильменитоподобные Ni-Mn- и Ni-Zn-Mg-Mn-титанаты получены в результате 24-часового синтеза при 1000 °С; NiTiO<sub>3</sub>, Ni-Mg- и Ni-Zn-Mg-титанаты получены только при дальнейшем синтезе при температуре 1125 °С в течение последующих 24 часов. Соответствие химического состава и гомогенность полученных керамик проверялась с помощью энергодисперсионного анализа с использованием электронного микроскопа Jeol JSM-5900. Пошаговые порошковые дифрактограммы сняты при нормальных условиях с использованием дифрактометра Philips 3710 (T = 20 °С; CuK $\alpha$ ; 2 $\theta$  = 10°-120°,  $\Delta 2\theta$  шаг 0.02°; время пошаговой экспозиции 4 сек) [8]. Структуры титанатов никеля решены методом Ритвельда с помощью программного пакета TOPAS 2.1 в режиме фундаментальных параметров [9].

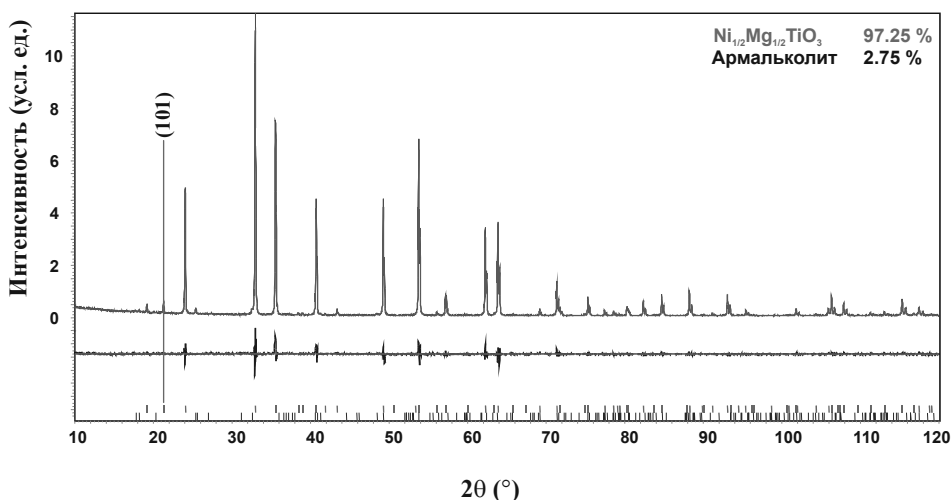


Рис. 2. Дифрактограмма Ni-Mg титаната, изоструктурного с ильменитом.

### Результаты

Никель-ильменит NiTiO<sub>3</sub> успешно синтезирован, его кристаллохимические характеристики (Табл. 1, 2) близки к ранее опубликованным [1]. Это позволяет рассматривать в качестве достоверных кристаллохимические параметры остальных, более сложных титанатов.

Сложные Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> и Ni<sub>1/4</sub>Zn<sub>1/4</sub>Mg<sub>1/4</sub>Mn<sub>1/4</sub>TiO<sub>3</sub> титанаты, в которых  $R_A^{2+} > 0.75 \text{ \AA}$  и фактор толерантности по Гольдшмиду ( $t$ ) немного превышает 0.75 (Табл. 1), получены при 1000 °С. Сложные титанаты Ni<sub>1/2</sub>Mg<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> и Ni<sub>1/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>Mg<sub>1/3</sub>TiO<sub>3</sub>, для которых  $R_A^{2+} \ll 0.75 \text{ \AA}$  и  $t < 0.75$  (Табл. 1), не формируются при температурах ниже 1125 °С. Несмотря на присутствие незначительных побочных фаз типа рутила, бунзенитоподобного оксида (кубический АО с переменными количествами Ni, Mg, Zn и Mn) Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и/или армальколита, энергодисперсионный анализ показал соответствие их химических составов стехиометрии ATiO<sub>3</sub> в пределах точности определения, что также подтверждено в дальнейшем решением заселенности катионных позиций методом Ритвельда. Рентгенограммы всех рассматриваемых титанатов содержат рефлексы типа " $h\ 0\ l$ ;  $l$  нечетн." (Рис. 2) которые обусловлены упорядоченным распределением катионов  $A^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  в чередующиеся слои октаэдров структуры ильменита [10] и не характерны для неупорядоченной структуры типа корунда и структуры типа ниобата лития.

Отсутствие отражений на рентгенограммах, дополнительных по отношению к отражениям структуры  $R\bar{3}$  (ильменит), указывает на неупорядоченное заполнение  $^{vi}A$  позиции кристаллической решетки двухвалентными катионами никеля, марганца, магния и цинка несмотря на значительную разницу их эффективных катионных радиусов в октаэдрической координации.

Аналогично собственно ильмениту (FeTiO<sub>3</sub>), пирофаниту (MnTiO<sub>3</sub>) и синтетическому NiTiO<sub>3</sub>, степень искажения АО<sub>6</sub> октаэдров в структуре сложных никель-ильменитов ниже, чем степень искажения сопряженных с ними TiO<sub>6</sub> октаэдров. Катионы  $A^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  смещены относительно центров координационных октаэдров АО<sub>6</sub> и TiO<sub>6</sub>. Более значительное отклонение позиционных параметров  $z$  (Табл. 2) от их теоретических величин для "усреднённого" катиона  $^{vi}A^{2+}$ , чем для  $^{vi}Ti^{4+}$  катиона (теоретические позиции  $1/3$  и  $1/6$ , соответственно), указывает на то, что в структуре никель-ильменитов с более крупным "средним"  $A^{2+}$  катионом (и более высоким "фактором толерантности Гольдшмидта", описывающим соразмерность катионно-анионных пар в плотноупакованной

структуре), параметры искажения углов "анион-катион-анион" в пределах  $AO_6$  октаэдров выше, чем степень искажения сопряжённых  $TiO_6$  октаэдров и напротив, степень углового искажения  $AO_6$  октаэдров с небольшим  $A^{2+}$  катионом ( $t \leq 0.75$ ) ниже, чем степень искажения  $TiO_6$  октаэдров.

Таблица 1. Параметры решения и кристаллохимические характеристики для титанатов никеля.

		1	2	3	4	5	6
${}^{vi}R_A^{2+}$	Å	0.83	0.76	0.745	0.717	0.705	0.69
$t^*$		0.786	0.762	0.756	0.747	0.742	0.737
$T_{synthesis}$	°C	-	1000	1000	1125	1125	1125

Фазовый состав

ATiO <sub>3</sub>	%	-	89.33	91.41	91.78	97.25	95.75
Прочие	%	-	Ru 3.91 AO 6.77	Ru 4.18 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 4.41	Ru 2.28 AO 5.94	Arm 2.75	Ru 1.55 AO 2.69

R-факторы

$R_{wp}$	%	-	11.49	11.16	10.74	11.06	11.17
$R_{Bragg}$	%	-	3.62	2.10	2.52	3.29	2.85
GOF		-	1.42	1.43	1.52	1.62	1.78
DW		-	1.16	1.11	1.02	0.96	0.86

Параметры элементарной ячейки

a	Å	5.139(0)	5.08828(5)	5.07833(4)	5.05445(3)	5.04175(3)	5.03084(4)
c	Å	14.283(0)	14.03823(16)	13.97863(15)	13.87373(12)	13.84948(12)	13.78821(13)
c/a		2.779	2.759	2.753	2.745	2.747	2.741
V	Å <sup>3</sup>	326.7	314.763(7)	312.204(6)	306.953(4)	304.879(5)	302.217(5)

Характеристики координационных полиэдров

<A-O1>	Å	2.195(1)	2.159(8)	2.095(6)	2.119(5)	2.102(4)	2.108(4)
$V_{AO_6}$	Å <sup>3</sup>	13.350(1)	12.869(8)	11.664(7)	12.232(6)	12.034(5)	12.179(5)
A-shift	Å	0.146	0.316	0.345	0.305	0.254	0.231
$\Delta_{AO_6}$		1.500	0.647	0.978	1.237	0.310	0.276
$\delta_{AO_6}$		101.58	84.94	88.82	66.71	52.86	46.82
<Ti-O1>	Å	1.980(1)	1.958(8)	2.106(6)	1.938(5)	1.969(4)	1.951(4)
$V_{TiO_6}$	Å <sup>3</sup>	9.972(1)	9.590(8)	10.525(7)	9.781(7)	9.791(4)	9.488(5)
Ti-shift	Å	0.186	0.290	0.295	0.300	0.299	0.308
$\Delta_{TiO_6}$		2.731	2.852	3.399	3.509	3.563	3.442
$\delta_{TiO_6}$		69.69	70.02	67.35	71.78	70.40	79.43

Примечания: 1. MnTiO<sub>3</sub> [11]; 2. Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>; 3. Ni<sub>1/4</sub>Mn<sub>1/4</sub>Zn<sub>1/4</sub>Mg<sub>1/4</sub>TiO<sub>3</sub>; 4. Ni<sub>1/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>Mg<sub>1/3</sub>TiO<sub>3</sub>; 5. Ni<sub>1/2</sub>Mg<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>; 6. NiTiO<sub>3</sub>. *Ru* рутил, *Arm* армальколит, *AO* твердые растворы типа бунзенита (*A* = Co, Ni).  ${}^{vi}R_A^{2+}$  средний эффективный радиус катиона в  ${}^{vi}A$  позиции.  $t^*$  фактор структурной толерантности по Гольдшмидту [12] для  $ABO_3$  соединений,  $t = (R_O + R_A)/[\sqrt{2}(R_O + R_B)]$ .

$\Delta_n$  коэффициент вариации длин связей в полиэдре,  $\Delta_n = [\sum (r_i - \bar{r})^2 / n]^{1/2} \cdot 10^3$ , где  $r_i$  и  $\bar{r}$  обозначают индивидуальные и средние длины связей в полиэдре, соответственно.  $\delta_n$  коэффициент вариации углов связей,  $\delta_4 = [\sum (\theta_i - 90)^2 / (n - 1)]^{1/2}$  где  $\theta_i$  – углы при центральном катионе. – нет данных.

## Заключение

Полученные экспериментальные данные указывают на существование твёрдых растворов между ромбоэдрическими титанатами никеля и других переходных металлов, отличных от железа, которые стабильны в воздушной среде при стандартных условиях. Очевидно, отсутствие подобных минеральных фаз Ni, Zn, Mg и Mn в природе обусловлено принципиально разной геохимией двухвалентных катионов этих переходных металлов, но не кристаллохимическими факторами.

Синтезированные титанаты, по аналогии с изоструктурными по отношению к ним ильменитом и гейкиелитом, являются устойчивыми к гипергенным процессам и механической абразии. Они могут найти применение для экологически-безопасного долговременного захоронения  ${}^{59}\text{Ni}$ ,  ${}^{63}\text{Ni}$  и других радионуклидов.

Работа выполнена при поддержке Канадского национального научно-исследовательского совета (NSERC) и геологического факультета университета Лейкхед, Канада.

Таблица 2. Позиционные параметры и изотропные факторы ( $\text{\AA}^2$ ).

Позиция	Соединение	x	y	z	$d_z$	$B_{iso}$
$^{vi}A$	$MnTiO_3^*$	0	0	0.36002(1)	0.02669	-
	$Ni_{1/2}Mn_{1/2}TiO_3$	0	0	0.3558(3)	0.02247	0.86(7)
	$Ni_{1/4}Mn_{1/4}Zn_{1/4}Mg_{1/4}TiO_3$	0	0	0.3580(2)	0.02467	0.75(7)
	$Ni_{1/3}Zn_{1/3}Mg_{1/3}TiO_3$	0	0	0.3553(2)	0.02197	0.60(6)
	$Ni_{1/2}Mg_{1/2}TiO_3$	0	0	0.3517(2)	0.01837	0.54(5)
	$Ni_{1/2}Zn_{1/2}TiO_3$	0	0	0.3501(1)	0.01677	0.59(4)
$^{vi}Ti$	$MnTiO_3^*$	0	0	0.14758(1)	-0.01909	-
	$Ni_{1/2}Mn_{1/2}TiO_3$	0	0	0.1460(3)	-0.02067	0.08(6)
	$Ni_{1/4}Mn_{1/4}Zn_{1/4}Mg_{1/4}TiO_3$	0	0	0.1456(2)	-0.02107	0.23(6)
	$Ni_{1/3}Zn_{1/3}Mg_{1/3}TiO_3$	0	0	0.1450(2)	-0.02167	0.39(5)
	$Ni_{1/2}Mg_{1/2}TiO_3$	0	0	0.1451(2)	-0.02160	0.40(4)
	$Ni_{1/2}Zn_{1/2}TiO_3$	0	0	0.1443(1)	-0.02237	0.50(5)
O(1)	$MnTiO_3^*$	0.3189(1)	0.0310()	0.24393(3)		-
	$Ni_{1/2}Mn_{1/2}TiO_3$	0.3168(8)	0.0272(11)	0.2431(7)		0.45(7)
	$Ni_{1/4}Mn_{1/4}Zn_{1/4}Mg_{1/4}TiO_3$	0.3165(7)	0.0239(12)	0.2504(4)		0.88(7)
	$Ni_{1/3}Zn_{1/3}Mg_{1/3}TiO_3$	0.3185(7)	0.0193(11)	0.2444(4)		0.28(5)
	$Ni_{1/2}Mg_{1/2}TiO_3$	0.3184(5)	0.0214(8)	0.2456(2)		0.36(5)
	$Ni_{1/2}Zn_{1/2}TiO_3$	0.3173(6)	0.0179(8)	0.2431(2)		0.50(6)

Примечания:  $d_z$  отклонение  $z$ -параметра от "идеальной" величины ( $1/3$  и  $1/6$  для  $^{vi}A$  и  $^{vi}Ti$  катионов, соответственно). \* данные, полученные для монокристалла  $MnTiO_3$  [11, 13].

### Список литературы

- Ohgaki M., Tanaka K., Marumoto F., Takei H. Electron density distribution in ilmenite-type crystals III. Nickel (II) titanium (IV) trioxide,  $NiTiO_3$  // Mineral. J. (Japan). 1988. N 14. P 133-144.
- Badjukov D.D., Raitala. J., Petrova T.L. Ni-Co, Cu, and Zn sulphides in the melt rocks of the Saaksjarvi crater: characteristics and their possible origin // 32<sup>nd</sup> Ann. Lunar Planet Science Conf. Houston, Texas, 2001. <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2001/pdf/1532.pdf>.
- Mitchell, R.H. Perovskites: Modern and Ancient. – Thunder Bay: Almaz Press, 2002. – 318 p.
- Syono Y., Akimoto S., Ishikawa Y., Endoh Y. A new high pressure phase of  $MnTiO_3$  and its magnetic property // J. Phys. Chem. Solids. 1969. N 30. P 1665-1672.
- Ko J., Prewitt C. High-pressure phase transformation in  $MnTiO_3$  from the ilmenite to the  $LiNbO_3$  structure // Phys. Chem. Mineral. 1988. N 15. P 355-362.
- Boysen H., Frey F., Lerch M., Vogt T. A neutron powder investigation of the high-temperature phase transition in  $NiTiO_3$  // Zeitschr. Kristallogr. 1995. V 210. P 328-337.
- Linton J.A., Fei Y., Navrotsky A.. The  $MgTiO_3$ - $FeTiO_3$  join at high pressure and temperature // Amer Miner. 1999. V 84. P 1595–1603.
- Liferovich R.P., Mitchell R.H. Geikielite-ecandrewsite solid solutions: synthesis and crystal structures of the  $Mg_{1-x}Zn_xTiO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) series // Acta Cryst. 2004. B60. P 496-501.
- Kern A.A., Coelho A.A. Allied Publishers Ltd. 1998. V 144. <http://www.bruker-axs.com> TOPAS.
- Raymond K.N., Wenk H.R. Lunar ilmenite. (Refinement of the crystal structure) // Contrib. Mineral. Petrol. 1971. V 30. P 135-140.
- Kidoh K., Tanaka K., Marumo F., Takei H. Electron density distribution in ilmenite-type crystal of cobalt (II) titanium (IV) trioxide // Acta Cryst. 1983. B39. P 92-96.
- Goldschmidt V.M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elementer VII. Skrifter Norsk. Vidensk. Akad. Klas. 1, Matematisk, Naturvidenskaplig Klasse. Oslo, 1926.
- Wechsler B.A., Prewitt C. Crystal structure of ilmenite ( $FeTiO_3$ ) at high temperature and high pressure // Amer. Miner. 1984. V 69. P 176-185.

## **АКЦЕССОРНЫЙ МИНЕРАЛ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ – ТВЕРДЫЙ РАСТВОР БАНАЛЬСИТ-СТРОНАЛЬСИТ**

**<sup>1</sup> Р.П. Лиферович, <sup>2</sup> Р.Х. Митчелл, <sup>1</sup> А.К. Шпаченко, <sup>1</sup> Д.Р. Зозуля**

**<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты  
<sup>2</sup> Университет Лейкхед, Тандер Бей, Онтарио, Канада**

До настоящего времени редкие тектосиликаты Ba и Sr, банальсит и стрональсит, были известны в связи с изверженными и метаморфическими породами, бедными кремнезёмом. Большинство опубликованных составов не соответствует стехиометрии упорядоченных тектосиликатов, подтвержденной нашими данными по заселённости катионных позиций, полученными путём решения структур монокристаллов.

В ходе систематического изучения разновозрастных и разнотипных нефелиновых сиенитов из ведущих щелочных провинций мира нами обнаружено, что твёрдый раствор банальсита и стрональсита широко распространён в разнотипных и разновозрастных массивах нефелиновых сиенитов. К настоящему времени банальсит-стрональситовые агрегаты обнаружены в нефелиновых сиенитах неоархейского Сахариокского массива и щелочного палеопротерозойского комплекса Гремяха-Вырмес (Кольский п-ов), в луавритах и фойяитах мезопротерозойского агпайтового комплекса Пилансберг (Ю. Африка), в ийолитах и щелочных пироксенитах щелочно-го позднепротерозойского комплекса с карбонатитами Прайр Лейк (Онтарио, Канада), в ийолитах верхнедевонского щелочного комплекса Турий Мыс и в скарнированных мелилитолитовых ксенолитах среди нефелиновых сиенитов Хибинского комплекса (Кольский п-ов); в наиболее поздних дериватах перечисленных комплексов встречается стрональсит, в то время как в свежих фойдитах наблюдается банальсит.

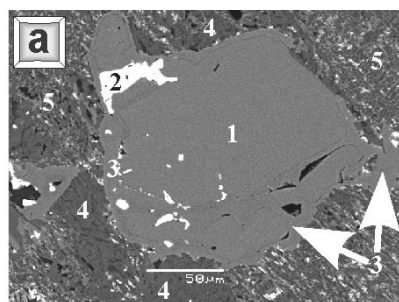
Ранее опубликованные составы данных тектосиликатов в большинстве своём имеют значительные отклонения от теоретической стехиометрии  $ANa_2Al_4Si_4O_{16}$  по соотношению Al и Si, отклонения анализов от 100 % сумм окислов, а также по содержанию Na [1-7]. В некоторых случаях проблематичные аналитические данные для банальсита и стрональсита "завуалированы" путем формальной нормализации суммы анализов до 100 % [1], что не представляется достоверным для минеральных видов, содержащих натрий и подверженных катионному выщелачиванию и катионному обмену.

### **Экспериментальные методы**

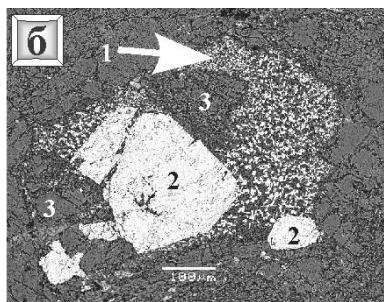
Химический состав банальсита, стрональсита и твердых растворов между ними определялся путем энергодисперсионной спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-5900*, оборудованного аналитической системой "*Link ISIS 300*" с детектором "*Super ATW Element*" для количественного анализа. Полученные EDS-спектры получены при ускоряющем напряжении 20 kV и токе 0.475 nA на Ni-стандарте. Спектры обрабатывались программным пакетом *LINK ISIS-SEMQUANT* с полной ZAF-коррекцией. В качестве стандартов использовались жадеит (Na), волластонит (Ca), ортоклаз (K), корунд (Al), стекло состава пироксена DJ35 (Si), барит (Ba), ильменит (Fe), и  $SrTiO_3$  (Sr). Для снижения потерь Na, применялось растровое сканирование однородных по составу участков размером не менее 10x10 мкм при времени анализа, сокращенном с 180 до 50 сек. Все результаты воспроизводимы в пределах точности количественного анализа (не ниже 0,05 фкк по каждому из катионов). Воспроизводимость данных и их близость к теоретической стехиометрии стрональсита и банальсита подтверждает надежность результатов. Надёжность аналитической процедуры неоднократно проконтролирована путем перекрестного анализа натриевых силикатов и оксидов с использованием SEM EDS метода и волнодисперсионного электронного микроанализа одних и тех же образцов, WDS-EMPA (микрозонд *CAMECA SX-50*, Университет Манитоба) [8, 9]. Кроме того, точность анализов контролировалась каждые 1-1,5 часа путем контрольных анализов анальцита и/или натролита, находящихся в парагенезисе с банальсит-стрональситом. Специальное внимание уделялось проверке анализируемых участков на гомогенность в обратно-рассеянных электронах и отсутствия в них микровключений Na-, Sr- и/или Ba фаз.

Некоторые из изученных образцов банальсита-стрональсита из пород, претерпевших выветривание и низкотемпературные изменения, демонстрируют отклонения от стехиометрии, вызванные выщелачиванием крупных внекаркасных катионов, прежде всего Na и, в меньшей мере, Sr и Ba. Эпигенетические процессы сложны и варьируют от массива к массиву и от образца к образцу в пределах массива. Изучение процессов изменения рассматриваемых минералов не является целью данной работы.

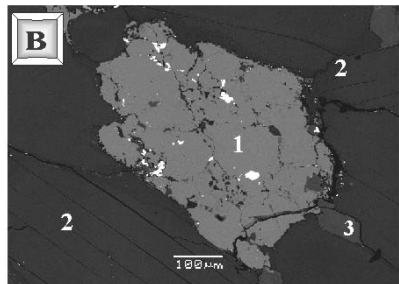
Вновь полученные данные о составе тектосиликатов Sr и Ba соответствуют структурно-обоснованной теоретической стехиометрии этих минералов. Благодаря высокоупорядоченной структуре неизменённые банальсит и стрональсит всегда содержат по четыре формульных единицы Al и Si в пределах точности определения и два Na. Поскольку Ca присутствует в малых количествах, основные вариации состава в группе обусловлены соотношением между Sr и Ba, занимающих позицию <sup>x</sup>A в структуре и могут быть отображены в координатах Sr vs. Ba.



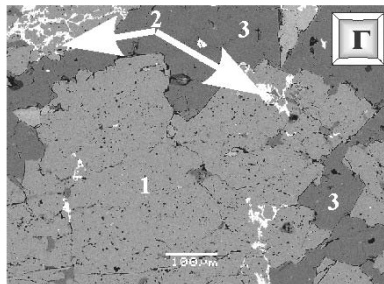
1 стрональсит, 2 стронцианит, 3 шорломит, 4 пектолит, 5 "цеболит"



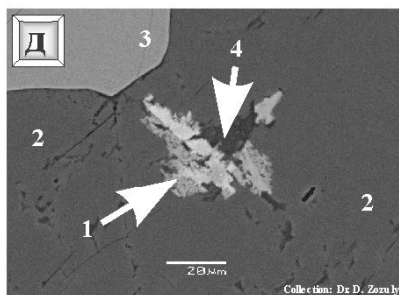
1 стрональсит, 2 силицит, 3 изадит



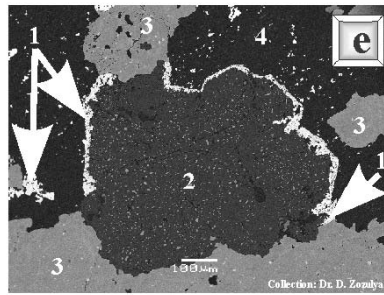
1 Банальсит с включениями барита (белые зёрна), 2 флогопит, 3 клинопироксен



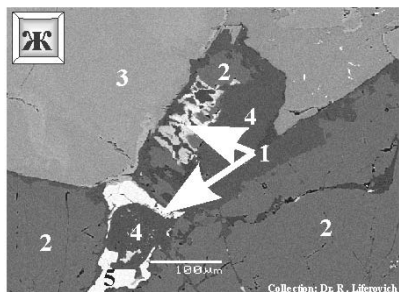
1 банальсит, 2 барит, 3 андрадит



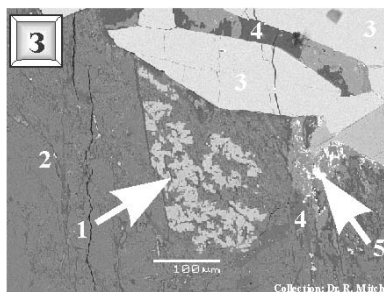
1 Банальсит-стрональситовый тв. р-р, 2 нефелин, 3 эгирин-авгит, 4 анальцим



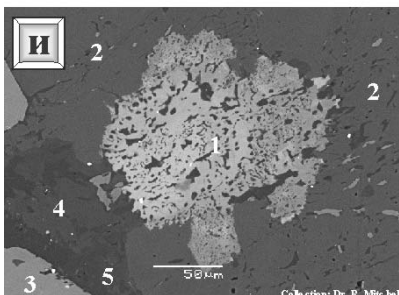
1 Банальсит-стрональситовый тв. р-р, 2 нефелин (с микр овитами эгирина), 3 эгирин-авгит, 4 альбит



1 Банальсит-стрональситовый тв. р-р, 2 нефелин, 3 эгирин-диопсид, 4 анальцим, 5 апатит



1 Банальсит-стрональситовый тв. р-р, 2 нефелин, 3 эгирин-диопсид, 4 анальцим, 5 стронцианит



1 Банальсит-стрональситовый тв. р-р, 2 нефелин, 3 эгирин-диопсид, 4 анальцим, 5 натролит

ийолите, Гремяха-Вырмес; ж) банальсит-стрональсит в ийолите, Турий Мыс; з) банальсит-стрональсит в ийолите, комплекс Прайр-Лейк, Онтарио, Канада; и) банальсит-стрональсит в лувирите, Пилансберг, ЮАР.

Рис. 1. а) Стрональсит в мелилит-куспидиновых ксенолитах г. Намуйав, Хибины; б) стрональсит в жадеитовых породах Охса, Йогома, Япония; в) банальсит в скарнах Лонгбан, Филлипштадт, Швеция; г) банальсит из рудника Беналт, Вэйлс, Британия; д) банальсит-стрональсит в эссеките, Сахарийок; е) банальсит-стрональсит в

Стрональсит в Хибинах известен в изменённых куспидин-мелилитовых ксенолитах среди нефелиновых сиенитов Намуйавской тектонической зоны. Гроздьевидные агрегаты минерала наблюдались в изменённом стронциевом мелилите [2] и, видимо, были подвержены значительному эпигенезу. В аналогичном ксенолите нами обнаружены крупные гомогенные зёрна стрональсита (Рис. 1а). Текстуальные наблюдения показывают, что стрональсит формировался с замещением стронциевого мелилита и нефелина и, в свою очередь, претерпел низкотемпературные изменения, которые проявляются в наличии мелких выделений стронцианита. Свежий стрональсит сохранился в зёрнах, покрытых устойчивыми силикатами, например андрадитом. Минерал имеет конечный стронциевый состав без Са и Ва (Рис. 2) и содержит до 0.8 wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Хибинский стрональсит, вероятно, сходен по происхождению со стрональситом, недавно описанным в мелилитовых породах комплекса ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Турьего Мыса [10]. Хибинский стрональсит отличается крупностью и гомогенностью зёрен от известного прежде стрональсита, образующего вкрапленность неоднородных микрозёрен в изменённых ксенолитах среди жадеитовых пород Японии (Рис. 1б) [11].

Банальсит из Лонгбана, Швеция был диагностирован по дебаграмме около 40 лет назад. Минерал прежде не анализировался [12]. Нами банальсит обнаружен во флогопитовом глиммерите (Рис. 1в), содержащем эгирин-геденбургит, кальцит и натролит а также множество редких силикатов и оксидов Mn, Pb, Fe. При контакте с поздними Ca-Na цеолитами банальсит корродирован. Свежий банальсит имеет стехиометрический состав (Рис. 2) при следовых количествах Sr, K и Ca и Si/Al отношение, равное единице. Банальсит из голотипного проявления в карбонатно-марганцевых рудах рудника Беналт (Вейлс, Англия) слагает

секущие прожилки в ассоциации с пиррофанитом, тефроитом и андрадитом. На контакте с более поздним натролитом банальсит изменён и содержит выделения цельзиана (Рис. 1г). Наши данные показывают, что минерал имеет конечный бариевый состав (Рис. 2) без ранее приписываемых примесей Mg, K и H<sub>2</sub>O [3-5].

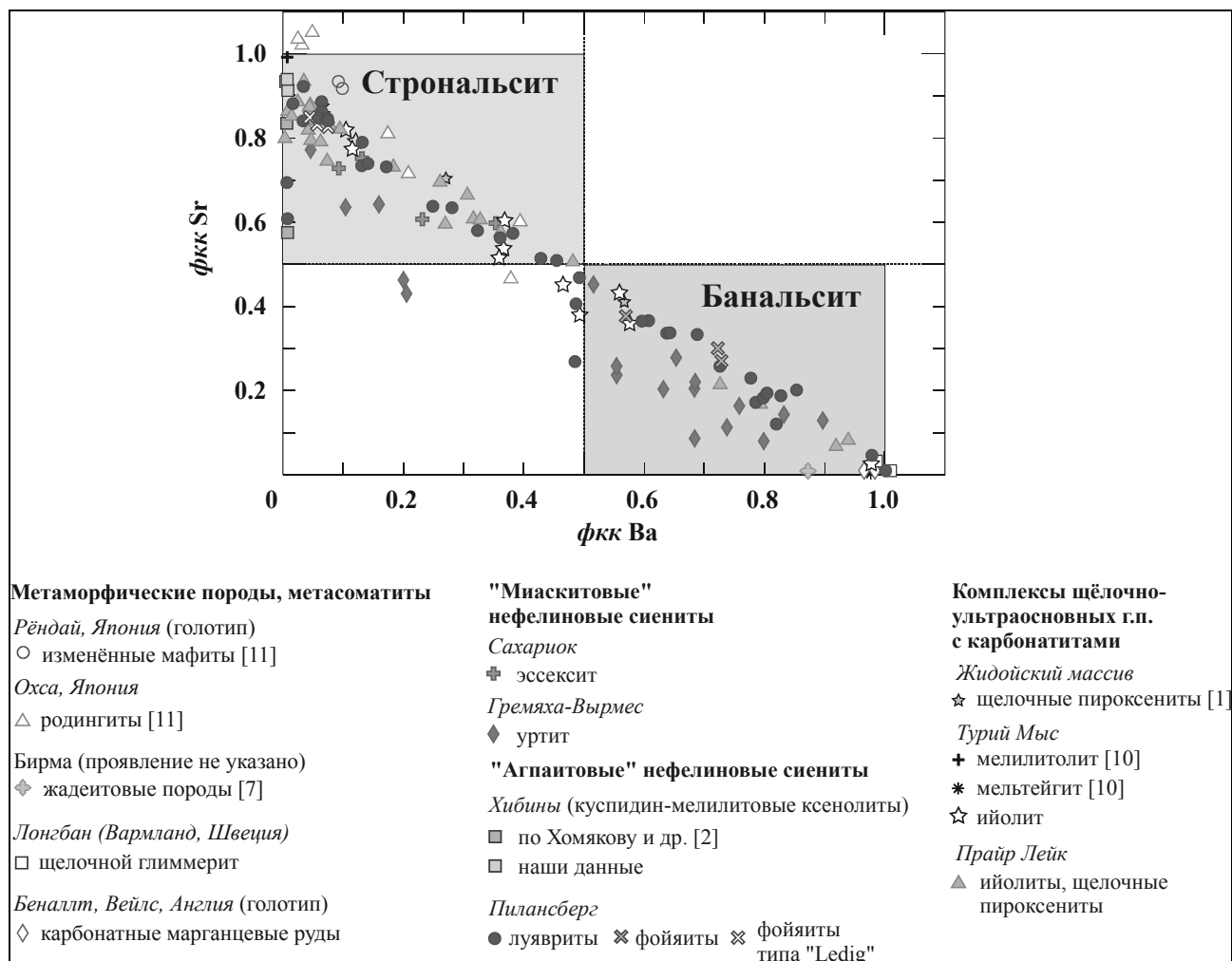


Рис. 2. Химический состав банальсита, стрональсита и банальсит-стрональситового твёрдого раствора в нефелиновых сиенитах.

Твёрдый раствор банальсита-стрональсита широко распространён в нефелиновых сиенитах и формируется исключительно в фойдитах, испытавших интенсивные постмагматические преобразования. Ни в свежих фойдитах, ни при низкотемпературном изменении типа шпреуштейнизации / либнеритизации, банальсит-стрональситовый твёрдый раствор не формируется.

Как правило, агрегаты банальсит-стрональсита изометричны, не превышают 200 мкм в поперечнике и состоят из гипидиоморфных оптически соосных микрокристаллических индивидов размером от 3-5 до 15-20 мкм. Типична зональность химического состава от банальсита в центральных частях плотных агрегатов до стрональсита в краевых частях.

Помимо этого, в наименее измененных породах комплексов Пилансберг и Прайр Лейк наблюдается позднемагматический банальсит конечного состава, который образует микровключения во внешних зонах роста крупных кристаллов нефелина. В ходе субсолидусного замещения нефелина анальцитом и перекристаллизации первичных калиевых полевых шпатов (обычно ортоклаза и санидина) до максимально-упорядоченного микроклина этот банальсит постепенно замещался стрональситом, формируя непрерывный твердый раствор Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Na<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>16</sub>. Наблюдаются все стадии последовательного замещения банальсита стрональситом. От массива к массиву и от одного типа нефелиновых сиенитов к другому в пределах массива составы банальсит-стрональситового твёрдого раствора варьируют в пределах Ba<sub>1.0</sub>Sr<sub>0.0</sub>-Ba<sub>0.0</sub>Sr<sub>1.0</sub> в образцах из Пилансберга (полная барий-стронциевая серия тектосиликатов), Ba<sub>0.94</sub>Sr<sub>0.08</sub>-Ba<sub>0.02</sub>Sr<sub>0.89</sub> в образцах из Прайр Лейк (почти полная серия), Ba<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.13</sub>-Ba<sub>0.05</sub>Sr<sub>0.76</sub> в образцах из Гремяха-Вырмес, Ba<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.36</sub>-Ba<sub>0.06</sub>Sr<sub>0.88</sub> в образцах из Турьего Мыса и Ba<sub>0.35</sub>Sr<sub>0.60</sub>-Ba<sub>0.13</sub>Sr<sub>0.75</sub> в образцах из Сахариока (Рис. 2). В "Ba+Sr"-дефицитных образцах, например, из Гремяхи-Вырмес, позиция (Ba,Sr)O<sub>10</sub> частично дозаполнена незначительными количествами Са (минал лисетита,



$\text{CaNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ) или Fe; при этом содержание CaO в банальсите-стрональсите не превышает 1,4 мас. % (0,15 фкк Ca) и содержание FeO не превышает 1,3 мас.% (0,10 фкк Fe).

Наши наблюдения позволяют сделать следующие выводы:

1) Между банальситом и стрональситом существует совершенный твердый раствор, что подразумевает близость или идентичность их структур. Твердый раствор с кальциевым аналогом (лисетитом) и с калиевыми п.ш. не образуется.

2) Твёрдый раствор  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Na}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$  формируется на стадии замещения нефелина анальцитом и перекристаллизации калиевых полевых шпатов, в то время как банальсит может кристаллизоваться в качестве позднемагматической акцессорной фазы в нефелиновых сиенитах.

3) Твёрдый раствор банальсита-стрональсита, вероятно, широко распространён в разнообразных фойдитах, испытавших в той или иной мере постмагматические преобразования (анальцитизация, альбитизация и пр.).

4) Поскольку банальсит-стрональсит тесно сростается с нефелином и оптически не отличим от него, любые данные валовой химии о содержаниях Ba и Sr в нефелине могут быть ошибочными.

Работа выполнена при поддержке Канадского национального научно-исследовательского совета (NSERC) и Геологического факультета Университета Лейкхед, Канада.

### **Список литературы**

1. Конева М.А. Банальсит и стрональсит из пироксенитов Жидойского массива (первая находка в России) // Зап. ВМО. 1996. № 2. С. 103-108.
2. Хомяков А.П., Шпаченко А.К., Полежаева Л.И. Мелилитовая и редкоземельно-фосфорная минерализация г. Намуайв (Хибины) // Щелочной магматизм северо-восточной части Балтийского щита. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1990. – С. 106-119.
3. Campbell S.W. Banalsite crystals from Wales // Miner. Mag. 1944. V 27. P 63-64.
4. Campbell S.W., Bannister F.A., Hey M.H. A new barium-feldspar from Wales // Nature. 1944. V 154. P 336-337.
5. Campbell S.W., Bannister F.A., Hey M.H. Banalsite, a new barium-feldspar from Wales // Miner. Mag. 1944. V 27. P 33-47.
6. Matsubara S. The mineralogical implication of barium and strontium silicates // Bull. Nat. Sci. Mus. (Tokyo). 1985. 11C. P 37-95.
7. Harlow G.E., Olds E.P. Observations on terrestrial ureyite and ureyitic pyroxene // Amer. Miner. 1987. V 72. P 126-136.
8. Mitchell R.H., Vladyskin N.V. Rare earth elements-bearing taconite and barium titanates from the Little Murun potassic alkaline complex, Yakutia, Russia // Miner. Mag. 1993. V 57. P 651-664.
9. Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. Primary, agpaitic and deuteric stages in the evolution of accessory Sr, REE, Ba and Nb-mineralization in nepheline-syenite pegmatites at Pegmatite Peak, Bearpaw Mts, Montana // Mineral. Petrol. 1999. V 67. P 85-110.
10. Dunworth E.A., Bell K. The Turiy massif, Kola peninsula, Russia: mineral chemistry of an ultramafic-alkaline-carbonatite intrusion // Miner. Mag. 2003. V 67 (3). P 423-451.
11. Hori H., Nakai I., Nagashima K., Matsubara S., Kato A. Stronalsite,  $\text{SrNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ , a new mineral from Rendai, Kochi City, Japan // Miner. J. (Japan). 1987. V 13. P 368-375.
12. Welin E. X-ray powder diffraction data for minerals from Langban and related mineral deposits of central Sweden // Arkiv Mineral. Geol. 1968. Bd 4. H 6. P 499-541.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СТРОНАЛЬСИТА

<sup>1</sup> Р.П. Лиферович, <sup>2</sup> Р.Х. Митчелл, <sup>1</sup> А.К. Шпаченко, <sup>3</sup> А. Локок

<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты  
<sup>2</sup> Университет Лейкхед, Тандер Бей, Онтарио, Канада  
<sup>3</sup> Королевский музей Онтарио, Торонто, Канада

Щелочноземельные редкие тектосиликаты группы  $ANa_2Al_4Si_4O_{16}$ , близкой к полевым шпатам, включают лисетит, стрональсит и банальсит ( $A = Ca, Sr$  и  $Ba$ , соответственно). Стрональсит известен в куспидин-мелилитолитовых ксенолитах среди нефелиновых сиенитов в северной части Хибин, Кольский п-ов [1]. Ультрамафитовый парагенезис со стрональситом претерпел интенсивные постмагматические изменения. Свежий стрональсит сохранился в качестве включений в андрадите и/или мелилите и содержит (мас.%):  $SiO_2$  40.4,  $BaO$  0.1,  $SrO$  16.3,  $Na_2O$  10.4 и  $Al_2O_3$  34.5, сумма 101.7. Его кристаллическая структура решена монокристалльным методом с использованием CCD-дифрактометра Королевского музея Онтарио. Стрональсит кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе  $Iba2$  при статистически незначимом факторе двойникования для изученного монокристалла размером 80 мкм.

Решение данной структуры в центросимметричной пространственной группе  $Ibam$ , которая ранее приписывалась его бариевому аналогу – банальситу [2], приводит к худшим статистическим параметрам. Параметры элементарной ячейки и детали процедуры решения структуры стрональсита приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Параметры решения и характеристики элементарной ячейки.

Параметры		Параметры	
$a$ (Å)	8.4080(9)	Reflections collected	13570
$b$ (Å)	9.8699(11)	Independent reflections	2914
$c$ (Å)	16.7083(18)	$ F_o  \geq 4\sigma_F$	2077
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1386.6(3)	Goodness of fit on $F^2$	0.890
Space group	$Iba2$	Final $R_{1(obs)}$ (%) [ $F_o > 4\sigma_F$ ]	4.3 (5.1 в пр. гр. $Ibam$ )
$Z$	4	$R_1$ (all data) (%)	6.3
Absorption coeff., $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.65	$wR_2$	9.2
$F(000)$	1184.0	Chemical Formula	$SrNa_2Al_4Si_4O_{16}$
$D_{calc}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.922	Formula weight	609.858
Crystal size (mm)	0.15 x 0.12 x 0.02	Parameters refined	124
Count time/frame (s)	20/0.3°	Weighting $a$	0.01678
Radiation/filter	MoK $\alpha$ /графит	Mean shift/ $e.s.d.$	0.000
$2\theta$ range (°)	4.88-69.06	Peaks ( $e/\text{Å}^3$ )	1.5 -1.1
$R(int)$ (%)	11.5		

## Мотив структуры стрональсита

Структура стрональсита состоит из каркаса тетраэдров, сочленённых вершинами (Рис. 1). Поочередно ориентированные вверх (U) и вниз (D) тетраэдры образуют 4- и 8-членные "-UDUD-" кольца, ориентированные параллельно плоскости  $ab$  (Рис. 2), которые в данном отношении подобны кольцам, состоящим из чередующихся кремний-алюминиевых тетраэдров в структуре максимально-упорядоченного нефелина [3] и отличаются от "-UUDD-" колец в структурах полевых шпатов [4].

## Каркасные позиции в структуре стрональсита

Решение структуры стрональсита показывает наличие четырех независимых тетраэдрических позиций, заселённых двумя атомами кремния и двумя – алюминия. Разница длин связей в координационном тетраэдре обычно используется в качестве критерия упорядоченности в распределении по тетраэдрическим позициям разноразмерных катионов Al ( $^ivR^{3+} = 0.39$  Å) и Si ( $^ivR^{4+} = 0.26$  Å) [5]. Согласно [6], длины T-O связей (T = тетраэдрически-координированный катион) в полевых шпатах могут быть использованы при рассмотрении Si:Al упорядочения в структуре  $ANa_2Al_4Si_4O_{16}$  тектосиликатов. Так, в структуре полностью упорядоченного анортита [7, 8] связи  $\langle Al-O \rangle$  лежат в пределах 1.742-1.755, в то время как  $\langle Si-O \rangle$  не превышают 1.608-1.617 Å.

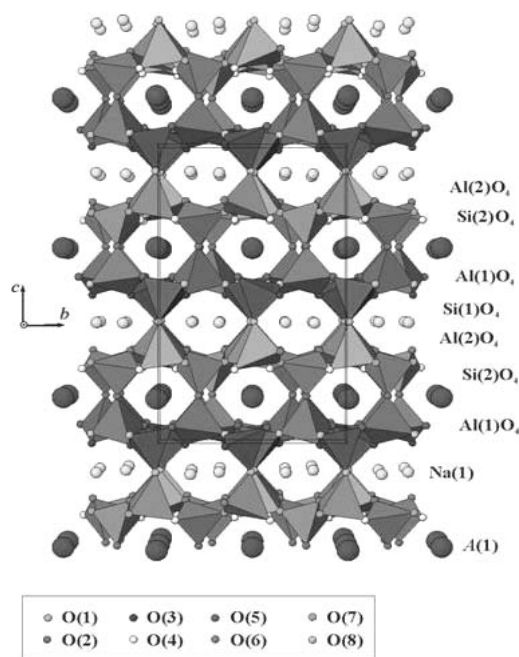


Рис. 1. Кристаллическая структура стрональсита.

(D), в результате также образуя тетраэдрический каркас -UDUD- типа в отличие от -UDDD- каркасов в полевых шпатах. Все тетраэдры заметно искажены и все тетраэдрически-координированные атомы в некоторой мере смещены относительно геометрических центров своих координационных полиэдров (Табл. 2).

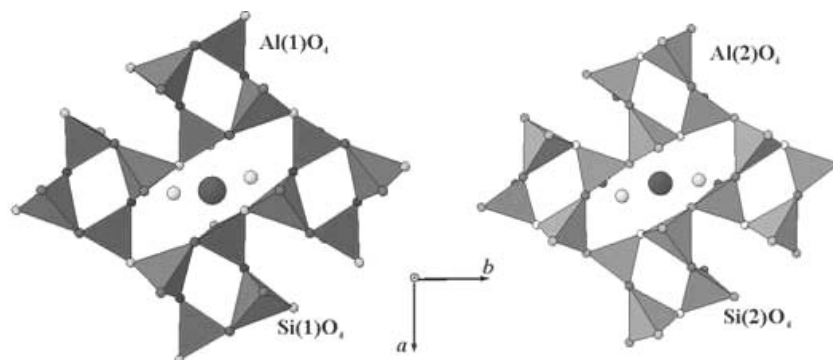


Рис. 2.  $\text{AlO}_4$  и  $\text{SiO}_4$  тетраэдры в структуре стрональсита: структурный мотив -UDUD- сочленения. Обозначения те же, что на Рис. 1.

Таблица 2. Кристаллохимические параметры для катионов в тетраэдрической координации.

$\text{Al(1)O}_4$		$\text{Al(2)O}_4$		$\text{Si(1)O}_4$		$\text{Si(2)O}_4$	
$\text{Al(1)-(O2)}$	1.727(7)	$\text{Al(2)-(O6)}$	1.732(5)	$\text{Si(1)-(O3)}$	1.598(5)	$\text{Si(2)-(O2)}$	1.582(7)
$\text{Al(1)-(O3)}$	1.740(5)	$\text{Al(2)-(O4)}$	1.748(5)	$\text{Si(1)-(O5)}$	1.622(5)	$\text{Si(2)-(O6)}$	1.610(5)
$\text{Al(1)-(O8)}$	1.751(5)	$\text{Al(2)-(O7)}$	1.748(6)	$\text{Si(1)-(O1)}$	1.627(7)	$\text{Si(2)-(O4)}$	1.622(5)
$\text{Al(1)-(O5)}$	1.755(5)	$\text{Al(2)-(O1)}$	1.752(7)	$\text{Si(1)-(O8)}$	1.627(5)	$\text{Si(2)-(O7)}$	1.623(5)
$\langle \text{Al(1)-O} \rangle$	1.743(11)	$\langle \text{Al(2)-O} \rangle$	1.745(12)	$\langle \text{Si(1)-O} \rangle$	1.619(11)	$\langle \text{Si(2)-O} \rangle$	1.609(11)
$V_{\text{Al(1)O}_4}$	2.686(5)	$V_{\text{Al(2)O}_4}$	2.699(5)	$V_{\text{Si(1)O}_4}$	2.167(4)	$V_{\text{Si(2)O}_4}$	2.123(4)
$\text{Shift}_{\text{Al(1)}}^*$	0.078	$\text{Shift}_{\text{Al(2)}}^*$	0.105	$\text{Shift}_{\text{Si(1)}}^*$	0.057	$\text{Shift}_{\text{Si(2)}}^*$	0.048
$BVS_{\text{Al(1)}}^\dagger$	3.12	$BVS_{\text{Al(2)}}^\dagger$	3.10	$BVS_{\text{Si(1)}}^\dagger$	4.06	$BVS_{\text{Si(2)}}^\dagger$	4.17
$\delta_{\text{Al(1)O}_4}^\ddagger$	29.9	$\delta_{\text{Al(2)O}_4}^\ddagger$	27.67	$\delta_{\text{Si(1)O}_4}^\ddagger$	11.0	$\delta_{\text{Si(2)O}_4}^\ddagger$	19.2

Примечания: \*  $\text{Shift}_n$  смещение атома относительно центра координационного полиэдра;  $^\dagger BVS_n$  сумма bond-valence параметров [12];  $^\ddagger \delta_n$  среднеквадратичное отклонение, рассчитанное для "O-T-O" углов,  $\delta_n = [\sum(\theta_i - 109.47)^2]/(n - 1)$ , где  $\theta_i$  – углы при центральном T атоме.

## Внутрикаркасные позиции в структуре стрональсита

Внутрикаркасные позиции заняты крупными атомами Sr и меньшими по размеру [5] атомами Na, которые упорядочены в слои, чередующиеся параллельно (001) с шагом в четверть параметра элементарной ячейки "c" (Рис. 1). Это распределение щелочных и щелочноземельных катионов в принципе отличается от неупорядоченного распределения соразмерных  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  в структуре лисетита  $\text{CaNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ , которые занимают позиции в пределах одних и тех же алюмосиликатных слоёв несмотря на то, что их каркасы идентичны таковым в структуре стрональсита [6]. Атомы Sr в его структуре занимают позиции, образованные  $\text{Al}(2)\text{-Si}(2)\text{-Al}(1)\text{-Si}(1)\text{-Al}(1)\text{-Si}(2)$  кольцами, в то время как позиции Na находятся в кольцах  $\text{Al}(1)\text{-Si}(1)\text{-Al}(2)\text{-Si}(2)\text{-Al}(2)\text{-Si}(1)$ .

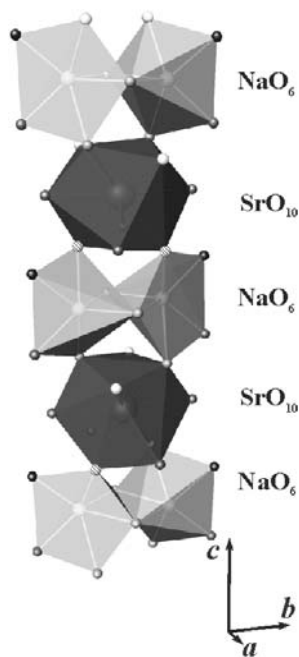


Рис. 3. Координация Na и Sr в структуре стрональсита.

Таблица 3. Кристаллохимические параметры внекаркасных катионов в структуре стрональсита.

SrO <sub>10</sub>		NaO <sub>6</sub>	
2x Sr(1)-O(7)	2.652(6)	Na(1)-O(1)	2.328(3)
2x Sr(1)-O(8)	2.660(5)	Na(1)-O(6)	2.362(6)
2x Sr(1)-O(2)	2.810(3)	Na(1)-O(3)	2.374(6)
2x Sr(1)-O(5)	2.903(5)	Na(1)-O(8)	2.542(7)
2x Sr(1)-O(4)	2.951(5)	Na(1)-O(7)	2.628(8)
<Sr(1)-O>	2.795(16)	Na(1)-O(1)	2.726(3)
$V_{\text{SrO}_{10}}^{\dagger}$	46.424(11)	<Na(1)-O>	2.493(14)
$\Delta_{\text{SrO}_{10}}^{\dagger}$	1.92	$V_{\text{NaO}_6}^{\dagger}$	13.901(8)
Shift <sub>Sr(1)}</sub> <sup>§</sup>	0.003	$\Delta_{\text{NaO}_6}^{\dagger}$	3.07
BVS <sub>Sr(1)}</sub> <sup>  </sup>	1.69	Shift <sub>Na(1)}</sub> <sup>§</sup>	0.520
		BVS <sub>Na(1)}</sub> <sup>  </sup>	0.99

Примечания: \* Naga (1973); <sup>†</sup>  $\Delta_n$  среднеквадратичное отклонение длин связей,  $\Delta_n = [\sum (r_i - \bar{r})^2 / n]^{1/2} \cdot 10^3$ , где  $r_i$  и  $\bar{r}$  - индивидуальные и средние длины связей в полиэдре, соответственно; <sup>§</sup> Shift<sub>n</sub> - смещение катиона относительно геометрического центра его координационного полиэдра; <sup>||</sup> BVS<sub>n</sub> - сумма bond-valence параметров [12].

Координационный полиэдр SrO<sub>10</sub> имеет форму квадратной антипризмы (Рис. 3), а NaO<sub>6</sub> - пятигранной пирамиды неправильной формы (Рис. 3). Они связаны в бесконечные изолированные цепочки, ориентированные вдоль [001] через общие пары атомов кислорода O(7) и O(8) на вершинах (Рис. 3). Параметры, описывающие 10- и 6-вершинные координационные полиэдры атомов Sr и Na, сведены в Табл. 3. Статистические параметры, описывающие искажение координационных полиэдров, показывают, что вариации длин намного выше для <Na-O>, чем для <Sr-O> связей. Атом Sr находится практически в геометрическом центре своего координационного полиэдра, Na значительно смещен.

## Заключение

Решением структуры банальсита с использованием качественных кристаллов установлено, что банальсит изоструктурен со стрональситом. Полное Si:Al упорядочение по четырём независимым тетраэдрическим позициям в структурах щелочноземельных тектосиликатов приводит к отсутствию центра симметрии. Щелочной (Na) и щелочноземельный (Sr, Ba) атомы в объёмно-центрированных структурах стрональсита и банальсита (пространственная группа *Iba*2) упорядочены и занимают слои, чередующиеся [001] и разделенные  $\frac{1}{4}c$ . В структуре их кальциевого аналога лисетита (пространственная группа *Pca*2<sub>1</sub>) щелочной и щелочноземельный атомы занимают позиции в пределах одних и тех же "2Na + Ca" слоёв, что вызвано близостью катионных радиусов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  и приводит к понижению числа атомов кислорода, координационных с атомом Ca, до семи [6]. Эти структурные особенности сказываются на существовании неограниченного стрональсит-банальситового твердого раствора и очень ограниченного раствора этих миналов с лисетитом [6].

Работа выполнена при поддержке Канадского национального научно-исследовательского совета (NSERC) и геологического факультета университета Лейкхед.

### **Список литературы**

1. Хомяков А.П., Шпаченко А.К., Полежаева Л.И. Мелилитовая и редкоземельно-фосфорная минерализация г. Намуайв (Хибины) // Щелочной магматизм северо-восточной части Балтийского щита. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1990. – С. 106-119.
2. Haga N. The crystal structure of banalsite,  $\text{BaNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ , and its relation to the feldspar structure // Mineral. J. (Japan). 1973. V 7 (3). P 262-281.
3. Tait K.T., Sokolova E., Hawthorne F.C., Khomyakov A.P. The crystal chemistry of nepheline // Can. Miner. 2003. V 41. P 61-70.
4. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Barium feldspars // Rock-forming minerals. Framework silicates: Feldspars. 2<sup>nd</sup> ed. Geol. Soc. of London. 2001. 972 p.
5. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A 32. P 751-767.
6. Rossi G., Oberti R., Smith D.C. Crystal structure of lisetite,  $\text{CaNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$  // Amer. Miner. 1986. V 71. P 1378-1383.
7. Wainwright J.E., Starkey J. A refinement of the structure of anorthite // Z. Kristallogr. 1971. V 133. P 75-84.
8. Ghose S., McMullan R.K., Weber H.-P. Neutron diffraction studies of the  $P\bar{1} - I\bar{1}$  transition in anorthite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  and the crystal structure of the body-centered phase at 514 K // Z. Kristallogr. 1993. V 204. P 215-237.
9. Griffen D.T., Ribbe P.H., Gibbs G.V. The structure of slawsonite, a strontium analog of paracelsian // Amer. Miner. 1977. V 62. P 31-35.
10. Chiari C., Gazzoni G., Craig J.R., Gibbs G.V., Lousnathan S.J. Two independent refinements of the structure of paracelsian,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  // Amer. Miner. 1985. V 70. P 969-974.
11. Ribbe P.H., Megaw H.D., Taylor W.H., Ferguson R.B., Traill R.J. The albite structures // Acta Cryst. 1969. B 25. P 1503-1518.
12. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // Acta Cryst. 1985. B 41. P 244-247.

# **ПЕРВАЯ НАХОДКА ЭКАНДРЮСИТА В РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТАХ ЩЕЛОЧНО-ГРАНИТНОЙ ФОРМАЦИИ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА**

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

Группа ильменита с общей формулой  $ABO_3$  объединяет четыре минеральных вида, в которых позиция В занята титаном: ильменит  $FeTiO_3$ , пирофанит  $MnTiO_3$ , гейкелит  $MgTiO_3$  и экандрюсит  $ZnTiO_3$ . Самый редкий из них – экандрюсит – впервые был установлен в метаморфических породах комплекса Литтл Брокен Хилл, Австралия [3,4]. Его последующие находки также связаны в основном с метаморфическими образованиями. Исключение составляет экандрюсит-пирофанитовая ассоциация в нефелиновых сиенитах ЮАР и Бразилии [5].

Первая находка экандрюсита в породах Кольского п-ова и России сделана в магматических породах – в редкометалльном внутригранитном пегматитовом теле массива Белые тундры щелочно-гранитной формации Кольского п-ова [2]. Пегматитовое тело отличается широким спектром минералов. Кроме пегматитообразующих (кварц, альбит, микроклин,  $\pm$  циркон) установлено 24 минеральных вида, характеризующих иттрий-редкоземельную, редкометалльную, халькофильную и титановую минерализации. Последняя представлена группой астрофиллита (астрофиллит и гидроастрофиллит) в значительном количестве и группой ильменита (ильменит, пирофанит и экандрюсит).

Минералы группы ильменита установлены в пегматите, обогащенном астрофиллитом (Рис. 1). В этой же зоне пегматита широко развиты необычные по внутреннему строению и характеру выделения циркона кварц-цирконовые агрегаты, рассматриваемые нами как метасоматические псевдоморфозы по первичным цирконосиликатам (предположительно – эвдиалиту) [1].

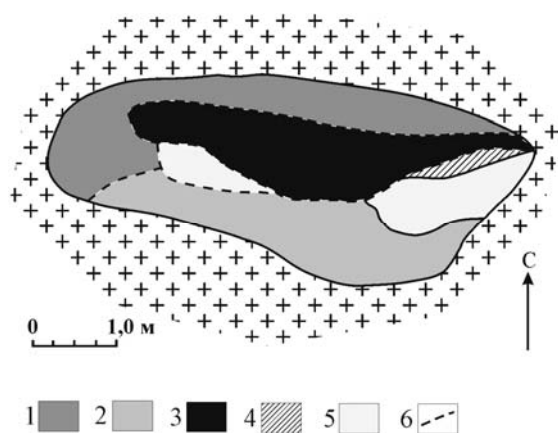


Рис. 1. Схема пегматитового тела «Цирконовое».

Условные обозначения:

- 1 – зона пегматоидного гранита,
- 2 – пегматит, обогащенный астрофиллитом,
- 3 – пегматит, обогащенный цирконом, галенитом и астрофиллитом,
- 4 – зона с поздней Y-REE минерализацией,
- 5 – анхимономинеральная кварцевая зона,
- 6 – предполагаемые границы.

Установленные минеральные виды – ильменит, пирофанит и экандрюсит – образуют экандрюсит-пирофанитовую и экандрюсит-ильменитовую ассоциации. Экандрюсит-пирофанитовая ассоциация присутствует в виде неоднородных по составу (от Mn-экандрюсита до Zn-пирофанита) зерен неправильной формы размером порядка 100 мкм, образующих скопления внутри или каемки по краю кварц-цирконовых агрегатов (Рис. 2).

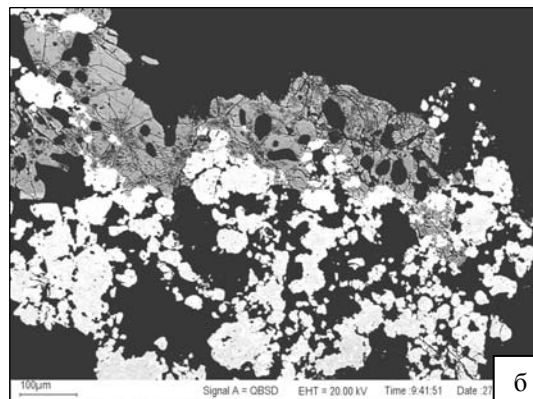
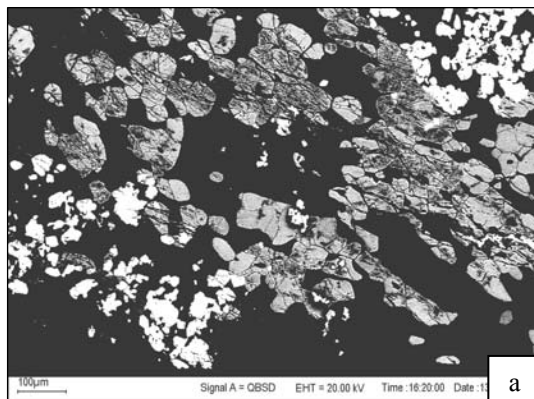


Рис. 2. Морфология выделений экандрюсит-пирофанитовой ассоциации (серое). Белое и светло-серое – циркон в кварц-цирконовых агрегатах. РЭМ-фото в отраженных электронах.

Экандрюсит-ильменитовая ассоциация представлена сильно неоднородными по составу индивидами (от Fe-экандрюсита до Zn-ильменита и ильменита) и кристаллами ильменита без внутрифазовой неоднородности. Гипидиоморфные таблитчатые кристаллы и неправильные уплощенные зерна размером до 15-20 мм располагаются в агрегатах гидроастрофиллита и кварца (Рис. 3 а), либо сгруппированы в прожилки. Они нередко обрамляют агрегаты кварц-цирконового состава, либо их взаимоотношения меняются до обратного – кварц-цирконовые агрегаты «обтекают» выделения экандрюсита-ильменита (Рис. 3 б).

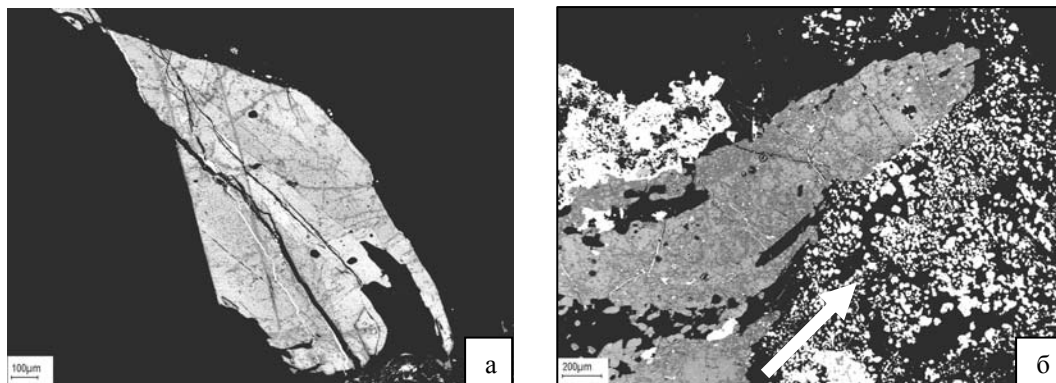


Рис. 3. Морфология индивидов экандрюсит-ильменитовой ассоциации. На рис. (б) стрелкой показан кварц-цирконовый агрегат. РЭМ-фото в отраженных электронах.

Характер выявленной микрозондовыми исследованиями внутрифазовой неоднородности различен. В индивидах минералов экандрюсит-пирофанитовой ассоциации установлено плавное асимметричное изменение состава от Mn-экандрюсита в одной краевой зоне до Zn-пирофанита в противоположной (Рис. 4). Для пластинчатых индивидов экандрюсит-ильменитовой ассоциации установлены два типа внутрифазовой неоднородности: плавное асимметричное изменение состава (край-центр-край индивида) от экандрюсита до Zn-ильменита и резкое симметричное изменение состава от ильменита в краевых зонах до экандрюсита в узких центральных зонах кристаллов (Рис. 5).

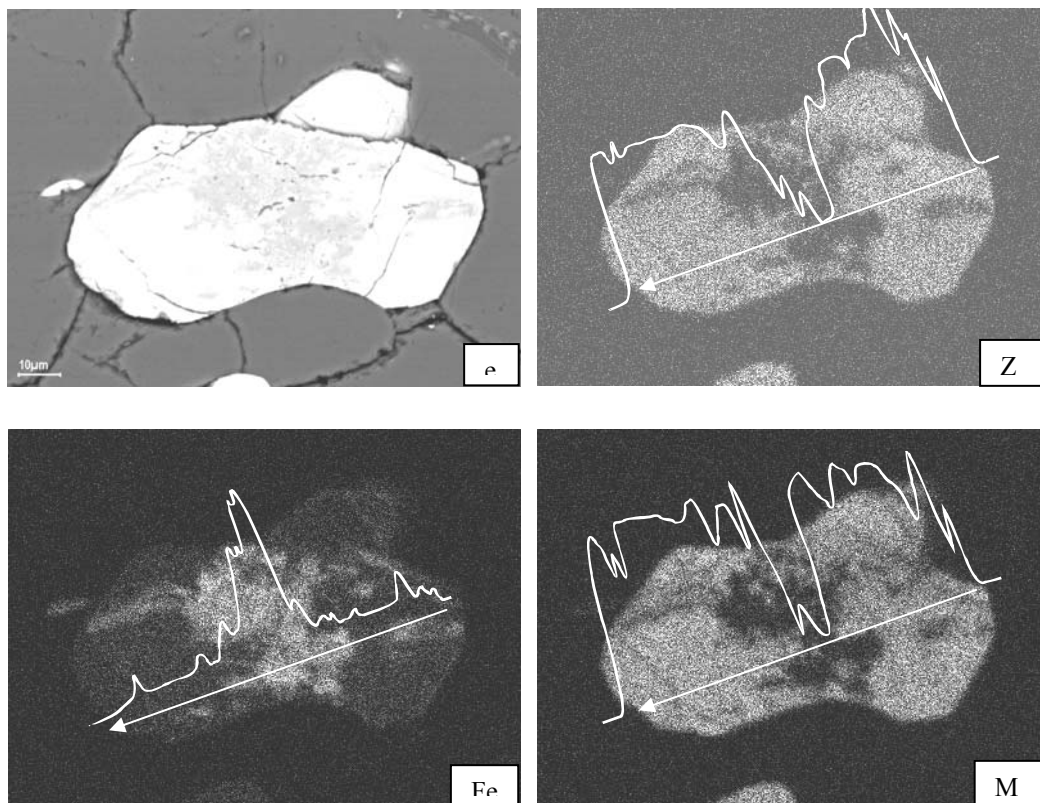


Рис. 4. Растровые картины в отраженных электронах и характеристических лучах указанных элементов зерна экандрюсит-пирофанитовой ассоциации. Концентрационные кривые по указанному профилю.

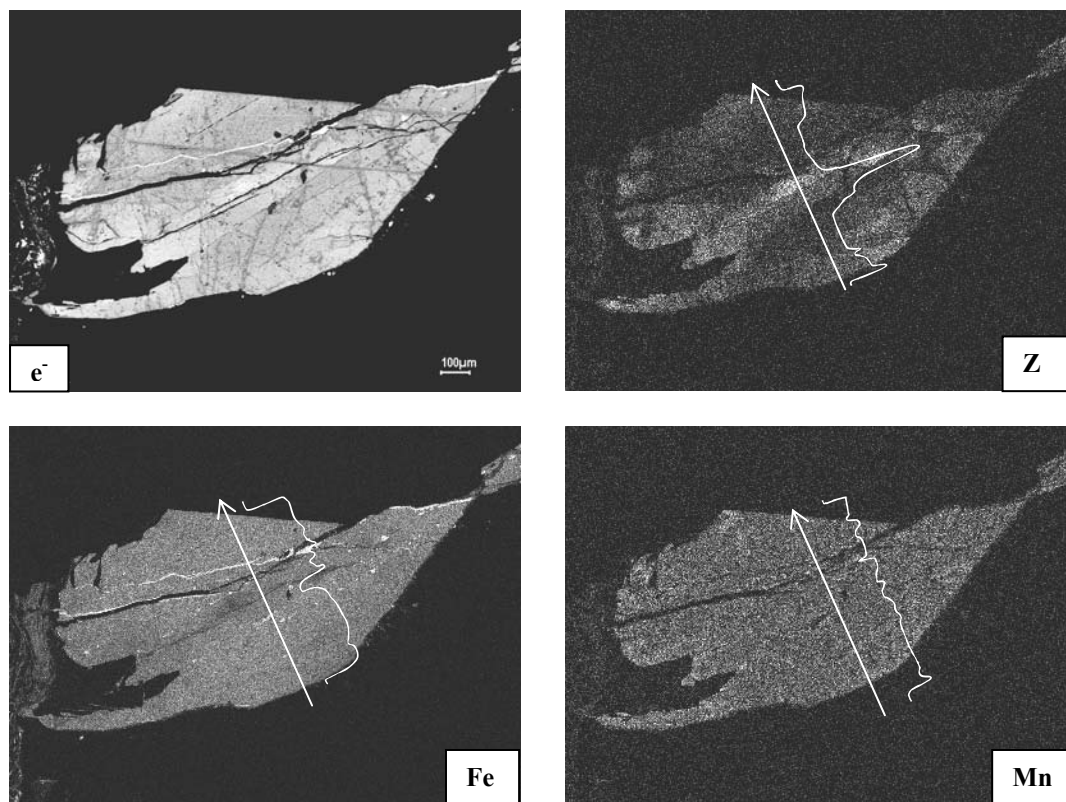


Рис. 5. Растровые картины в отраженных электронах и характеристических лучах указанных элементов кристалла экандрюсит-ильменитовой ассоциации. Концентрационные кривые по указанному профилю.

Фигуративные точки составов минералов группы ильменита, анализировавшиеся микрозондовым методом, образуют два поля (Рис. 6), соответствующие двум ассоциациям минералов в породах.

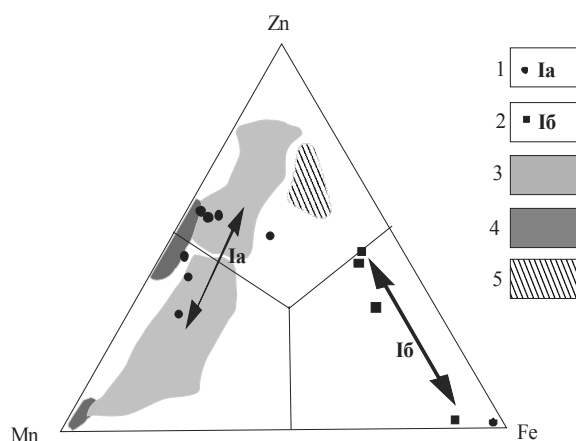


Рис. 6. Состав минералов группы ильменита в редко-металльных пегматитах щелочных гранитов Кольского п-ова (в значениях атомных количеств видообразующих элементов).

Условные обозначения:

- 1 – экандрюсит-пирофанитовая ассоциация,
- 2 – экандрюсит-ильменитовая ассоциация, Кольский п-ов,
- 3 – экандрюсит-пирофанитовая ассоциация в нефелиновых сиенитах ЮАР [5],
- 4 – экандрюсит-пирофанитовая ассоциация в нефелиновых сиенитах Бразилии [5],
- 5 – экандрюсит в метаморфических породах Австралии и Испании [5].

Поле экандрюсит-пирофанитовой ассоциации компактно и располагается вблизи границы минеральных видов при невысоких содержаниях железа. В индивидах экандрюсит-пирофанитовой ассоциации есть участки, приуроченные к тонким трещинам и отвечающие по составу ильмениту. Подобную неоднородность авторы склонны рассматривать как более позднее изменение зерен при отложении гематита по трещинам (Рис. 4). Экандрюсит-ильменитовое поле более протяженное – до почти чистого ильменита. Содержание марганца в этой изоморфной серии невелико.

Разделение составов минералов на две изоморфных серии  $\text{ZnTiO}_3 - \text{MnTiO}_3$  и  $\text{ZnTiO}_3 - \text{FeTiO}_3$ , возможно, отражает несколько различное генетическое положение рассматриваемых ассоциаций в пегматитовом теле. Очень редкие проявления экандрюсит-пирофанитовой ассоциации всегда в тесной пространственной связи с кварц-цирконовыми псевдоморфозами позволяет предполагать их образование за счет разрушения первичных цирконосиликатов, содержавших примеси Mn, Zn, Ti. Вынесенные растворами элементы стали источником но-



вообразованных *in situ* минеральных фаз – экандрюсит-пирофанитовой ассоциации и кварц-цирконовых псевдоморфоз.

Образование экандрюсит-ильменитовой изоморфной серии связано с более длительным накоплением и циркуляцией Zn, Fe, Ti в растворах и отложением их на более поздних гидротермальных стадиях. Источником указанных элементов отчасти служили растворявшиеся первичные минералы, как и при образовании экандрюсит-пирофанитовой серии. Подтверждением обогащения среды кристаллизации цинком на поздних стадиях минералообразования в пегматитовом теле служат присутствие кристаллов экандрюсит-ильменитового состава в агрегатах с гидроастрофиллитом, который обогащен цинком, а также образование позднего сфалерита. Он установлен в виде ксеноморфных включений в галените, а также в виде мелкокристаллических корочек в полостях растворения.

Таким образом, могут быть сделаны следующие выводы:

- первая находка экандрюсита в России связана с пегматитами щелочных гранитов Кольского п-ова. Прежде экандрюсит был известен в основном в метаморфических породах, за исключением экандрюсит-пирофанитовой ассоциации в нефелиновых сиенитах ЮАР и Бразилии [5];
- в одном пегматитовом теле установлено присутствие двух изоморфных серий: экандрюсит-пирофанитовой и экандрюсит-ильменитовой;
- экандрюсит-пирофанитовая изоморфная серия более ранняя, является продуктом замещения первичных минералов (эвдиалит, астрофиллит) и образовалась *in situ*. Экандрюсит-ильменитовая изоморфная серия – продукт поздней кристаллизации в ассоциации с гидроастрофиллитом и кварцем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-05-64484) и Фонда содействия отечественной науке.

### **Список литературы**

1. Волошин А.В., Лялина Л.М., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А. Необычные кварц-цирконовые агрегаты в пегматите Белых тундр. Псевдоморфозы и генезис // Минералогия во всем пространстве сего слова. Ч. I. Труды I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения РМО, посв. 120-летию со дня рожд. А.Е. Ферсмана и А.Н. Лабунцова, Апатиты, 22-23 апр. 2004 г. – Апатиты: Изд-во “K&M”, 2004. – С. 48-50.
2. Лялина Л.М., Волошин А.В. Внутригранитное пегматитовое тело в массиве Белых тундр и его минералы // Минералогия во всем пространстве сего слова. Ч. I. Труды I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения РМО, посв. 120-летию со дня рожд. А.Е. Ферсмана и А.Н. Лабунцова, Апатиты, 22-23 апр. 2004 г. – Апатиты: Изд-во “K&M”, 2004. – С. 72-73.
3. Birch W.D., Burke E.A., Wall V.J., Etheridge M.A. EcanAndrewsite, the zinc analogue of ilmenite, from Little Broken Hill, New South Wales, Australia, and the San Valentin Mine, Sierra de Cartegena, Spain // Miner. Mag. 1988. V 52. P 237-240.
4. Birch W.D., Chapman A., Pecover S.R. The minerals. // Minerals of Broken Hill. Eds. Worner H.K. & Mitchell R. – Melbourne: Australian Mining & Smelting Ltd, 1982. – P 68-195.
5. Mitchell R.H., Liferovich R.P. EcanAndrewsite – zincian pyrophanite from lujavrite, Pilansberg alkaline complex, South Africa // Can. Miner. 2004. V 42. P 1169-1178.

### **ВЫСОКОИТТРИЕВЫЙ АНДРАДИТ В АМАЗОНИТОВЫХ ПЕГМАТИТАХ КАНОЗЕРСКОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ**

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

Гранаты – необычные для щелочно-гранитной формации минералы, широко развиты в пегматитах эндо-контактной зоны Канозерского массива щелочных гранитов. И.В. Бельковым получены данные об их необычном составе – содержание  $Y_2O_3$  до 3,02 мас. % [1]. Известные к тому времени результаты исследований гранатов из различных месторождений мира указывали на максимальные концентрации Y в спессартин-альмандинах, в связи с чем Джаффом [2] была предложена следующая схема изоморфного замещения – Y замещает Mn с одновременным вхождением Al в позицию Si для компенсации валентности. Придерживался этой схемы и И.В. Бельков, поскольку результаты химических анализов отобранных под бинокуляр навесок гранатов указывали именно на гранат спессартин-альмандинового ряда с высоким содержанием Y. Но уже самим автором отмечалось, что полученные данные свидетельствуют «...как будто об отсутствии прямой зависимости между содержанием Mn и Y» [1]. Невозможность в 1950-60 гг. прецизионного исследования состава минералов, с одной стороны, и редкость гранатов андрадитового ряда в пегматитовых телах Канозерского массива, с дру-

гой, весьма затруднили исследования этой группы минералов и привели к ошибочному выводу о связи высоких концентраций Y с гранатами именно спессартин-альмандинового ряда.

Обзор данных по гранатам с высоким содержанием Y позволяет сформулировать следующие положения:

- Y в качестве изоморфного элемента широко распространен в гранатах;
- содержание Y в гранатах, как правило, очень невелико. Он концентрируется в марганцевых гранатах, генетически связанных с гранитами [3]. В качестве примера максимального содержания Y в спессартин-альмандиновых гранатах приводится анализ минерала с вараки «Черная Земля», Канозеро, Кольский п-ов [1];
- изоморфизм с участием Y идет по схеме  $Y^{3+}Al^{3+} \rightarrow Mn^{2+}Si^{4+}$  (ионные радиусы Y и Mn 1,06 и 0,91 Å, соответственно). Подобный изоморфизм был доказан Джаффом [2] и экспериментально подтвержден Йодером, синтезировавшим иттрогранат  $Y_3Al_2(AlO_4)_3$  [9];
- предложены и иные схемы изоморфных замещений с входжением Y в позицию Al [7]. Косвенным подтверждением такого замещения служат данные микрозондовых исследований высокоиттриевых гранатов альмандин-спессартинового ряда из комплекса Сихуашан (Китай), указывающие на обратную корреляцию в паре Y-Al [8];
- в андрадитовых гранатах примесь Y отмечается редко. Наибольшие содержания установлены в гранатах скарнов Ганзурина хребта, Зап. Забайкалье – 2,73 мас. %  $Y_2O_3$  [4] и гранитных пегматитов, внедрявшихся в сиениты, диопсидовые гнейсы и карбонатные породы Гатино-парка (Квебек, Канада) – 3,36 мас. %  $Y_2O_3$  [6].
- для кальциевых гранатов предложена схема изоморфизма  $Y^{3+} + (Fe^{3+}Al^{3+}) \rightarrow Ca^{2+} + Si^{4+}$  (ионные радиусы Y и Ca 1,06 Å) и  $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$  [6].

Геологическое положение амазонитовых пегматитов Канозерского весьма интересно и перспективно в минералогическом плане – значительные по площади и числу тел ореолы развития пегматитов здесь приурочены к контактовым зонам резко различных по составу пород – кислые, с одной стороны, основные и ультраосновные, с другой (Рис. 1). Но до настоящего времени минералогия этих объектов слабо изучена. Новый материал, собранный в экспедиции 2002 г. на «Черной вараке» (Рис. 1), а также ревизия образцов по Канозерскому массиву из Минералогического музея Геологического института КНЦ РАН позволили возобновить изучение минералов пегматитов на современном уровне.

Учитывая прежние данные по гранатам в пегматитах Канозера и схему изоморфных замещений Джаффа для высокоиттриевых гранатов месторождений мира, исследования были ориентированы на поиски «высокого Y» именно в спессартин-альмандиновом ряде составов. Новые результаты микрозондового изучения разных морфологических типов гранатов подтвердили повышенные содержания элемента, но значения  $Y_2O_3$  оказались меньше, чем в анализах 1958 г., полученных методом «мокрой химии» – до 1,81 мас. %. В гранатах Канозера установлено содержание CaO до 4,5 мас. %, повышенное по сравнению с известными высокоиттриевыми гранатами, и присутствие включений Y-минералов: кейвинита-(Y), таленита-(Y), иттриалита-(Y), кайсикхита-(Y). В кристаллах с фазовой неоднородностью содержание Y повышалось к краям кристаллов, что обратно зональности высокоиттриевых гранатов из комплекса Сихуашан, Китай [8]. Корреляция содержания Y-Al не выявлена.

Минералогическое изучение образцов, собранных в экспедиции 2004 г. на возвышенности «Черная Земля» (Рис. 1), заставило вернуться к проблеме высокоиттриевых гранатов Канозерского массива. В образцах пегматитов помимо известных генераций гранатов (1 – крупные порфиробласты, прорастающие пачки биотита; 2 – мелкие идиоморфные кристаллы в сахаровидном альбите) установлены редкие индивиды черного минерала. Макроскопически он не предполагал отнесение к группе гранатов. Но рентгенометрические исследования указывали на гранат, характеристики которого отличаются от таковых обычного спессартин-альмандина. Микрокопически установлено, что «черные» гранаты представляют собой сильно разрушенные идиоморфные кристаллы и их агрегаты с частичным сохранением первичной огранки. Размеры зерен и агрегатов не превышают 1 мм. Фазовая неоднородность в гранатах не выявлена, а внутрифазовая проявлена очень ярко (Рис. 2).

Выявлены два типа зон. Зоны «первого» порядка (широкие и с нечетко выраженными границами) связаны с плавным изменением Y, Al, Ca, Mn (Рис. 2, 3). От центра к краю кристалла граната уменьшается содержание Y и Fe, и увеличивается – Ca и Al. Узкие зоны с резкими границами связаны колебаниями содержания Y и REE (Yb, Er) и Al (Рис. 3). Mn, как это видно по узкой зоне в краевой части кристалла, находится в прямой корреляции с Y, что противоречит схеме Джаффа [2]. Но корреляция между Y и Mn, с одной стороны, и Ca, с другой, обратная, что не исключает входжение Y в позицию двухвалентных катионов. Соотношения между Fe и Al обратные, что «нормально», если предполагать изоморфизм по схеме  $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ . Но Al увеличивается к краю кристалла значительно, чем убывает Fe. Поэтому можно предположить входжение Y в позицию Al ( $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ ). Резкая обратная корреляция между Y и Al проявлена в краевой зоне (Рис. 3). Подобная схема изоморфизма была показана для высокоиттриевых гранатов комплекса Сихуашан, Китай [8].

Химические анализы выполнены для самой темной в отраженных электронах зоны в краевой части кристалла и для наиболее светлой в центре (Рис. 2). При разделении Fe на двух- и трехвалентное (Табл. 1) заполнение кристаллохимических позиций допускает входжение Y в позицию двухвалентных и трехвалентных катионов. Их точное распределение может быть оценено по результатам определения содержания  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  методом мессбауэровской спектроскопии и данным рентгеноструктурных исследований (монокристалльная съемка). Но высказанное предположение не противоречит наблюдаемым кривым распределения элементов и корреляционным отношениям между ними.

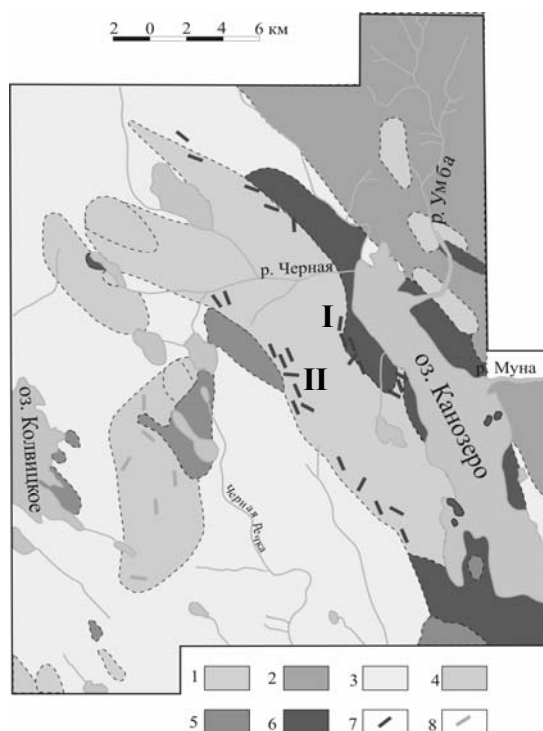


Рис. 1. Геологическая карта района Канозеро – оз. Колвицкое (Батиева, 1950).

Условные обозначения:

- 1 – щелочные гранито-гнейсы и аляскиты с ксенолитами вмещающих пород,
- 2 – олигоклазовые гнейсо-граниты,
- 3 – биотитовые, биотито-амфиболовые гнейсы,
- 4 – амфиболовые эклогиты, гранатовые и полевошпатовые амфиболиты, пироксено-гранатовые гнейсы,
- 5 – габбро-диабазы, амфиболизированные габбро, габбро-нориты, пироксениты и перидотиты,
- 6 – метаперидотиты,
- 7 – амазонитовые пегматиты,
- 8 – дайки щелочных гранитов.

Цифрами обозначены участки максимального развития амазонитовых пегматитов:  
(I) – варака «Черная»,  
(II) – варака «Черная земля».

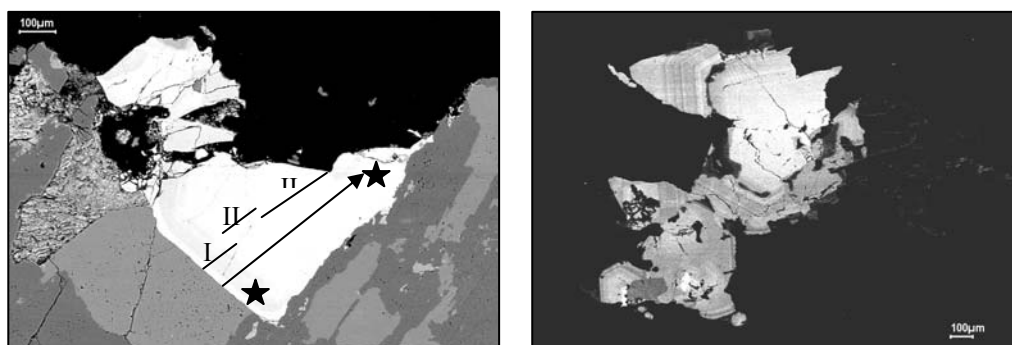


Рис. 2. Реликты кристаллов высокоиттриевого андрадита. РЭМ-фото в отраженных электронах. I, II и III – зоны «первого» порядка. Стрелкой показан профиль (Рис. 3), звезды – точки анализов.

Результаты исследований позволяют сформулировать следующие выводы.

1. Впервые в пегматитах Канозерского массива щелочных гранитов установлен гранат андрадитового состава.
2. Андрадит обладает уникально высоким, ранее не известным для гранатов содержанием Y. Необычны и высокие концентрации элемента, и установление их в кальциевых гранатах, так как большая часть находок высокоиттриевых гранатов представлена альмандин-спессартинами.
3. Морфология гранатов указывает на реликтовый характер минерала в пегматитах «Черной Земли», Канозерский массив. Яркая проявленная внутрифазовая неоднородность связана с изменением содержания видообразующих и примесных элементов.
4. Присутствие гранатов андрадитового ряда в пегматитах указывает на контаминацию гранитным расплавом обломков вмещающих пород основного и ультраосновного состава в эндоконтактной зоне массива.
5. Возможно, Y занимает двойное положение в структуре граната, входя в позиции двух- и трехвалентного катионов.

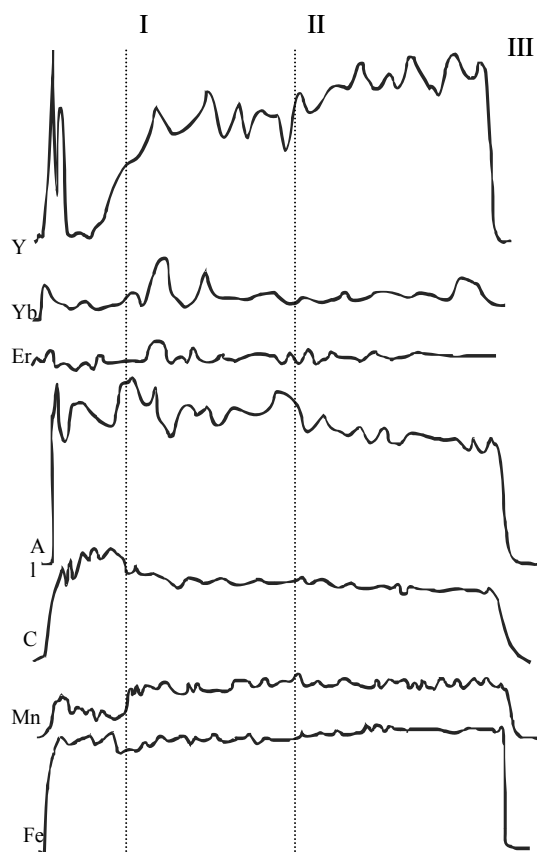


Рис. 3. Концентрационные кривые элементов по профилю на Рис. 2.

Примечания к Табл. 1: \* - все железо как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Формульные коэффициенты на основе  $\text{O}=12$ . Курсивом даны формульные коэффициенты с разделением на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  по методике [5].

Таблица 1. Химический состав зонального кристалла граната.

Оксиды	мас. %			
	центр		край	
$\text{SiO}_2$	33,57		35,16	
$\text{TiO}_2$	0,13		0,24	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,21		8,11	
$\text{Y}_2\text{O}_3$	6,83		0,22	
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,43		0,00	
$\text{Er}_2\text{O}_3$	0,32		0,00	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	25,57		23,14	
$\text{MnO}$	3,97		2,44	
$\text{MgO}$	0,04		0,04	
$\text{CaO}$	24,74		30,46	
Сумма	98,24		97,49	
Формульные коэффициенты				
$\text{Ca}^{2+}$	2,25	2,27	2,68	2,69
$\text{Mn}^{2+}$	0,29	0,29	0,17	0,17
$\text{Fe}^{2+}$		0,29		0,05
$\text{Y}^{3+}+\text{REE}$	0,32	0,14	0,01	0,01
$\text{Mg}^{2+}$	0,01	0,01	0,00	0,01
<b>Сумма А</b>	<b>2,88</b>	<b>3,00</b>	<b>2,86</b>	<b>2,93</b>
$\text{Fe}^{3+}$	1,64	1,36	1,43	1,38
$\text{Al}^{3+}$	0,38	0,45	0,70	0,62
$\text{Y}^{3+}$		0,19		
<b>Сумма В</b>	<b>2,02</b>	<b>2,00</b>	<b>2,13</b>	<b>2,00</b>
$\text{Si}^{4+}$	2,85	2,88	2,89	2,89
$\text{Al}^{3+}$	0,14	0,08	0,09	0,16
$\text{Ti}^{4+}$	0,01	0,01	0,02	0,02
<b>Сумма Т</b>	<b>3,00</b>	<b>2,97</b>	<b>3,00</b>	<b>3,07</b>

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 05-05-64484) и Фонда содействия отечественной науке.

### Список литературы

1. Бельков И.В. Иттриевая минерализация амазонитовых пегматитов щелочных гранитов Кольского полуострова // Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. Вып. 1. 1958. С. 126-139.
2. Джафф Г.В. Роль иттрия и других редких элементов в группе граната // Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. – М.: Иностр. лит., 1952. – С. 85-105.
3. Дудыкина А.С. Парагенетическая ассоциация элементов-примесей в гранатах различного генезиса // Тр. ИГЕМ РАН. Вып. 28. 1958. С. 90-110.
4. Нечаева Е.А., Борнеман-Старынкевич И.Д. Бритолит в скарнах западного Забайкалья // Зап. ВМО. 1956. № 4. С. 509-514.
5. Droop G.T.R. A general equation for estimating  $\text{Fe}^{3+}$  concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria // Miner. Mag. 1987. V 51. P 431-435.
6. Kasowski M.A., Hogarth D.D. Yttrian andradite from the Gatineau Park, Quebec // Canad. Miner. 1968. V 9, N 4. P 552-558.
7. Nemec D. The miscibility of the pyrospite and grandite molecules in garnets // Miner. Mag. 1967. V 36, N 279. P 389.
8. Wang Ru Cheng, Fontan F., Chen Xiao Ming, Hu Huan, Liu Chang Shi, Xu Shi Jin, de Parseval P. Accessory minerals in the Xihuashan Y-enriched granitic complex, Southern China: a record of magmatic and hydrothermal stages of evolution // Canad. Miner. 2003. V 41. P 727-748.
9. Yoder H.S., Keith M.L. Complete substitution of aluminium for silicon: The system  $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  // Amer. Miner. 1951. V 36, N 7-8. P 519.

# **РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЦИРКОНА ПРИЗМАТИЧЕСКОГО И ДИПИРАМИДАЛЬНОГО ГАБИТУСОВ В РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ПОРОДАХ ФЕДОРОВО-ПАНСКОГО МАССИВА**

**Е.А. Ниткина, С.М. Карнов, Г.Л. Вурсий, Т.Б. Баянова**  
**Геологический институт КНИЦ РАН, г. Анапты**

Морфология кристаллов циркона является чутким индикатором среды кристаллизации [1], что дает возможность определить условия образования этого минерала. Необходимость специально рассмотреть распространность разных типов циркона в породах Западно-Панского и Федоровского блоков платинометалльного Федорово-Панского массива возникла при проведении его изотопного U-Pb датирования, так как были встречены кристаллы циркона дипирамидального габитуса, не характерные для основных пород.

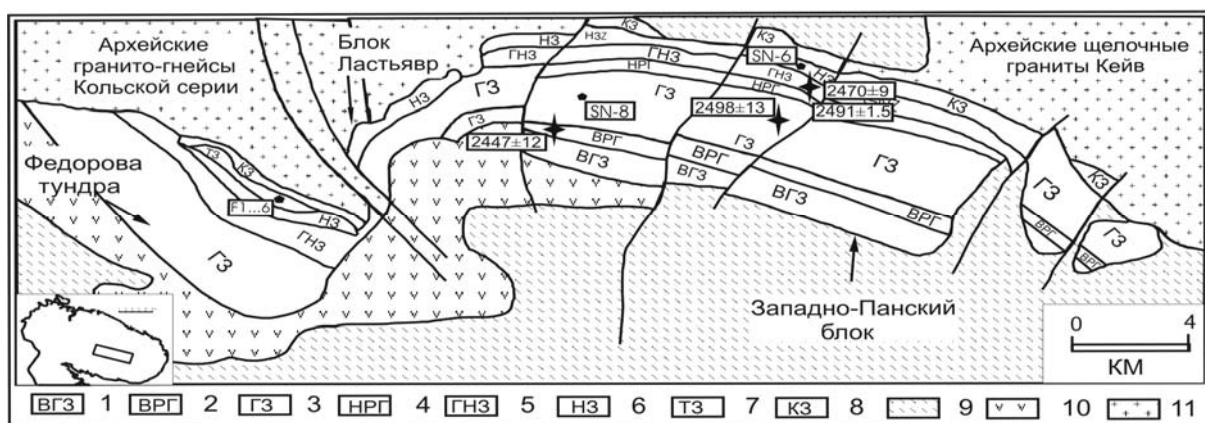
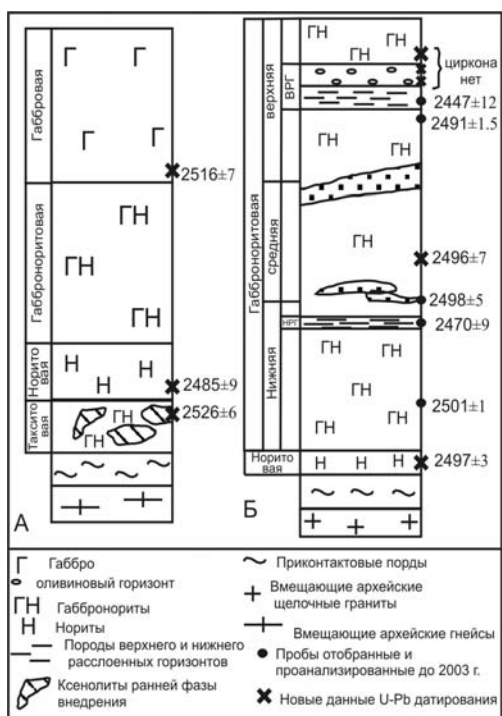


Рис. 1. Геологическая схема Федорово-Панской платиноносной интрузии [5], геохронологическая изученность массива и точки отбора проб. 1 – верхняя габброноритовая зона; 2 – верхний расслоенный горизонт; 3 – зона габбро; 4 – нижний расслоенный горизонт; 5 – главная габброноритовая зона; 6 – зона норитов; 7 – зона такситовых габброноритов; 8 – краевая зона; 9 – моренные отложения; 10 – вулканические породы зоны Имандра-Варзуга; 11 – архейские граниты и гнейсы.



Из пород Западно-Панского блока (Рис. 1, 2) отобраны: проба SN-6 из норитовой зоны, 60 кг; проба SN-8 габброноритов из средней части разреза, 50 кг; две пробы из оливинового горизонта, породы ВРГ [2] – троктолиты SN-1, 51 кг, и оливиновые габбронориты SN-2, 35 кг; из пород, перекрывающих оливиновый горизонт, отобраны габбронориты SN-3, 64 кг.

Изотопно-геохимическое исследование пород нижней продуктивной части разреза Федоровского блока стало возможным лишь в процессе выполнения масштабной буровой программы компанией “Barric Gold Corp”, любезно предоставившей ядерный материал. Из керна скважин (Рис. 1, 2) отобраны малообъемные пробы пород, относящихся к разным фазам: ксенолиты ортопироксенитов F-3, 42 кг, габбро F-4, 57 кг, и норитов F-2, 67 кг.

Рис. 2. Схематические геологические колонки:  
 А – Федоровского, Б – Западно-Панского блоков.

Для более полного представления о распространности морфологических типов циркона как основного носителя изотопно-геохимической информации, в отобранных породах массива проведен анализ концентратов циркона под бинокуляр. Отобраны по 24 кристалла, для которых описано морфологическое строение с указанием развития граней.

### Западно-Панский блок

В породах оливинового горизонта циркон не выделен. Из пробы норитов выделен концентрат циркона 18 мг. Кристаллы размером 150-200 мкм призматического габитуса: цирконового типа 12 шт., гиацинтового – 2 шт., переходного – 7 шт.; дипирамидального габитуса: с призмой {100} – 1 шт., с призмой {110} – 2 шт. Размеры кристаллов от 100 до 150 мкм. Изотопный U-Pb возраст по четырем популяциям циркона равен  $2497 \pm 3$  млн. лет. Из пробы габброноритов выделен концентрат циркона 8 мг, кристаллы представлены коричневыми кристаллами и их обломками с развитыми гранями призм {110}, {100} и дипирамид {111}, {221}, {311}. Изотопный U-Pb возраст кристаллизации габброноритов по трем популяциям циркона  $2496 \pm 7$  млн. лет.

### Федоровский блок

Из ортопироксенита выделено 12 мг циркона. Кристаллы от 150 до 200 мкм имеют преимущественно призматический габитус. Они представлены кристаллами цирконового типа – 4 шт., гиацинтового – 2 шт., переходного – 16 шт. Из пробы ортопироксенита на U-Pb датирование отобраны четыре популяции циркона, по которым определен возраст кристаллизации  $2526 \pm 6$  млн. лет.

Из габбро выделено 110 мг циркона, представленного кристаллами призматического габитуса: цирконового типа – 7 шт., переходного – 1 шт.; дипирамидального габитуса с развитыми гранями призмы {100} – 8 шт., призмы {100} – 8 шт. размером от 200 до 400 мкм. Изотопный U-Pb возраст формирования габбро по трем популяциям  $2516 \pm 7$  млн. лет.

Из норита с сульфидной минерализацией выделено 14 мг циркона, представленного кристаллами призматического габитуса: цирконового типа – 4 шт., гиацинтового – 2 шт., переходного – 7 шт.; дипирамидального габитуса с призмой {100} – 3 шт., с призмой {110} – 8 шт. Размеры кристаллов от 250 до 450 мкм. Возраст кристаллизации норита по четырем популяциям циркона  $2485 \pm 9$  млн. лет.

Результаты исследований распространенности циркона призматического и дипирамидального габитусов суммированы в Табл.1 и Рис.3. По результатам проведенного исследования определено, что распространенность циркона в породах массива неравномерная: в породах оливинового горизонта циркон не встречен, а в породах центральной и придонной частей содержится в небольших количествах.

Таблица 1. Распределение циркона различного габитуса в породах Западно-Панского и Федоровского блоков.

породы	масса пробы кг	циркон		возраст млн. лет	кристаллы	
		мг	мг/т		шт.	%
Западно-панский блок						
габбронориты	35	-	-	-	-	-
габбронориты	64	-	-	-	-	-
троктолиты	51	-	-	-	-	-
габбронориты	50	8	160	2496±7		
нориты	60	18	300	2497±3	ц – 12 г – 2 п – 7 д – 3	50 8.33 29.17 12.50
Федоровский блок						
нориты рудные	67	14	208.96	2485±9	ц - 4 г – 2 п – 7 д – 11	16.7 8.3 29.14 45.83
габбро	57	110	1929.82	2516±7	ц – 7 д – 16 п – 1	29.17 66.67 4.17
ортопироксениты	42	12	285.7	2526±7	ц – 4 г – 2 п - 16	18.18 9.09 72.73

Примечания: ц – кристаллы цирконового типа, г – гиацинтового типа, п – переходного типа, д – дипирамидального габитуса.

Морфология циркона изменяется следующим образом: в породах ранней стадии формирования массива –  $2526-2516$  млн. лет – кристаллы циркона имеют преимущественно призматический габитус переходного типа для раннего кристаллизата (ортопироксенит) и дипирамидальный для позднего (габбро). В норитах главной

фазы формирования массива – 2497-2496 млн. лет – циркон имеет призматический габитус цирконового и переходного типов. В породах заключительной стадии – 2485±9 млн. лет – циркон имеет дипирамидальный и короткопризматический габитус.

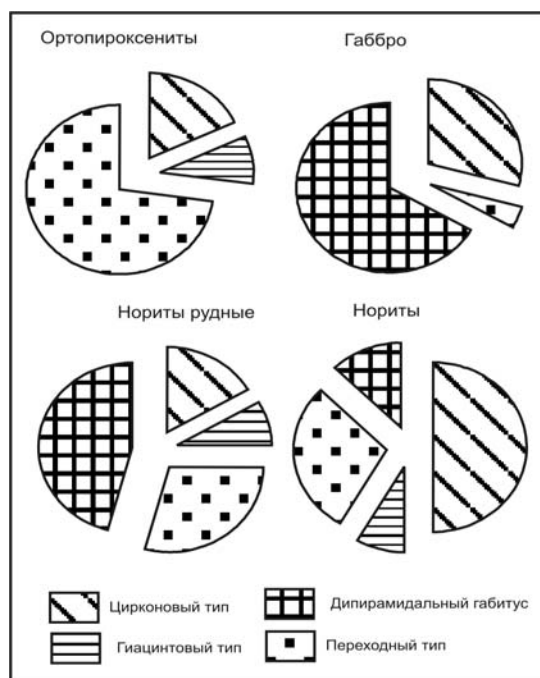


Рис. 3 Содержание циркона различного габитуса в породах массива.

## Выводы

Отсутствие циркона в оливиновом горизонте, вероятнее всего, объясняется ходом кристаллизации пород массива, так как по геологическим данным формирование оливинового горизонта проходило за счет внедрения дополнительной порции расплава (оливинового толеита) [2].

Кристаллы переходного и цирконового типов, встречающиеся в породах ранней и основной фаз, кристаллизуются при низкой щелочности и температурах 650-850 °C по классификации Пупина и Тюрко [4].

Кристаллы дипирамидального габитуса, широко развитые в породах основной и заключительной фаз, кристаллизуются при высокой щелочности и температурах 500-600°C [4]. Возможно, они характеризуют изменение среды кристаллизации, что может соответствовать ранее определенному ходу дифференциации расплава в массиве – обогащение остаточной жидкости щелочами, кремнеземом, кальцием и обеднение глиноземом, магнием [3].

Авторы выражают искреннюю благодарность академику РАН Ф.П. Митрофанову за общее руководство работой, д.г.-м.н. А.В. Волошину за консультации по минералогии циркона, Л.И. Коваль за выделение циркона, Е.И. Савченко за подготовку фотографий цирконов в отраженных электронах, и Е.А. Апанасевич за проведение химического разложения циркона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 04-05-64179 и НШ-2305.2003.5) и Фонда содействия отечественной науке.

## Список литературы

1. Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. – М.: Наука, 1986. – 147 с.
2. Латыпов Р.М., Чистякова С.Ю. Механизм дифференциации расслоенного интрузива Западно-Панских тундр. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2000. – 315 с.
3. Одинец А.Ю. Особенности кристаллизации пород Панского массива // Проблемы магматизма Балтийского щита. Материалы регионального петрографического совещания. – Л.: Наука, 1971. – С. 125-135.
4. Pupin J.P., Turco G. Le zircon, mineral commun significatif des roshes endogenes et exogenes // Bull. de Mineralogie. 1981. V 104, N 6. P 724-731.
5. Schissel D., Tsvetkov A.A., Mitrofanov F.P., Korchagin A.U. Basal platinum-group element mineralization in the Fedorov Pansky layered mafic intrusion, Kola peninsula, Russia // Econ. geol. 2002. V 97. P 1657-1677.

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ ЖИЛЫ СИРЕНЕВАЯ, г. АЛЛУАЙВ, ЛОВОЗЕРСКИЙ МАССИВ

**Я.А. Пахомовский, В.Н. Яковенчук, Г.Ю. Иванюк, Ю.П. Меньшиков**  
Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

Уссингитовая жила «Сиреневая» на г. Аллуайв, вскрытая выработками Умбозерского рудника, характеризуется максимальным для Ловозерского массива разнообразием минеральных видов. В последней сводке по минералогии массива [1] указано, что в ней достоверно установлено 27 минеральных видов. За последующие 5 лет исследований нами здесь обнаружено еще 38 минеральных видов, так что их общее число достигло 65 (минералы, обнаруженные авторами настоящей работы, выделены курсивом): **самородные элементы** – *цинк*; **сульфиды** – галенит, леллингит, *молибденит-3R*, *пирит*, *пирротин-М* и *–Н*, сфалерит; **галогениды** – виллиомит, *криолит*; **оксиды и гидроксиды** – *гетит*, *глет*, ильменит, *лопарит*, *пирохлор*; **силикаты и алюмосиликаты** – *абенакиит*, альбит, анальцим, арфведсонит, *баритолампрофиллит*, борнеманит, вуоннемит, *гоннардит*, гейдонеит, *катаплеит*, лампрофиллит, линтисит, ломоносвит, лоренценит, макатит, манганнептунит, микроклин, *натролит*, нефелин, ортоклаз, паракелдишит, *полилитионит*, *раит*, *сажинит*, серандит, содалит, *стенструпин-(Ce)*, терскит, титанит, тугтупит, *умбит*, уссингит, *циркон*, *чкаловит*, эвдиалит и эгирин; **фосфаты** – беловит-(Ce), витусит-(Ce), *натрофосфат*, *рабдофан-(Ce)*; **сульфаты** – когаркоит, *тенардит*, *трона*; **карбонаты** – *бурбанкит*, *вегшайдерит* и *сидоренкит*. В данной работе приводится краткая характеристика обнаруженных нами минералов и самой жилы.

Вертикально залегающая уссингитовая жила «Сиреневая» мощностью от 0.15 до 1 м (Рис. 1) приурочена к контакту луявритов и пойкилитовых содалитовых сиенитов (метасоматитов), безусловно, являясь производной последних. Она имеет зональное строение, обусловленное чередованием от резкого контакта с содалитовыми сиенитами эгирино-арфведсонито-содалито-микроклиновой, микроклиновой и центральной зон [1]. Последняя – наиболее интересная в минералогическом плане – мощная (до 80 см) линзовидная зона, характеризуется собственной, хотя и менее выраженной зональностью. Ее края, особенно на выклинивании, обогащены белыми таблитчатыми кристаллами и зернистыми массами микроклина, пронизанными длиннопризматическими черными кристаллами эгирина (до 10 см в длину), с хорошо образованными кристаллами лоренценита (до 6 см в длину) и эвдиалита (до 5 см в диаметре) в интерстициях. Основную массу центральной зоны составляет полиминеральная зона с уссингитом в качестве главного минерала, «цементирующего» кристаллы микроклина, эвдиалита, ломоносвита (до 7 см в диаметре), выделения апоэвдиалитового терскита (до 6 см в диаметре), виллиомита (до 5 см в диаметре), манганнептунита (скопления до 5 см в поперечнике ярко-красных кристаллов), борнеманита, вуоннемита, анальцима и других, большей частью редких минералов. К центру раздува доля уссингита постепенно нарастает за счет прочих минералов вплоть до концентрации уссингита и эгирина в собственных анхимономинеральных «гнездах». В массе красновато-черного виллиомита (до 70 см в поперечнике) встречаются хорошо образованные кристаллы и сноповидные сростки серандита, растущие внутрь виллиомита из существенно уссингитовой зоны. Наибольшее число обнаруженных нами минералов приурочено к полиминеральной зоне жилы, особенно к участкам изменения эвдиалита и пустотам выщелачивания виллиомита. **Самородный цинк** образует мелкие (до 0.8 мм в диаметре) отдельные чешуйки светло-серого цвета, нарастающие в пустотах на уссингит или вкрапленные в его массу на границе с кристаллами микроклина в ассоциации с полурасстворенными зернами сфалерита, виллиомитом, вуоннемитом, макатитом и линтиситом. По данным микрозондового анализа (Zn 98.57 и 97.94, Cu 1.05 и 2.21, Σ 99.62 и 100.15 мас. %), химический состав отвечает формуле  $(\text{Zn}_{98.04-98.69} \text{Cu}_{1.31-1.96})_{1.00}$ . Дебаеграмма идентична эталонной.

*Молибденит-3R* обнаружен в виде скоплений мелких (до 0.5 мм в диаметре) чешуек на поверхности кристаллов эгирина, анальцима и натролита.

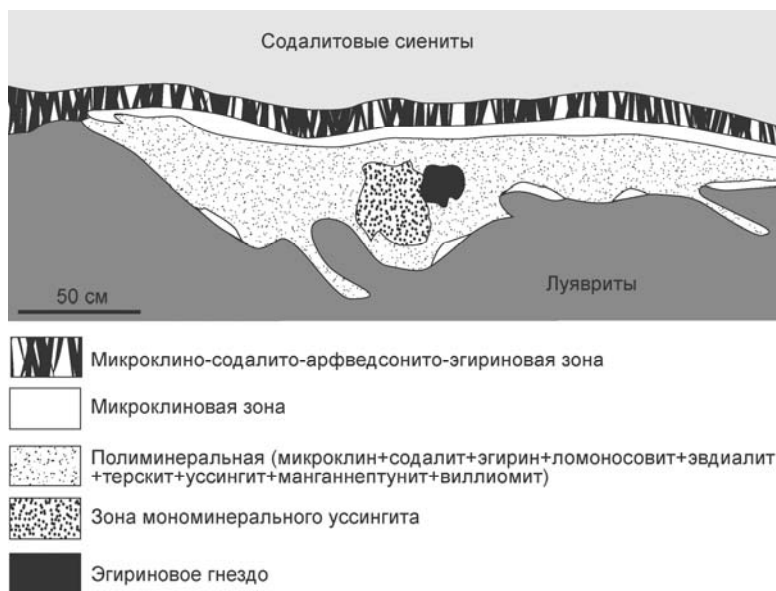


Рис. 1. Схема строения уссингитовой жилы «Сиреневая»  
по И.В.Пекову и И.А.Екименковой [1].



*Пирит* образует изометричные зерна (до 1.5 мм в поперечнике), вкрапленные в массу уссингита на границе с кристаллами эгирина. По данным микрозондового анализа пирита из различных участков полиминеральной зоны, состав минерала (Fe 45.49–46.55, Co 0.15, Ni 0.06, S 51.31–53.55, As 0.00–2.73,  $\Sigma$  100.08–100.30 мас. %), близок к теоретическому. Дебаеграмма идентична эталонной.

*Пирротин-Н* и *-М* в виде пластинчатых зерен (до 5 мм) приурочен к границам выделений нефелина и уссингита. Диагностирован по дебаеграмме.

*Глет* встречен в виде тонких (до 0.5 мм) киноварно-красных оторочек вокруг зерен галенита в уссингите. Диагностирован по дебаеграмме.

*Гетит* образует тонкопластинчатые кристаллы и их радиально-лучистые агрегаты (до 1 мм в диаметре) в интерстициях агрегата кристаллов микроклина (Рис. 2). Диагностирован по дебаеграмме и спектру характеристического излучения.

*Лопарит* встречен в виде мелких (до 1 мм в диаметре) сдвойникованных кристаллов, приуроченных к границам между кристаллами эвдиалита и микроклина полиминеральной зоны. По данным микрозондового анализа ( $\text{Na}_2\text{O}$  8.59,  $\text{K}_2\text{O}$  0.03,  $\text{CaO}$  4.49,  $\text{TiO}_2$  41.28,  $\text{FeO}$  0.58,  $\text{SrO}$  1.22,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  4.41,  $\text{La}_2\text{O}_3$  9.82,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  20.82,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  1.99,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  4.33,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  0.28,  $\text{ThO}_2$  0.39,  $\Sigma$  98.21 мас. %), химический состав лопарита обычен для Ловозерского массива. Дебаеграмма идентична эталонной.

*Пироклор* образует округлые зерна (до 1 мм) бледно-коричневого цвета по границам выделений микроклина и натролита, а также цепочки кубооктаэдрических кристаллов (Рис. 3) по трещинкам в катаплектите полиминеральной зоны. По данным микрозондового анализа ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.21,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.13,  $\text{SiO}_2$  3.69,  $\text{K}_2\text{O}$  0.05,  $\text{CaO}$  10.61,  $\text{TiO}_2$  4.90,  $\text{MnO}$  0.09,  $\text{FeO}$  0.06,  $\text{SrO}$  5.78,  $\text{ZrO}_2$  6.55,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  49.94,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.64,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  1.63,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0.21,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0.44,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  1.90,  $\Sigma$  95.82 мас. %), состав пироклора характеризуется необычно низкой для Ловозерского массива степенью декатионизации, в целом отвечая теоретической формуле  $(\text{NaCa}_{0.5}\text{U}_{0.5})(\text{TiNb})\text{O}_6(\text{OH})$ . Дебаеграмма близка к эталонной.

*Чкаловит* в виде изометричных белых зерен (до 5 мм в диаметре) вкраплен в массу уссингита полиминеральной зоны в ассоциации с содалитом и натролитом. По данным микрозондового анализа ( $\text{Na}_2\text{O}$  30.25,  $\text{SiO}_2$  60.30,  $\Sigma$  90.55 мас. %), состав минерала близок к теоретическому. Дебаеграмма идентична эталонной.

*Натролит* образует зернистые массы и отдельные бесцветные игольчатые кристаллы (до 4 мм в длину) в обогащенных микроклином участках полиминеральной зоны. По данным микрозондового анализа 4 зерен натролита из различных участков жилы ( $\text{Na}_2\text{O}$  15.49–16.32,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  24.53–25.34,  $\text{SiO}_2$  47.24–47.95,  $\Sigma$  87.97–90.98 мас. %), состав минерала близок к теоретическому. Дебаеграмма натролита идентична эталонной. Там же установлен *гоннардит*, образующий бесцветные призматические кристаллы до 3 мм в длину.

*Циркон*, вообще говоря, крайне необычный для уссингитовых жил, установлен в виде мелкозернистых желтовато-бежевых сегрегаций (до 5 мм в диаметре), вкрапленных в массу микроклина в ассоциации с эгирином, ломоносомитом, паракелдышитом, терскитом и голубым тугтупитом (Рис. 4). В мелких пустотах этих сегрегаций наблюдаются его хорошо образованные дипирамидальные кристаллы (до 0.1 мм) с включениями ката-

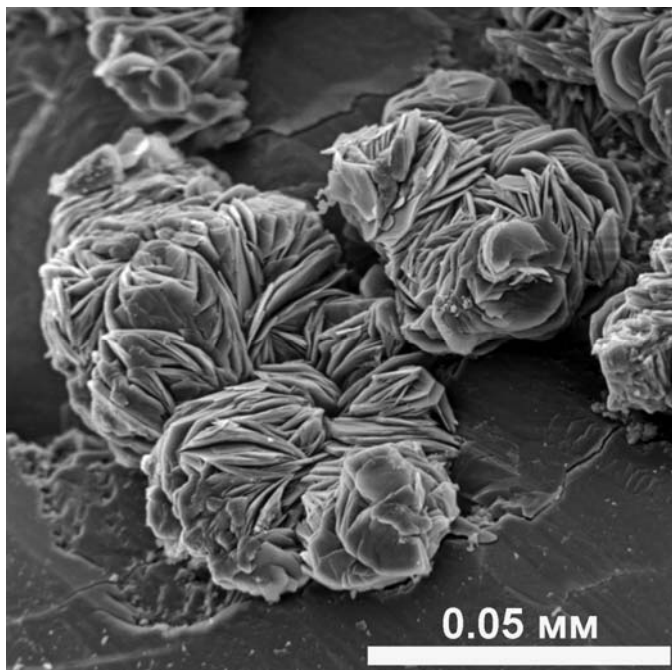


Рис. 2. Сферолиты гетита на микроклине.

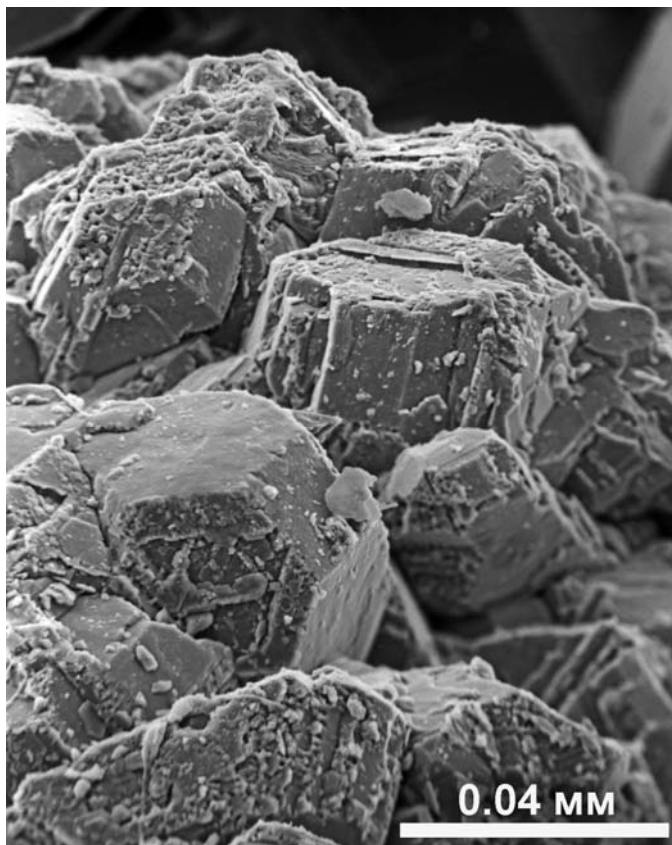


Рис. 3. Кристаллы пироклора.

плеита и бурбанкита, иногда замещаемые лоренценитом. По данным микрозондового анализа ( $\text{SiO}_2$  33.32,  $\text{ZrO}_2$  65.48,  $\text{HfO}_2$  0.39,  $\Sigma$  99.19 мас. %), состав циркона близок к теоретическому. Дебаеграмма идентична эталонной.

*Катаплеит* встречается в виде белых фарфоровидных сегрегаций (до 1 см в диаметре, Рис. 5) в пустотах выщелачивания эвдиалита, а также в виде хорошо пластинчатых включений (до 0.05 мм в диаметре) в кристаллах циркона. По данным микрозондового анализа катаплеита из включений в цирконе и пластинчатых кристаллов в микроклине (соответственно,  $\text{Na}_2\text{O}$  13.21 и 15.90,  $\text{SiO}_2$  45.69 и 46.84,  $\text{K}_2\text{O}$  0.00 и 0.06,  $\text{CaO}$  0.00 и 0.11,  $\text{TiO}_2$  0.23 и 0.00,  $\text{MnO}$  0.06 и 0.00,  $\text{FeO}$  0.16 и 0.06,  $\text{ZrO}_2$  30.20 и 29.19,  $\text{HfO}_2$  0.82 и 0.52,  $\Sigma$  90.37 и 91.89 мас. %), состав минерала близок к теоретическому. Его дебаеграмма идентична эталонной.

*Полилитионит* слагает тонкие (до 3 мм) просечки в микроклине, а также светло-серые пластинчатые кристаллы, нарастающие на эвдиалит и сфалерит. Диагностирован по дебаеграмме.

*Абенакиит-(Ce)* установлен в уссингитовой зоне жилы в виде зеленовато-коричневых тонкозернистых сегрегаций до 2 см в поперечнике, вкрапленных в массу уссингита или заполняющих интерстиции в агрегате кристаллов микроклина, эвдиалита и эгирина (Рис. 6). В ассоциации с абенакиитом-(Ce) обычно присутствуют также раит, беловит-(Ce) и тугтупит. Химический состав абенакиита-(Ce) по данным микрозондового анализа ( $\text{Na}_2\text{O}$  25.07 и 23.27,  $\text{SiO}_2$  13.24 и 12.90,  $\text{P}_2\text{O}_5$  14.98 и 14.03,  $\text{SO}_2$  1.01 и 1.45,  $\text{Cl}$  0.00 и 0.06,  $\text{CaO}$  0.03 и 0.00,  $\text{SrO}$  0.00 и 0.25,  $\text{La}_2\text{O}_3$  8.09 и 7.99,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  17.30 и 18.34,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  1.89 и 1.90,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  6.43 и 6.30,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  0.68 и 0.77,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0.0 и 0.36,  $\text{ThO}_2$  0.0 и 0.65,  $\Sigma$  88.93 и 88.27 мас. %) близок к теоретическому для  $\text{Ce}_6\text{Na}_{26}\text{Si}_6\text{C}_6\text{P}_6\text{O}_{61}\cdot\text{SO}_2$ . Дебаеграмма идентична эталонной.

*Сажинит* образует мелкие (до 2 мм в длину) призматические кремновые кристаллы в пустотах выщелачивания эвдиалита или виллиомита в уссингите. Диагностирован по дебаеграмме и характеристическому рентгеновскому спектру.

*Раит* приурочен к пустотам выщелачивания эвдиалита полиминеральной зоны в виде скоплений (до 7 мм в поперечнике) игольчатых сферолитов (до 1.5 мм в диаметре, Рис. 7) в пустотах растворения уссингита и эвдиалита. По данным микрозондового анализа ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.02,  $\text{MgO}$  0.47,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.14,  $\text{SiO}_2$  50.20,  $\text{K}_2\text{O}$  0.24,  $\text{CaO}$  0.22,  $\text{TiO}_2$  0.28,  $\text{MnO}$  19.26,  $\text{FeO}$  0.17,  $\Sigma$  80.00 мас. %), состав раита характеризуется существенным дефицитом титана по отношению к его теоретическому содержанию, равному 1.99 мас. % согласно идеальной формуле  $\text{Na}_3\text{Mn}_3\text{Ti}_{10.25}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2(\text{OH})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Это обстоятельство требует уточнения кристаллической структуры минерала.

*Стенструпин-(Ce)* образует скопления изометричных смоляно-черных зерен до 4 мм в диаметре, замещаемых по краям рабдофаном-(Ce) в массе уссингита полиминеральной зоны. По данным микрозондового анализа ( $\text{Na}_2\text{O}$  7.36,  $\text{MgO}$  0.25,  $\text{SiO}_2$  32.13,  $\text{P}_2\text{O}_5$  3.63,  $\text{CaO}$  1.71,  $\text{TiO}_2$  1.35,  $\text{MnO}$  10.39,  $\text{FeO}$  0.98,  $\text{SrO}$  0.38,  $\text{La}_2\text{O}_3$  7.26,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  11.16,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0.83,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  2.15,  $\text{ThO}_2$  15.26,  $\Sigma$  96.94 мас. %), его состав характеризуется повышенным содержанием Th и значительным дефицитом Na и P. Минерал рентгеноморфен.

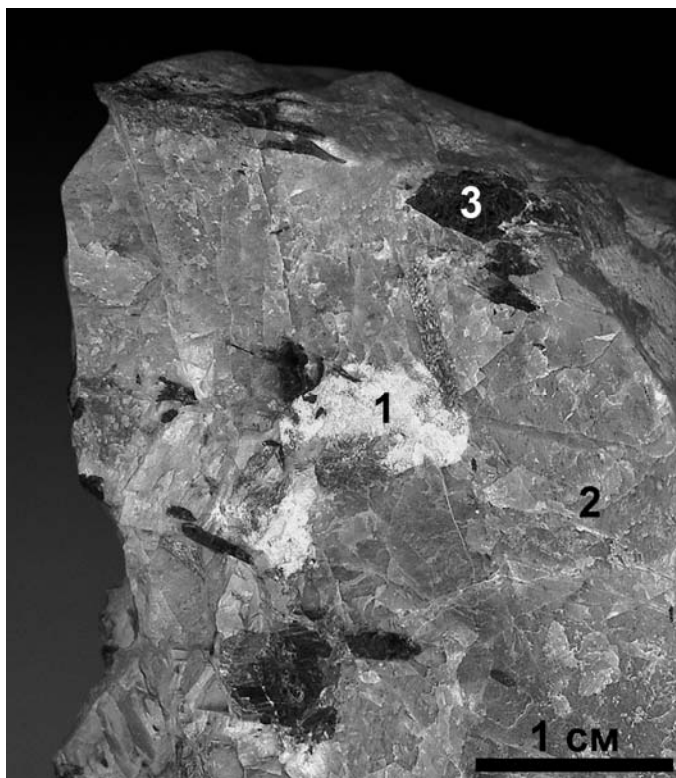


Рис. 4. Мелкозернистые сегрегации циркона (1) и кристаллы эгирина (3) в микроклине (2).

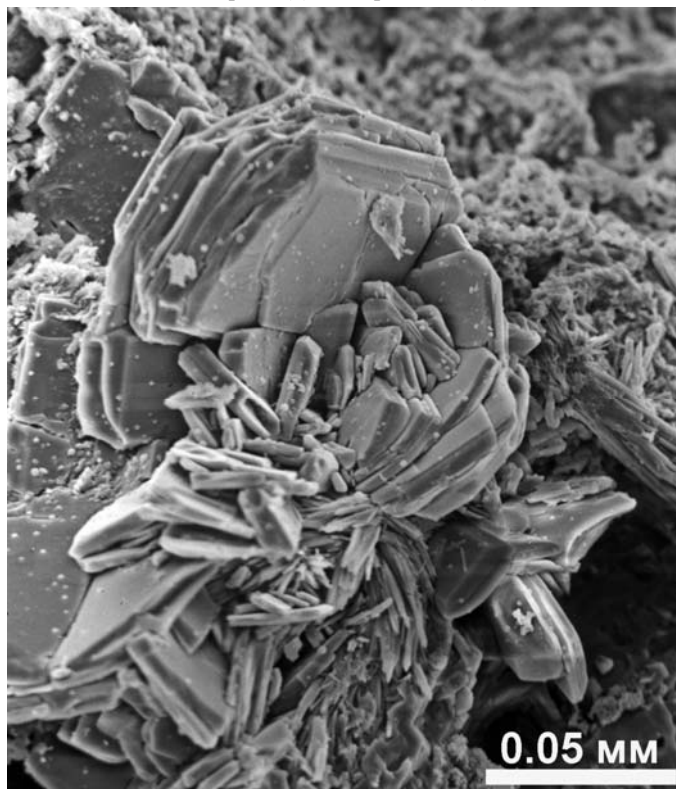


Рис. 5. Розетка кристаллов катаплеита в пустоте растворения эвдиалита.

*Баритолампрофиллит* находится в виде изометричных спутано-волоконистых желвачков до 4 мм в диаметре в уссингите. Диагностирован по дебаеграмме и спектру характеристического излучения.

*Умбит* установлен в виде розовых фарфоровидных оторочек (до 1 мм) вокруг кристаллов эвдиалита. Диагностирован по дебаеграмме и характеристическому рентгеновскому спектру.

*Натрофосфат* образует достаточно крупные (до 4 см в диаметре) белые тонкозернистые желваки в массе уссингита, а также белые таблитчатые кристаллы на стенках трещин в уссингите. Диагностирован по дебаеграмме.

*Сидоренкит* в виде бесцветных изометричных зерен до 4 мм в диаметре совместно с криолитом заполняет пустоты в кавернозном микроклине. По данным микрозондового анализа ( $\text{Na}_2\text{O}$  36.49,  $\text{MgO}$  0.75,  $\text{P}_2\text{O}_5$  25.92,  $\text{MnO}$  20.36,  $\text{FeO}$  4.07,  $\Sigma$  87.58), состав близок к теоретическому. Дебаеграмма идентична эталонной.

*Рабдофан-(Ce)* образует розовые скрытокристаллические псевдоморфозы по кристаллам стенструпина-(Ce), вкрапленным в уссингит полиминеральной зоны. Диагностирован по дебаеграмме и характеристическому рентгеновскому спектру.

*Бурбанкит* встречен в виде скоплений мелких (до 0.2 мм) оранжевых зерен в содалите, а также в виде включений (совместно с катапленитом) в кристаллах циркона. По данным микрозондового анализа ( $\text{Na}_2\text{O}$  12.09,  $\text{SiO}_2$  0.17,  $\text{Cl}$  0.04,  $\text{CaO}$  4.53,  $\text{TiO}_2$  0.10,  $\text{Sr}$  31.10,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  1.09,  $\text{BaO}$  6.18,  $\text{La}_2\text{O}_3$  2.29,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  4.27,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0.31,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  2.31,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  0.48,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0.94,  $\text{ThO}_2$  3.13,  $\Sigma$  69.03 мас. %), бурбанкит имеет типичный химический состав. Дебаеграмма идентична эталонной.

*Трона* слагает белые порошковатые массы (до 1 см в диаметре) в уссингите. Здесь же находятся гнезда белого порошковатого *тенардита* и игольчатого *вегшайдерита* до 3 мм.

*Криолит* в ассоциации с сидоренкитом образует мелкие (до 1 мм) молочно-белые до бесцветных пластинчатые зерна с включениями анальцима в кавернозном анальцимо-полевошпатовом агрегате полиминеральной зоны. Микрозондовый анализ показал его стехиометричность:  $\text{Na}$  30.43,  $\text{Al}$  12.07,  $\text{F}$  53.25,  $\Sigma$  95.75 мас. %. Дебаеграмма идентична эталонной.

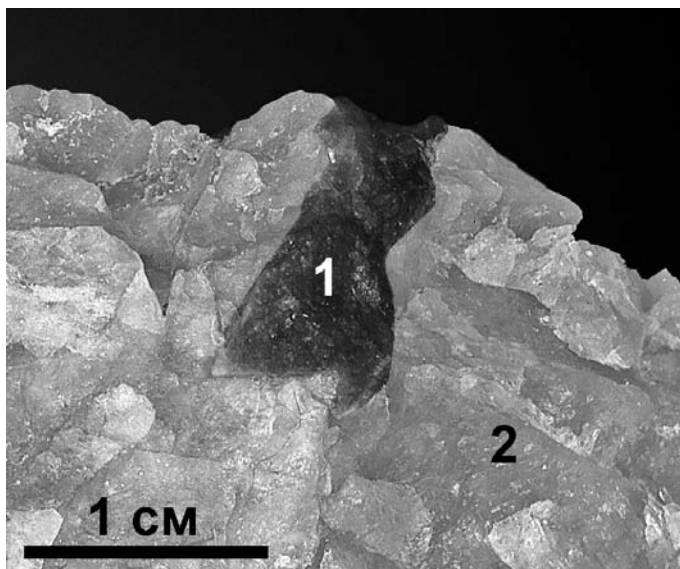


Рис. 6. Выделение абенакиита (1) в уссингите (2).

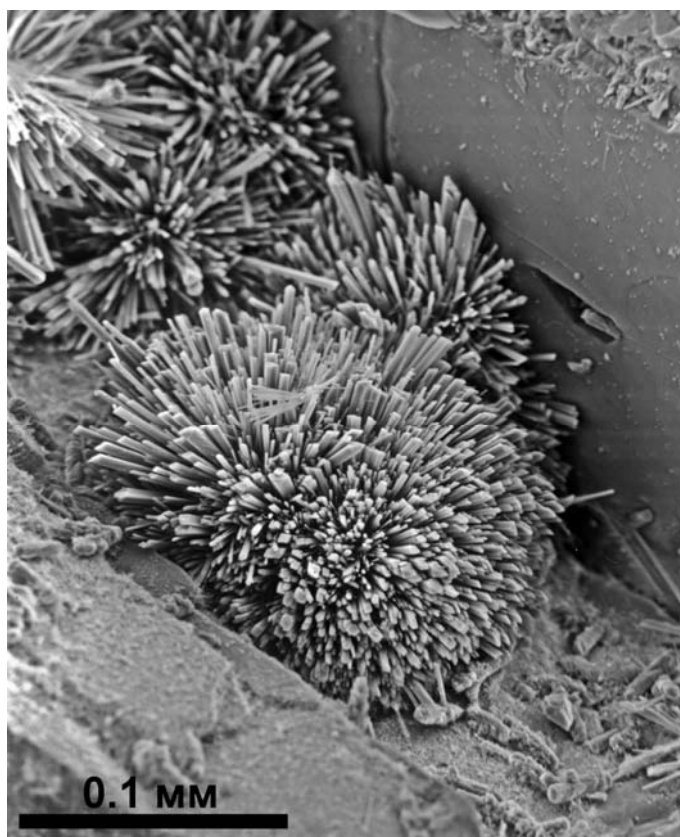


Рис. 7. Сферолиты раита на уссингите.

Работы проводились в рамках темы НИР 4-2004-3201 Геологического института КНЦ РАН и проекта МПР РФ 51-2001-1/1 при финансовой поддержке ОАО «Апатит» и ЗАО «Минералы Лапландии».

### Список литературы

1. Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. – М.: Изд-во “Земля”, 2001. – 464 с.

## ГИПЕРГЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ В ХИБИНСКОМ МАССИВЕ: НОВЫЕ ДАННЫЕ

<sup>1</sup> А.К. Шпаченко, <sup>2</sup> Н.В. Чуканов, <sup>1</sup> Е.А. Селиванова, <sup>1</sup> Е.Э. Савченко

<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Соединения меди в Хибинском массиве представлены в основном сульфидами [4]. Сульфат меди брошантит зафиксирован в единичной находке в виде прожилка, секущего зерна халькопирита в хибините плато Тартарвумчорр [7]. Новый для Хибинского массива, а также для Кольского п-ова, минерал меди, близкий к цианотрихиту, был обнаружен авторами в 2002 г. на уступах Ньоркпахского карьера Восточного рудника ОАО "Апатит" в зоне распространения рисчорритов и ийолит-уртитов. На основании данных рентгеновского анализа и полуквантитативного рентгеноспектрального анализа минерал был предварительно диагностирован как карбонат-цианотрихит [6].

Минерализация представляет собой тонкие натеки, пленки на отдельных участках (не превышают по площади первые десятки см<sup>2</sup>) поверхности уступа горизонта +500 м в северо-западном борту карьера. Отмечается приуроченность натеков к меланократовым жилам или шлирам в рисчоррите. Эти жилы, обычно круто ориентированные, мощностью до 20-30 см, сложены щелочным пироксеном, ильменитом, нефелином, титанитом, ортоклазом и представляют собой, вероятно, фациальные пегматиты рисчорритов. Сульфидные минералы в породе визуально не установлены. Поздняя минерализация проявлена в виде пленок синего и зеленого цвета, покрывающих поверхность кристаллов микроклина, эгирина, нефелина, титанита и других породообразующих минералов, окрашивает гоннардитовый прожилок, секущий меланократовую жилу.

Минеральная ассоциация представлена гетитом, галлуазитом, филлипситом, брошантитом, минералом семейства цианотрихита и двумя не идентифицированными минеральными фазами. *Гетит* присутствует в виде тонкой пленки коричневатого-буроватого цвета, подложки, на которую нарастают цианотрихит и брошантит. *Галлуазит* образует на поверхности образцов полупрозрачные, мутные корочки с характерной полигональной трещиноватостью и почковидные сферолиты разных оттенков зеленовато-желтого цвета. Размеры отдельных почек – до 0,5 мм, корочек – до первых см<sup>2</sup> на плоскостях и до 1-2 мм по толщине. Галлуазит местами переслаивается с белым тонкокристаллическим *филлипситом*. На поверхности галлуазита и филлипсита наблюдаются черный блестящий материал (*пирролюзит*?) в виде тончайших дендритовидных пленок или комочков. *Брошантит* образует мелкие тонко-призматические кристаллы и корочки изумрудно-зеленого цвета на поверхности рисчоррита. Уплотненные, радиально-лучистые агрегаты минерала семейства *цианотрихита* нарастают на корочки галлуазита, а также на поверхность образцов.

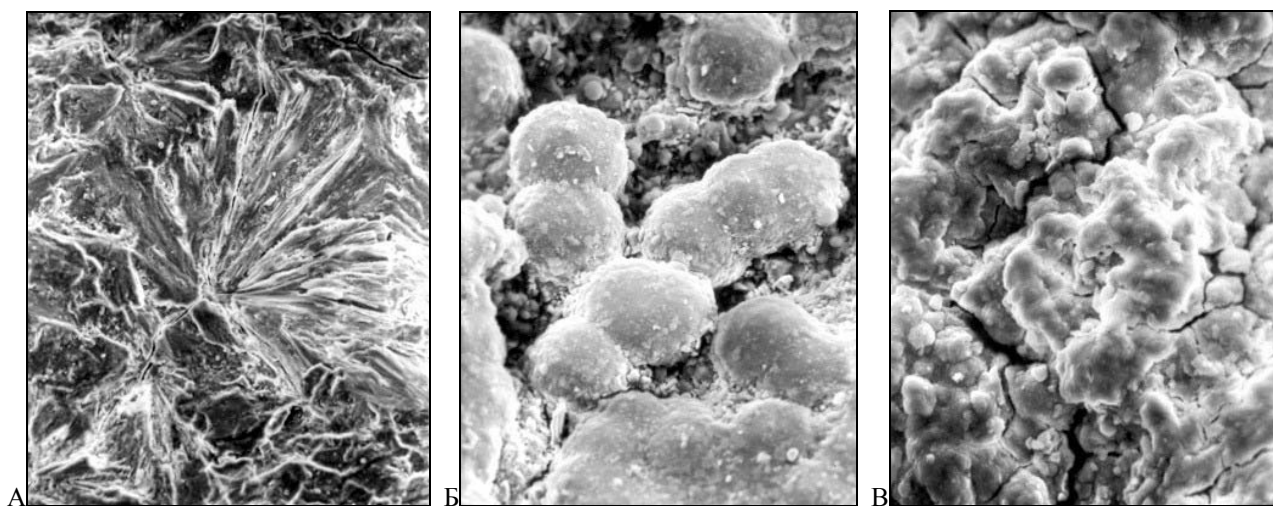


Рис. 1. Морфология агрегатов: А – минерал семейства цианотрихита,  $\times 156$ ; Б – минеральная фаза М-1,  $\times 300$ ; В – минеральная фаза М-2,  $\times 660$ . РЭМ-фото.

Минерал семейства цианотрихита образует мелкие уплотненные радиально-лучистые, розетковидные агрегаты и сростки розеток синего цвета, которые состоят из отдельных лопастей с белесыми окончаниями, неплотно прилегающими друг к другу (Рис. 1А). Легко расщепляется на фрагменты пластинок, в слабой HCl быстро растворяется без образования газовых пузырьков. Минеральная фаза М-1 образует тонкие корочки, состоящие из компактно расположенных почковидных, радиально-лучистых в сколе агрегатов размером до 0,1-0,5 мм

цвета медного купороса с блестящей (глазурной) поверхностью (Рис. 1Б). Также отмечаются отдельные изолированные почки, рассеянные на поверхности образцов. В составе минеральной фазы по данным качественного анализа установлены: Cu, Si, Al (в порядке убывания, Cu и Si примерно на одном уровне), а также небольшая примесь Ca, K, следы S. Вероятно, данная фаза представляет собой водный алюмосиликат меди. М-1 нарастает на корочки галлуазита и образует сращения с минералом семейства цианотрихита. Минеральная фаза М-2 образует тонкие корочки бледно-зеленоватого цвета на ортоклазе и арфведсоните, сложенные тонким, корковидным агрегатом (рис. 1В). В ее составе по данным качественного анализа установлены: Cu, Si, Al (в порядке убывания, Cu преобладает), а также примеси K, Fe, S (их содержание - примерно на одном уровне). Вероятно, данная фаза также представляет собой водный алюмосиликат меди. Взаимоотношения с другими идентифицированными фазами не наблюдались. Фазы М-1 и М-2 практически рентгеноаморфны – на дебаеграммах фиксируются единичные диффузные линии, по которым их точная идентификация не возможна. По рентгеновским данным устанавливаются и другие, не идентифицированные минеральные фазы. На другом участке Ньюркапхского карьера, в южном борту, также на поверхности уступа зафиксированы мелкие рассеянные сферолиты малахита и розетки цианотрихита в апойолитовом слюдите. Наблюдения в образцах позволяют установить общую последовательность кристаллизации минералов: гетит → галлуазит → филлипсит → брошантит → минерал семейства цианотрихита → М-1 → М-2. Время образования в ряду последовательности кристаллизации минеральной фазы М-2 определено условно.

Химический состав минерала семейства цианотрихита из Хибин (мас. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 14.89,  $\text{SiO}_2$  – 1.13,  $\text{SO}_3$  – 10.02,  $\text{CaO}$  – 1.91,  $\text{CuO}$  – 39.84,  $\text{ZnO}$  – 0.49, F – не обнаружен, сумма 68.28% (аналитик А.Н. Некрасов, ИЭМ РАН, САМЕВАХ-МВХ). Эмпирическая формула, рассчитанная на  $(\text{Cu}, \text{Ca}, \text{Zn})_4$  с учётом баланса зарядов, близка к формуле цианотрихита и имеет вид:  $(\text{Cu}_{3.70}\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.05})\text{Al}_{2.16}(\text{SO}_4)_{0.93}(\text{SiO}_4)_{0.14}(\text{OH})_{12.06} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 1. Рентгенограммы минералов семейства цианотрихита.

1		2		3		4	
I	D	I	D	I	D	I	D
9	10.2	95	10.1	100	9.98	8	10.29
						3	6.07
9	5.66	45	5.63	18	5.62	9	5.589
				17	5.46		
				22	5.24	3	5.120
8	4.99	60	5.03	38	5.05	6	4.943
10	4.23	100	4.21	26	4.18	10	4.232
		6	3.89	31	3.87		
4	3.65	16	3.65	1	(3.63)	4	3.687
5	3.37	60	3.33	42	3.37	5	3.416
3	3.09	13	(3.06)	15	3.03	4	3.036
		2	2.93	1	2.92		
6	2.78	45	2.77	11	(2.74)	9	2.828
						5	2.711
4	2.53	50	2.51	18	2.53	4	2.560
4	2.47	45	2.45			5	2.492
3	2.38	8	2.38	8	2.39	10	2.362
				8	2.32	4	2.262
3	2.22	18	(2.22)	3	(2.23)	3	2.212
						2	2.084
				22	2.05	4	2.053
6	2.017	55	2.01	13	2.01	4	2.047
						1	2.006
1	1.892					8	1.871
1	1.841						
1	1.820					8	1.817

Примечания: 1 – минерал семейства цианотрихита, Хибин, № 32043,  $\text{FeK}_\alpha$ -излучение, камера 57.3 мм, аналитик Е.А. Селиванова, ГИ КНЦ РАН; 2 – карбонат-цианотрихит, Казахстан [1]; ASTM/JSPDS 16-365, дифрактометр УРС-50И,  $\text{Cu}$ -излучение, без монохроматора; 3 – цианотрихит, Казахстан [1], дифрактометр УРС-50И,  $\text{Cu}$ -излучение, без монохроматора; 4 – хайдарканит [5], дифрактометр ДРОН-2,  $\text{FeK}_\alpha$ -излучение, эталон-кремний. В скобках отмечены линии, принятые авторами за  $\beta$ -линии, но, вероятнее всего, представляющие собой наложение  $\beta$ -линии с более низкой интенсивностью на самостоятельное  $\alpha$ -отражение.

В Табл. 1 хибинский минерал из семейства цианотрихита дан в сравнении с некоторыми близкими минералами. Основной мотив дифракционной картины повторяется для всех образцов, при этом распределения относительных интенсивностей заметно различаются. С учетом этих различий хибинский цианотрихит рентгенографически ближе к карбонат-цианотрихиту, а в области малых и средних углов отражений хорошо согласуется с хайдарканитом, что может означать их структурное сходство, а именно, наличие моноклинной ячейки. С другой стороны, хайдарканит (моноклинный) до сих пор остаётся единственным минералом семейства цианотрихита, для которого изучена кристаллическая структура. Ромбическая симметрия цианотрихита и карбонат-цианотрихита предполагается лишь на основании порошковых рентгенограмм.

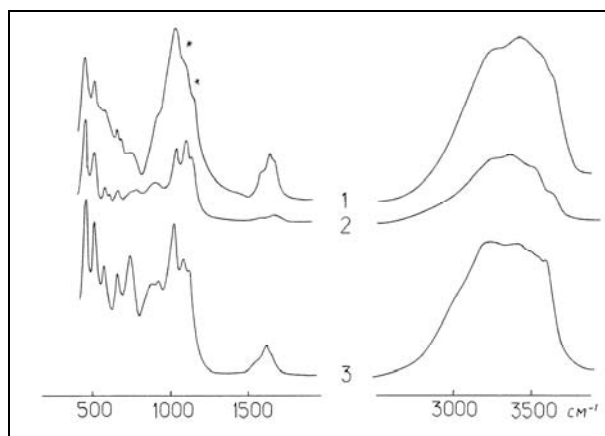


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – минерал семейства цианотрихита из Хибин (Specord 75 IR); 2 – эталонный цианотрихит из Удокана [8]; 3 – хайдарканит [5].

По ИК-спектру хибинский минерал в целом близок к эталонному цианотрихиту, от которого отличается худшей разрешенностью полос и, что особенно важно, резко пониженными интенсивностями полос валентных колебаний групп  $\text{SO}_4$  (при 1145 и 1088  $\text{cm}^{-1}$ ) по сравнению со спектром цианотрихита (Рис. 2). По данным ИКС карбонатные группы в хибинском образце отсутствуют (наиболее сильные полосы валентных колебаний групп  $\text{CO}_3$  проявляются в интервале 1350-1550  $\text{cm}^{-1}$ , а для семейства цианотрихита этот диапазон ещё уже: 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ ). Можно предположить, что резкое ослабление интенсивностей полос валентных колебаний групп  $\text{SO}_4$  в 1-м образце (на Рис. 2 отмечены \*) связано с нахождением большей части серы не в сульфатной, а, например, в сульфитной или сульфидной форме. Но этот вопрос требует дополнительных исследований, которые из-за дефицита вещества пока провести затруднительно.

Цианотрихит, карбонат-цианотрихит и хайдарканит относятся к водным гидроксисульфатам "серии спанголита-глаукоцеренита" (по Штрунцу), включающей 18 минеральных видов и разновидностей. Цианотрихит, эмпирическая формула:  $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , утвержден ММА в 1961 г., хотя под различными названиями (бархатная медная руда, медный бархат, леттсомит, намакуалит, кианотрихит) этот минерал был известен с 1839 г. В ассоциации с другими карбонатами и сульфатами меди, такими как малахит, азурит, брошантит и др., этот минерал установлен в коре выветривания многих медных месторождений. Карбонат-цианотрихит, эмпирическая формула:  $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.66}(\text{SO}_4)_{0.34}(\text{OH})_{12}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , впервые установлен в 1944 г. в коре выветривания ванадиеносных сланцев на участке Баласаускандык в северо-западном Каратау и определен как обычный цианотрихит (от греч.: *cyanos* – голубой, *trichit* – волосы). Дополнительные оптические исследования показали отличие оптических характеристик данного минерала от цианотрихита, а химическое изучение минерала показало наличие в нем групп  $\text{CO}_3^{2-}$ , поэтому он и был назван карбонат-цианотрихитом [1]. Минерал преимущественно образует кристаллические корочки по плоскостям отдельности пород и тонкие секущие прожилки, сложенные тончайшими уплощенными пластинками, собранными в радиально-лучистые, спутанно-волокнистые и сноповидные агрегаты длиной от 4-5 мм до 2-3 см. Цвет минерала – голубой, различных оттенков, от лазорево-синего до бледно-голубого. Развигт преимущественно в коре выветривания, не опускаясь ниже 25-30 м от поверхности. Карбонат-цианотрихит образуется значительно позднее таких сульфатов как алунит, ярозит, гипс, брошантит; позднее поли- и метаванадатов, фосфатов железа и алюминия (какосенита, вашенгиита, варисцита и др.), аллофаноидов, часто развиваясь по гиббситу. Формирование минерала происходит в слабощелочной и нейтральной среде и обязано воздействию сернокислых вод, несущих соединения меди на разрушенные сланцы, где в условиях разлагающегося углистого вещества устанавливается высокое парциальное давление  $\text{CO}_2$  [1]. По [9], образование основных сульфатов меди связано с гидролизными реакциями катиона  $[\text{CuHSO}_4]^+$ , регулируемые величиной pH раствора и его концентрацией.

Изучение ряда образцов "карбонат-цианотрихита", переданных Е.А. Анкинович в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва) и Горный музей (С.-Петербург), методами ИКС и микронзондовым анализом показало, что все они близки к нормальному цианотрихиту с содержанием групп  $\text{SO}_4$  около 1 на формулу при отсутствии групп  $\text{CO}_3$  (наши данные). При этом изученный минерал тесно ассоциирует с карбонатами меди. Позже в образцах из Каратау нами был всё же найден карбонатсодержащий цианотрихит, по оптическим свойствам близкий к карбонат-цианотрихиту, описанному Е.А. Анкинович с соавторами, но и в этом минерале содержание групп  $\text{SO}_4$  превышает 0.5 на формулу. Таким образом, вопрос о существовании карбонатного аналога цианотрихита остаётся открытым.

Хайдарканит, эмпирическая формула:  $\text{Cu}_4\text{Al}_3(\text{OH})_{14}\text{F}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{SO}_4$ -дефицитный аналог цианотрихита, утвержден как новый минерал в 1998 г. [5]. Изучен в образцах из ртутного месторождения Хайдаркан (Киргизия), где он находится в ассоциации с баритом, флюоритом, малахитом, конихальцитом и хризокolloй. Минерал небесно-голубого цвета, образует уплощенные тонкоигльчатые кристаллы размером до 7x0,05x0,03 мм и радиально-лучистые спутано-волокнистые агрегаты игльчатых кристаллов. Кристаллизуется после флюорита и час-



то – хризоколлы, либо хризоколла образует псевдоморфозы по хайдарканиту. Характерным поздним минералом в ассоциации является гиббситоподобный минерал.

На Ньоркпахском апатитовом месторождении установленная минеральная ассоциация в общих чертах соответствует вышеописанной, хотя наблюдаются и определенные отличия. Прежде всего, в нашем случае масштабы минерализации крайне незначительны и сама ассоциация минералов невелика. Кроме того, в данном случае мы не можем однозначно связывать гипергенную ассоциацию минералов с определенным типом горной породы и первичной минеральной ассоциацией, хотя очевидно, что исходными минералами для нее служили сульфиды меди и нефелин. Четкая приуроченность данной минеральной ассоциации к локальным участкам на поверхности уступов карьера позволяет связывать ее образование с нисходящими водными растворами, просачивающимися по участкам пород с повышенной трещиноватостью и растворяющими акцессорные сульфиды, прежде всего борнит и халькопирит. Таким образом, в пределах Ньоркпахского месторождения на отдельных участках также реализуются процессы, характерные для зоны окисления медно-сульфидных руд. Наличие в составе ассоциации водных алюмосиликатов – филлипсита и галлузита, обычных минералов линейных кор выветривания [2-4], фиксирует процессы гипергенного изменения нефелина.

Проблема гипергенной минерализации в Хибинском массиве включает в себя несколько аспектов: время ее возникновения, скорость и длительность процессов; интенсивность процессов гипергенеза в настоящее время; связь процессов гипергенеза с низкотемпературным гидротермальным процессом. Очевидно, гипергенные процессы в Хибинском интрузиве стали развиваться после его вскрытия в результате эрозии вмещающих пород и начала формирования Хибинского горного массива, что составляет около 15-20 млн. лет. В нашем случае участки, на которых зафиксирована медная гипергенная минерализация, вскрыты Ньоркпахским карьером в 1982-84 гг. и позже. Таким образом, интервал времени, в течение которого образовалась данная минеральная ассоциация, составляет не более 15-20 лет.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 05-05-97523 – Мурманская обл. “Север”.

### **Список литературы**

1. Анкинович Е.А., Гехт И.И., Зайцева Р.И. Новая разновидность цианотрихита – карбонат-цианотрихит // Зап. ВМО. 1963. Ч. 92. С. 458-463.
2. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях г. Юкспор Хибинского массива. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 168 с.
3. Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Померанцева Н.Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. – М.-Л.: Наука, 1964. – 236 с.
4. Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.П. и др. Минералогия Хибинского массива. Т. 2. – М.: Наука, 1978. – 586 с.
5. Чуканов Н.В., Карпенко В.Ю., Расцветаева Р.К. и др. Хайдарканит  $\text{Cu}_4\text{Al}_3(\text{OH})_{14}\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал Хайдарканского месторождения (Кыргызстан) // Зап. ВМО. 1999. № 3. С. 58-63.
6. Шпаченко А.К., Селиванова Е.А., Савченко Е.Э. Карбонат-цианотрихит и другие гипергенные соединения меди Ньоркпахского апатитового месторождения, Хибины // Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России. Т. II. Матер. XIV геол. съезда Республики Коми. Сыктывкар, 13-16 апр. 2004 г. – Сыктывкар: Геопринт, 2004. – С. 153-154.
7. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. – М.: Изд-во “Земля”, 1999. – 326 с.
8. Яхонтова Л. К., Лебедева В.Л., Гусейнов М.А. и др. Сульфаты меди из криогенной зоны гипергенеза Удоканского месторождения // Вестник МГУ. Сер. Геология. 1988. № 5. С. 38-43.
9. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза. – Владивосток: Изд-во “Дальнаука”, 2000. – 331 с.

## МИНЕРАЛЫ СВИНЦА В ГИДРОТЕРМАЛИТАХ ЛОВОЗЕРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

<sup>1</sup> В.Н. Яковенчук, <sup>1</sup> Я.А. Пахомовский, <sup>1</sup> Г.Ю. Иванюк, <sup>1</sup> Ю.П. Меньшиков,  
<sup>2</sup> С.В. Кривовичев, <sup>1</sup> Ю.А. Михайлова, <sup>1</sup> Е.А. Селиванова

<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты  
<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

В гидротермальных жилах и участках гидротермально-метасоматической переработки пород Ловозерского щелочного массива установлено 11 минералов свинца: галенит, самородный свинец, глет, плумбопироксид, пироморфит, церуссит, гидроцеруссит, ледгиллит, ланаркит, англезит и кривовичевит. Из них только галенит является первичным минералом, а остальные прямо или косвенно образуются в результате его изменения.

Галенит PbS, в отличие от сфалерита, в породах и жилах Ловозерского массива встречается редко. В оливиновых метабазах из ксенолита в лувритах г. Киткнун обнаружены мелкие (до 100 мкм в поперечнике и 10 мкм в толщину) просечки по спайности порфировых вкрапленников диоксида, сложенные галенитом, халькозином, халькопиритом и миллеритом. Мелкие зерна отмечены в фойитах дифференцированного комплекса, эвдиалитовых лувритах и пойкилитовых сжигках [3]. В уссингитовых жилах «Сиреневая», «Шкатулка» (г. Аллуайв), «Палитра» (г. Кедыквырпах), г. М. Пункаруайв, в массе уссингита и микроклина он образует изометричные выделения до 1 см или кубооктаэдрические скелетные кристаллы (Рис. 1), часто замещаемые по краю церусситом, англезитом и глетом. В уссингитовых жилах г. Пункаруайв наблюдались ельчатые срастания галенита с микроклином [1]. В эгирино-полевошпатовой жиле «Шомиокитовая» в породах дифференцированного комплекса г. Аллуайв кубооктаэдрические кристаллы галенита до 4 мм эпитаксисчески нарастают на сфалерит [2]. В центральных натролитовых зонах пегматито-гидротермальных жил, связанных с пойкилитовыми содалитовыми сиенитами гг. Карнасурт, Пункаруайв, Лепхе-Нельм и др., галенит образует изометричные выделения до 3 см и, реже, скелетные кубические кристаллы до 1 см в. Результаты микрозондового анализа галенита даны в Табл. 1. Дебаграммы идентичны эталонным.

Самородный свинец Pb встречен в краевой зоне уссингитовой жилы «Шкатулка» (г. Аллуайв), где образует тонкие кавернозные пленки до 0.2 мм в толщину и 3 мм площадью по трещинам в измененном беловите-(Се), заключенном в массу уссингита. В ассоциации со свинцом присутствуют серандит, стенструпин-(Се), рабдофан-(Се) и галенит, резорбируемый церусситом и глетом. Микрозондовым анализом примеси в свинце не установлены. Дебаграмма идентична эталонной.

Плюмбопироксид  $(Pb, REE)_2(Nb, Ta)_2(O, OH)_7$  в фенитах г. Сэлсурт в ассоциации с эгирином, альбитом, магнезиоарфведсонитом, нарсарсуцитом, криптомеланом, фторкафитом и рабдофаном-(Се) образует полизонные кубооктаэдрические кристаллы до 1 мм в поперечнике, в которых зоны плюмбопироксидов чередуются с таковыми стронциопироксидов [4]. Нами плюмбопироксид установлен в эльпидито-микроклино-кварцевой жиле, секущей полосчатые вулканогенно-осадочные породы из ксенолита в лувритах г. Киткнун, где он в виде собственных мелких (до 0.5 мм в поперечнике) коричневатожелтых октаэдрических кристаллов и разной

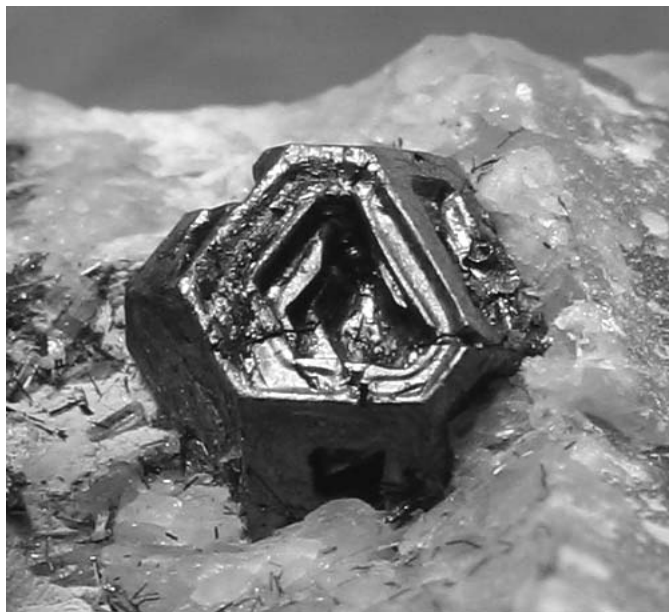


Рис. 1. Скелетный кристалл галенита (6 мм в диаметре) в уссингите. Жила «Палитра», г. Кедыквырпах.  
Колл. В.Г. Гришина.

Таблица 1. Результаты микрозондового анализа галенита, мас. %.

	1	2	3	4
Pb	86.88	86.85	86.60	85.92
Fe	—	0.68	—	0.49
Mn	—	0.26	—	—
S	13.52	12.88	13.20	12.14
Σ	100.40	100.67	99.80	98.55

Примечания: 1 – натролитовая жила «Юбилейная», г. Карнасурт; 2 – уссингитовая жила «Сиреневая», г. Аллуайв; 3 – уссингитовая жила «Шкатулка», г. Аллуайв; 4 – оливиновый метабазит из ксенолита в лувритах, г. Киткнун.



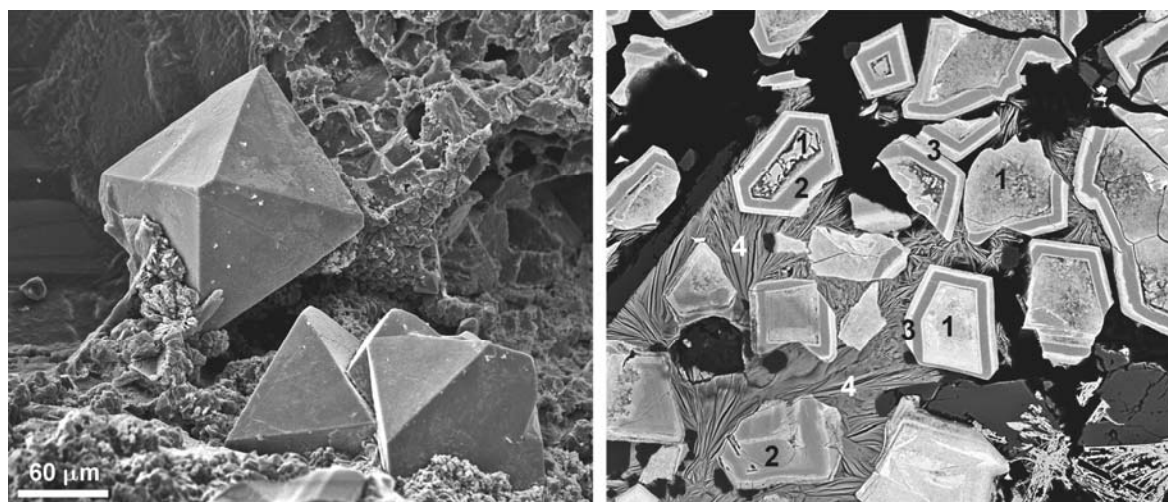


Рис. 2. Морфология (РЭМ-фото) и анатомия кристаллов (фото полированной поверхности в обратно рассеянных электро-нах) пироксена из эльпидито-полевошпато-кварцевой жилы в вулканогенно-осадочных породах г. Киткнюн. 1 – цериопиро-хлор (центральные участки), 2 – пироксенол (темно-серые зоны), 3 – уранпироксенол (внешняя светлая кайма), 4 – эльпидит.

Таблица 2. Результаты микрозондового анализа кислородсодержащих минералов свинца, мас. %.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Na <sub>2</sub> O	–	0.39	–	–	–	–	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0.44	–	–	–	–	–	5.38
SiO <sub>2</sub>	4.47	6.50	0.29	0.67	0.06	–	–	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	0.32	–	–	–	–	–	–
SO <sub>3</sub>	–	–	–	–	26.90	14.60	8.02	9.27
K <sub>2</sub> O	–	0.26	–	–	–	–	–	–
CaO	0.26	0.24	–	–	–	–	–	0.02
TiO <sub>2</sub>	0.34	1.58	–	–	–	–	–	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26	1.21	–	–	–	–	–	–
ZnO	–	1.66	–	–	–	–	–	–
SrO	0.47	0.73	–	–	–	–	–	–
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0.34	–	–	–	–	–	–
ZrO <sub>2</sub>	–	3.40	–	–	–	–	–	–
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45.90	42.69	–	–	–	–	–	–
BaO	–	0.60	–	–	–	–	–	–
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.71	1.49	–	–	–	–	–	–
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.58	3.90	–	–	–	–	–	–
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.27	–	–	–	–	–	–
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	1.02	–	–	–	–	–	–
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0.39	–	–	–	–	–	–
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.16	0.69	–	–	–	–	–	–
PbO	37.92	26.38	84.10	86.38	73.73	84.56	76.83	76.49
ThO <sub>2</sub>	–	0.47	–	–	–	–	–	–
UO <sub>2</sub>	0.45	0.82	–	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	–	–	7.20
Σ	95.07	95.79	84.39	87.05	100.69	99.16	84.85	98.36

Примечания: 1 и 2 – соответственно, плюмбопироксенол из фенитизированных вулканогенно-осадочных пород г. Сэлсерт [7] и эльпидито-полевошпато-кварцевой жилы в вулканогенно-осадочных породах г. Киткнюн; 3–8 – церуссит (3), гидроцеруссит (4), англезит (5), ланаркит (6), ледгиллит (7) и кривовичевит (8) из эгирино-микроклино-натролитовой жилы в луявритах г. Лепхе-Нельм.

толщины каемок вокруг кристаллов (Се-) пироксена нарастает на щетки кварца и альбита в пустотах осевой зоны жилы (Рис. 2). По данным микрозондового анализа (Табл. 2), состав плюмбопироксена характеризуется высокой степенью декатионизации первой позиции (позиции Na), так что происхождение минерала можно связать с селективным поглощением декатионизированным пироксеном свинца из межзерновых

растворов, обогащенных им за счет растворения галенита во вмещающих вулканогенно-осадочных породах. Компенсация недостатка катионов осуществляется, судя по суммарному содержанию оксидов, наряду с замещением кислорода (ОН)-группами, вхождением молекул воды (оксония?) в первую позицию. В результате такой стабилизации даже сильно декатионизированные фазы дают четкую рентгенограмму порошка.

*Пироморфит*  $Pb_5[PO_4]_3Cl$  ранее отмечался в продуктах окисления галенита в жилах г. Лепхе-Нельм [3]. Нами этот минерал обнаружен в микроклино-эгириновой жиле в эвдиалитовых лувявритах г. Сегисчорр в виде одиночных зеленовато-желтых кристаллов квадратного сечения (2.5 мм по ребру), вкрапленных в массу натролита в ассоциации с гемиморфитом, ненадкевичитом, монацитом-(Ce), анатазом и катаплеитом. Дебаграмма идентична эталонной.

*Церуссит*  $Pb[CO_3]$  ранее отмечался в уссингитовой жиле на г. М. Пункаруайв [1, 2] в виде мелких (до 0.5 мм) кристаллов в пустотах выщелачивания галенита и «ящечных» псевдоморфозах по нему, а также в составе продуктов окисления галенита в жилах г. Лепхе-Нельм [3]. Нами этот минерал встречен в виде корок до 1 мм в толщину из бесцветных пластинчатых кристаллов вокруг зерен галенита, вкрапленных в массу шестоватого натролита центральной зоны эгирино-микроклино-натролитовой жилы в лувявритах г. Лепхе-Нельм (см. описание жилы № 47 в работе [3]). Результаты микрозондового анализа церуссита представлены в Табл. 2. При микрозондовых исследованиях минерал легко отличается от близкого по химическому составу гидроцеруссита по голубой катодолуминесценции. Дебаграмма идентична эталонной.

*Гидроцеруссит*  $Pb_3[CO_3]_2(OH)_2$ , ранее в Ловозере не отмечавшийся, встречен нами в центральной зоне эгирино-микроклино-натролитовой жилы в лувявритах г. Лепхе-Нельм, где образует друзочки мелких (до 0.5 мм в длину) бесцветных пластинчатых кристаллов, нарастающих на стенки пустот в натролите вблизи частично выщелоченных галенитовых сегрегаций. По данным микрозондового анализа (Табл. 2), состав минерала близок к теоретическому. Дебаграмма идентична эталонной.

*Англезит*  $Pb[SO_4]$  ранее отмечался в составе продуктов окисления галенита в уссингитовой жиле на г. М. Пункаруайв [1]. Нами этот минерал установлен в центральной зоне эгирино-микроклино-натролитовой жилы в лувявритах г. Лепхе-Нельм, где он образует бесцветные длиннопризматические кристаллы до 3 мм в длину, нарастающие на стенки пустот в корродированных галенитовых сегрегациях с церусситом, ланаркитом и кривовичевитом. По данным микрозондового анализа (Табл. 2), состав минерала близок к теоретическому. Дебаграмма идентична эталонной.

*Ланаркит*  $Pb_2[SO_4]O$  образует уплощенно-призматические белые кристаллы до 2 мм в длину в пустотах натролита частично выщелоченных сегрегаций галенита в центральной зоне эгирино-микроклино-натролитовой жилы в лувявритах г. Лепхе-Нельм. Результаты микрозондового анализа минерала представлены в Табл. 2. Его дебаграмма идентична эталонной.

*Ледгиллит*  $Pb_4[CO_3]_2[SO_4](OH)_2$  слагает белые мучнистые массы (до 3 мм в диаметре), заполняющие полости в натролите вблизи измененных выделений галенита в центральной зоне эгирино-микроклино-натролитовой жилы в лувявритах г. Лепхе-Нельм. Результаты микрозондового анализа минерала даны в Табл. 2. Дебаграмма идентична эталонной.

*Кривовичевит*  $Pb_3[Al(OH)_6](SO_4)(OH)$  – недавно открытый нами в той же эгирино-микроклино-натролитовой жиле в лувявритах г. Лепхе-Нельм минерал – образует льдисто-серые изометричные зерна до 1 см в диаметре внутри корродированных галенитовых сегрегаций в натролите (Рис. 3) в ассоциации с англезитом, церусситом, гидроцерусситом, ланаркитом и ледгиллитом. Сведения о нем в литературе отсутствуют, здесь приводится его подробная характеристика. Кривовичевит бесцветный, со стекляннным блеском. Черта белая. Твердость по Моосу 3, хрупкий. Спайность не выражена, излом раковистый. Плотность 5.4 г/см<sup>3</sup>. Одноосный (–),  $n_{cr} \sim 1.9$ . Легко растворяется в воде, бензине и иммерсионных жидкостях. Тригональный:  $R\bar{3}c$ ,  $a$  7.693(8),  $c$  31.57(9) Å,  $Z = 6$ . Характерные линии дебаграммы: 3.58 (100), 3.10 (60), 2.591 (90), 2.216 (50), 2.048 (70), 1.704 (80). Кристаллическая структура минерала открывает принципиально новый структурный тип минералов и неорганических соединений. Структура образована изолированными октаэдрами  $Al(OH)_6^3$ , тетраэдрами  $SO_4^{2-}$ , катионами  $Pb^{2+}$  и анионами  $(OH)^-$  (Рис. 4). Ориентировка всех тетраэдров  $SO_4^{2-}$  в одну сторону вдоль оси  $c$  предопределяет полярность этой структуры и, как следствие, нелинейно-оптические свойства минерала.

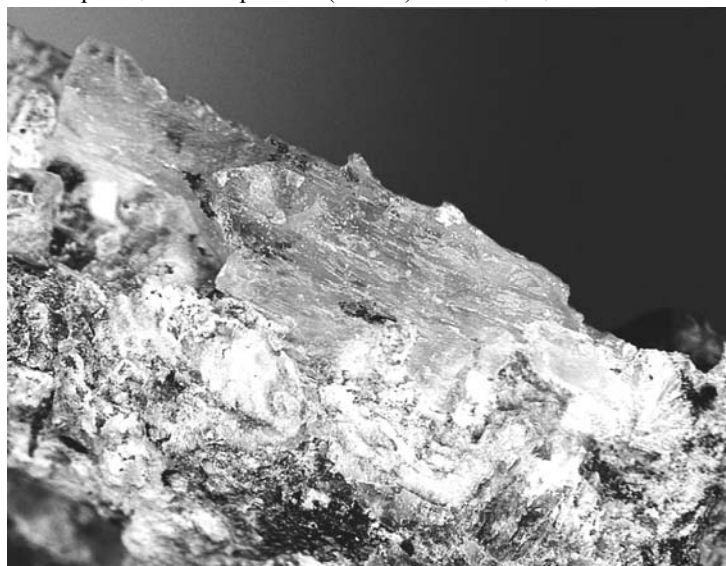


Рис. 3. Льдисто-серое монокристалльное выделение кривовичевита, окруженное белыми порошковатыми массами других низкотемпературных минералов свинца в натролите центральной зоны эгирино-микроклино-натролитовой жилы в лувявритах г. Лепхе-Нельм. Поле зрения – 12 × 8 мм.

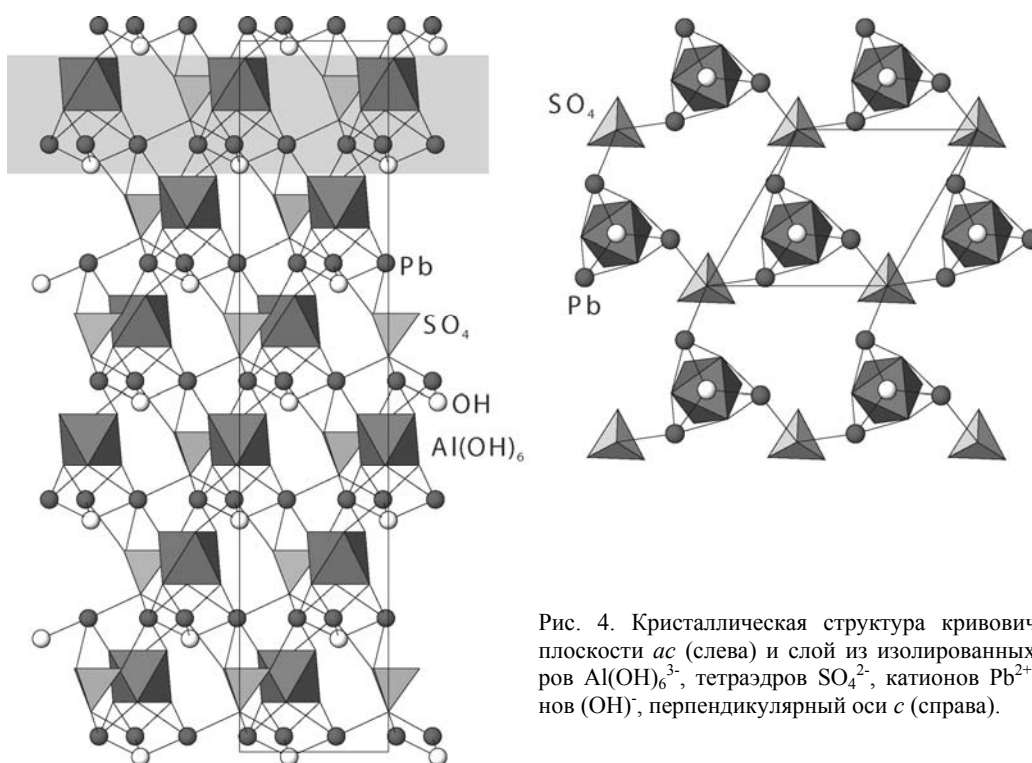


Рис. 4. Кристаллическая структура кривовичевита в плоскости  $ac$  (слева) и слой из изолированных октаэдров  $Al(OH)_6^{3-}$ , тетраэдров  $SO_4^{2-}$ , катионов  $Pb^{2+}$  и анионов  $(OH)^-$ , перпендикулярный оси  $c$  (справа).

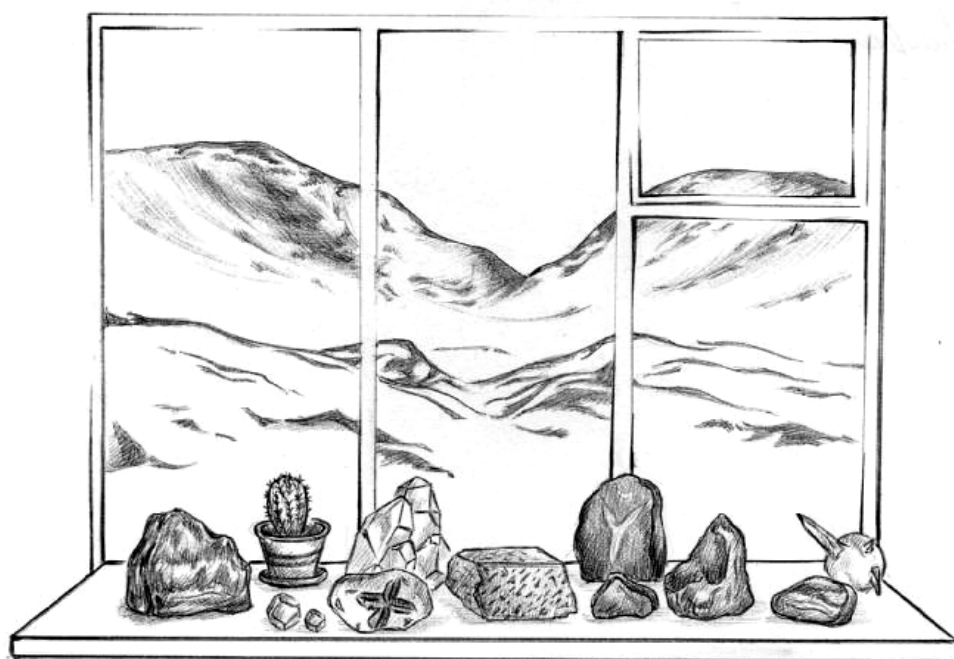
Все описанные апогаленитовые минералы образовались на низкотемпературных гидротермальной и гипергенной стадиях формирования жил в интервале 100–20 °С. Большая их часть сформировалась в виде собственных кристаллов из водных растворов, обогащенных свинцом при растворении галенита, и лишь плумбопироксид – путем катионного обмена. В ассоциации с кривовичевитом нами установлено еще, по крайней мере, три неизвестных сульфата Pb, Mn и Si, что значительно расширяет перспективы поиска неизвестных минералов, в том числе с уникальными свойствами, среди продуктов низкотемпературного изменения первичных минералов щелочных массивов.

Работы проводились в рамках темы НИР 4-2004-3201 Геологического института КНЦ РАН и проекта МПР РФ 51-2001-1/1 при финансовой поддержке ОАО «Апатит» и ЗАО «Минералы Лапландии».

### Список литературы

- Буссен И.В. Элатолит с горы Малый Пункрауайв в Луяврурте // Изв. Карельского и Кольского филиалов АН СССР. 1959. № 3. С. 141–142.
- Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. – М.: Изд-во “Земля”, 2001. – 464 с.
- Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского массива. – М.: Наука, 1972. – 307 с.
- Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. New data on pyrochlore- and perovskite-group minerals from the Lovozero alkaline complex, Russia // Eur. J. Mineral. 2002. V 14. P 831–836.

### ***Раздел 3: Геохимия и петрография***



# СОСТАВ ВЫСОКОЦЕЗИЕВОГО РАСПЛАВА КВАРЦЕВО-ПОЛЛУЦИТОВОЙ ЛИНЗЫ ИЗ ПЕГМАТИТОВОГО ТЕЛА ВАСИН МЫЛЬК, ВОРОНЬИ ТУНДРЫ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

*Е.В. Баданина, В.В. Гордиенко*

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург*

Первично-магматический генезис гранитных пегматитов в большинстве случаев не вызывает сомнений, но условия кристаллизации некоторых уникальных по минеральному составу редкометальных пегматитов, к которым относятся поллуцитоносные пегматиты района Вороньих Тундр на Кольском п-ве, заслуживают особого внимания. Ниже представлены новые данные, полученные при изучении включений минералообразующих сред в кварце из кварцево-поллуцитовой линзы пегматитового тела Васин Мыльк.

Расплавные включения (РВ) обнаружены в каплевидных зёрнах кварца размером 1-5 мм, равномерно распределённых в кварцево-поллуцитовом агрегате, слагающем линзовидное тело в лежащем боку тектонического отторженца пегматитовой жилы № 18. Первоначально предполагалось, что этот кварц возник как продукт распада твёрдого раствора высокотемпературного поллуцита, обогащённого  $\text{SiO}_2$  [2]. Но наличие раскристаллизованных РВ в кварце указывает на синхронный магматический генезис обоих минералов названного парагенезиса.

Каплевидные зёрна кварца содержат расплавные, кристаллические (КВ) и флюидные (ФВ) включения. РВ имеют округлую форму и размеры от 10 до 200 мкм (Рис.1).

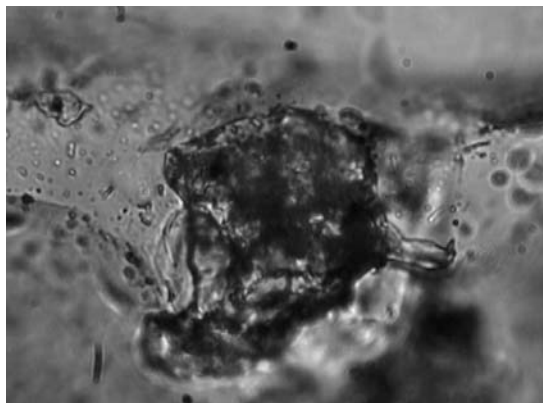


Рис.1. Раскристаллизованное расплавное включение в кварце из кварцево-поллуцитовой линзы пегматитового тела Васин Мыльк. Размер включения 50 мкм.

Раскристаллизованный агрегат РВ доминирует над флюидной фазой (10 об. %) и состоит из поллуцита, КПШ и лепидолита (Табл.1). КВ в кварце имеют размер от 5 до 30 мкм и представляют собой кристаллы поллуцита и высокорубидиевого КПШ (до 7.9 мас. %  $\text{Rb}_2\text{O}$ ). ФВ – двух типов: наиболее мелкие (1-5 мкм) однофазные ФВ ассоциируют с РВ и являются, вероятно, сингенетичными расплавленным, и двухфазные более крупные (5-20 мкм) единичные включения. После эксперимента по гомогенизации РВ ("rapid quench technique") при  $P=2$  кбар и  $T=715$  °C получены гомогенные стёкла, иногда с релитом слюды и газовым пузырьком. Состав закалочных стёкол изучен методом ЕМРА на микроанализаторе Cameca SX-50.

Таблица 1. Средние составы дочерних фаз в кристаллическом агрегате расплавных включений, мас. %.

Компонент	Лепидолит	Поллуцит	КПШ
$\text{SiO}_2$	47,51	41,83	61,81
$\text{TiO}_2$	<0,03	<0,03	<0,03
$\text{Al}_2\text{O}_3$	27,79	16,39	17,66
$\text{FeO}$	<0,03	0,03	<0,03
$\text{MnO}$	0,12	0,03	<0,03
$\text{MgO}$	<0,03	<0,03	<0,03
$\text{CaO}$	<0,03	0,11	<0,03
$\text{Na}_2\text{O}$	0,12	0,82	0,19
$\text{K}_2\text{O}$	7,83	0,57	11,48
$\text{Rb}_2\text{O}$	5,58	1,34	7,93
$\text{Cs}_2\text{O}$	1,29	38,86	0,71
$\text{P}_2\text{O}_5$	<0,03	0,24	0,17
F	4,64	<0,03	-
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	-	0,12	-
$\text{WO}_3$	0,07	0,04	-
Сумма	94,83	100,38	99,95

Состав гомогенных стёкол РВ (Табл. 2) по петрогенным элементам близок к составу гранитоидной магмы (64.1 мас. %  $\text{SiO}_2$  и 14.8 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в которой Na преобладает над К (2.9 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 1.6 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) и является экстремально высокорубидиевым (до 1.2 мас. %  $\text{Rb}_2\text{O}$ ).

Таблица 2. Состав закалочных стёкол в расплавных включениях, мас. %.

Компонент	Состав РВ $X_{14}$	$\sigma_x$	Кварц- поллуцитовая линза	Средне- взвешенный состав
$\text{SiO}_2$	64,11	1,73	61,4	70,9
$\text{TiO}_2$	<0,03	-	0,04	Сл.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,75	1,20	16,5	16,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	-	0,06	0,44
$\text{FeO}$	0,04	0,02	-	0,46
$\text{MnO}$	0,04	0,02	0,03	0,06
$\text{MgO}$	<0,03	-	0,10	0,32
$\text{CaO}$	0,05	-	0,20	0,91
$\text{Na}_2\text{O}$	2,94	0,37	3,30	3,65
$\text{K}_2\text{O}$	1,63	0,08	1,75	2,85
$\text{Li}_2\text{O}$	н.о.	-	0,70	1,30
$\text{Rb}_2\text{O}$	1,17	0,03	1,50	0,90
$\text{Cs}_2\text{O}$	3,67	0,36	12,30	0,25
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,03	0,02	0,54	0,85
F	1,41	0,32	0,72	0,35
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0,05	0,04	0,11	0,035
Сумма	89,89	-	99,25	100,14

В то же время, состав остаточного расплава в РВ не соответствует среднему составу пегматитового тела, но удивительно схож по всем ведущим компонентам ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ) со средним составом кварц-поллуцитовой линзы, что предполагает её автономное образование, видимо, путём ликвации.

Отражая редкометалльно-цезиевую специализацию пегматитового тела, расплав является высокоцезиевым – до 4.3 мас. %  $\text{Cs}_2\text{O}$ . Его сравнение с расплавами Малханских пегматитов (Центр. Забайкалье) показывает их большое сходство по содержанию цезия (до 6.45 мас. %  $\text{Cs}_2\text{O}$  в расплаве жилы Орешная), несмотря на практическое отсутствие поллуцитовой минерализации в Малханских пегматитах [1, 3]. Видимо, в этой системе цезий полностью рассеивается в лепидолите. Можно подчеркнуть, что концентрации фтора идентичны для обоих объектов – до 2 мас. % F. Любопытно отметить повышенную концентрацию в расплаве вольфрама (до 0.31 мас. %  $\text{WO}_3$ ), собственные фазы которого в пегматите не обнаружены.

### Список литературы

1. Баданина Е.В., Томас Р., Трамболл Р.Б. Расплавные включения в кварце как индикатор эволюции гранит-пегматитовой системы Малханского пегматитового поля, Центральное Забайкалье // Минералогия во всём пространстве сего слова. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2004. – С. 115-116.
2. Гордиенко В.В. Гранитные пегматиты. – СПб: Изд-во СПбГУ, 1996. – 270 с.
3. Смирнов С.З., Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Михайлов М.Ю. Включения необычных позднемагматических расплавов в кварце пегматитов жилы Октябрьская (Малханское поле, Центральное Забайкалье) // Докл. АН. 2003. Т. 392, № 2. С. 239-243.

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ ХРЕБТА СЕРПОВИДНОГО

**В.В. Гордиенко, С.В. Масликова, Вл.Вл. Гордиенко**

**Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург**

Пространственная минералого-геохимическая зональность (ПМГЗ) жильных систем пегматитов (ЖСП), обусловленная в первую очередь кристаллизационным фракционированием химических элементов (ХЭ) в ходе пегматогенеза во времени и пространстве, является характерной особенностью всех формационных типов пегматитов. ПМГЗ наиболее обстоятельно изучена для редкометалльных пегматитов [3-5], менее детально для пегматитов слюдоносной и керамической формаций [3, 6]. Для пегматитов редкометалльно-редкоземельной амазонитовой формации, генетически связанных со щелочными гранитами, особенности проявления ПМГЗ все еще остаются практически неизвестными. Вероятно, это обусловлено сравнительно малой распространенностью именно этого типа материнских гранитоидов. Поэтому не случайно крупнейшая в мире интрузивная система щелочных гранитов в Западных Кейвах на Кольском п-ове, сопровождающаяся ореолом многочисленных полей амазонитовых пегматитов\*, может служить типовым объектом для выявления характерных особенностей ПМГЗ пегматитов этого формационного типа. Наиболее показательным в этом отношении является жильная система пегматитов Серповидного хребта (Рис. 1).

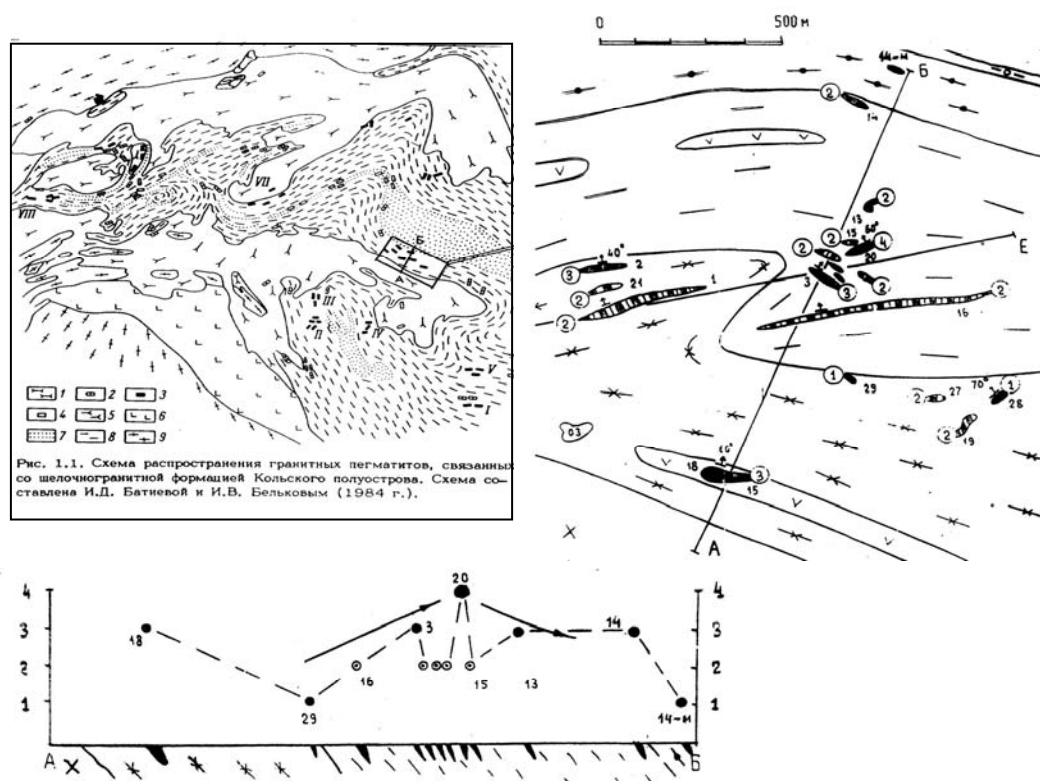


Рис. 1. Профиль региональной минералогической зональности пегматитового поля Серповидного хребта.

1 – щелочные сиениты; 2-4 – пегматиты: 2 – альбит-микроклиновые, 3 – альбит-амазонитовые, 4 – мусковитовые; 5 – щелочные граниты; 6 – габбро-анартозиты; 7 – сланцы; 8 – гнейсо-метасоматиты; 9 – гнейсо-граниты. Профиль А-В иллюстрирует стержневую зону ЖСП. Номера в кружках – структурно-минералогический тип пегматита и его ранг по интенсивности редкоземельной минерализации: 1 – плагио-микроклиновый гранит-пегматит, 2 – альбит-микроклиновый с редким амазонитом, 3 – альбит-микроклин-амазонитовый, 4 – амазонит-альбитовый полнодифференцированный. Точки на разрезе А-В отражают ранг отдельных пегматитовых тел, цифрами указаны их номера.

\* Представления автора о связи полей амазонитовых пегматитов со щелочными гранитами дискуссионны ввиду большой разницы в их абсолютных возрастах, см.: Баянова Т.Б., Пожиленко В.И., Смолькин В.Ф. и др. Каталог геохронологических данных по северо-восточной части Балтийского щита. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. – 53 с. (прим. ред. – Ю.В.).

Свойства минералогической зональности пегматитовых полей (ПМЗ) детально изучены на примере пегматитов редкометальной формации [1-6, 8-10]. Для них ПМЗ носит возвратно-поступательный и стержневой характер. Он обусловлен локализацией наиболее «зрелых», обогащенных минералами редких ХЭ типов пегматитов в линейных зонах полей, где эти типы тяготеют к висячему боку жильных систем и концентрируются на оптимальном удалении от материнского источника пегматитообразующего вещества [1, 3, 6, 8]. Таким образом, ПМЗ определяет вектор фракционирования редких ХЭ всей жильной системы пегматитов.

Таблица 1. Вариации состава микроклина (Ми) и амазонита (Амз) в ЖСП Серповидного хребта.

№  жил	Мин.	L, м	п	Среднее содержание (x) и дисперсия (s) химических элементов														T <sup>0</sup> <sub>ср.</sub>  ° C	T <sup>0</sup> <sub>мин.</sub>  ° C
				г/т										вес. %					
				Pb	Rb	Cs	Li	Ba	Sr	Be	Tl	Ga	Ca	Na	K				
18	Амз	200	10	x	625	1464	86	6,05	176	56	4,25	45	80	0,12	1,54	11,39	505,0	460	
				s	306	231	43	1,32	34	25	1,50	10	24	0,07	0,41	0,58	41,4		
	Ми		4	x	67	972	25	3,02	193	65	6,00	40	60	0,18	2,39	10,46	592,5	575	
				s	21	52		0,99	40	7	1,41	14	14	0,05	0,30	0,70	24,7		
29	Ми	500	4	x	72	890			233	61									
				s	8	133			59	29									
16	Амз	690	11	x	437	1435	66	1,71	163	54	5,00	50	100	0,14	2,07	10,95	564,2	540	
				s	266	71	6	0,58	30	34	2,83	0	0	0,10	0,12	1,18	14,3		
	Ми		4	x	97	1254	34	1,40	178	34	2,00	40	100	0,07	2,53	10,02	602,5	590	
				s	55	43	5	0	40	12	0,00	14	0	0,00	0,19	0,09	17,7		
16А	Амз	770	3	x	402	1479			220	44									
				s	274	235			72	22									
3	Амз	830	6	x	222	1247	37	1,89	135	22	4,00	40	60	0,11	2,09	9,46	563,3	560	
				s	94	150	16	0,21	38	9	1,41	14	17	0,05	0,03	0,66	5,8		
	Ми		4	x	100	1455			185	23									
				s	43	26			177	15									
4	Амз	900	6	x	538	1770	141	1,77	210	63	5,00	11	35	0,07	1,57	10,83	512,5	500	
				s	236	161	67	0	57	45	0,00	13	21	0,00	0,18	0,00	17,7		
	Ми		4	x	206	1421	50	1,44	240	46	5,00	50	100	0,07	2,29	9,71	602,5	560	
				s	45	94			112	6					0,98	0,00	60,1		
20	Амз	980	7	x	614	1635	117	1,63	197	136	6,50	40	70	0,14	1,96	10,89	543,8	510	
				s	182	357	111	0,09	38	74	4,95	14	0	0,00	0,31	0,65	22,5		
	Ми		4	x	220	1527	66	1,79	228	27	8,33	57	107	0,10	2,01	11,45	557,5	555	
				s	42	37	17	0,10	76	9	5,77	12	40	0,04	0,02	0,00	3,5		
15	Амз	1060	7	x	355	1245	189	1,44	238	31				1,30	9,09	480,0	480		
				s	190	307			112	13									
13	Амз	1230	7	x	875	1803	102	2,12	163	55	10,00	70		1,80	11,54	535,0	525		
				s	268	285	35	0,62	75	15				0,10	0,85	10,0			
	Ми		3	x	102	1412			167	59									
				s	12	8			51	23									
14	Амз	1450	7	x	4062	2074	521	2,89	445	130	23,00	85	188	0,09	1,24	11,58	476,0	425	
				s	1521	165	185	0,61	274	67	18,78	17	25	0,04	0,33	0,95	39,9		
14М	Ми	1700	5	x	421	366	16	1,44	326	88	0,85	40	25	0,14	1,54	9,52	500,0	470	
				s	184	374	2	0	259	17	0,21	14	7	0,00	0,34	0,26	42,4		

Примечания: L - расстояние жилы от контакта со щелочными гранитами, м. Методы определения химических элементов: Pb,Rb - РСФА; Na,K,Li,Cs - ФП; Ba,Sr,Be,Tl,Ga,Ca - КЭСА.

Поле амазонитовых пегматитов Серповидного хребта в полной мере соответствует этим свойствам ПМЗ. В нем наиболее «зрелые» типы пегматитов концентрируются в линейной стержневой зоне, а степень их дифференциации, интенсивность амазонитизации и редкоземельной минерализации усиливается по восстанию жильной системы во внешнюю сторону от экзоконтакта со щелочными гранитами (Рис.1, 2).

При всей наглядности, из-за грубой дискретности минералогических типов пегматитов ПМЗ мало пригодна для сравнительного анализа с «мерой и весом» различных ЖСП. С этой целью предлагается использовать



три количественных признака минералого-геохимической зональности, которые базируются на закономерностях распределения малых ХЭ в «сквозных» породообразующих минералах, выступающих в качестве индикаторов кристаллизационного фракционирования ЖСП в пространстве и времени [3, 4]. Ими являются устойчивость ( $R$ ), контрастность ( $K_c$ ) и градиент признака ( $G_c$ ).

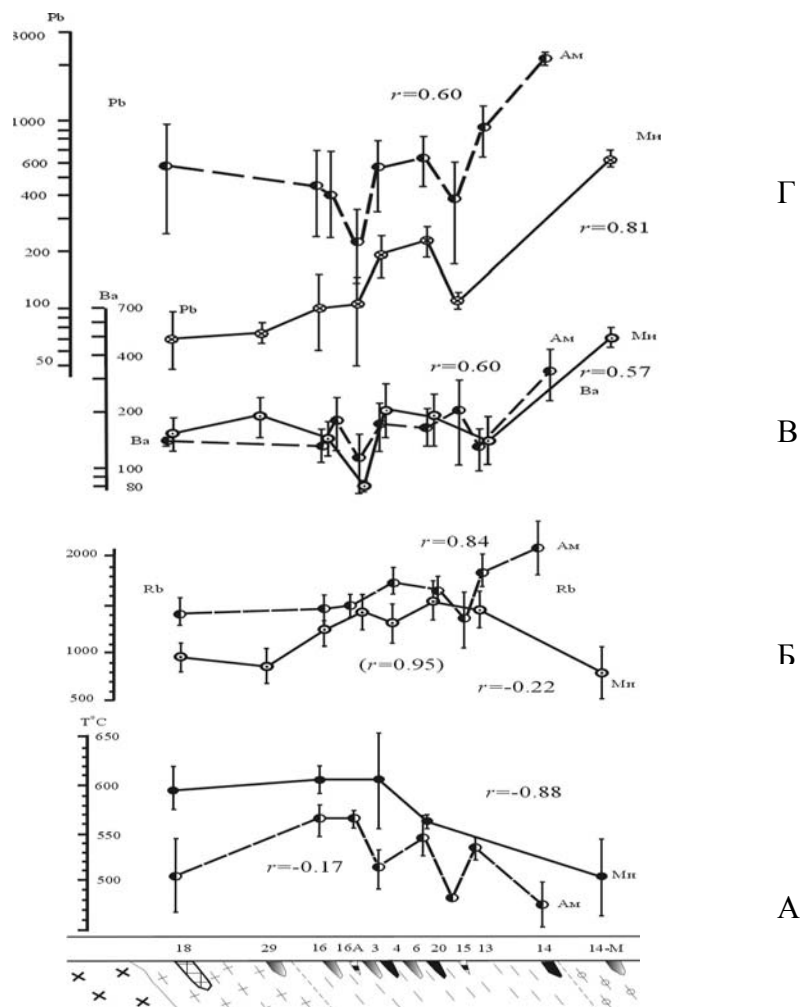


Рис. 2. Профили температурной (А) и минералого-геохимической (Б-Г) зональности по восстановлению стержневой зоны пегматитового поля Серповидного хребта.

**Устойчивость** определяется абсолютным значением силы связи двух параметров системы согласно выражению  $R = \text{cov} \{x, y\}$ , где  $x$  – содержание ХЭ в каждой точке опробования ( $C_i$  в ед. массы),  $y$  – расстояние ( $L$ ) точки опробования от начального звена системы (в ед. длины).

**Контрастность** определяется отношением:  $K_c = C_i^{\max}/C_i^{\min}$ , т.е. кратностью концентрации ХЭ в контрастных точках системы.

**Градиент** определяется выражением:  $G_c = (C_i^{\max} - C_i^{\min})/l$ , где  $l$  – расстояние между максимально контрастными точками опробования, то есть протяженность ЖСП (в ед. длины).

В качестве индикаторов ПМГЗ Серповидного хребта использованы три породообразующих минерала: микроклин (Ми), амзонит (Амз) и биотит (Бт). Данные о вариациях их состава по восстановлению ЖСП даны в Табл. 1, 2, по которым рассчитаны параметры ПМГЗ (Табл. 3). Расчеты указывают на заметные различия в индивидуальной информативности минералов-индикаторов и на различный набор ХЭ-индикаторов в составе каждого минерала. Для рассматриваемого объекта наиболее универсальными ХЭ-индикаторов являются Rb и Pb, распределение которых по восстановлению ЖСП характеризуется повышенной контрастностью.

Наибольшим числом устойчивых признаков ПМГЗ обладает амзонит (8), образующий следующий нисходящий ряд значимости  $R$ : Be, Cs, Pb, Ba, Li, Rb, Ga, Tl при максимально высокой  $K_c$  у Pb (18), Cs (14), Be и Ga (5, 4). Второе место по числу устойчивых признаков занимает микроклин (5) с нисходящим рядом значимости

R: Rb, Na, Pb, Li, Ba при относительно невысоких значениях контрастности – от 7 по Pb до 2 по Li и 1,6 по Na. Наименьшее число устойчивых признаков ПМГЗ у биотита (4). Они образуют нисходящий ряд значимости R: Rb, Li, Cs, Zn при очень высокой контрастности распределения Cs (31) и Zn (7, 4). Распределение Fe Mn и F в биотите не обнаруживают значимых признаков ПМГЗ, причем у F, согласно Табл. 3, имеется единственный геохимический партнер – Mn со значимым коэффициентом корреляции ( $r = 0,88$ ).

Таблица 2. Вариации состава биотита в ЖСП Серповидного хребта.

№ жил	L, м	n	Среднее содержание(x) и дисперсия(s) химических элементов, (вес.%)								
			Pb	Rb	Na	Li	Cs	F	Zn	Mn	Fe
16	690	x	0,216	0,267	0,620	0,054	0,031	1,03	0,107	0,922	22,4
		s	0,020	0,068	0,300	0,015	0,023	0,50	0,017	0,590	5,0
3	830	x	0,224	0,241	0,219	0,036	0,050	0,59	0,410	0,405	24,7
		s	0,185	0,040	0,100	0,010	0,030	0,03	0,186	0,010	1,0
4	900	x	0,096	0,326	0,134	0,070	0,099	0,85	0,533	1,000	23,2
		s	0,035	0,031	0,084	0,002	0,006	0,07	0,115	0,160	0,4
20	980	x	0,143	0,370	0,077	0,063	0,231	1,03	0,436	1,300	23,7
		s	0,030	0,073	0,023	0,003	0,006	0,12	0,233	0,220	1,0
15	1060	x	0,324	0,345	1,310	0,061	0,093	0,95	0,781	0,775	22,4
		s	0,143	0,042	0,900	0,012	0,050	0,07	0,051	0,230	0,2
13	1230	x	0,315	0,394	0,188	0,079	0,168	1,19	0,791	1,300	22,7
		s	0,140	0,078	0,030	0,014	0,046	0,30	0,150	0,440	0,9
14	1450	x	0,208	0,441	0,081	0,109	0,990	0,75	0,447	0,676	24,0
		s	0,070	0,015	0,023	0,015	0,440	0,21	0,116	0,080	0,8

Примечания: см. обозначения в табл.1. Zn, Mn, Fe определены методом РСФА, F – КЭСА.

С генетической точки зрения наибольший интерес представляет ПМГЗ по составу микроклина, характеризующая раннюю субмагматическую стадию формирования ЖСП. По распределению Na в минерале температурный режим этой стадии оценивается в 600-470 °C при давлении в 2 Кбар. При этом устанавливается существование на этой стадии температурной зависимости системы с градиентом 70-80 °C/км (Рис. 2, Табл. 3). Высокие обратные корреляции между распределением в микроклине Na и малых ХЭ-индикаторов фракционирования ЖСП – Pb, Rb, Cs, Ba (Рис. 2, 3) – свидетельствуют об открытости системы в полном ее объеме, благодаря чему кристаллизационный остаток, обогащенный этими ХЭ, свободно перемещается по восстанию ЖСП.

Таблица 3. Количественная характеристика минералого-геохимической зональности ЖСП Серповидного хребта по микроклину (Ми), амазониту (Амз) и биотиту (Бт).

Минерал	Pb	Rb	Cs	Li	Ba	Sr	Be	Tl	Ga	Zn	Ca	Na	K	T °C, cp	T °C, мин
R - устойчивость признака															
Ми	<b>0,81</b>	<b>0,96</b>	<b>0,89</b>	<b>-0,70</b>	<b>0,57</b>	0,31	-0,48	0,09	-0,42	-	-0,14	<b>-0,87</b>	-0,35	<b>-0,84</b>	<b>0,88</b>
Амз	<b>0,60</b>	<b>0,57</b>	<b>0,61</b>	<b>-0,58</b>	<b>0,60</b>	0,41	<b>0,77</b>	<b>0,51</b>	<b>0,54</b>	-	-0,42	-0,25	-0,08	-0,29	-0,17
Би	0,29	<b>0,92</b>	<b>0,82</b>	<b>0,87</b>	-	-	-	-	-	<b>0,6</b>	-	-0,20	-	-	-
K <sub>c</sub> - контрастность признака (C <sub>max</sub> /C <sub>min</sub> )															
Ми	6,9	2,3	2,6	2,1	1,8					-		1,6		1,19	1,22
Амз	18,0	1,5	14	2,1	3,3		5,4	1,8	5,4	-				1,18	1,31
Би		1,8	31	3,0	-	-	-	-	-	7,4	-		-	-	-
G <sub>c</sub> - градиент признака, г/т/км (°C/км)															
Ми	236	1150	53	1,07	150					-		6000		-67	-80
Амз	6190	1334	780	6,2	500		15	32	95	-				-145	-220
Би		3230	12620	1180	-	-	-	-	-	1270	-		-	-	-

Примечания: K<sub>c</sub> и G<sub>c</sub> рассчитаны только для статистически значимых признаков, выделенных жирным шрифтом; - отсутствие аналитических данных.

Вариации состава амазонита, несомненно, развивающегося по микроклину, характеризуют особенности постмагматической редкометалльно-редкоземельной стадии формирования ЖСП, которая протекает на фоне снижения температуры до 300 °С. Образование амазонита и сопутствующего альбита развивается в иных условиях при отсутствии температурной зональности системы в полном ее объеме. Это говорит об автономном режиме развития отдельных ее звеньев относительно изолированных пегматитовых тел, часть которых наследует геохимическую специализацию субмагматической стадии пегматитогенеза (автометасоматоз), а ряд других получает дополнительный приток рудного вещества извне (аллометасоматоз). В результате, в стадию амазонитизации и альбитизации ЖСП заметно усиливается возвратно-поступательный характер ее ПМГЗ, что отражается усилением пилообразности профилей ПМГЗ (Рис. 2). Состав биотита, образование которого относится к заключительному моменту развития субмагматической стадии пегматитогенеза и предшествует стадии амазонитизации и альбитизации, подчеркивает усиление геохимической специализации ЖСП, что выражается в усилении устойчивости признаков ПМГЗ и их контрастности по сравнению с теми же показателями, свойственными составу микроклина.

Специфическими особенностями ПМГЗ пегматитов Серповидного хребта как типичных представителей редкометалльно-редкоземельной формации, генетически связанной со щелочными гранитами, является поведение Pb и Ba. В условиях повышенной щелочности эти XЭ становятся геохимическими партнерами Rb, Cs, Li и других флюофильных элементов, накапливаясь в поздних продуктах кристаллизации и обогащая собой наиболее «зрелые» типы пегматитов во внешних зонах ЖСП. В противоположность этому, в ЖСП всех рудных формаций, связанных с гранитоидами умеренной щелочности, Pb и Ba концентрируются в ранних продуктах кристаллизации. Соответственно, наиболее дифференцированные типы пегматитов в этих системах резко обеднены Pb и особенно Ba. Что касается температурной латеральной зональности ЖСП Серповидного хребта, ее градиент в 70-80 °С/км вполне вписывается в температурный режим других пегматитовых систем докембрия (50-130 °С [3]).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований; проект № 03-05-65150.

### **Список литературы**

1. Аргамаков И.Г. Внутреннее строение и условия формирования редкометалльных гранитных пегматитов (на примере одного из рудных полей). Автореф. дис. к.г.-м.н. – Новосибирск, 1977. – 28 с.
2. Гинзбург А.И., Тимофеев И.Н., Фельдман Л.Г. Основы геологии гранитных пегматитов. – М.: Наука, 1979. – 296 с.
3. Гордиенко В.В. Гранитные пегматиты (рудные формации, минералого-геохимические особенности, происхождение, поисково-оценочные критерии). – СПб: Изд-во СПбГУ, 1966. – 272 с.
4. Гордиенко В.В. Количественная характеристика региональной геохимической зональности пегматитовых систем – надежный инструмент решения научных и прикладных задач геохимии редких элементов в пегматитовом процессе // Рідкісні метали України – погляд у майбутнє. – К.: ІГН НАН України, 2001. – С. 38-39.
5. Поля редкометалльных гранитных пегматитов (геохимическая специализация и закономерности размещения) / Ред. Л.Н. Овчинников, М.В. Кузьменко. – М.: Наука, 1976. – 332 с.
6. Садовский Ю.А. О зональности полей редкометалльных гранитных пегматитов // Вестн. АН КазССР. 1964. Вып. 6. С. 78-86.
7. Слюдоносные пегматиты Северной Карелии (геология, минералогия, геохимия и генезис) / Ред. В.В. Гордиенко, В.А. Леонова. – Л.: Наука, 1976. – 367 с.
8. Солодов Н.А., Филиппова Ю.А. Зональность редкометалльных пегматитовых пучков и причины ее возникновения // Новые данные по геологии, геохимии и генезису пегматитов. – М.: Наука, 1965. – С. 133-160.
9. Соседко А.Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. – М.: Наука, 1961. – 154 с.
10. Ферсман А.Е. Пегматиты. Т.1. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 712 с.

# **КОНТАКТОВЫЙ МЕТАМОРФИЗМ ПОРОД ПОЛОСЧАТОЙ ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ФОРМАЦИИ, ОЛЕНЕГОРСКИЙ РАЙОН, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ**

<sup>1</sup> П.М. Горяинов, <sup>1</sup> Г.Ю. Иванюк, <sup>1</sup> Я.А. Пахомовский, <sup>2</sup> П.Я. Азимов

<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

<sup>2</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург

На Кольском п-ове проявления контактового метаморфизма пород полосчатой железорудной формации зафиксированы в пределах месторождений им. 15-летия Октября и им. проф. Баумана, разделенных крупной интрузией габбро (Рис. 1). Ореол ороговикования мощностью до 350 м имеет сложные очертания, обусловленные различной чувствительностью пород к температурному воздействию – максимальной у глиноземистых гнейсов, минимальной у железистых кварцитов. Судя по результатам весового химического анализа единичных образцов роговиков, существенного изменения химического состава пород при контактовом метаморфизме не происходило. Ниже дано краткое описание роговиков, образовавшихся по главным типам пород формации, а результаты микронзондового анализа их минералов представлены в Табл. 1.

Роговики по глиноземистым гнейсам представляют собой очень вязкие темно-серые массивные тонкозернистые породы с характерным раковистым изломом. От минерального состава исходных пород они наследуют альмандин ( $\text{Fe}^{2+}_{1.89-2.03} \text{Mg}_{0.79-0.96} \text{Ca}_{0.09-0.13} \text{Mn}_{0.03-0.06}$ ) $_{2.95-3.00}$  ( $\text{Al}_{1.96-2.03} \text{Fe}^{3+}_{0.00-0.04} \text{Cr}_{0.00-0.01} \text{Ti}_{0.00-0.01}$ ) $_{2.01-2.03}$  [ $\text{Si}_{2.99-3.02} \text{Al}_{0.00-0.01}$ ] $_{3.02} \text{O}_{12}$ ], плагиоклаз ( $\text{Ca}_{0.25-0.83} \text{Na}_{0.15-0.79} \text{K}_{0.00-0.01}$ ) $_{0.98-1.07}$  [ $\text{Si}_{2.18-2.76} \text{Al}_{1.22-1.83} \text{Fe}^{3+}_{0.00-0.01} \text{O}_8$ ] и флогопит ( $\text{K}_{0.73-0.92} \text{Na}_{0.00-0.01}$ ) $_{0.73-0.93}$  ( $\text{Mg}_{1.34-1.71} \text{Fe}^{2+}_{0.63-1.12} \text{Al}_{0.16-0.63} \text{Ti}_{0.01-0.24} \text{V}_{0.00-0.03} \text{Cr}_{0.00-0.02}$ ) $_{2.72-2.93}$  [ $\text{Si}_{2.72-3.17} \text{Al}_{0.83-1.28} \text{O}_{10}$ ](OH) $_2$ , в значительной мере сохраняя гранобластовую структуру и зернистость (Рис. 2). Главным отличием от глиноземистых гнейсов является присутствие минеральной ассоциации кордиерит + ферросилит + герцинит; содержание кордиерита и плагиоклаза (андезин-лабрадор) изменяется в широких пределах от 3 до 80 об. %. Кордиерит ( $\text{Mg}_{1.32-1.66} \text{Fe}^{2+}_{0.38-0.71} \text{Mn}_{0.00-0.01}$ ) $_{2.03-2.04}$  ( $\text{Al}_{2.93-2.98} \text{Fe}^{3+}_{0.00-0.07}$ ) $_{2.97-3.00}$  [ $\text{Si}_{4.94-4.98} \text{Al}_{1.02-1.06} \text{O}_{18}$ ] образует равномернозернистую основную ткань, сложенную изометричными зернами, переполненными тонкодисперсной вкрапленностью ильменита ( $\text{Fe}_{0.98} \text{Mg}_{0.01} \text{Mn}_{0.01}$ ) $_{1.00}$  ( $\text{Ti}_{0.98} \text{Si}_{0.01}$ ) $_{0.99} \text{O}_3$  и пирротина ( $\text{Fe}_{0.91-0.92} \text{Ni}_{0.00-0.01}$ ) $_{0.91-0.93} \text{S}$  (до 1 об. %) и обычно замещаемыми по краям тонкоигольчатым силлиманитом ( $\text{Al}_{0.94-0.99} \text{Fe}^{3+}_{0.01}$ ) $_{0.95-1.00}$  [ $\text{Al}_{0.87-0.99} \text{Si}_{1.02-1.13} \text{O}_5$ ] согласно реакции:

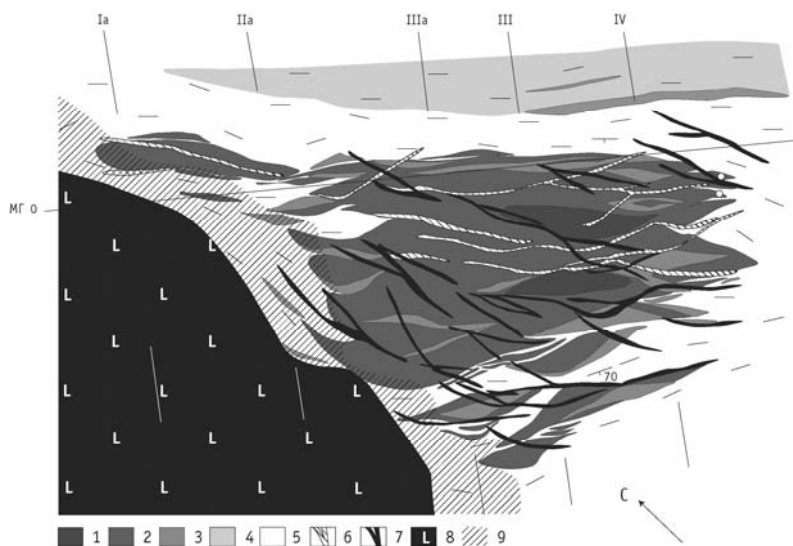
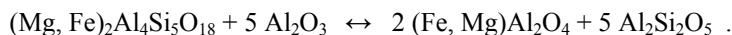


Рис. 1. Геологическая схема месторождения им. проф. Баумана. 1 – гематитомагнетитовые железистые кварциты; 2 – магнетитовые железистые кварциты; 3 – сульфидно-магнетитовые железистые кварциты; 4 – роговообманковые и жердитовые амфиболиты; 5 – биотитовые и глиноземистые гнейсы; 6 – гранитные пегматиты; 7 – долериты; 8 – габбро; 9 – зона ороговикования.

Другим продуктом этого процесса является герцинит ( $\text{Fe}^{2+}_{0.70-0.78} \text{Mg}_{0.22-0.25} \text{Zn}_{0.01-0.02}$ ) $_{0.96-1.03}$  ( $\text{Al}_{1.87-2.02} \text{Cr}_{0.00-0.06} \text{Fe}^{3+}_{0.00-0.06} \text{V}_{0.00-0.01} \text{Si}_{0.00-0.01}$ ) $_{2.00-2.02} \text{O}_4$ , мелкие (0.01–0.05 мм) изометричные

темно-зеленые зерна которого всегда присутствуют в массе замещаемого силлиманитом кордиерита (Рис. 2). Ферросилит ( $\text{Fe}^{2+}_{0.89-0.96} \text{Mg}_{0.86-0.90} \text{Al}_{0.12-0.18} \text{Fe}^{3+}_{0.00-0.05} \text{Mn}_{0.01} \text{Ti}_{0.01} \text{Ca}_{0.00-0.01} \text{Cr}_{0.01} \text{V}_{0.00-0.01}$ ) $_{1.97-2.03}$  [ $\text{Si}_{1.80-1.85} \text{Al}_{0.15-0.20}$ ] $_{2.00} \text{O}_6$ ] представлен короткопризматическими кристаллами (до 0.7 мм в длину), ассоциирующими с флогопитом и ильменитом. Характерными акцессорными минералами являются ильменит, пирротин, магнетит, фторапатит и циркон ( $\text{Zr}_{0.95} \text{Al}_{0.01} \text{Hf}_{0.01}$ ) $_{0.97}$  [ $\text{Si}_{1.03} \text{O}_4$ ]. В одном образце кордиерито-альмандино-кварцево-микротинового роговика месторождения им. проф. Баумана в составе продуктов изменения кордиерита установлен эгирин ( $\text{Na}_{0.96} \text{Ca}_{0.12} \text{Mn}_{0.02}$ ) $_{1.10}$  ( $\text{Fe}^{3+}_{0.69} \text{Mg}_{0.12} \text{Ti}_{0.07} \text{Fe}^{2+}_{0.03}$ ) $_{0.91}$  [ $\text{Si}_{1.94} \text{Al}_{0.04} \text{Fe}^{3+}_{0.02}$ ] $_{2.00} \text{O}_6$ ], который образует мелкие (до 0.2 мм) изометричные зерна на месте практически нацело замещенных агрегатом фибролита, ильменита и гетита зерен кордиерита на регрессивной стадии метаморфизма.

Таблица 1. Результаты микрозондового анализа минералов роговиков, мас. %.

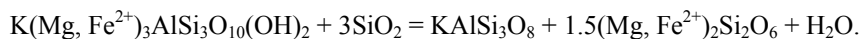
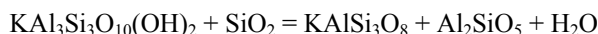
Мин.	Обр.	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	ZnO	Σ
Mgt	7	–	–	0.32	0.68	–	–	0.05	0.08	–	0.07	90.94	–	92.14
Mgt	9	–	–	0.51	0.82	–	0.06	0.04	0.04	0.07	0.09	91.20	–	92.83
Hc	3	–	5.16	59.49	–	–	–	0.03	–	0.10	0.12	34.65	0.56	100.11
Hc	5	–	5.91	55.28	–	–	–	–	0.45	2.80	–	34.27	0.76	99.47
Hc	6	–	5.72	62.10	–	–	–	–	–	–	0.08	30.41	1.12	99.43
Ilm	3	–	0.29	0.08	0.51	–	–	51.66	0.22	0.10	0.29	46.41	–	99.56
Ilm	7	–	0.44	0.16	0.29	–	0.04	51.26	–	–	1.06	47.04	–	100.29
Ilm	8	–	0.54	0.06	0.19	–	–	51.68	0.12	–	0.46	47.18	–	100.23
Ilm	9	–	–	0.11	0.25	–	–	54.26	–	–	0.33	44.74	–	99.69
Sil	1	–	–	57.39	42.33	0.20	–	–	–	–	–	0.57	–	100.49
Sil	2	–	0.04	62.24	37.76	–	–	–	–	–	–	0.22	–	100.26
Mc	1	0.94	–	19.42	64.05	14.75	0.25	–	–	–	–	–	–	99.41
Mc	2	0.72	–	18.45	65.76	15.26	0.32	–	–	–	–	–	–	100.51
Mc	4	1.06	–	18.61	65.63	14.80	0.13	–	–	–	–	0.35	–	100.58
Pl	2	9.24	–	23.46	62.79	0.16	5.23	–	–	–	–	–	–	100.88
Pl	3	4.75	–	29.11	11.73	–	–	52.96	–	–	–	0.12	–	98.67
Pl	4	1.65	–	34.18	47.90	–	17.05	–	–	–	–	–	–	100.78
Pl	5	5.30	–	27.21	52.79	0.08	11.52	–	–	–	–	–	–	97.20
Pl	8	5.85	–	27.00	55.95	0.05	9.18	–	–	–	–	0.25	–	98.28
Pl	9	10.29	–	20.33	65.61	0.03	1.86	–	–	–	–	0.27	–	98.39
Phl	1	–	12.26	16.43	37.68	9.64	–	4.33	0.42	0.21	–	16.25	–	97.22
Phl	2	–	13.39	18.17	46.46	8.35	–	0.24	–	–	–	12.61	–	99.22
Phl	3	–	12.46	16.85	36.56	8.67	–	3.05	0.31	0.14	–	17.92	–	95.96
Phl	4	–	16.02	18.12	39.58	9.98	–	2.42	0.12	0.04	–	10.53	–	96.81
Phl	5	0.06	14.41	15.94	35.53	9.40	–	3.68	0.40	0.30	–	12.78	–	92.50
Phl	9	–	13.03	14.87	36.98	9.36	–	3.86	–	–	0.13	18.57	–	96.80
Chl	2	0.20	17.78	22.30	29.98	0.28	0.15	–	–	–	0.11	19.53	–	90.33
En	7	–	8.54	2.01	47.69	–	0.42	0.10	–	–	1.45	39.72	–	99.93
En	8	–	17.00	1.44	51.44	–	0.17	0.04	–	–	0.75	29.96	–	100.80
Fs	3	–	15.32	7.47	46.78	–	0.13	0.26	0.29	0.23	0.21	30.08	–	100.77
Fs	1	–	15.69	6.60	47.14	0.08	0.12	0.18	0.25	0.15	0.36	29.77	–	100.34
Fs	4	–	15.16	7.34	48.55	–	0.09	0.31	0.42	0.25	0.24	28.02	–	100.38
Aeg	1	13.27	2.18	0.87	51.98	–	2.98	2.57	0.10	–	0.57	23.79	–	98.31
Hbl	9	1.13	13.21	6.13	47.93	0.18	8.76	1.20	–	–	0.58	18.34	–	97.46
Cdr	1	–	8.90	33.86	48.81	–	–	–	–	–	0.12	8.21	–	99.90
Cdr	3	0.11	8.56	32.84	48.27	–	0.03	–	–	–	–	8.19	–	98.00
Cdr	5	–	10.61	31.97	47.32	–	–	–	–	–	–	5.12	–	95.02
Alm	1	–	7.89	21.45	38.31	–	1.59	0.09	0.08	–	0.88	29.61	–	99.90
Alm	3	–	8.33	21.93	38.97	–	1.07	–	0.09	0.20	0.57	29.13	–	100.29
Alm	5	–	7.04	21.63	37.98	–	1.42	0.06	0.06	0.13	0.43	30.29	–	99.04
Alm	6	–	6.63	21.71	38.04	–	1.13	0.03	–	–	0.50	30.57	–	98.61
Alm	7	–	1.58	20.21	36.82	–	3.04	–	–	–	4.09	34.48	–	100.22
Prh	10	–	–	21.25	43.77	–	27.05	–	–	–	–	3.74	–	95.81
Ttn	10	–	–	1.02	30.38	–	28.00	37.17	–	–	0.16	1.30	–	98.03

Примечания: *Роговики по глиноземистым гнейсам*: 1 – кордиерито-альмандино-кварцево-микроклиновый (обр. БМ-01-52); 2 – силлиманито-кварцево-плагноклазовый (обр. БМ-01-63); 3 – ферросилито-альмандино-флогопито-плагноклазо-кварцевый (обр. БМ-01-64); 4 – ферросилито-альмандино-флогопито-плагноклазо-кварцевый (обр. БМ-01-66); 5 – альмандино-ферросилито-кордиерито-плагноклазовый (обр. 37/1); 6 – альмандино-флогопито-плагноклазовый (обр. 4/1). *Роговики по роговообманковым амфиболитам*: 7 – альмандино-плагноклазо-энстатитовый (обр. БМ-01-60); 8 – энстатито-плагноклазовый (обр. БМ-01-62); 9 – флогопито-роговообманково-плагноклазовый (обр. БМ-01-65); 10 – кальцито-доломито-пренитовая порода месторождения (обр. БМ-01-59). Обр. 5 и 6 – месторождение им. 15-летия Октября, остальные – месторождение им. проф. Баумана.

Роговики по роговообманковым гнейсам и амфиболитам – темные массивные тонкозернистые породы гранобластовой структуры, близкой к аллотриоморфнозернистой структуре интрузивных пород (темно-цветные минералы приурочены к интерстициям в агрегате идиоморфных кристаллов плагиоклаза). Их главными минералами являются плагиоклаз ( $\text{Na}_{0.52-0.89} \text{Ca}_{0.45-0.09} \text{O}_{0.97-0.98} [\text{Si}_{2.55-2.93} \text{Al}_{1.07-1.45} \text{Fe}^{3+}_{0.01} \text{O}_8]$  (55–65 об. %), магнезиальная роговая обманка ( $\text{Na}_{0.16} \text{K}_{0.03} \text{O}_{0.19} (\text{Ca}_{1.36} \text{Na}_{0.16} \text{Fe}^{2+}_{0.27} \text{Mn}_{0.04})_{1.83} (\text{Mg}_{2.85} \text{Fe}^{3+}_{1.00} \text{Fe}^{2+}_{0.88} \text{Al}_{0.10} \text{Ti}_{0.13} \text{Mn}_{0.04})_{5.00} [(\text{Si}_{6.96} \text{Al}_{0.95} \text{Fe}^{3+}_{0.09})_{8.00} \text{O}_{22}](\text{OH})_2$  (до 20 об. %), флогопит  $\text{K}_{0.89}(\text{Mg}_{1.45} \text{Fe}^{2+}_{1.16} \text{Ti}_{0.22} \text{Al}_{0.08})_{2.91} [\text{Si}_{2.77} \text{Al}_{1.23} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$  (5–10 об. %), энстатит-ферросилит ( $\text{Mg}_{0.97-0.52} \text{Fe}^{2+}_{0.96-1.36} \text{Al}_{0.04-0.05} \text{Mn}_{0.02-0.05} \text{Ca}_{0.01-0.02})_{2.00} [(\text{Si}_{1.95-1.97} \text{Al}_{0.03-0.05})_{2.00} \text{O}_6]$  (15–20 об. %) и альмандин ( $\text{Fe}^{2+}_{2.25} \text{Ca}_{0.26} \text{Mn}_{0.28} \text{Mg}_{0.19})_{2.98} (\text{Al}_{1.91} \text{Fe}^{3+}_{0.10})_{2.01} [(\text{Si}_{2.98} \text{Al}_{0.02})_{3.00} \text{O}_{12}]$  (до 10 об. %), акцессорные минералы – ильменит ( $\text{Fe}_{0.94-0.99} \text{Mg}_{0.00-0.02} \text{Mn}_{0.01-0.02})_{0.95-1.03} (\text{Ti}_{0.97-1.02} \text{Si}_{0.01} \text{Al}_{0.00-0.01})_{0.99-1.03} \text{O}_3$ , магнетит  $\text{Fe}^{3+}_{1.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.94-0.96} \text{Fe}^{2+}_{0.97-0.98} \text{Si}_{0.03} \text{Al}_{0.02})_{1.96-1.99} \text{O}_4$ , стехиометричный пирротин, кордиерит, кварц, циркон и фторапатит, вторичные – клинохлор, силлиманит, опал, пирит ( $\text{Fe}_{0.99-1.00} \text{Co}_{0.00-0.01} \text{Ni}_{0.00-0.01})_{1.00-1.01} \text{S}_2$ , стехиометричный марказит, гетит и кальцит.

Роговики по грюнерито-магнетитовым железистым кварцитам отличаются от протопород в первую очередь отсутствием какой бы то ни было полосчатости и сланцеватости. Изменение минерального состава выражается в смене амфиболовых парагенезисов пироксеновыми (чаще геденбергитовым, реже ферросилитовым или двупироксеновым).

Участками все виды роговиков, но особенно таковые по глиноземистым гнейсам, претерпели микроклинизацию ( $\text{K}_{0.86-0.89} \text{Na}_{0.06-0.09} \text{Ca}_{0.01-0.02})_{0.96-0.97} [\text{Si}_{2.96-3.01} \text{Al}_{1.00-1.06} \text{Fe}^{3+}_{0.00-0.01} \text{O}_8]$ , вероятно, связанную с реакциями изменения слюд типа:



При этом флогопит не замещается нацело новообразованными минералами, а лишь теряет часть калия. Например, в силлиманито-кварцево-плагиоклазовом роговике месторождения им. проф. Баумана микроклин появляется исключительно вблизи – на расстоянии до 2 мм – апомусковитовых фибролитовых нодулей и скоплений измененного флогопита состава  $\text{K}_{0.93}(\text{Mg}_{1.36}, \text{Fe}^{2+}_{0.72}, \text{Al}_{0.63}, \text{Ti}_{0.01})_{2.72} [\text{Si}_{3.17}\text{Al}_{0.83}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  и вторичного клинохлора ( $\text{Mg}_{2.60}, \text{Fe}^{2+}_{1.60}, \text{Al}_{0.51}, \text{Na}_{0.04}, \text{K}_{0.04}, \text{Ca}_{0.02}, \text{Mn}_{0.01})_{4.82}\text{Al}_{1.00} [\text{Si}_{2.94}\text{Al}_{1.06}\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$ .

Среди роговиков, образовавшихся по роговообманковым амфиболитам месторождения им. проф. Баумана, встречены необычные тонкозернистые породы белого, бледно-зеленого или бледно-розового цвета, до 80 % объема которых сложено изометричными зернами пренита  $\text{Ca}_{1.92} (\text{Al}_{0.55} \text{Fe}^{3+}_{0.21})_{0.76} [\text{Si}_{2.89} \text{Al}_{1.11} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$  в ассоциации с кальцитом  $\text{Ca}_{0.95}[\text{C}_{1.02}\text{O}_3]$ , доломитом  $\text{Ca}_{0.97} (\text{Mg}_{0.99} \text{Fe}^{2+}_{0.08})_{1.07} [\text{C}_{1.98}\text{O}_6]$ , кварцем, титанитом ( $\text{Ca}_{1.00} \text{Mn}_{0.01})_{1.01} (\text{Ti}_{0.93} \text{Al}_{0.04} \text{Fe}^{3+}_{0.04})_{1.01} [\text{Si}_{1.02}\text{O}_5]$ , пиритом. Эти породы рассеяны густой сетью тонких (до 4 мм мощностью) прожилков, сложенных параллельно-шестоватым агрегатом пренита близкого состава. Кроме того, в участках, обогащенных пирротинном, присутствуют поздние жилы, сложенные сульфатами Ca, Fe и Al: гипсом, пиккерингитом–галотрихитом, роценитом, феррогексагидритом, ярозитом – в ассоциации с самородной серой.

Для определения термодинамических условий контактового метаморфизма пород полосчатой железорудной формации использован физико-химический анализ их минеральных парагенезисов. Сущность метода сводится к вычислению и нанесению на  $P$ – $T$ -диаграмму множества линий равновесия на основе единой базы взаимосогласованных данных по термодинамике минералов, например, с помощью программы TWQ Р. Бермана и Т. Брауна [1]. При наличии равновесия все линии должны пересекаться в одной точке, координаты которой соответствуют  $P$ – $T$  условиям формирования данной минеральной ассоциации. Если такового не происходит – равновесие отсутствует и метод не применим для определения  $P$ – $T$ -условий формирования ассоциации.

Такие построения, проведенные нами для 10 образцов ороговикованных гнейсов и амфиболитов месторождения им. проф. Баумана, показали, что равновесных ассоциаций здесь крайне мало и анализ их большей части приводит к  $P$ – $T$  диаграммам, из которых нельзя вообще ничего сказать об условиях образования породы (Рис. 3 а). Для трех образцов роговиков все же удалось получить данные о температуре и давлении их образования. Например, для апогнейсового кордиерито-альмандино-кварцево-микроклинового роговика месторождения им. проф. Баумана (обр. 1) оцененные таким образом параметры ороговикования составляют  $P = 7.53 \pm 0.79$  бар и  $T = 1031 \pm 74$  °C (Рис. 3 б), а для всех трех образцов они лежат в пределах 850–1030 °C и 7.2–7.5 кбар (Табл. 2).

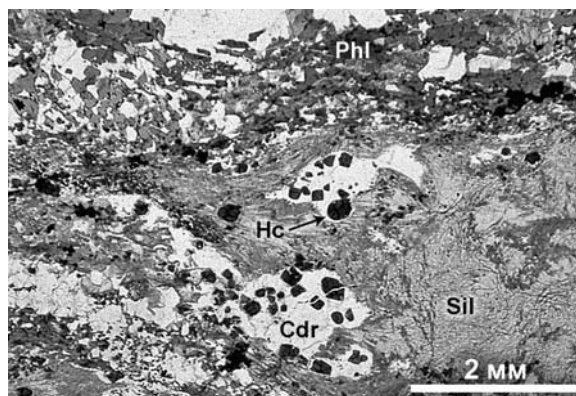


Рис. 2. Апогнейсовый кордиерит-силлиманит-кварц-плагиоклаз-флогопитовый роговик. Месторождение им. 15-летия Октября.

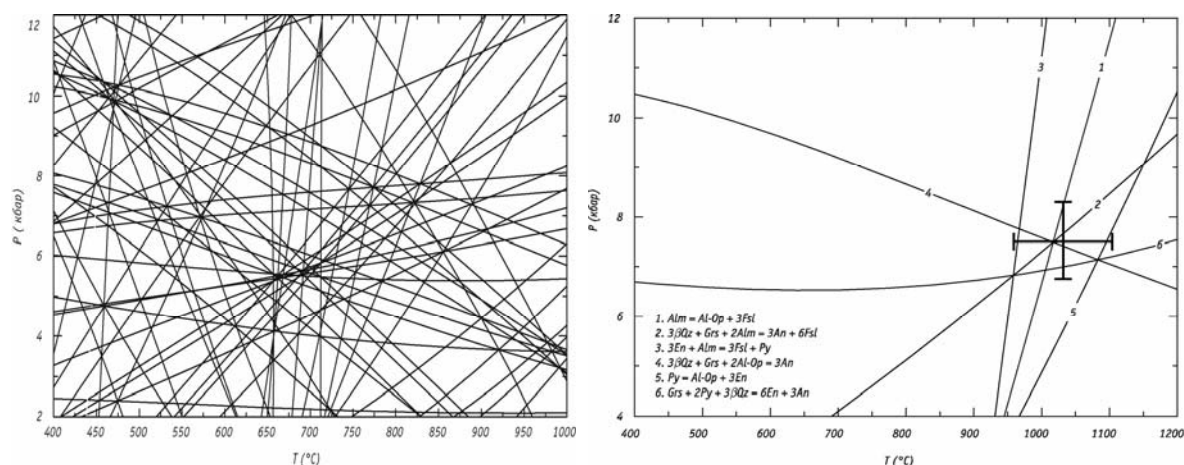


Рис. 3.  $P$ - $T$  диаграммы для: а) –верху – альмандино-энстатито-кордиерито-плагиоклазового роговика месторождения им. 15-летия Октября (обр. 5); б) –внизу – кордиерито-альмандино-кварцево-микроклинового роговика месторождения им. проф. Баумана (обр. 1), полученные при помощи программы TWQ [1]; база данных [2].

Таблица 2. Результаты оценки  $P$ - $T$  параметров контактового метаморфизма с помощью программы TWQ.

Образец	Протопорода	Использованная ассоциация	$T$ , °C	$P$ , кбар
1	Глиноземистый гнейс	Grt, Opx, Pl, Qtz	$1031 \pm 79$	$7.5 \pm 0.8$
3	Глиноземистый гнейс	Pl, Crd, Grt, Opx, Bt, Ilm, Sp, Qtz	$915 \pm 85$	$7.2 \pm 0.6$
8*	Роговообманковый амфиболит	Pl, Opx, Bt, Ilm	$850 \pm 90$	(7)

Примечания: База данных [2]. \* из-за отсутствия реакций-геобарометров температура определена для давления в 7 кбар.

### Список литературы

1. Berman R.G. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications // Canad. Miner. 1991. V 29. P 833–855.
2. Berman R.G., Aranovich L.Ya. Optimized standard state and solution properties of minerals: I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system  $\text{FeO-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V 126. P 1–24.

# **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ДИАТОМОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЗ. Б. ВУДЬЯВР В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫМИ СТОКАМИ ОАО «АПАТИТ»**

**В.А. Даувальтер, Д.Б. Денисов**

**Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, г. Апатиты**

Качество вод многих водоемов Кольского п-ова претерпели значительные изменения в связи с интенсивным промышленным освоением с 20-х годов прошлого столетия. В настоящее время во многих странах мира значительное внимание уделяется системным исследованиям в области химического и биологического мониторинга водных объектов. Особенно актуальны палеоэкологические исследования, позволяющие проследить динамику развития водоема в историческом интервале и оценить степень изменений, обусловленных техногенным загрязнением. Интегральным показателем загрязнения, устойчивости водных экосистем и их эволюционного развития могут служить изменения химического состава и диатомовых комплексов в профиле донных отложений (ДО) озер в процессе естественного развития или антропогенной трансформации водоемов. Диатомовые водоросли служат уникальными объектами палеолимнологических исследований благодаря высокой чувствительности к смене условий окружающей природной среды [9, 15, 18]. Сравнение комплексов диатомей доиндустриального периода с современными позволяет оценить антропогенный вклад в трансформацию экосистемы водоема, восстановить хронологию его изменений [24, 25, 27]. Несмотря на широкий спектр палеоэкологических исследований диатомовых комплексов на Кольском п-ове [8], отсутствие достоверной информации о состоянии многих водоемов в «доиндустриальный период» затрудняет оценку их антропогенно-обусловленных изменений и прогноз развития. Предприятия ОАО «Апатит», расположенные на территории водосборов крупнейших оз. Имандра и Умбозера, разрабатывают месторождения фосфатного сырья Хибинского горного массива, являясь мощным источником загрязнения окружающей природной среды. Цель настоящих исследований – реконструкция долговременных изменений экосистемы оз. Б. Вудьявр, находящегося в зоне техногенного воздействия ОАО «Апатит», для чего проведен анализ химического состава ДО и видового состава диатомовых комплексов.

Оз. Б. Вудьявр (площадь зеркала 3.24 км<sup>2</sup>) расположено в центральной части Кольского п-ова в юго-западном районе Хибинских тундр. Водоем находится в черте г. Кировск с численностью населения около 60 тыс. человек. Приозерная низменность включает развитую социальную инфраструктуру, транспортную сеть и многочисленные промышленные сооружения. На берегах озера расположены цеха апатито-нефелиновой обогатительной фабрики АНОФ-1, функционировавшей с 1930 по 1992 г, промышленный водозабор ОАО «Апатит», ТЭЦ. По данным комитета природных ресурсов по Мурманской обл., в водоем ежегодно сбрасывается свыше 50 млн. м<sup>3</sup> шахтных вод, которые проходят только механическую очистку. В 1999 г. в оз. Б. Вудьявр сброшено 54.30 млн. м<sup>3</sup>, а в 2000 – 60.69 млн. м<sup>3</sup> сточных вод, что связано с увеличением объемов добычи апатитовой руды [17]. Специфическими загрязнителями, поступающими в водоем в концентрациях, превышающих ПДК, являются соединения фосфора, азота, фтора, нефтепродукты. Разработка апатитовой руды сопряжена с поступлением в оз. Б. Вудьявр щелочных и щелочноземельных металлов, шахтных вод с повышенными значениями pH, а также миграцией различных загрязнителей с отвальных пород вследствие воздушного загрязнения территории. Одними из самых мощных источников загрязнения в настоящее время являются рудники «Кировский» и «Расвумчоррский», шахтные воды которых переносятся в оз. Б. Вудьявр реками Саамской и Юкспоррйок. Весь сток бассейна осуществляет р. Б. Белая, вытекающая из юго-западной части оз. Б. Вудьявр и впадающая в губу Белую оз. Имандра.

Колонки ДО для химического и диатомового анализов отобраны на максимальной глубине в зоне аккумуляции. Мощность колонок 26 см с глубины 33 м. Анализ концентраций элементов и диатомовых комплексов детально проводился для каждой субпробы мощностью 1 см по разрезу колонки ДО. Для оценки современного состояния диатомовой флоры в оз. Б. Вудьявр в конце лета (август 2001 г) проведен отбор перифитона в 6-ти точках на мелководном (до 2 м) восточном берегу озера. Концентрации элементов в ДО определялись в лаборатории ИППЭС КНЦ РАН методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Методика отбора и анализа проб ДО описана ранее [4, 13, 14]. Изготовление постоянных препаратов для микроскопического изучения и диатомовый анализ проводился по стандартным методикам [3, 5-7, 16]. Подсчет и таксономическая идентификация створок диатомовых водорослей осуществлялись с использованием светового микроскопа «Wild Leitz GMBH» при увеличении 400-1000 с применением иммерсионного объектива. Диатомеи определялись до вида, разновидности и формы [7, 21-23]. Подсчитывалось от 500 до 5000 створок на препарат с площадью покровного стекла 18×18 мм. Для определения мелких диатомей класса *Centrales* применялась растровая электронная микроскопия (РЭМ). Экологические характеристики видов уточнялись по литературным источникам [1-3, 12, 20]. Для каждого слоя ДО определялось общее обилие (С, млн. экз./г сух. веса.), индекс видового разнообразия Шеннона-Уивера (H'), и относительная численность (N, %) каждого вида. Были рассчитаны теоретические значения pH для каждого слоя ДО на основе уравнения И. Ренберга по индексу B [26].



Анализ вертикального распределения диатомовых комплексов в ДО оз. Б. Вудъявр позволил восстановить направленность развития его экосистемы. В профиле ДО оз. Б. Вудъявр выявлены резкие изменения в составе диатомовых комплексов. Выявлено 209 таксонов диатомей рангом ниже рода, всего обнаружен 31 род, составлены списки видов диатомовой палеофлоры. По направлению от нижних слоев ДО к верхним несколько раз сменяются доминирующие комплексы видов, что видно из динамики их относительной численности ( $N\%$ , Рис. 1). Выявлены резкие колебания общего обилия  $C$  (от 0.4 до 83 млн. экз./г сух. веса) и индекса видового разнообразия Шеннона-Уивера  $H'$  (от 1.8 до 4.3 бит·экз<sup>-1</sup>).

По характеру распределения концентраций ряда химических элементов в профиле ДО установлено начало техногенного загрязнения водоема оз. Б. Вудъявр. Выявлено увеличение концентрации щелочных и щелочноземельных элементов, тяжелых металлов и  $P$  (в интервале 15-16 см ДО), сопряженных с началом добычи и переработки апатитового сырья, что соответствует началу 30-х гг. XX века. На основе этих данных выделен доиндустриальный период развития водоема – интервал 26-16 см ДО. В этот период удалось выявить естественную динамику диатомовых комплексов, по-видимому, связанную с климатическими изменениями в регионе. Доминирующий комплекс диатомей в этом интервале составляют планктонные центрические виды диатомей рода *Cyclotella* – *C. rossii*, *C. kuetzingiana* var. *planetophora*, *C. planetophora*, и *Aulacoseira* – *A. Alpigena* ( $N$  до 29 %), характерные для североальпийских водоемов. Значения  $C$  и  $pH_{теор.}$  в слоях ДО доиндустриального периода отличаются сравнительно низкими значениями и стабильностью, однако отмечены изменения видового состава и  $H'$  (Рис. 1). Изменение климатических условий отразилось на диатомовых палеосообществах снижением  $N$  типично северных холодолюбивых видов – *Aulacoseira alpigena* и *Cyclotella rossii* с одновременным появлением в ДО *Diatoma tenuis* (с интервала 17-18 см), по своей биогеографии являющимся бореальным, что свидетельствует в пользу потепления климата в этот период. Вверх по разрезу колонки доминирующий комплекс диатомей сменяется представителями класс *Pennales*: начиная с глубины 17 см увеличивается  $N$  *Diatoma tenuis*, с 16 см – *Asterionella formosa*, с 15 см – *Diatoma vulgare*.

Антропогенное влияние стало накладываться на естественную трансформацию диатомовых комплексов начиная с глубины ДО 15 см. Поступление в воду оз. Б. Вудъявр элементов питания водорослей – соединений фосфора и азота в составе коммунально-бытовых и рудничных вод вызвало массовые вспышки численности таких видов как *Asterionella formosa* ( $N$  до 66 % в слое ДО 14 см) и *Aulacoseira subarctica*, ( $N$  до 71 % в слое 11 см). Эти виды обеспечили значительное увеличение  $C$  в слоях ДО с 15 по 11 см. В период накопления слоя ДО от 14 до 4 см отмечено развитие многочисленных таксономических категорий рода *Fragillaria*.

Современное состояние озера охарактеризовано по составу диатомей поверхностных слоев ДО и современного перифитона. На интервале глубины 3-4 см из планктонных видов в доминирующем комплексе входит *Stephanodiscus hantzschii*, массовое развитие которого характерно для эвтрофных водоемов. Этот вид в более нижних слоях ДО не выявлен. Значительная величина  $N$  (до 16 %) донного вида *Surirella brebissonii* в поверхностных слоях ДО свидетельствует о высокой минерализации воды. В видовом составе диатомовых комплексов поверхностных слоев ДО, характеризующих современное состояние водоема, увеличивается количество индифферентных по отношению к различным гидрохимическим показателям ( $pH$ , минерализация, щелочность) видов, в особенности высока  $N$  *Cymbella ventricosa*. Этот же вид является абсолютным доминантом в современном перифитоне оз. Б. Вудъявр. Относительная численность *Cymbella ventricosa* в перифитоне составляет от 98 до 99 % для 6-ти исследованных точек. Эти результаты существенно отличаются от более ранних исследований 1967 г. [10], когда состав перифитона был значительно богаче видами. Сходные данные получены и при анализе ДО, сформированных в этот период времени (интервал 3-4 см).

Реконструированные значения  $pH_{теор.}$  представляют собой интегральную характеристику, отражающую общую тенденцию техногенного ощелачивания оз. Б. Вудъявр. Условия формирования качества вод на водосборе определяется щелочным составом пород нефелиновых сиенитов, поэтому водоем изначально характеризовался слабощелочными условиями. Мощное поступление щелочных и щелочноземельных элементов в водоем с рудничными водами привело к ощелачиванию вод озера. Полученные теоретические значения сопоставлены с данными ранних исследований гидрохимии озера [11, 19]. В самом водоеме в июле 2001 г. средние значения  $pH$  составили 8.5.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы. Для оз. Б. Вудъявр, находящегося в зоне прямого воздействия горнорудной промышленности и городских стоков более семидесяти лет, получены данные об особенностях формирования и трансформациях диатомовых комплексов. Установлено увеличение концентрации щелочных и щелочноземельных элементов и фосфора, сопряженных с началом добычи и переработки апатитового сырья. Выявлена полная перестройка структурно-функциональных характеристик воды. Воздействие многочисленных техногенных факторов нашли отражение в смене доминантных таксонов диатомей, динамике общего обилия и видового разнообразия. Показано, что поступление биогенных элементов, в первую очередь фосфора, вызывает массовое развитие многих видов диатомей (*Asterionella formosa*, *Aulacoseira subarctica*, *Stephanodiscus hantzschii*). В ходе исследования реконструирован ход процессов техногенного защелачивания водоема.

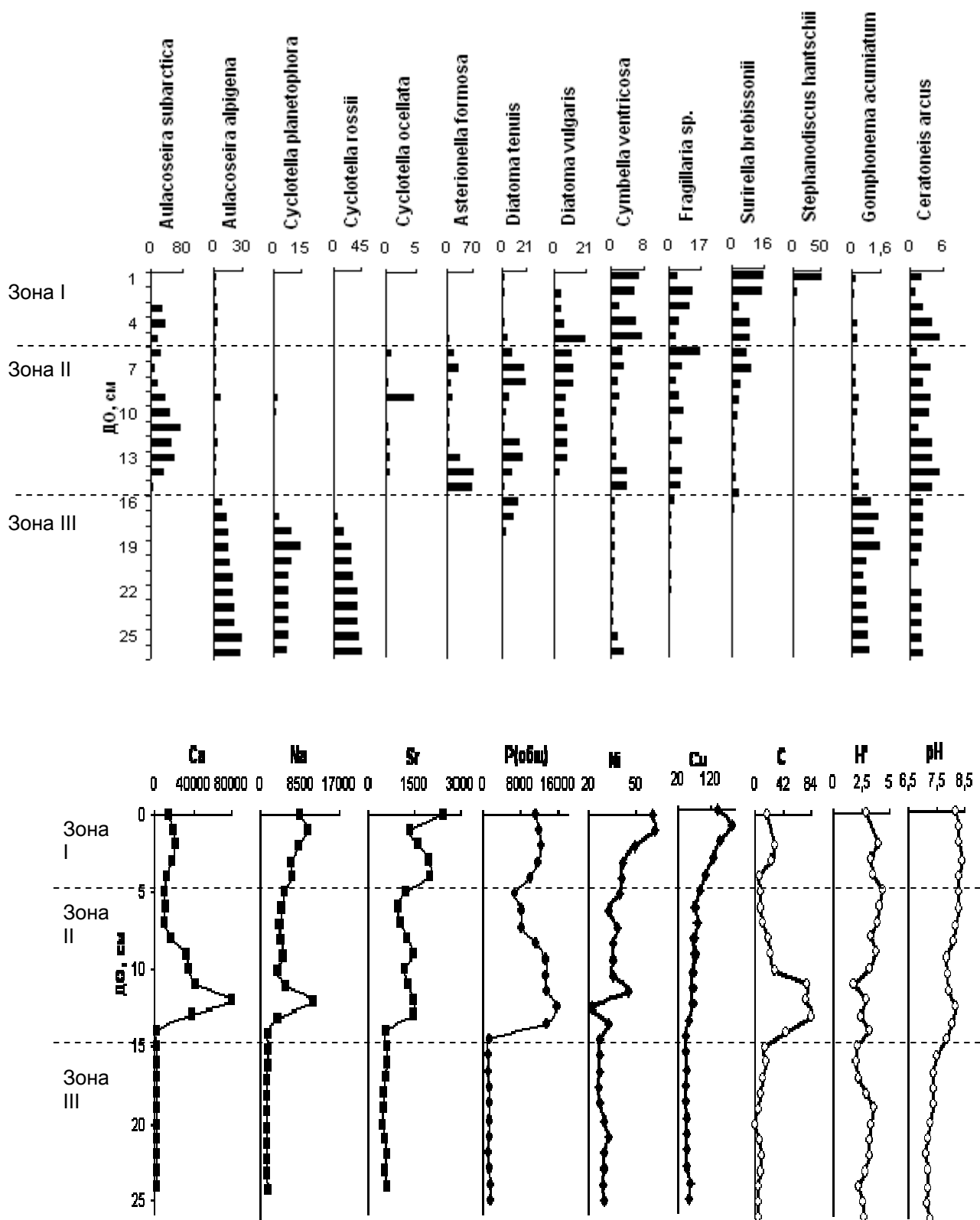


Рис. 1. Стратиграфический профиль ДО оз. Б. Вудъявр: а) – относительная численность индикаторных видов диатомовых (%); б) – распределение концентраций щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов (мкг/г), общего обилия (С, млн. экз./г сух. веса), видового разнообразия ( $H'$ , бит·экз<sup>-1</sup>), и реконструированных значений активной реакции воды (рН).

## Список литературы

1. Баринова С.С. Медведева Л.А. Атлас водорослей-индикаторов сапробности (российский Дальний Восток). – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 364 с.
2. Водоросли-индикаторы в оценке качества окружающей среды. – М.: ВНИИ природы, 2000. – 150 с.
3. Давыдова Н.Н. Диатомовые водоросли – индикаторы природных условий водоемов в голоцене. – Л.: Наука, 1985. – 244 с.
4. Даувальтер В.А. Закономерности осадконакопления в водных объектах Европейской субарктики (природоохранные аспекты проблемы). Автореф. дис. уч. ст. д.г.н. – Апатиты, 2000. – 52 с.
5. Диатомовый анализ. – М.: Гос. изд-во геол. лит., 1949. – 242 с.
6. Диатомовый анализ. – Гос. изд-во геол. лит., 1950. – 250 с.
7. Диатомовые водоросли СССР (ископаемые и современные). Т. 1. – Л.: Наука, 1974. – 403 с.
8. Каган Л.Я., Денисов Д.Б. Морфология, экология и биогеография диатомовых водорослей. – Борок: Изд-во ин-та биологии внутренних вод, 2002. – 45 с.
9. Каган Л.Я. Изменение сообществ диатомовых водорослей при антропогенном преобразовании экосистемы оз. Имандра // Водные ресурсы. 2001. Т. 28, №3. С. 329-338.
10. Каган Л.Я. Неопубликованные данные по исследованию перифитона горных водоемов. – М.: Наука, 1967. – 53 с.
11. Каныгина А.В. Гидробиологическое и гидрохимическое исследование озер Большой и Малый Вудъявр. – Апатиты: Кольская база АН СССР, 1939. – 206 с.
12. Лосева Э.И. Атлас пресноводных плейстоценовых диатомей европейского Северо-Востока. – СПб.: Наука, 2000. – 211 с.
13. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Каган Л.Я. Горные озера как индикаторы загрязнения воздуха // Водные ресурсы. 1997. Т. 24, №5. С. 600-608.
14. Моисеенко Т.И., Родюшкин И.В., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П. 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.
15. Разумовский Л.В. Пресноводные диатомовые комплексы как индикаторы уровня антропогенной нагрузки на природные гидробиоценозы Кольского полуострова. Автореф. дис. уч. ст. к.б.н. – Москва, 1998. – 25 с.
16. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. – С.-Пб.: Гидрометеиздат, 1992. – 320 с.
17. Состояние окружающей природной среды Мурманской области в 2000 г. Министерство природных ресурсов РФ, комитет природных ресурсов по Мурманской области. – Мурманск, 2001. – 50 с.
18. Стенина А.С. Разнообразие диатомовых водорослей малых озер в условиях промышленного освоения восточноевропейских тундр (Россия) // Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды. – Минск, 2000 – С. 436-440.
19. Толмачев В.А. К изучению химизма группы озер Хибинского массива // Материалы к изучению вод Кольского полуострова. Собрание I. – Москва, 1940. – С. 60-98.
20. Acidification of mountain Lakes: Paleolimnology and Ecology (AL: PE) // European Commission Report EUR 16129 EN. Brussels, 1995. 292 p.
21. Krammer K., Lange-Bertalot H. Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bacillariophyceae. Teil 2: Bacillariaceae, Epithemiaceae, Surirellaceae. – Stuttgart, New York: Gustav Fisher Verlag, 1988. – 600 p.
22. Krammer K., Lange-Bertalot H. Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bacillariophyceae. Teil 4: Achnantaceae. – Stuttgart, New York: Gustav Fisher Verlag, 1991. – 442 p.
23. Krammer K., Lange-Bertalot H. Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bacillariophyceae. Teil 3: Centrales, Fragilariaceae, Eunotiaceae. Stuttgart, New York: Gustav Fisher Verlag, 1991. – 580 p.
24. Laing T.E., Smol J.P. Factors influencing diatom distributions in circumpolar treeline lakes of northern Russia // J. Phycol. 2000. N 36. P 1035-1048.
25. Pienitz R., Smol J.P., Last W.M., Leavitt P.R., Cumming B.F. Multi-proxy Holocene palaeoclimatic record from a saline lake in the Canadian Subarctic // The Holocene. 2000. V 10, N 6. P 637-686.
26. Renberg J., Hellberg T. // ABBIO. 1982. V 11. N 1. P 300.
27. Smol J.P. Paleoclimate proxy data from freshwater arctic diatoms // Verh. Int. Ver. Limnol. 1988. N 23. P 837-844.

## **МАЛОИЗУЧЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПЕРИОДА ПАЛЕОЗОЙСКОЙ АКТИВИЗАЦИИ ЩИТА В ОБЛАСТИ ХИБИНСКОГО И ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВОВ**

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

Первые сведения о развитии в Хибинском массиве низкотемпературных образований, содержащих наряду с цеолитами и кальцитом гидрослюда, магнезиальный монтмориллонит и лимонит, были получены П.Н. Чирвинским [14]. Развитие апатитовых рудников позволило М.Д. Дорфману [3] детально изучить минерализацию молодых трещинных зон Хибинского массива и выделить в них ассоциации минералов доледниковых кор выветривания миоцен-плиоценового возраста [1]. Тем самым было положено начало открытию многих минеральных видов, возникших в процессе гипергенных изменений экзотических первичных минералов Хибин.

В 1955-1963 гг. при сравнительном изучении минералогии Хибинских апатитовых месторождений исследовался и состав инфильтрационных кор выветривания. Особое внимание при этом обращалось на возможные продукты переотложения вещества. Выяснилось, что экзогенные процессы нередко накладывались на низкотемпературные эндогенные жильные образования периода становления Хибинского массива. В связи с этим гипергенная природа натролита, кальцита, катаплента, кварца и анатаза в некоторых случаях вызывала сомнения [4].

В 1977-78 гг. при геолого-съемочных работах в Ловозерском массиве в районе гг. Карнасурт и Селсурт в коре выветривания по эвдиалитовым луювритам и породам комплекса луювритов-фойяитов-уртитов установлено развитие плотных тонкокристаллических (0.05-0.01 мм) ортоклазитов серого и голубовато-серого цвета [5]. Ортоклазиты контролируются линейными зонами дробления пород и прослеживаются по простиранию на расстояния до 1.2 км при мощности 0.7-1.5 м. В этих породах халцедоновидный агрегат ортоклаза играет роль цемента, а также замещает ксенолиты нефелиновых сиенитов с сохранением их формы. В зонах дробления ортоклазиты теснее всего ассоциируют с дайками щелочных трахитов, которые рассекаются тонкими ортоклазовыми прожилками. А.В. Савицким [5] установлена широкая распространенность ортоклазитов в тектонических зонах Ловозерского массива. На Рис. 1 показаны только те области, где эти породы наиболее детально изучены.

К сингенетичным с ортоклазом минералам в ортоклазитах могут быть отнесены гематит, апатит (Рис. 2), редкие чешуйки хлорита и, возможно, кальцит. В тонкозернистой массе ортоклаза наблюдаются пустотки (до 4 мм) с друзовидными обособлениями относительно крупных зерен ортоклаза (до 0.3 мм) в ассоциации с гематитом, кальцитом, пиритом и, возможно, отенитом. Химический состав ортоклазита с апатитом следующий (масс. %):  $\text{SiO}_2$  55.56,  $\text{TiO}_2$  0.53,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14.76,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3.49,  $\text{MnO}$  0.46,  $\text{CaO}$  4.40,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.82,  $\text{K}_2\text{O}$  13.68,  $\text{H}_2\text{O}$  2.14,  $\text{P}_2\text{O}_5$  3.71,  $\text{CO}_2$  0.25. Состав апатита этой породы (микрозонд, масс. %):  $\text{CaO}$  51.22,  $\text{MnO}$  0.28,  $\text{SrO}$  4.70,  $\text{TR}_2\text{O}_3 < 0.5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  38.40,  $\text{CO}_2$  1.32,  $\text{F}$  2.19. Ортоклазиты сопровождаются типичными минералами доледниковых кор выветривания: гидрослюдой, монтмориллонитом, лимонитом. На обломках ортоклазитов характерны красновато- и желтовато-коричневые охристые налеты, в массе которых определены гематит и анатаз (рентгенодиагностика).

В эруптивных брекчиях г. Намуайв [6, 9] автор обратил внимание на похожие налеты на ксенолитах коренных пород – по породам брекчий вблизи поверхности наложены процессы выветривания. Коренные породы представлены ксенолитами нефелиновых сиенитов, фойдолитов, пикритов, щелочных габброидов и щелочных трахитов в «лампрофировом» цементе. Обломки первичной брекчии неправильной и «окатанной» формы имеют размер до 10, редко до 20 см и заключены в глинисто-песчаной массе, состоящей из гидрохлорита, гидрослюда, монтмориллонита, гидроокислов железа. В охристых налетах на первичных силикатных породах рентгенодиагностикой обнаружены линии гематита и калиевого полевого шпата, а под микроскопом мелкие (<0.01 мм) округлые зерна ортоклаза. При контрольном просмотре образцов щелочных трахитов из керна скважин, вскрывших карбонатитовый комплекс Хибин, в них также обнаружены небольшие участки (1-2 см) буровато-серого ортоклазита. Его структура отличается от более грубозернистой трахитовой структуры основной массы лейкократового щелочного трахита, почти целиком сложенного калиевым полевым шпатом с редкими крупными идиоморфными кристаллами ортоклаза.

Последние годы карьером рудника Восточный АО «Апатит» вскрыт борт тектонической зоны, расположенной между гг. Ньорпахк и Суолуайв. Она фиксируется долиной ручья, заполненной ледниковыми отложениями. По образцам пород, любезно предоставленным А.Е. Антонюком, ниже ледниковых отложений в этой зоне находится трещинная зона гипергенеза доледникового типа. В ее пределах присутствуют участки тонкозернистой породы, сложенной ортоклазом. Наряду с карбонат-гидроксил-фторапатитом (франколитом) здесь встречаются плотные тонкозернистые выделения гидроксил-фторапатита. В тонкозернистом ортоклазите наблюдаются друзовидные прожилки более крупных кристаллов ортоклаза. На поверхности обломков ортоклазовой породы присутствуют характерные светло-бурые охристые налеты.

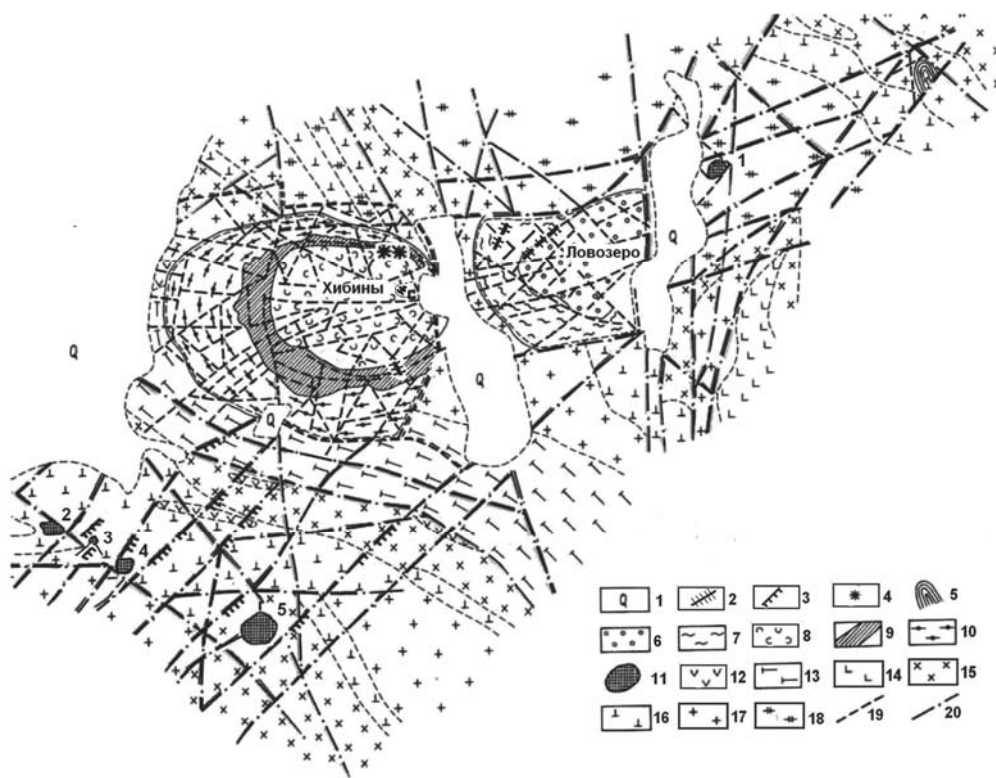


Рис. 1. Схема полей распространения халцедоновидных ортоклазовых и кремнистых брекчий в районе Хибин и Ловозера и их возможная связь с тектоническими структурами, по А.В. Савицкому с использованием материалов 70<sup>х</sup> гг. [5, 12].

Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения; 2 – области наблюдения ортоклазитовых брекчий; 3 – зоны развития кремнистых брекчий; 4 – предполагаемые эксплозивные брекчии г. Намуайв в Хибинах; 5 – Кантозерский щелочной комплекс. Ловозерский массив: 6 – комплекс эвдиалитовых луавритов, 7 – комплекс луавритов-фойяитов-уртитов. Хибинины: 8 – центральная зона фойяитов, 9 – внутренняя дуга ийолитов-уртитов и пойкилитовых нефелиновых сиенитов, 10 – краевая зона фойяитов (хибинитов). 11 – ультраосновные-щелочные массивы: 1 – Кургинский, 2 – Африкандский, 3 – Озерная Варака, 4 – Лесная Варака, 5 – Салмагорский. Протерозой: 12 – основные и ультраосновные интрузивные породы; 13 – комплекс вулканитов и сланцев свиты Имандра-Варзуга. Архей: 14 – 18 – выделенные А.В. Савицким [5, 12] комплексы гнейсов, гранодиорит-гнейсов, мигматитов, кварцитов, амфиболитов для демонстрации предполагаемых геологических структур архея в рассматриваемой области. Тектонические зоны палеозоя, связанные с проявлением щелочного магматизма: 19 – локального масштаба; 20 – глубокого заложения, из которых субмеридиональные предположительно наследуют разломы раннего протерозоя. Приводимые тектонические зоны выделены по данным гравиметрической съемки, электроразведочным и геоморфологическим исследованиям с заверкой на местности при геолого-съёмочных работах.

К югу от Хибинского массива с 30<sup>х</sup> годов известны скрытокристаллические, анхимономинеральные образования, названные А.Е. Ферсманом [13] красными окремнелыми брекчиями. Здесь в гнейсах архея прослежены тектонические зоны северо-восточного простирания, в которых породы архея брекчируются халцедоновидным кварцем (Рис. 1) Микроскопическое строение агрегатов только участками напоминает чешуйчатую или фарфоровидную структуру халцедона [11]. Кварц частично и полностью замещает ксенолиты гнейсов, но с сохранением текстуры брекчии. Для кремнистого цемента характерен вишнево-красный, красновато-бурый или светло-серый цвет. В ксенолитах тонкозернистый кварц обычно белый. Кроме кварца в составе этих образований заметную роль играет гематит, в качестве аксессуарных минералов возможно присутствие анатаза, доломита, отенита. Химический состав вишнево-красного цемента (масс. %): SiO<sub>2</sub> 90.25, TiO<sub>2</sub> 0.17, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.51, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.39, MnO 0.7, CaO 0.17, Na<sub>2</sub>O 0.21, K<sub>2</sub>O 0.07, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.07, потеря при прокаливании 1.25.

Гнейсы вблизи кремнистых брекчий часто катаклазированы, пронизаны сетью тонких прожилков кварца и гематита, местами фениitized. Красный цемент брекчий сетчатся бесцветными кварцевыми и гематитовыми жилками. В одном из обнажений наблюдалось пересечение кремнистого цемента эгирин-кальцитовой жилкой, в двух других – альбит-кальцитовыми жилами мощностью до 20 см, одна из которых прослежена на 30 м. Как и ортоклазиты Ловозерского и Хибинского массивов, кремнистые брекчии в тектонических зонах сопровождаются щелочными дайками палеозоя, в том числе и щелочными трахитами. С кремнистыми брекчиями сопряжены трещинные коры выветривания, но не повсеместно. Как и разломы, контролируемые присутствием ортоклазитов в Ловозере и Хибинах, разломы северо-восточного простирания в гнейсах (Рис.1) испытали обновление с развитием трещиноватости пород [9]. В результате они сопровождаются доледниковыми инфильтрационными корами выветривания

В зоне развития кремнистых брекчий расположены ультраосновные-щелочные массивы с карбонатами (Рис. 1). В массиве Озерная Варака, вблизи южного контакта, халцедоновая порода установлена в измененных пироксенитах [12]. Она прослежена в рыхлых отложениях в виде плотных продолговатых валунов и обломков серого цвета. Халцедон брекчирует пироксенит и флогопитовые слюдиты, а также рассекает их сетью тонких прожилков. Пироксен при этом испытывает хлоритизацию, флогопит гидратирован. В массе тонкозернистого кварца наблюдались относительно крупные (0.1-0.5 мм) кристаллы кварца, а также тонкие прожилки опала (спектральный анализ, люминесценция).

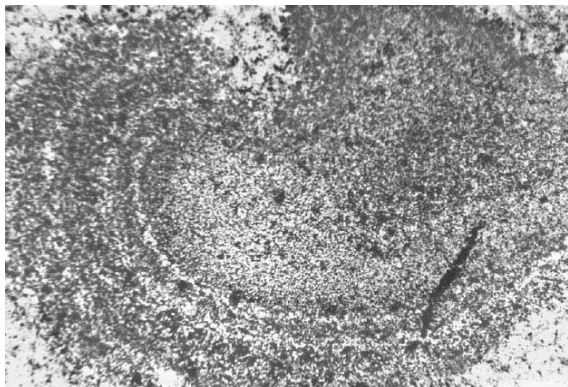


Рис. 2. Ортоклазит с апатитом в частично замещенном трахите. Шлиф, без анализатора,  $\times 125$ . Ловозерский массив, г. Карнасурт.

Тонкозернистый агрегат ортоклаза на фотографии серый с черными включениями гематита; справа и внизу – структура чередования темных зон мелкозернистого ортоклаза со светлыми зонами такого же мелкозернистого апатита. Светлые более крупнозернистые участки по краям – основная масса трахита.

К юго-западу от этого участка в доледниковой коре выветривания массива Озерная Варака, развитой по перекристаллизованному и флогопитизированному ийолиту, обнаружены валуны с тонкозернистым ортоклазитом. Он образует сплошные выделения и рассекает вмещающие породы в виде прожилков мощностью 3-4 мм. Ортоклазит представляет собой плотную породу голубовато-серого цвета, покрытую с поверхности оранжево-бурой коркой. В массе ортоклаза установлены включения гематита и анатаза, а также хлопьевидные выделения белого фарфоровидного каолинита и частично ограниченные кристаллы доломита с тонкими включениями пластинок кальцита.

С момента обнаружения кремнистых брекчий П.Н. Чирвинским [14] их формирование связывалось с развитием щелочного магматизма в палеозое [13]. Наблюдения в пределах массива Озерная Варака свидетельствуют о близких условиях образования и ортоклазитов. Это подтверждается сравнением особенностей их состава, текстуры и структуры. Объединяет их и пространственная сопряженность со щелочными дайками, а также контроль теми же тектоническими структурами. На схеме (Рис. 1) видно, что кремнистые и наиболее детально прослеженные ортоклазовые брекчии Ловозера и Озерной Вараки имеют преимущественно северо-восточное простирание, сопровождая разломы северо-восточной рифтовой зоны палеозоя [10, 15]. Предполагаемая ширина этой зоны на рассматриваемой территории 60 км [12]. Впервые она выделена Х. Вейриненом [2] по ряду признаков, в частности, повышенной сейсмоактивности.

Большинство разломов северо-восточной рифтовой зоны (Рис. 1) представляет собой концентрацию разрывных крутопадающих нарушений типа сбросов и сбросо-сдвигов общей шириной 200-300 м и протяженностью до 5 км. В период развития площадной коры в миоцене-плиоцене эти разломы испытали обновление с развитием доледниковых трещинных кор выветривания, минеральный состав которых формируется в условиях гумидного климата высоких широт [7]. Но в области разломов в гнейсах южнее Хибин, кроме монтмориллонита, гидрослюда и гидроокислов железа, наблюдались и выполнения трещин ассоциацией гипергенных минералов. Это пестрые кирпично-красные и кирпично-бурые глинистые выполнения, участками сохраняющие первичную структуру гнейсов. По химическим и рентгеноскопическим определениям в них преобладает каолино-гидрослюдисто-хлоритовая минеральная ассоциация. Такой состав коры свидетельствует об иной климатической обстановке образования, которая отнесена [8] ко времени верхнего триаса – нижней юры.

Время формирования ортоклазитовых и кремнистых брекчий должно быть древнее каолино-гидрослюдисто-хлоритовой коры выветривания и моложе, по крайней мере, части дайковых пород заключительной стадии щелочного магматизма палеозоя. Отдельные пересечения кремнистых брекчий эгирино-кальцитовыми и альбито-кальцитовыми жилами могут свидетельствовать о достаточно высокой температуре их формирования. Ортоклазитовые и кремнистые брекчии, скорее всего, являются продуктами высокощелочных гидротермальных растворов, что вызвано их проникновением по трещинам на глубину поверхностных вод.

Рассмотренные образования в сочетании с корами выветривания представляют несомненный интерес для выявления в центральной части Кольского региона этапов тектонической активности от палеозоя до кайнозоя, а также для анализа истории формирования рельефа в мезозое-кайнозое. Считать их изученными к настоящему времени нельзя. Их геологическая позиция оценивается по разрозненным наблюдениям, а вещественный состав определен по отдельным образцам. Их дальнейшее исследование требует горных выработок глубже коры выветривания и современных методов изучения минерального вещества.

### **Список литературы**

1. Афанасьев А.П. Минералогия доледниковой коры выветривания Кольского п-ова и приуроченных к ней месторождений вермикулита. – Л.: Наука, 1966. – 170 с.
2. Вейринен Х. Кристаллический фундамент Финляндии. – М.: Изд-во иностр. лит., 1959. – 295 с.
3. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитах горы Юкспор Хибинского массива. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 168 с.
4. Дудкин О.Б., Козырева Л.И., Померанцева Н.Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. – М.-Л.: Наука, 1964. – 236 с.
5. Дудкин О.Б., Савицкий А.В. Поздние ортоклазиты Ловозерского массива и его обрамления // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247, № 6. С. 1441-1444.
6. Дудкин О.Б., Минаков Ф.П., Кравченко М.П. и др. Карбонатиты Хибин. – Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1984. – 98 с.
7. Дудкин О.Б., Мазухина С.И. Гипергенные процессы как основа технологических разработок по консервации песков хвостохранилищ // Обогащение руд. 2001. № 4. С. 36-39.
8. Евзеров В.Я., Колька В.В., Назаренко В.О. Новые находки каолина на Кольском п-ове и вероятный возраст каолиновых месторождений Фенноскандинавского щита. Комплексная оценка месторождений нерудного минерального сырья. – СПб.: Недра, 1993. – С. 129-132.
9. Зак С.И., Каменев Е.А., Минаков Ф.В. и др. Хибинский щелочной массив. – Л.: Недра, 1972. – 180 с.
10. Кухаренко А.А., Орлова М.П., Багдасаров Э.А., Булах А.Г. Металлогенические особенности щелочных формаций Балтийского щита. – Л.: Недра, 1971. – 280 с.
11. Лютоев В.П. Структура и спектроскопия халцедона. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2004. – 116 с.
12. Савицкий А.В., Дудкин О.Б. Новые данные о составе и геологическом положении кремнистых тектонических брекчий юго-запада Кольского п-ова. Минералы и минеральные парагенезисы горных пород Кольского п-ова. – Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1981. – С. 75-83.
13. Ферсман А.Е. Полезные ископаемые Кольского полуострова. – М.: Изд-во АН СССР, 1941. – 563 с.
14. Чирвинский П.Н. Палеогидрогеология Хибинских тундр // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1939. № 4. С. 44-56.
15. Щеглов А.Д., Москалева В.Н., Марковский Б.А. и др. Магматизм и металлогения рифтогенных систем восточной части Балтийского щита. – СПб.: Недра, 1993. – 244 с.

# УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАМПРОФИЛЛИТА В ПОРОДАХ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

**В.А. Зайцев, Институт геохимии и аналитической химии РАН, г. Москва**

Минералы группы лампрофиллита – широко распространенные акцессории агаитовых щелочных пород, недосыщенных кремнеземом. Широкие вариации состава делают их привлекательными для изучения типоморфизма. Наша работа посвящена изучению условий образования минералов группы лампрофиллита в породах Ловозерского массива – классического объекта для изучения геохимии щелочных пород. Вариации состава минералов группы лампрофиллита детально изучены в породах дифференцированного комплекса, комплекса эвдиалитовых луавритов и порфириовидных луавритах. Представительные анализы минералов приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Составы минералов группы лампрофиллита Ловозерского массива.

Номер	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	SrO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	O=F <sup>2</sup>	Сумма
LOVO 34	30.64	30.39	0.27	3.34	3.18	0.44	0.63	15.02	1.10	11.16	0.46	0.45	0.52	1.40	0.59	98.41
469-589	31.81	28.42	0.21	1.95	4.51	0.29	0.40	10.80	8.74	9.60	0.87	0.52	0.17	1.29	0.54	99.58
521-448	29.97	27.83	0.24	1.97	2.24	0.42	0.74	10.23	12.92	11.38	0.86	0.27	0.56	1.83	0.77	101.46
Л-00-30-ц	31.10	29.34	0.18	4.30	2.39	0.76	0.62	15.19	1.05	12.06	0.48	0.21	0.23	2.85	1.20	101.96
Л-00-30-п	32.89	29.13	0.21	3.27	3.64	0.51	0.56	14.49	2.04	11.98	0.55	0.28	0.56	2.56	1.08	103.75
Л-00-30-к	31.16	29.87	0.29	2.29	3.34	0.29	0.20	13.79	7.91	9.08	0.86	0.07	0.00	1.71	0.72	101.58
Lovo 163-ц	32.51	29.83	0.12	2.77	4.01	0.51	0.56	15.43	0.78	11.97	0.45	0.23	0.08	1.61	0.68	101.54
Lovo 163-п	31.09	27.61	0.20	1.83	3.30	0.19	0.20	9.53	13.04	11.01	0.87	0.30	0.04	1.41	0.59	101.21
Lovo 163-к	29.64	25.74	0.25	1.28	2.34	0.08	0.12	3.79	23.34	10.09	1.04	0.58	0.00	1.17	0.49	99.95
Л-01-547	34.90	27.36	0.25	2.80	2.44	0.68	0.66	16.52	0.86	12.24	0.59	0.20	0.24	0.10	0.04	99.84
Л-01-549	32.39	29.50	0.13	2.03	3.97	0.38	0.43	15.32	0.79	12.44	0.52	0.35	0.23	0.05	0.02	98.53
Л-01-551	30.95	29.77	0.12	2.37	3.39	0.20	0.35	16.91	0.98	12.87	0.53	0.63		1.71	0.72	100.78
	(Sr	Ba	K	Na)	(Na	Ca	Mg	Fe	Mn)	(Ti	Nb)	(Si	Al)	F		
Lovo34	1.22	0.06	0.08	0.64	2.15	0.1	0.1	0.41	0.39	2.95	0.03	3.96	0.04	0.64		
521-448	0.85	0.71	0.15	0.3	2.62	0.12	0.1	0.25	0.28	2.77	0.02	3.96	0.04	0.86		
469-589	0.85	0.45	0.14	0.56	1.76	0.06	0.07	0.23	0.54	2.67	0.03	3.97	0.03	0.57		
Л-00-30-ц	1.13	0.05	0.08	0.74	2.24	0.09	0.15	0.46	0.26	2.82	0.01	3.97	0.03	1.28		
Л-00-30-п	1.01	0.1	0.08	0.8	2	0.07	0.09	0.33	0.37	2.64	0.02	3.97	0.03	1.09		
Л-00-30-к	1.02	0.39	0.14	0.45	1.78	0.03	0.05	0.24	0.36	2.85	0	3.96	0.04	0.77		
Lovo 163-ц	1.1	0.04	0.07	0.8	2.05	0.07	0.09	0.28	0.42	2.75	0.01	3.98	0.02	0.7		
Lovo 163-п	0.71	0.65	0.14	0.5	2.23	0.03	0.04	0.2	0.36	2.65	0.02	3.97	0.03	0.64		
Lovo 163-к	0.29	1.22	0.18	0.31	2.31	0.02	0.02	0.14	0.26	2.59	0.04	3.96	0.04	0.55		
Л-01-547	1.21	0.06	0.08	0.65	2.06	0.05	0.07	0.2	0.31	2.51	0.01	3.97	0.03	0.16		
Л-01-549	1.13	0.04	0.08	0.74	2.31	0.06	0.07	0.21	0.43	2.86	0.02	3.98	0.02	0.02		
Л-01-551	1.24	0.05	0.09	0.62	2.53	0.05	0.04	0.25	0.36	2.74	0.04	3.98	0.02	0.68		

Примечания: LOVO 34, 469-589 и 521-448 – дифференцированный комплекс, Л-00-30 и Lovo-163 – эвдиалитовый комплекс (ц - центр, п - промежуточная зона, к - край), Л-01-547, Л-01-549 и Л-01-551 – из порфириовидных луавритов.

В дифференцированном комплексе минералы группы лампрофиллита образуют главным образом ксеноморфные выделения между кристаллами породообразующих минералов или замещают лопарит. Реже, в крупных интерстициях, встречаются ограненные кристаллы лампрофиллита. По составу выделяют три их группы: стронциевые лампрофиллиты, высокобариевые лампрофиллиты и баритолампрофиллиты (Рис. 1 а). Эти разновидности отличаются и по составу катионов в октаэдрических позициях: баритолампрофиллиты характеризуются значительно меньшим содержанием Са, Mg и Mn, чем лампрофиллиты. В ряду низкобариевых лампрофиллит – высокобариевый лампрофиллит – баритолампрофиллит содержание Fe понижается. В псевдоморфозах по лопариту низкобариевые лампрофиллиты ассоциируют с монацитом, мозандритом и эгирином, а высокобариевые – с апатитом, витуситом, ломоносовитом, стенструпинном, церитом, монацитом и беловитом [9].



Первый тип псевдоморфоз можно назвать щелочным, второй – ультращелочным. В первом случае Sr и Ba входят в состав лампрофиллита, во втором – Sr концентрируется в минералах группы апатита, Ba – в лампрофиллите. В более общем виде аналогичный характер разделения Sr и Ba показан И.В. Пековым [7] на примере пегматитов Хибинского массива. В эвдиалитовом комплексе лампрофиллит главным образом находится в интерстициях вместе с эгирином. Он образует небольшие идиоморфные кристаллы либо корродирует эгирин. Среди лампрофиллитов эвдиалитового дифференцированного комплексов отчетливо выделяются низкобариевые и высокобариевые лампрофиллиты и баритолампрофиллиты (Рис. 1 б).

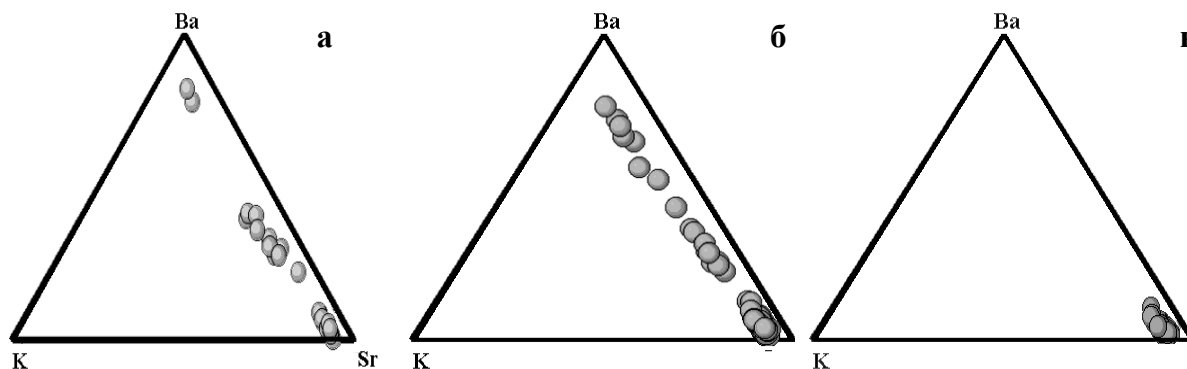


Рис. 1. Вариации состава минералов группы лампрофиллита в породах дифференцированной серии (а), эвдиалитового комплекса (б) и порфировидных луавритов (в) Ловозерского массива.

От стронциевых лампрофиллитов к бариевым и дальше к баритолампрофиллитам в межслоевых позициях увеличивается содержание К и Ba и уменьшается – Sr и Na. В октаэдрических позициях содержание Na увеличивается, а содержание Ca, Mg, Fe и Mn – уменьшается. В некоторых случаях встречаются зональные кристаллы лампрофиллита – высокобариевый лампрофиллит в виде каймы обрастает стронциевый лампрофиллит. Наблюдаются также кристаллы, в которых последовательно проявлены зоны стронциевого лампрофиллита, бариевого лампрофиллита и баритолампрофиллита. Смена в ходе минералообразующего процесса стронциевого лампрофиллита бариевым обычна, она фиксируется и в других щелочных массивах мира. В зональных кристаллах от центра к краю увеличиваются содержания К, Ba и Al, а содержания Na, Mg, Ca, Sr и Fe – уменьшаются. Содержание Mn, как правило, уменьшается.

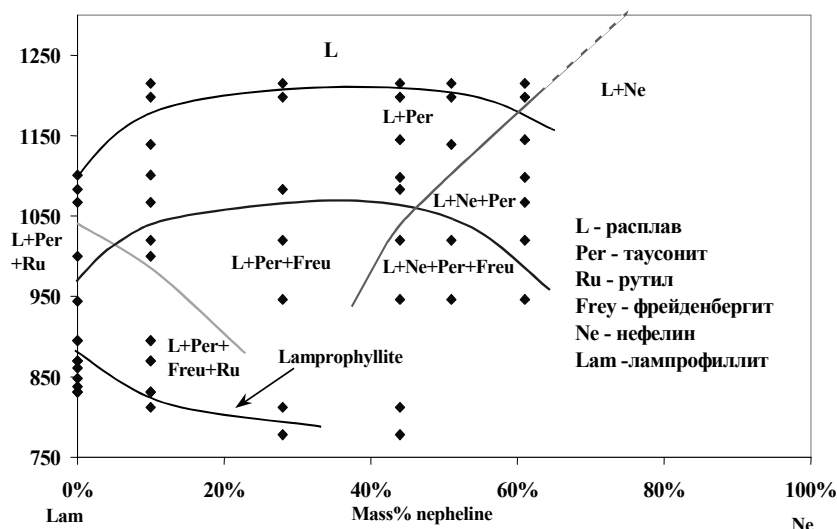


Рис. 2. Диаграмма плавкости лампрофиллит-нефелин [3].

Лампрофиллит представлен стронциевой разновидью (Рис. 1 в). Пределы колебаний состава этих лампрофиллитов аналогичны таковым низкобариевых лампрофиллитов эвдиалитового комплекса [5]. Наблюдаемые различия в составе разновидностей лампрофиллитов относятся к катионам, занимающим и межслоевые, и октаэдрические позиции. Следовательно, образование ни одной из этих разновидностей не происходило за счет другой путем катионного обмена.

Фазовые соотношения в модельных системах лампрофиллит-нефелин и лампрофиллит-баритолампрофиллит изучены в работах [3, 4]. Чистый лампрофиллит инконгруэнтно плавится при температуре около 860–870 °С с образованием расплава, тауссонита, фрейденбергита и рутила (Рис. 2). Полное плавление достигается при температуре около 1100 °С. При охлаждении расплава первой среди титанистых фаз кристаллизуется тауссонит, затем – рутил и фрейденбергит и, наконец, лампрофиллит. Ликвидусные кривые тауссонита и

фрейденбергита имеют форму пологого купола с вершинами при 1200 и 1050 °С, соответственно. Такая форма поверхностей связана с псевдобинарностью системы.

Экстраполяция линий ликвидуса нефелина и лампрофиллита позволяет оценить температуру минимума совместной кристаллизации лампрофиллита и нефелина в исследованной системе в субликвидусной области как 790 °С. Опыты по плавлению бариевого лампрофиллита и баритолампрофилита показали, что они, как и стронциевый лампрофиллит, плавятся инконгруэнтно. Плавление начинается при температуре около 800 °С. Среди продуктов плавления бариевого лампрофиллита и баритолампрофиллита обнаруживаются таусонит, титанат Ba и Fe, два титаносиликата Ba и Sr, один из которых близок к минералам группы лабунцовита, и стекло. Кроме того, присутствует лампрофиллит более стронциевого состава, чем исходный. Для состава, соответствующего баритолампрофиллиту Мурунского массива (M-Lam), он исчезает при температуре менее 861 °С. Оцененные в работе [4] коэффициенты распределения между лампрофиллитом и равновесным с ним расплавом показывают, что лампрофиллит обеднен относительно расплава K и Fe и обогащен Mg. Лампрофиллит характеризуется более низким отношением Ba/Sr, чем равновесный с ним расплав.

Как сказано выше, зональность кристаллов лампрофиллита проявлена в увеличении от центра к краю содержания K, Ba, Al и уменьшении содержаний Na, Mg, Ca, Sr, Fe. Поведение главных компонентов (Ba и Sr) хорошо объясняется большей легкоплавкостью баритолампрофиллита по отношению к стронциевому лампрофиллиту. Данные В.И. Герасимовского и др. [2] по количественному минеральному составу пород комплекса эвдиалитовых луавритов и порфириовидных луавритов показывают, что для этих элементов лампрофиллит является главным минералом-концентратором. Поведение остальных элементов должно объясняться кристаллизацией породообразующих минералов, поскольку роль лампрофиллита в их балансе ничтожна. Таким образом, эволюция состава лампрофиллита в микромасштабе объясняется кристаллизационной дифференциацией. Установлено, что вверх по разрезу комплекса эвдиалитовых луавритов в лампрофиллите увеличивается Fe, а в порфириовидных луавритах в лампрофиллите вверх по разрезу увеличивается Mn и уменьшаются Mg, Fe и Ca [5]. Содержания Sr и Ba в лампрофиллите в обоих случаях постоянны. То есть, закономерности изменения состава лампрофиллита в вертикальном разрезе сложно объяснить процессом кристаллизационной дифференциации.

Слоистая структура лампрофиллита делает его непригодным для исследования расплавных и флюидных включений. Но изучение включений в породообразующих минералах дает косвенную информацию об условиях образования. Большой объем данных по гомогенизации расплавных включений в породообразующих минералах эвдиалитовых луавритов Ловозерского массива получен Б.П. Романчевым, Л.Н. Лазуткиной и Л.Н. Когарко [6,8]. Для полевого шпата интервал температур гомогенизации составляет 850-860, нефелина – 830-850, эвдиалита 800-850, эгирина – 800-820 °С. Проведенные эксперименты [3] показывают, что при температуре ниже 875 °С лампрофиллит может кристаллизоваться из расплава. Его совместная кристаллизация с нефелином возможна при температуре не выше 790 °С. В природных системах с большим количеством компонентов лампрофиллит будет кристаллизоваться при еще более низких температурах. Сопоставление данных по температуре гомогенизации включений в породообразующих минералах эвдиалитовых луавритов с диаграммой плавкости лампрофиллит-нефелин говорит о том, что лампрофиллит кристаллизовался позже кумулусных минералов эвдиалитовых луавритов.

Таблица 2. Содержания некоторых элементов в расплаве, из которого кристаллизовался лампрофиллит порфириовидных луавритов.

	Коэффициент распределения лампрофиллит / расплав	Среднее содержание в лампрофиллите из порфириовидных луавритов	Оценка содержания в расплаве	Среднее содержание в порфириовидных луавритах*
MgO	1.29	0.46	0.41	0.81
FeO	0.16	0.37	16.00	8.25**
MnO	1.08	2.05	3.05	1.06
K <sub>2</sub> O	0.25	0.51	2.08	4.20

Примечания: \* по [1]; \*\* все железо пересчитано на FeO.

Использование полученных нами [4] коэффициентов распределения ряда элементов между лампрофиллитом и расплавом позволяет оценить их содержание в расплаве, из которого лампрофиллит кристаллизовался. Из Табл. 2 видно, что этот расплав более дифференцирован по сравнению с составом порфириовидных луавритов. То есть, лампрофиллит не равновесен с исходным расплавом порфириовидных луавритов. Он мог кристаллизоваться в порфириовидных луавритах только после значительной кристаллизации породы. Таким образом, в эвдиалитовых и порфириовидных луавритах лампрофиллит являлся интерстициальной, а не кумулусной фазой.

### **Список литературы**

1. Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского массива. – Л.: Наука, 1972. – 296 с.
2. Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н. и др. Геохимия Ловозерского щелочного массива. – М.: Наука, 1966. – 396 с.
3. Зайцев В.А., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н. Экспериментальное изучение диаграммы плавкости лампрофиллит-нефелин // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». 2004. [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2004/informbul-1\\_2004/term-20.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1_2004/term-20.pdf).
4. Зайцев В.А., Кригман Л.Д., Когарко Л.Н., Сенин В.Г. Плавление минералов группы лампрофиллита: зависимость температуры плавления от состава и распределение компонентов между лампрофиллитом и расплавом // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». 2004. [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2004/informbul-1\\_2004/term-21.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1_2004/term-21.pdf).
5. Зайцев В.А., Сенин В.Г., Когарко Л.Н. Эволюция состава лампрофиллита в разрезе залежи порфировидных лукавритов г. Паргуайв, Ловозерский массив // Геохимия магматических пород. Тр. XXI Всерос. семинара и школы “Щелочной магматизм Земли”. Апатиты, 3 сент. 2003 г. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. – С. 60-61.
6. Когарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Д. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. – М.: Наука, 1988. – 120 с.
7. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Турчкова А.Г. О минералогии и поведении бария в дифференциатах щелочных пород Хибинского массива, Кольский полуостров // Геохимия магматических пород. Тр. XIX Всерос. семинара с участием стран СНГ. Москва, 6-7 апр. 2000 г. – М.: Изд-во ГЕОХИ РАН, 2000. – С. 111-112.
8. Романчев Б.П. Физико-химические условия кристаллизации щелочных пород по данным экспериментальных исследований. Автореф. дисс. уч. ст. к.г.-м.н. – Москва, 1974. – 17 с.
9. Kogarko L.N., Williams C.T., Wooley A.R. Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, agpaitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia // Mineral. Petrol. 2002. V 74. P 1-24.

# **АУТИГЕННАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Г.Ю. Иванюк, П.М. Горяинов, А.В. Базай, Я.А. Пахомовский**  
**Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты**

На территории Кольского п-ова около 400 рудопроявлений и месторождений полосчатой железорудной формации (ПЖФ). Практически все они сосредоточены в пределах Кольско-Норвежского мегаблока, а все более или менее крупные – в пределах Приимандровской структуры (Рис. 1). Повсюду породы ПЖФ образуют связную сеть между линзами тоналитовых гнейсов самого разного размера, а рудные тела маркируют осевые зоны таких железорудных поясов [4]. На всех месторождениях, и особенно ярко на крупных, проявлена аутигенная зональность рудных тел (Рис. 2) – гематито-магнетитовые железистые кварциты концентрируются в осевой зоне рудных тел вблизи дневной поверхности, затем идут магнетитовые железистые кварциты, а на периферии и особенно на глубине – сульфидно-магнетитовые железистые кварциты. Кроме того, во всех рудных телах, мощность которых превышает 6-8 м, проявлена характерная текстурная зональность: прямополосчатые железистые кварциты приконтактовых с гнейсо-амфиболитовой толщей участков сменяются через зону перемежаемости сначала крупно-, а затем сложно-мелко-складчатые железистыми кварцитами. В этом же направлении широко-неяснополосчатые до массивных текстуры железистых кварцитов сменяются более тонко-контрастнополосчатыми [1]. В результате идеальная зональность рудного тела, достаточно близкая зональности крупных рудных тел, например, Оленегорского (Рис. 2) или Кировогорского месторождений (в более мелких телах последовательно исчезают сначала гематито-магнетитовая, а затем и магнетитовая зоны), выглядит следующим образом:

- пloyчатые гематито-магнетитовые железистые кварциты с тальком, тремолитом и флогопитом;
- магнетитовые железистые кварциты с актинолитом, роговой обманкой и грюнеритом;
- прямополосчатые сульфидно-магнетитовые железистые кварциты с геденбергитом и грюнеритом;
- магнетито-диопсидовые породы и различные скарноиды;
- магнетито-кальцито-доломитовые породы;
- лептиты, двуслюдяные и нодулярные гнейсы.

Количественное соотношение различных типов железистых кварцитов зависит от мощности рудного тела: мощность магнетитовых кварцитов с увеличением мощности тела возрастает по степенному закону, доля сульфидно-магнетитовых кварцитов достигает максимума в рудных пересечениях порядка 150 м и снова падает

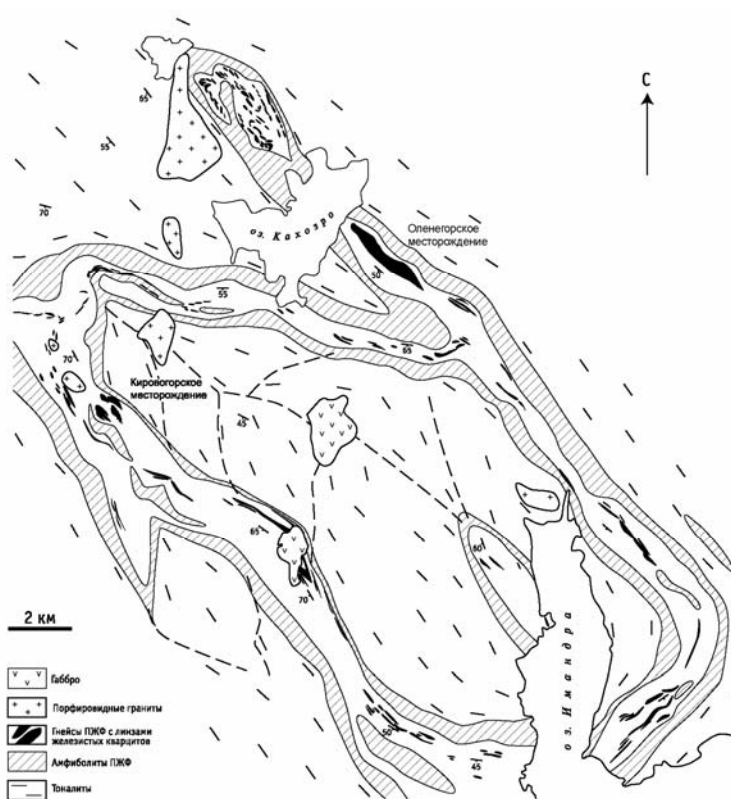


Рис. 1. Приимандровская структура.

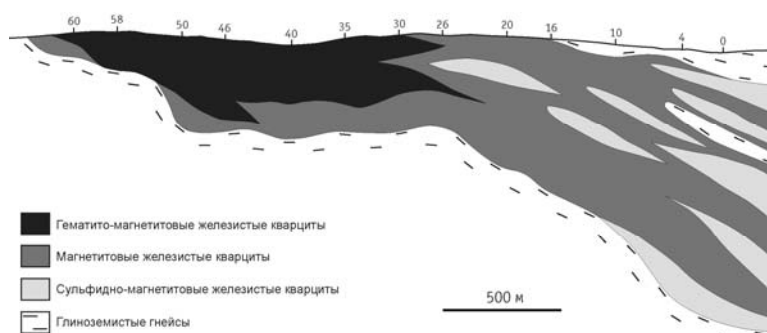


Рис. 2. Продольный разрез Оленегорского месторождения.

до нуля к 300-метровой отметке, а гематито-магнетитовые железистые кварциты появляются в составе рудных тел только при превышении ими предела мощности около 200 м [1].

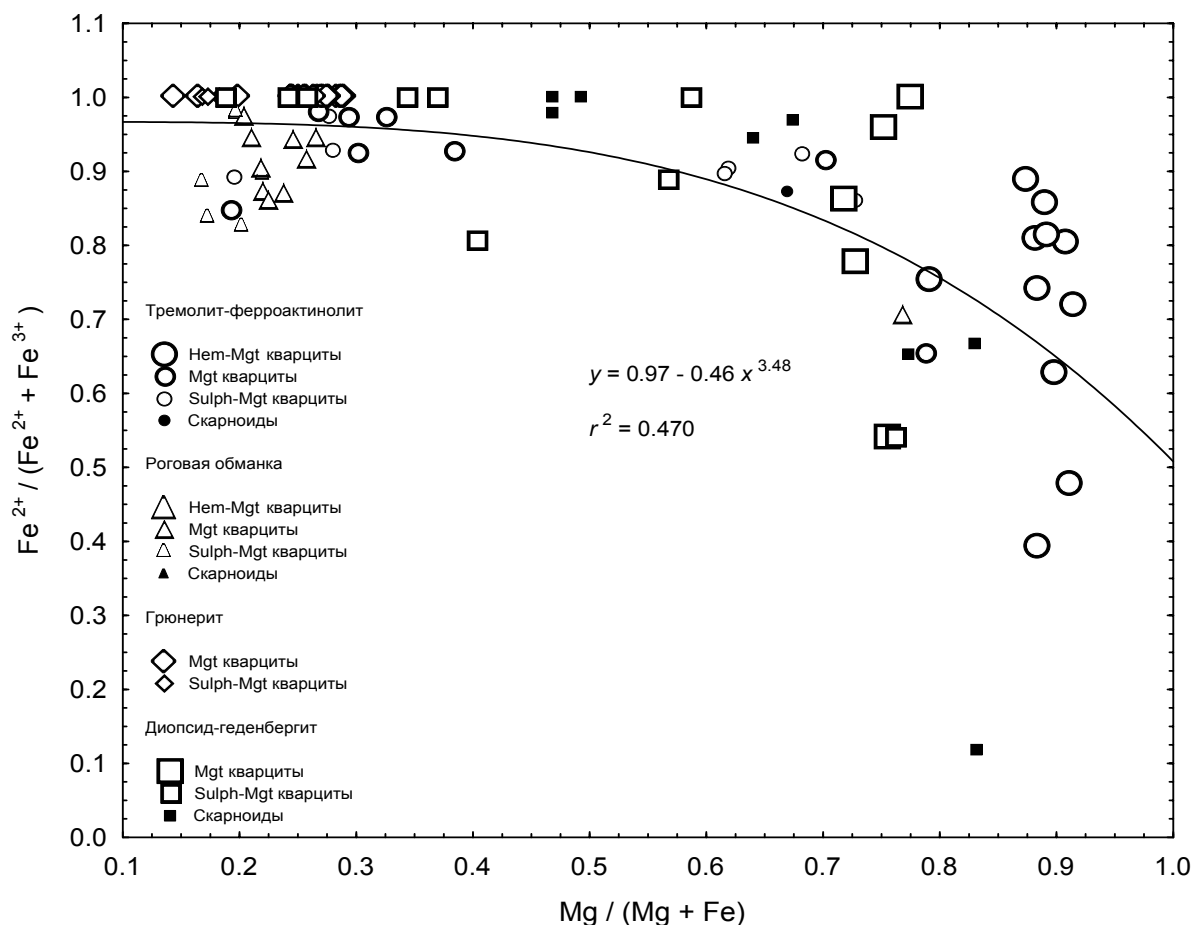
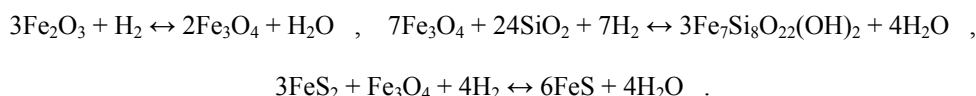


Рис. 3. Соотношение концентраций Mg,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (в формульных коэффициентах) в составе породообразующих силикатов железистых кварцитов Кольского п-ова.

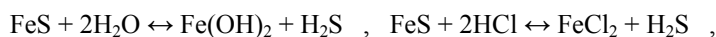
Главной чертой химического состава всех железомagneзиальных силикатов является строгая зависимость от набора рудных минералов, обусловленная различными буферными реакциями между минералами железа (Рис. 3). В результате, силикаты сульфидно-магнетитовых железистых кварцитов представлены исключительно железистыми разновидностями, гематито-магнетитовых кварцитов – магнезиальными с повышенным содержанием ионов трехвалентного железа, а в магнетитовых кварцитах они имеют промежуточный состав. Действительно, как экспериментально показано Г. Югстером [7], при данных температуре и давлении железорудная система имеет фиксированное парциальное давление кислорода, определяемое составом твердых фаз, не зависящее от привноса (потери) водорода извне и поддерживаемое реакциями типа:



Первой отвечают гематито-магнетитовые, со второй и третьей можно сопоставить магнетитовые и сульфидно-магнетитовые железистые кварциты. Окислительно-восстановительный потенциал буфера не зависит от относительных количеств твердых минеральных фаз – он сохраняется неизменным до тех пор, пока не исчерпаются ресурсы минерала, содержащего железо в более окисленной (восстановленной) форме. При переходе от гематито-магнетитового к магнетито-вюститовому буферу отношение  $H_2:H_2O$  возрастает от нуля до двух [7]. Это означает, что в межзерновом флюиде гематито-магнетитовых кварцитов будет превалировать трехвалентное железо. При относительном недостатке ионов  $Fe^{2+}$  силикаты оказываются существенно магнезиальными, но одновременно в их структуру входит повышенное количество ионов  $Fe^{3+}$ .

Большинство исследователей связывает этот факт с действием кислородных буферных смесей при мета-

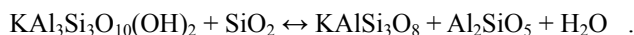
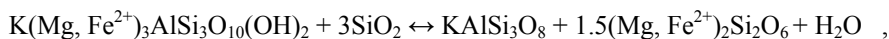
морфизме изначально различных по составу слоев железистых кварцитов. Нам представляется, что симметричная зональность рудных тел сама по себе может возникнуть за счет «разгонки» элементов под влиянием буферных реакций. Из современных процессов железного рудообразования наиболее близким аналогом архейского рудогенеза является деятельность фумарольного источника, в результате которой происходит циклическая прокачка океанической воды. Наполнение такого «курильщика» рудным веществом связано с выщелачиванием сульфидного и самородного железа из окружающих основных и ультраосновных пород просачивающимися растворами смешанного происхождения посредством реакций типа:



т.е. формирование рудного тела сопровождается образованием зоны «выбеленных» базальтов по обе стороны от перколяционной зоны. Химический состав таких пород вполне сопоставим с составом биотитовых гнейсов полосчатой железорудной формации, состав неизменных базальтов – с составом роговообманковых амфиболитов, а состав железисто-кремнистого геля, выпадающего из растворов, минерализованных при просачивании сквозь базальты – с составом железистых кварцитов [3, 5].

При зарастании рифта и попадании существенно гематитового протолита в зону формирования высокотемпературных минеральных парагенезисов на него начинает действовать восходящий поток восстановленного эндогенного флюида. Это вызывает постепенное разрастание магнетитовой и сульфидно-магнетитовой зон за счет приведенных реакций, в результате чего гематит сохраняется лишь в апикальных частях осевых зон наиболее крупных рудных тел, образовавшихся в условиях зеленосланцевой или амфиболитовой фации метаморфизма (в качестве таковых могут выступать, скажем, рудные линзы месторождений им. проф. Баумана, Оленегорского и Кировогорского). По этой же причине гематит удастся обнаружить лишь в наиболее богатых рудах, буферная емкость которых позволяла им уцелеть в потоке восстановленного флюида. В небольших и, особенно, высокометаморфизованных телах железистых кварцитов гематитовые зоны отсутствуют.

Сульфидно-магнетитовый буфер прямо или косвенно приводит к высвобождению магния, место которого в силикатах теперь занимает двухвалентное железо, что создает предпосылки для образования диопсидов и магнетито-кальцито-доломитовых пород на периферии рудных тел. Кристаллизация железистых силикатов, кроме того, высвобождает часть кремнезема с его локализацией в окружающих биотитовых гнейсах с формированием апофлогопитового диопсида (безрудные диопсидиты), апомусковитового силлиманита (нодулярные гнейсы) и вторичного микроклина:



Превращение неизменных базальтов краевых зон шовной зоны в роговообманковые амфиболиты, а «обеленных» за счет выноса Fe, Na, K, Ca и др. элементов базальтов в биотитовые гнейсы завершает формирование зональной толщи пород железорудной формации. Расчеты баланса элементов между железистыми кварцитами и гнейсовой толщей на основе соотношения площадей, занимаемых этими породами на картах и разрезах реальных месторождений, такому сценарию не противоречат.

Следует отметить, что значительный вклад в формирование зональности рудных тел вносит процесс складкообразования. На всех месторождениях оно сопровождается возрастанием соотношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в составе минералов, причем обычно это происходит на фоне возрастания содержания магния, сопровождающего выделения новообразованного магнетита (гематита) из силикатов посредством реакций типа



В результате, чем интенсивнее проявлена складчатость в железистых кварцитах (даже с одним и тем же типом кислородного буфера), тем более магнезиальны порообразующие силикаты и тем выше концентрация трехвалентного железа в их составе.

На одном из рудных тел магнетитовых железистых кварцитов Восточно-Большелицкого месторождения с ярко выраженной зональностью нами совместно с П. Я. Азимовым было определено изменение температуры образования железомagneзиальных силикатов от прямополосчатых приконтактных участков рудного тела к его сложноскладчатой осевой части посредством программы TWQ [6, 8]. Оказалось, что во всех случаях линии равновесия располагаются почти параллельно друг другу под небольшими углами к оси ординат, так что удается определить только температурный интервал образования соответствующих парагенезисов (рис. 4). От краевой зоны рудного тела (участок А) через зону перемежаемости (участок В) к его центру (участок С) происходит

следующее изменение температуры (для наиболее характерного для пород ПЖФ региона давления в 6–8 кбар):  $597 \pm 25^\circ\text{C}$  –  $710 \pm 46^\circ\text{C}$  –  $780 \pm 30^\circ\text{C}$ , на фоне того, как фрактальная размерность  $D$  мономинеральных слоев в железистых кварцитах изменяется от 2.0 в прямополосчатых участках (обр. А) до 2.1 в промежуточной зоне (обр. В) и 2.3 в сложноскладчатых железистых кварцитах (обр. С).

Очевидно, все эти процессы происходят вследствие реакций окисления железомagneзиальных силикатов в ходе складкообразования, сопровождающегося значительным увеличением касательных напряжений [2, 4] и, как следствие, температуры. В состоянии установившейся ползучести скорость деформации связана экспоненциальной зависимостью с температурой и степенной зависимостью с напряжением. Иными словами, складкообразование является термически активируемым процессом, но и сама пластическая деформация сопровождается выделением тепла. В результате имеет место самоускоряющийся процесс, аналогичный автокатализу, который и приводит в конечном итоге к текстурно-вещественной самоорганизации железистых кварцитов [4].

Мы признательны П.Я. Азимову за помощь при термобарометрических построениях, Д.В. Доливо-Добровольскому за ценные замечания при обсуждении результатов исследований, Ю.П. Меньшикову за рентгеновскую диагностику всех упомянутых в работе минералов. Исследования проводились в рамках темы НИР 4-2004-4801 Геологического института КНЦ РАН и проектов 5120023/1 и 4-26/598 МПР РФ при финансовой поддержке ОАО «ОЛКОН» и ЗАО «Минералы Лапландии».

### Список литературы

1. Базай А.В., Иванюк Г.Ю. Механо-химическая дифференциация железистых кварцитов с позиций теории самоорганизации // Зап. ВМО. 1996. № 5. С. 67–82.
2. Базай А.В., Иванюк Г.Ю. Сравнительный анализ микроструктурной ориентировки кварца и магнетита из железистых кварцитов Кольского региона // Зап. ВМО. 1997. № 6. С. 116–124.
3. Бишофф Дж. Осадки гидротермальных рассолов Красного моря (минералогия, химизм и генезис) // Современное гидротермальное рудоотложение (Ред.: Дегенс Э., Росс Д.). – М.: Мир, 1974. – С. 157–193.
4. Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю. Самоорганизация минеральных систем. – М.: Изд-во ГЕОС, 2001. – 312 с.
5. Зеленов К.К. Вулканы как источник рудообразующих компонентов осадочных толщ. – М.: Наука, 1972. – 213 с.
6. Berman R.G. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications // Canad. Miner. 1991. V 29. P 833–855.
7. Eugster H.P. Reduction and oxidation in metamorphism // Researches in geochemistry – New York, 1959. – P 397–426.
8. Mader U.K., Berman R.G. Amphibole thermobarometry: a thermodynamic approach // Current Research of Geological Survey of Canada. Part E. Paper 92-1E. 1982. P 393–400.

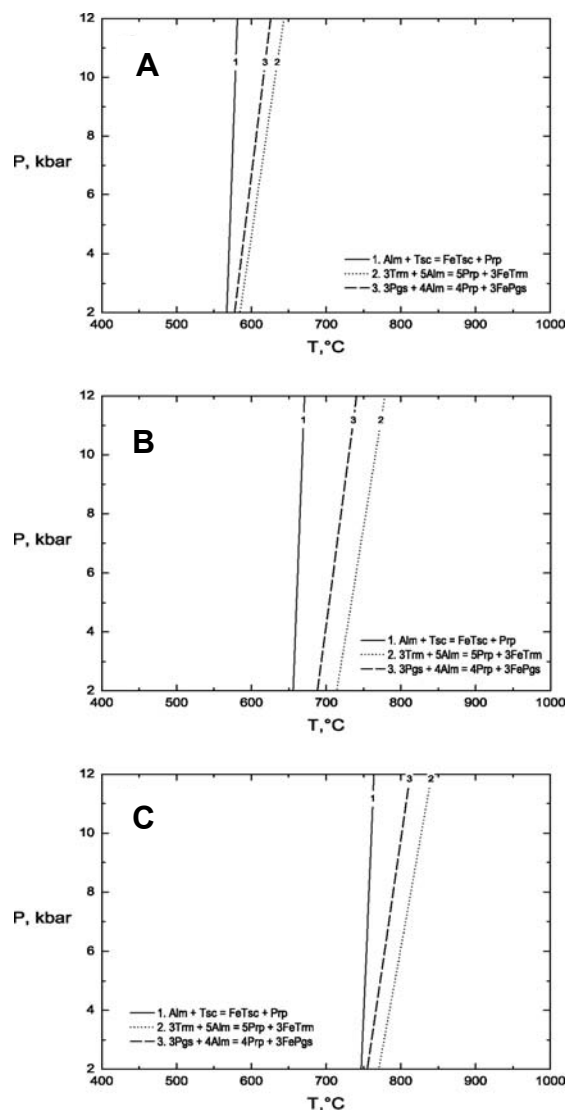


Рис. 4.  $P$ - $T$  диаграммы для железистых кварцитов, полученные с помощью программы TWQ [6] с базой данных [8]. А – прямополосчатая приконтактовая часть рудного тела, В – зона перемежаемости, С – плейчатая осевая зона.

## **НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ СЕБЛЯВРСКОГО И КОВДОРСКОГО МАССИВОВ**

**<sup>1</sup> Г.Ю.Иванюк, <sup>1</sup> В.Н.Яковенчук, <sup>1</sup> Я.А.Пахомовский, <sup>2</sup> Н.В.Сорохтина, <sup>1</sup> Е.А.Селиванова**

**<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты**

**<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии РАН, г. Москва**

Позднее гидротермальное минералообразование широко проявлено в зонах развития жил доломитовых и кальцито-доломитовых карбонатитов Кольской щелочно-ультраосновной провинции. Наиболее разнообразные гидротермальные ассоциации развиты в контактовых зонах жил с вмещающими породами, состав которых во многом определяет и состав поздних гидротермальных парагенезисов. Систематическое описание 175 минеральных видов Ковдорского массива [1] в значительной мере облегчает задачу данной статьи – показать особенности процессов гидротермального минералообразования в карбонатитовых комплексах. Мы это делаем на примере Ковдорского и Себляврского массивов, поскольку они концентрируют в себе все разнообразие обсуждаемых процессов. Все упоминаемые минералы диагностированы методами микрозондового (Cameca MS-46) и рентгенофазового анализом, хотя приведены лишь наиболее интересные составы.

### ***Гидротермальные ассоциации, связанные с карбонатитовыми жилами в фенитах***

В Ковдорском массиве формирование жил доломитовых карбонатитов привело к гидротермальной переработке вмещающих фенитов, в которых появились многочисленные небольшие (до 10 см) уплощенные по гнейсовидности пород пустоты. Их стенки с реликтивными корродированными зернами кварца инкрустированы игольчатыми темно-зелеными кристаллами эгирин-авгита (до 1 см), бесцветными хорошо образованными кристаллами альбита, на которые нарастают черные чешуйки флогопита (до 4 мм), оранжевые длиннопризматические шестигранные кристаллы (до 6 мм) лабунцовита-Mg/Fe ( $\text{Na}_2\text{O}$  6.26,  $\text{MgO}$  1.06,  $\text{SiO}_2$  40.61,  $\text{K}_2\text{O}$  7.87,  $\text{TiO}_2$  24.78,  $\text{MnO}$  0.12,  $\text{FeO}$  1.72,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.48,  $\text{BaO}$  6.73,  $\Sigma$  89.63 мас. %), на них – бесцветные пластинчатые шестигранные кристаллы (до 2 мм) катаплеита ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.40,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.07,  $\text{SiO}_2$  46.73,  $\text{K}_2\text{O}$  0.23,  $\text{CaO}$  2.76,  $\text{TiO}_2$  0.09,  $\text{MnO}$  0.07,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.13,  $\text{ZrO}_2$  24.99,  $\text{HfO}_2$  0.68,  $\Sigma$  85.15), бесцветные тройники (до 2 мм) эпидидимита ( $\text{Na}_2\text{O}$  11.91,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.13,  $\text{SiO}_2$  74.27,  $\text{K}_2\text{O}$  0.18,  $\Sigma$  86.49) и пучки бесцветных тонкоигольчатых кристаллов эльпидита ( $\text{Na}_2\text{O}$  3.80,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.16,  $\text{SiO}_2$  65.03,  $\text{K}_2\text{O}$  0.41,  $\text{CaO}$  0.09,  $\text{TiO}_2$  2.62,  $\text{FeO}$  0.08,  $\text{ZrO}_2$  14.06,  $\text{BaO}$  0.18,  $\Sigma$  86.43). Более поздние минералы: пирит, мелкие (до 3 мм) кубические кристаллы которого почти нацело замещены гематитом и гетитом, а также карбонаты: доломит (розовые ромбоэдрические кристаллы до 1 мм), кальцит (бесцветные скаленоэдрические кристаллы до 3 мм) и анкилит-(Ce) (коричневато-оранжевые плотные сферолиты до 1 мм).

Наиболее поздние минералы: сапонит ( $\text{Na}_2\text{O}$  0.11,  $\text{MgO}$  25.74,  $\text{SiO}_2$  61.16,  $\text{CaO}$  0.47,  $\text{MnO}$  0.14,  $\text{FeO}$  0.10,  $\Sigma$  87.72), образующий сноповидные агрегаты золотисто-коричневого цвета до 2 см, монацит-(Ce) ( $\text{SiO}_2$  2.69,  $\text{P}_2\text{O}_5$  33.95,  $\text{CaO}$  6.90,  $\text{SrO}$  0.82,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  0.52,  $\text{La}_2\text{O}_3$  20.81,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  22.25,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  1.89,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  8.61,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  0.68,  $\text{ThO}_2$  0.38,  $\text{UO}_2$  0.38,  $\Sigma$  99.88), в виде коричневых ребристых сферолитов до 1 мм, виноградит ( $\text{Na}_2\text{O}$  14.96,  $\text{MgO}$  0.09,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6.16,  $\text{SiO}_2$  41.91,  $\text{K}_2\text{O}$  0.83,  $\text{CaO}$  0.15,  $\text{TiO}_2$  29.74,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.53,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1.03,  $\Sigma$  96.40) в бледно-коричневых тонкоигольчатых кристаллах до 4 мм, сферолиты и свилеватые волокнистые массы, сноповидные и радиально-лучистые агрегаты, нарастающие на стенки мелких кавернозных пустот, а также псевдоморфозы по лабунцовиту-Mg. Встречается поздний лоренценит ( $\text{Na}_2\text{O}$  17.61,  $\text{SiO}_2$  35.24,  $\text{TiO}_2$  46.02,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.18,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.44,  $\Sigma$  99.49) в сноповидных сростках светло-коричневых игольчатых кристаллов (до 1 мм). Иногда каверны заполнены белым длиннопризматическими кристаллами (до 3 см) волластонита ( $\text{SiO}_2$  51.94,  $\text{CaO}$  44.80,  $\text{MnO}$  2.52,  $\text{FeO}$  0.37,  $\text{SrO}$  0.50,  $\Sigma$  100.13), розовым полупрозрачным кальцитом, образующим в пустотах друзы ромбоэдрических кристаллов (до 1 см), реже щетками бесцветных уплощенно-призматических кристаллов нордстрандита (до 3 мм), нарастающего на призматические кристаллы (до 3 мм) гоннардита ( $\text{Na}_2\text{O}$  12.66,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30.58,  $\text{SiO}_2$  42.97,  $\text{CaO}$  3.55,  $\Sigma$  89.76).

В Себляврском массиве поздняя минерализация приурочена к тонким (до первых десятков см) зонам по контакту доломитовых карбонатитов с фенитами, включает лоренценит ( $\text{Na}_2\text{O}$  17.78,  $\text{SiO}_2$  35.99,  $\text{CaO}$  0.03,  $\text{TiO}_2$  44.32,  $\text{FeO}$  0.18,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.78,  $\Sigma$  99.08), эльпидит ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.53,  $\text{SiO}_2$  61.38,  $\text{K}_2\text{O}$  0.09,  $\text{CaO}$  0.14,  $\text{TiO}_2$  0.07,  $\text{FeO}$  0.06,  $\text{ZrO}_2$  18.40,  $\text{HfO}_2$  0.30,  $\Sigma$  89.97), анальцим и натролит в хорошо выраженных кристаллах (0.5-2 мм) на стенках пустот. В ассоциации присутствуют микроклин, альбит, титанит, анкилит-(Ce), кальцит, стронцианит, ильменит, анатаз ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.22,  $\text{SiO}_2$  1.70,  $\text{CaO}$  0.51,  $\text{TiO}_2$  91.18,  $\text{MnO}$  0.10,  $\text{FeO}$  0.64,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  2.94,  $\Sigma$  97.29) и магнетит.

### ***Гидротермальные ассоциации, связанные с карбонатитовыми жилами в фойдолитах***

Характерными гидротермальными минералами этих жил являются минералы группы лабунцовита, из которых наиболее распространен лабунцовит-Mg ( $\text{Na}_2\text{O}$  4.98,  $\text{MgO}$  1.81,  $\text{SiO}_2$  42.63,  $\text{K}_2\text{O}$  9.08,  $\text{TiO}_2$  25.16,  $\text{FeO}$  1.88,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  2.20,  $\text{BaO}$  1.41,  $\Sigma$  89.15), который образует полихромные (желтые с красной головкой или наоборот) и однородно



окрашенные в желтый, оранжевый или красновато-коричневый цвета призматические или таблитчатые кристаллы (до 8 мм). В ассоциации установлены катаплеит ( $\text{Na}_2\text{O}$  7.77,  $\text{MgO}$  0.14,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.13,  $\text{SiO}_2$  47.18,  $\text{K}_2\text{O}$  0.54,  $\text{CaO}$  2.26,  $\text{TiO}_2$  0.49,  $\text{MnO}$  0.04,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.68,  $\text{ZrO}_2$  26.24,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.48,  $\text{HfO}_2$  0.16,  $\Sigma$  86.11) в виде сростков пластинчатых бесцветных или светло-коричневых кристаллов (до 2 мм), гребенчатые расщепленные кристаллы микроклина (до 5 мм), бесцветный тонкоигольчатый титанит (до 0.3 мм), темно-синие толстотаблитчатые расщепленные кристаллы анатаза (до 0.5 мм), коричневый призматический кальцит (до 2 см), кубические кристаллы пирита (до 3 см), розетки нежно-розовых таблитчатых кристаллов карбонат-фторапатита (до 0.5 мм) и изометричные кристаллы ильменита (до 2 мм). В одной из жил доломитовых карбонатитов в ийолитах место лабунцовита занимает леммлейнит-Ba ( $\text{Na}_2\text{O}$  4.06,  $\text{MgO}$  0.49,  $\text{SiO}_2$  39.09,  $\text{K}_2\text{O}$  7.34,  $\text{TiO}_2$  24.85,  $\text{MnO}$  1.18,  $\text{FeO}$  0.73,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.82,  $\text{BaO}$  11.81,  $\Sigma$  90.37), оранжевые толстотаблитчатые кристаллы (до 3 мм) которого нарастают на стенки многочисленных кавернозных пустот в ассоциации с бесцветным длиннопризматическим натролитом (до 4 мм), бесцветным ромбоэдрическим кальцитом (до 2 мм) и мелкоигольчатым зеленовато-коричневым катаплеитом.

В *Себляевском массиве* на контакте поздних карбонатитов с вмещающими ийолитами зафиксированы новообразованные ильменит, пироксид, кимрит ( $\text{Na}_2\text{O}$  0.34,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27.31,  $\text{SiO}_2$  33.17,  $\text{K}_2\text{O}$  0.60,  $\text{CaO}$  0.08,  $\text{BaO}$  38.81,  $\Sigma$  100.31), анальцит, натролит, эдингтонит ( $\text{Na}_2\text{O}$  0.28,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  22.88,  $\text{SiO}_2$  39.31,  $\text{CaO}$  0.14,  $\text{BaO}$  32.57,  $\Sigma$  95.18) циркон, анкилит-(Ce) ( $\text{CaO}$  0.67,  $\text{SrO}$  17.78,  $\text{BaO}$  2.70,  $\text{La}_2\text{O}_3$  15.18,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  26.81,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  2.09,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  5.98,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  0.22,  $\Sigma$  71.43) и стронцианит, которые сосуществуют с более ранними минералами карбонатитов (магнетитом, перовскитом, кальцитом, доломитом, кутногоритом) и ийолитов (микроклином, альбитом, шорломитом и титанитом).

### **Гидротермальные ассоциации, связанные с карбонатитовыми жилами в пироксенитах**

В *Ковдорском массиве* гидротермальное минералообразование, связанное с карбонатитовыми жилами в пироксенитах, крайне примитивно. По сути, здесь встречаются лишь кальцитовые и флогопито-диопсидо-кальцитовые сегрегации, в которых, помимо указанных минералов, установлены также аподиопсидовый актинолит, магнетит и клинохризотил. Даже в зоне контакта пироксенитов с мелилитолитами, во флогопитовом комплексе пород, где процессы гидротермального преобразования пород проявлены очень широко, к указанным гидротермальным ассоциациям можно добавить лишь кальцито-(тетраферри-)флогопитовые сегрегации в доломитовых карбонатитах, пустоты в которых инкрустированы бесцветными пластинками (до 6 мм) шегрени-та, нарастающими на кристаллы флогопита, клиногумита и кальцита в ассоциации с поздним октаэдрическим магнетитом (до 5 мм), анкилитом-(Ce) (бледно-розовые дипирамидальные кристаллы до 1.5 мм), микроклином (бесцветные изометричные кристаллы до 2 мм) и бруситом (бесцветные призматические кристаллы до 4 мм).

Гидротермальные ассоциации зон контакта поздних карбонатитов с пироксенитами *Себляевского массива* характеризуются наибольшим разнообразием минеральных видов, подавляющая часть которых является прямо или косвенно продуктом изменения минералов обеих пород. Например, широко распространенный в поздних карбонатитах кальцитит активно замещается цирконолитом, сохраняясь лишь в виде мелких протогенетических включений с корродированными границами, а также цирконом, с одновременной кристаллизацией кальцита и ильменита. Бадделеит замещается цирконом и цирконолитом. Изменение цирконолита приводит к образованию генримейерита ( $\text{SiO}_2$  1.01,  $\text{CaO}$  0.20,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  0.06,  $\text{TiO}_2$  59.89,  $\text{MnO}$  0.03,  $\text{FeO}$  10.52,  $\text{ZnO}$  3.48,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  4.47,  $\text{BaO}$  18.71,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.14,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  1.25,  $\text{ThO}_2$  0.17,  $\Sigma$  99.93), изменение (уран)пироксидов – к образованию бариопироксидов (промежуточные зоны кристаллов пироксидов и мелкие включения до 50 мкм:  $\text{Na}_2\text{O}$  0.25,  $\text{SiO}_2$  2.37,  $\text{CaO}$  2.66,  $\text{TiO}_2$  2.82,  $\text{MnO}$  0.37,  $\text{FeO}$  1.72,  $\text{SrO}$  1.87,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  58.81,  $\text{BaO}$  16.19,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  0.17,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.63,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  1.83,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0.24,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  3.36,  $\text{ThO}_2$  0.72,  $\text{UO}_2$  1.11,  $\Sigma$  95.12), бельовита (желтовато-коричневые короткопризматические кристаллы и их сдвойникованные сростки до 2 мм:  $\text{SiO}_2$  18.15,  $\text{CaO}$  0.11,  $\text{TiO}_2$  1.37,  $\text{FeO}$  4.02,  $\text{SrO}$  0.15,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  42.20,  $\text{BaO}$  32.82,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.16,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  0.19,  $\Sigma$  99.17) и Ba-аналога хошелагаита. Бариевая специализация связанных с пироксенитами гидротермалитов подчеркивается наличием в качестве поздних минералов маккельвиита-(Y), барита, баритокальцита ( $\text{CaO}$  17.99,  $\text{SrO}$  0.61,  $\text{BaO}$  49.66,  $\Sigma$  68.26), альстонита (бесцветные, прозрачные дипирамидальные кристаллы до 3 мм:  $\text{CaO}$  17.37,  $\text{SrO}$  5.26,  $\text{BaO}$  48.95,  $\Sigma$  71.58), паральстонита и олекминскита. В ассоциации с указанными минералами установлены сингенетические с ними анкилит-(Ce), стронцианит ( $\text{CaO}$  3.79,  $\text{SrO}$  61.12,  $\text{BaO}$  1.70,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.33,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  0.45,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0.14,  $\Sigma$  67.53), арагонит, кальцит, доломит, гемиморфит ( $\text{SiO}_2$  26.66,  $\text{ZnO}$  65.41,  $\Sigma$  92.07), анатаз ( $\text{CaO}$  1.01,  $\text{TiO}_2$  98.52,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.43,  $\Sigma$  99.96), виджецит, циркон, гётит, гематит, кварц, а также унаследованные кальцит, доломит, магнетит, перовскит, шорломит, кальцитит, бадделеит, луешит и лопарит.

### **Гидротермальные ассоциации, связанные с карбонатитовыми жилами в фоскоритах**

В пределах *Ковдорского массива* именно с этим комплексом пород связано максимальное видовое разнообразие гидротермальных минералов, главным образом редких карбонатов, фосфатов и оксидов Mg, Fe, Co, Sr, Ba и Sc. Преимущественно участки развития этих ассоциаций локализируются вблизи оси штокообразного тела фоскоритов, маркируемой апатито-форстерито-кальцито-магнетитовыми породами т.н. «Аномальной зоны», получившей свое название из-за повышенного содержания в этих породах радиоактивных минералов (прежде всего, торита и U-пироксидов). Вблизи «Аномальной зоны» в гомогенных жилах доломитовых карбона-

титов появляются пустоты (до 15 см), инкрустированные ромбоэдрическими кристаллами доломита, на которые нарастают щетки бесцветных таблитчатых кристаллов карбонат-фторапатита (до 3 мм). В массе доломита встречаются крупные (до 5 см) дипирамидальные кристаллы циркона ( $\text{SiO}_2$  32.68,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.02,  $\text{ZrO}_2$  66.19,  $\text{HfO}_2$  1.27,  $\Sigma$  100.16), иногда выходящие в пустоты и там замещенные бадделейтом. Изредка в пустотах присутствуют темно-синие кристаллы баричита и вивианита ( $\text{MgO}$  0.18,  $\text{P}_2\text{O}_5$  28.17,  $\text{FeO}$  40.24,  $\Sigma$  68.59), на которые нарастают мелкие (до 1 мм) призматические кристаллы бадделейта.

Еще ближе к осевой зоне фоскоритового штока в пустотах появляется коллинсит ( $\text{MgO}$  11.02,  $\text{P}_2\text{O}_5$  41.33,  $\text{K}_2\text{O}$  0,  $\text{CaO}$  19.85,  $\text{MnO}$  0.92,  $\text{FeO}$  0.17,  $\text{SrO}$  20.53,  $\text{BaO}$  1.84,  $\Sigma$  95.66), образующий сферолиты (до 1 см) и состоящие из них корки светло-коричневого цвета. В ассоциации с коллинситом встречаются и другие редкие фосфаты: бобьерит в виде радиально-лучистых агрегатов и расщепленных кристаллов (до 10 см), иногда с включениями светло-коричневых сферолитов бахчисарайцевита (до 8 мм), гирвасит ( $\text{Na}_2\text{O}$  3.33,  $\text{MgO}$  15.36,  $\text{P}_2\text{O}_5$  28.38,  $\text{CaO}$  14.63,  $\text{MnO}$  0.36,  $\text{FeO}$  0.92,  $\text{SrO}$  0.64,  $\text{BaO}$  0.06,  $\Sigma$  63.68) в виде миллиметровых сферолитов бледно-кремового цвета, сложенных длиннопризматическими кристаллами. Из силикатов присутствует катаплеит, образующий бесцветные тонко таблитчатые кристаллы (до 5 мм).

На самой границе с «Аномальной зоной» появляется ковдорскит ( $\text{MgO}$  38.23,  $\text{P}_2\text{O}_5$  33.15,  $\text{MnO}$  0.45,  $\text{FeO}$  0.76,  $\text{SrO}$  0.16,  $\text{BaO}$  0.03,  $\Sigma$  72.78), бледно-розовые, бесцветные, голубые и полихромные кристаллы которого достигают 3 см. В самих доломитовых карбонатах доминируют голубые, а также полихромные – бледно-розовые с голубыми головками – кристаллы, ковдорскит розовой (радиационной) окраски получил распространение в самих «аномальных рудах». В ассоциации с ковдорскитом встречаются коричневые сферолиты (до 0.5 мм) енаита ( $\text{MgO}$  11.70,  $\text{P}_2\text{O}_5$  35.69,  $\text{CaO}$  10.98,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  12.76,  $\text{MnO}$  2.47,  $\text{FeO}$  1.95,  $\text{SrO}$  1.59,  $\text{BaO}$  2.19,  $\Sigma$  89.33), кристаллы пирита, барита и кальцита. В виде включений в ковдорските установлен катаплеит, образующий розетки пластинчатых кристаллов (до 6 мм).

Во многих пустотах место ковдорскита занимает римкорольгит ( $\text{MgO}$  21.85,  $\text{P}_2\text{O}_5$  35.14,  $\text{CaO}$  0.18,  $\text{MnO}$  3.16,  $\text{FeO}$  1.41,  $\text{SrO}$  0.86,  $\text{BaO}$  14.20,  $\Sigma$  76.80), образующий в ассоциации с коллинситом и бобьеритом радиально-лучистые сростки и щетки бесцветных, бледно-желтых, розовых или коричневых призматических кристаллов (до 3 мм), а также псевдоморфозы по пластинчатым кристаллам бахчисарайцевита ( $\text{Na}_2\text{O}$  6.89,  $\text{MgO}$  29.85,  $\text{P}_2\text{O}_5$  39.51,  $\text{CaO}$  0.05,  $\text{MnO}$  0.44,  $\text{FeO}$  1.41,  $\text{SrO}$  0.51,  $\text{BaO}$  0.14,  $\Sigma$  78.80). Последний встречается и в виде сферолитов пластинчатых кристаллов желтовато-коричневого цвета. В ассоциации с римкорольгитом присутствуют кубические кристаллы пирита, бесцветные изометричные кристаллы норсетита ( $\text{MgO}$  14.55,  $\text{CaO}$  0.04,  $\text{MnO}$  0.16,  $\text{FeO}$  0.14,  $\text{BaO}$  54.08,  $\Sigma$  68.97), бурбанкит ( $\text{Na}_2\text{O}$  9.07,  $\text{CaO}$  9.35,  $\text{SrO}$  45.06,  $\text{BaO}$  4.07,  $\Sigma$  67.55) в виде радиально-лучистых агрегатов бесцветных тонкопризматических кристаллов, бесцветные изометричные кристаллы баритокальцита ( $\text{CaO}$  18.29,  $\text{FeO}$  0.15,  $\text{SrO}$  0.15,  $\text{BaO}$  49.78,  $\Sigma$  68.37), белые сегрегации тонкопластинчатых кристаллов строциовитлокита, желтые клиновидные кристаллы магнезита. Здесь же наблюдаются лиловые до бесцветных кристаллы (до 2 мм) шпинели ( $\text{MgO}$  26.12,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  69.78,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.09,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.23,  $\text{FeO}$  2.87,  $\text{ZnO}$  0.20,  $\Sigma$  99.29), нарастающие на римкорольгит и бахчисарайцевит в ассоциации с норсетитом и магнезитом. Изредка встречаются мелкие (до 2 мм) кристаллы анатаза, карбонат-фторапатита, стронцианита, темно-коричневые сферолиты клиновидных кристаллов гладиусита, черные длиннопризматические кристаллы генримейерита, мелкие (до 0.5 мм) сферолиты енаита. На стенках зияющих трещин в доломитовых карбонатах обнаружены мелкие (до 0.3 мм) сферолиты недавно открытого нами кобальтового аналога вивианита – пахомовскита  $\text{Co}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  29.50,  $\text{MgO}$  2.97,  $\text{P}_2\text{O}_5$  27.95,  $\text{MnO}$  2.41,  $\text{FeO}$  0.40,  $\text{CoO}$  34.88,  $\text{NiO}$  0.53,  $\Sigma$  98.64).

Наиболее поздней в описываемых жилах является ассоциация низкотемпературных фосфатов – настропита ( $\text{Na}_2\text{O}$  12.64,  $\text{P}_2\text{O}_5$  30.71,  $\text{CaO}$  0.14,  $\text{SrO}$  40.45,  $\text{BaO}$  4.79,  $\Sigma$  88.73) и каттиита  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . Эти минералы, замыкающие цепочку гидротермальных процессов в карбонатах, образуют бесцветные сантиметрового размера выделения и кристаллы в пустотах доломита, обычно в ассоциации с бахчисарайцевитом. Присутствие настропита указывает на высокую щелочность гидротермальных растворов, а каттиит мог образоваться лишь в температурном интервале 5–20 °C.

В пустотах доломитовых карбонатов, секущих породы «Аномальной зоны», установлены карбонат-фторапатит, магнезит, кальцит, коллинсит, бобьерит ( $\text{MgO}$  29.40,  $\text{P}_2\text{O}_5$  34.65,  $\text{MnO}$  0.25,  $\text{FeO}$  0.23,  $\Sigma$  64.53), циркон, терновит ( $\text{MgO}$  7.40,  $\text{SiO}_2$  0.74,  $\text{CaO}$  0.06,  $\text{TiO}_2$  0.09,  $\text{FeO}$  0.02,  $\text{SrO}$  0.16,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  72.20,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0.46,  $\Sigma$  61.28) и хошелагаит ( $\text{Na}_2\text{O}$  0.06,  $\text{MgO}$  1.66,  $\text{CaO}$  3.18,  $\text{TiO}_2$  0.62,  $\text{FeO}$  0.09,  $\text{SrO}$  1.32,  $\text{ZrO}_2$  1.69,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  51.68,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0.24,  $\Sigma$  80.39) в виде снежно-белых тонковолокнистых сферолитов (до 8 мм).

В фоскоритах "Аномальной зоны" из низкотемпературных гидротермальных минералов наиболее распространены магнетит, кальцит и квинтинит-2Н и -3Т. Магнетит в виде кристаллов до 8 см с гранями октаэдра, ромбододекаэдра и трапецоэдра инкрустирует стенки полостей в анхимономинеральных магнетитовых участках породы. На магнетит нарастают скаленоэдры кальцита (до 1 см), оранжевые длиннопризматические кристаллы магнезита (до 7 мм), дипирамидальный циркон (до 8 мм), коричневый кубооктаэдрический пирохлор (до 2 мм) и желтые до коричневатых красных кристаллы (до 1.5 см) квинтинита ( $\text{MgO}$  31.53,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  21.22,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.02,  $\Sigma$  56.77). Последние имеют вид гексагональной дипирамиды, усеченной базальным пинакоидом, но на самом деле представляют собой двойники тригональных пирамидальных индивидов. С квинтинитом связана ассоциация фосфатов алюминия и скандия: сантиметровые белые сферолиты и фарфоровидные агрегаты пластинчатых

кристаллов минералов ряда крадаллит-гояцит-горсейксит, плотные бледно-голубые сферолиты красновита до 3 мм в диаметре, коричневые сферолиты до 1.5 мм, сложенные таблитчатыми кристаллами енаита. Вблизи контакта фоскоритов с щелочными породами в пустотах наблюдаются бесцветные удлинённо-пластинчатые двойники нордстрандита (до 3 мм) и бесцветные игольчатые кристаллы гиббсита (до 1 мм).

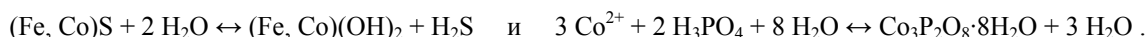
Кроме того, в серпентинизированных фоскоритах вне связи с карбонатами расположены гидротермальные жилы, образующие ветвящиеся штокверки. Чаще всего они представляют собой трещины, стенки которых инкрустированы крупными (до нескольких см) кристаллами оранжево-коричневого ковдорскита и/или бесцветными ромбоэдрическими кристаллами доломита. На доломит нарастают миллиметровые кубические кристаллы пирита и темно-коричневые сферолиты енаита. Трещины в анхимономинеральной магнетитовой руде инкрустированы коричневыми дипирамидальными кристаллами (до 4 мм) пирохлора в ассоциации с кристаллами доломита и кальцита.

### **Закономерности формирования гидротермальных ассоциаций, связанных с карбонатами**

Особенности гидротермального минералообразования в карбонатных массивах в целом схожи с такими при образовании карбонатных гидротермальных жил в Хибинском щелочном массиве [2]. Низкотемпературные гидротермальные растворы, дренируя щелочные фторапатитсодержащие породы, обогащаются фосфором и фтором, становятся чрезвычайно агрессивными и активно экстрагируют Fe, Co, Mg, Ba, Sr, Si, Zr, Al, Sc, REE и другие элементы из окружающих пород, насыщаясь ими с увеличением пройденного пути. При реакции таких растворов с доломитовыми карбонатами образуются магнезиальные фосфаты:



В то же время, Fe (из магнетита, пирротина и др.), Co (из пирротина и кобальт-пентландита), Sc (из бадделеита), Ba, Sr (из ранних карбонатов) локализуются в вивианите, баричите, гладиусите, пахомовските, енаите, красновите, римкорольгите, стронциовитлоките и др. по реакциям типа (для пахомовскита):



Таким образом, поздняя гидротермальная минерализация приурочена к контактам карбонатных жил с вмещающими породами, поскольку карбонаты являются геохимическим барьером для обогащенных P и F растворов. При этом ряд минералов карбонатов (перовскит, кальцитит, пирохлор) преобразуется в ходе декатионирования и растворения и порождает низкотемпературные цирконолит, циркон, бадделеит, хошелагаит, бельковит, минералы группы лабунцовита и др. минералы. На формирование рассмотренных парагенезисов затрачивается лишь незначительная часть P и F, а основная – в приповерхностных частях фоскоритового комплекса, где происходит массовое осаждение карбонат-фторапатита, сопровождаемое и взрывными явлениями. В остальных породах, за исключением фойдолитов, апатит представлен гидроксильным видом.

Работы проводились в рамках темы НИР 4-2004-3201 Геологического института КНЦ РАН при финансовой поддержке ОАО «Ковдорский ГОК» и ЗАО «Минералы Лапландии». В рентгенофазовом анализе минералов принимали участие А.Н. Богданова и Ю.П. Меньшиков, которым мы весьма признательны.

### **Список литературы**

1. Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. – Апатиты: Изд-во «Минералы Лапландии», 2002. – 343 с.
2. Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Горяинов П.М. Основные черты карбонатообразования в гидротермальных жилах Кукисвумчорского месторождения // Зап. ВМО. 1996. № 3. С. 9–23.

## МИНЕРАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ФОЙЯИТОВ ХИБИНСКОГО МАССИВА ПО ПРОФИЛЮ ОТ СТ. ХИБИНЫ ДО г. РЫПНЕЦК

**Н.Г. Коноплева, Г.Ю. Иванюк, Я.А. Пахомовский, В.Н. Яковенчук,  
Ю.А. Михайлова, П.М. Горяинов**  
Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

Дискуссия о характере зональности нефелиновых сиенитов Хибинского массива ведется уже на протяжении почти 90 лет и в основном касается вопроса о соотношении нефелиновых сиенитов, располагающихся по обе стороны от Главного кольца фойидолитов и апатито-нефелиновых пород. По мнению Б.М. Куплетского [7], весь массив представляет собой продукт последовательной кристаллизации единого фойяитового магматического бассейна от периферии к центру с последующим его интродуцированием рисчорритами и ийолит-уртитам по коническому разлому Главного кольца. По мнению Н.А. Елисеева и др. [3], массив образован шестью последовательно внедрявшимися друг в друга интрузиями (от периферии к центру): массивных хибинитов, трахитоидных хибинитов, рисчорритов, фойидолитов, среднезернистых нефелиновых сиенитов и фойяитов. Без принципиальных изменений обе схемы просуществовали до наших дней, причем имеются варианты, упрощающие модель Куплетского (формирование единого консолидированного массива фойяитов и внедрение в него фойидолитов по кольцевому разлому, образовавшемуся в результате дилатансии, сопровождаемое калиевым метасоматозом окружающих фойяитов [5, 8]) и осложняющие модель Елисеева (внедрение «друг в друга» интрузий хибинитов, трахитоидных хибинитов, рисчорритов, фойидолитов и апатито-нефелиновых пород, лавчорритов и фойяитов [4] или последовательное внедрение кольцевой интрузии щелочно-ультраосновных пород, кольцевой интрузии хибинитов, конической интрузии фойидолитов, кольцевой интрузии рисчорритов, штоковой интрузии фойяитов, трубкообразных интрузий пуласкитов и карбонатитов [1]).

Вместе с тем, детальных работ для выявления действительной зональности Хибинского массива почти не проводилось. Исключение составляют петрографические радиальные профили И.П. Тихоненкова в северо-восточной части массива [7]. В большинстве работ [2, 6, 7 и др.] сравниваются лишь средние анализы или поля составов нефелиновых сиенитов и слагающих их минералов, которые обычно мало различаются между собой и не дают никакого представления о характере зональности массива. А ведь это ключевой момент в понимании эволюции Хибинского массива и его крупнейших в мире месторождений апатито-нефелиновых пород. Для восполнения пробела и было предпринято настоящее исследование. В его ходе отобраны 88 проб через 400–500 м по профилю от ж/д станции Хибины (точка А на Рис. 1) на окраине массива до вершины г. Рыпнецк в его центре (точка В на Рис. 1), пересекающему оба (полу)кольцевых разлома в массиве фойяитов с приуроченными к ним ксенолитами вулканогенно-осадочных пород ловозерской свиты, телами фойидолитов, апатито-нефелиновых пород и различных метасоматитов (рисчорритов, фенитов, эгиринитов, альбититов и т.д.). Для каждой пробы определен валовый химический состав, содержание микропримесей Li, Cs, Rb, Zn, REE и др., проведен микронзондовый анализ обнаруженных минералов.

Уже результаты анализа химического состава фойяитов показали полное отсутствие каких-либо оснований для разделения массива фойяитов на две или три разновозрастные интрузии: их состав изменяется вдоль профиля постепенно, лишь для Al (↑), K (↑), Li (↓), Fe<sup>3+</sup> (↓), S (↑), Cl (↑), Mn (↓), Sr (↓) и C (↓) характерны более или менее выраженные тренды изменения от края массива к центру, тогда как изменение концентраций прочих компонентов характеризуется параболическими кривыми, симметричными относительно Главного кольца: Ti (↑), Fe<sup>2+</sup> (↑), Mg (↑), Ca (↑), Na (↑), P (↑), REE (↑) и F (↑), Si (↓). В обобщенном виде эволюция состава фойяитов показана на Рис. 2 в виде графика изменения первой и второй компонент факторного анализа (метод главных компонент с нормализацией и варимаксным вращением), которые включают в себя 12 переменных с факторными нагрузками более 50 % из 14 анализировавшихся и учитывают 36 % изменчивости данных:

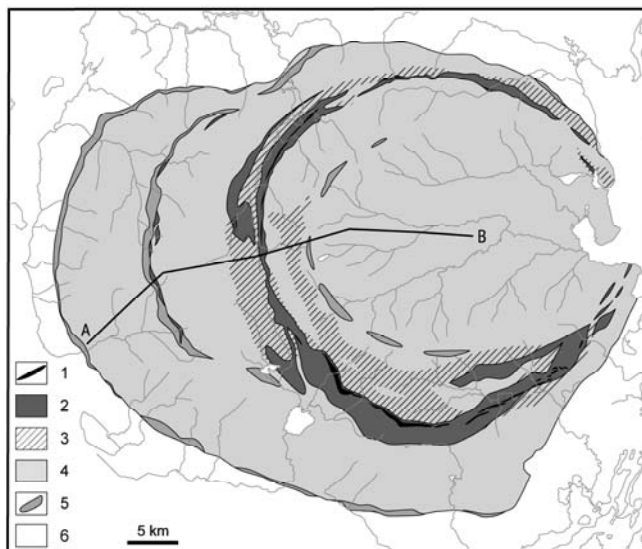


Рис. 1. Схема строения Хибинского массива. 1 – апатито-нефелиновые породы, 2 – мельтейгит-уртиты, 3 – рисчорриты, 4 – фойяиты, 5 – фенитизированные, ороговикованные вулканогенно-осадочные породы, 6 – вмещающие метаморфические комплексы AR и PR. A–B – профиль опробования.

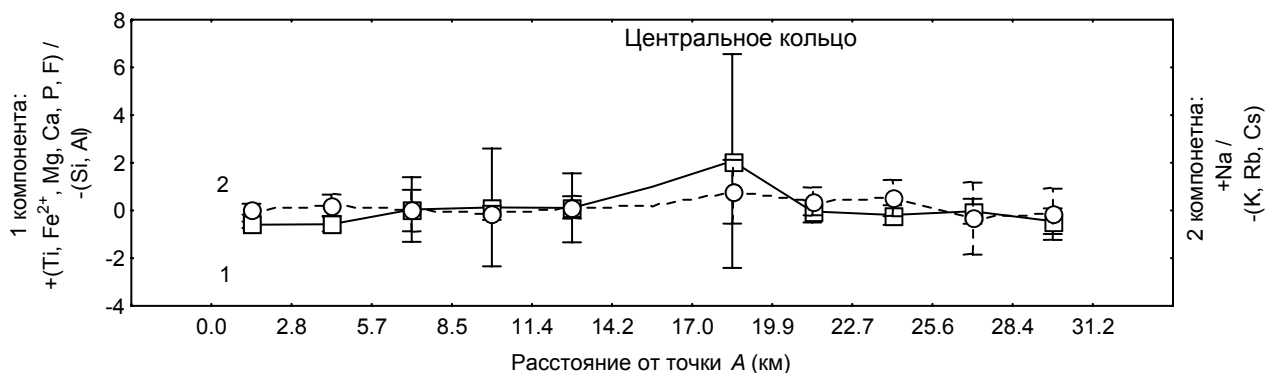


Рис. 2. Зональность фойайтов Хибинского массива по данным компонентного анализа их состава.

$$F_1 = \frac{\text{Ti}_{87}, \text{Fe}_{85}^{2+}, \text{Mg}_{67}, \text{Ca}_{84}, \text{P}_{83}, \text{F}_{61}}{\text{Si}_{57}, \text{Al}_{57}}, \quad F_2 = \frac{\text{Na}_{68}}{\text{K}_{79}, \text{Rb}_{86}, \text{Cs}_{79}}.$$

Наибольшие вариации состава фойайтов приурочены к зоне Главного кольца, в целом колебания химического состава имеют квазипериодический характер с основными периодами 1.3, 2.1 и 3.4 км. В петрографическом составе пород это выразилось, прежде всего, в увеличении содержания темноцветных минералов, фторапатита и альбита при приближении к Центральному кольцу на фоне последовательного возрастания содержания К-полевого шпата (за счет нефелина) от периферии к центру массива. Учитывая, что компонентный анализ состава минералов в большинстве случаев выявляет главные схемы изоморфизма (эгирин-диопсид, арфведсонит-рихтерит, микроклин-альбит, фторапатит-стронциоапатит, манганэвдиалит-ферроэвдиалит и т.п.), рассмотрим основные закономерности изменения состава породообразующих минералов на графиках изменения компоненты, соответствующей главному типу изоморфизма (обычно 1-я, реже 2-я компонента) вдоль линии AB (Рис. 1).

В составе нефелина фойайтов обнаруживается постепенное уменьшение Na, Si и  $\text{Fe}^{3+}$  за счет K и Al от краевой зоны массива к центру (Рис. 3). На этом фоне локально возрастают содержания Na, Si и  $\text{Fe}^{3+}$  вблизи Центрального кольца из-за выноса K в рихториты или, наоборот, привноса Na из рихторитов. В самих рихторитах нефелин характеризуется максимальным содержанием кальсилитового минала [2] не только за счет привноса K из окружающих фойайтов, но также из-за ухода части Na в альбититы, эгириниты и жилы [5]. Вероятно, отчасти возрастание Na в нефелине фойайтов вблизи Центрального кольца обусловлено его высвобождением из амфиболов и пироксенов, хотя такое перераспределение и не может обусловить наблюдаемого возрастания концентрации Na в составе фойайтов (Рис. 2). Аналогичные изменения происходят в составе К-Na полевого шпата: при приближении к Центральному кольцу в нем происходит возрастание содержания Na (Рис. 4), что может быть обусловлено выносом части K в рихториты или альбитизацией фойайтов за счет Na, привносимого из рихторитов или высвобождающегося из клинопироксенов и амфиболов.

В составе клинопироксенов и амфиболов из фойайтов близ зоны Главного кольца происходит резкое возрастание содержания Ca и Mg за счет Na и Fe (Рис. 5 и 6). Это может быть обусловлено двумя причинами: ассимиляцией обогащенных Ca и Mg вулканогенно-осадочных пород ловозерской свиты (см. статью в наст. сборнике) или выносом Na и Fe в зоны альбититов/эгиринитов и в пегматито-гидротермальные жилы [5]. Возможно, часть высвобождаемого Na и Fe локализуется в составе сосуществующего нефелина.

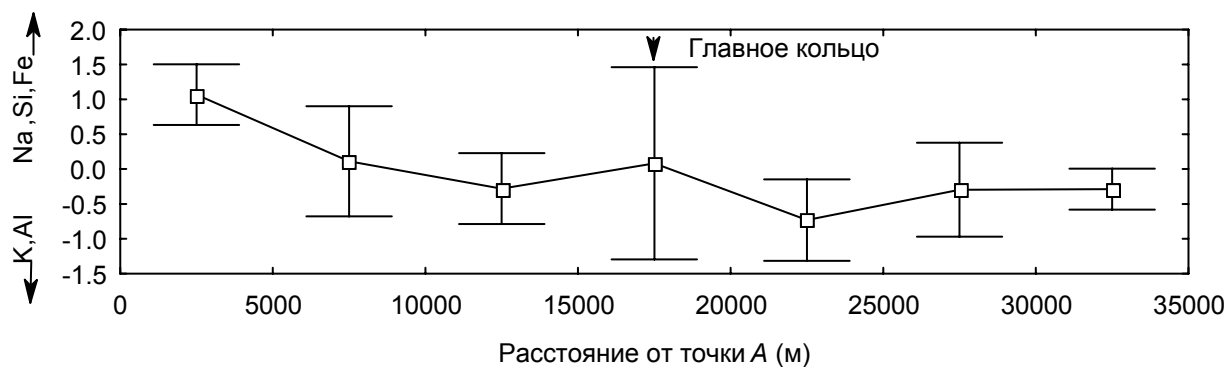


Рис. 3. Изменение состава нефелина по линии A-B по данным компонентного анализа.

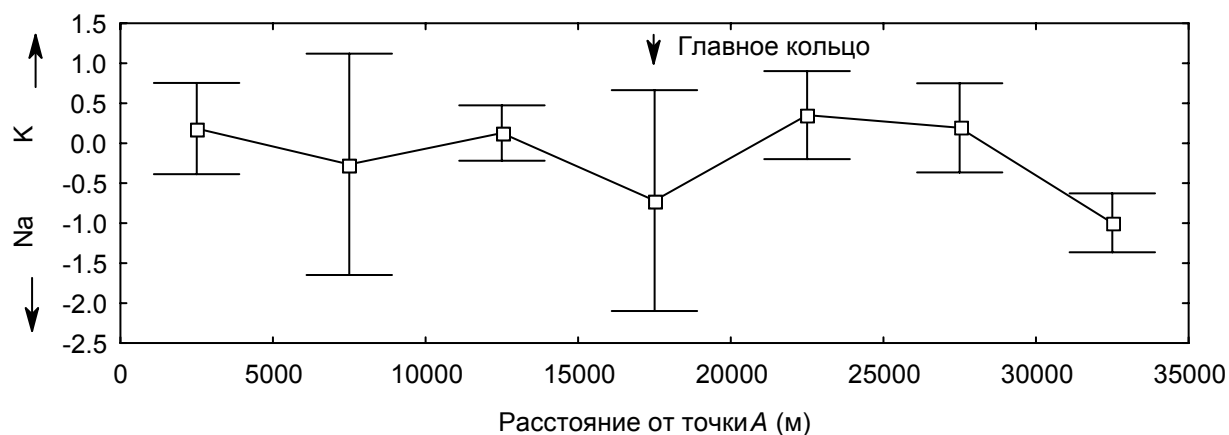


Рис. 4. Изменение состава К-Na полевого шпата по линии А-В.

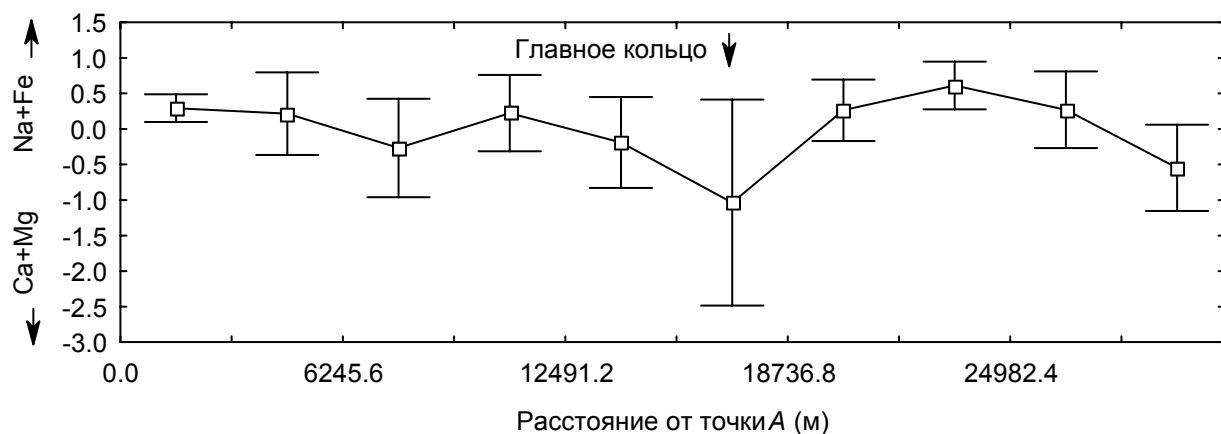


Рис. 5. Изменение состава клинопироксенов ряда эгирин-диопсид по линии А-В.

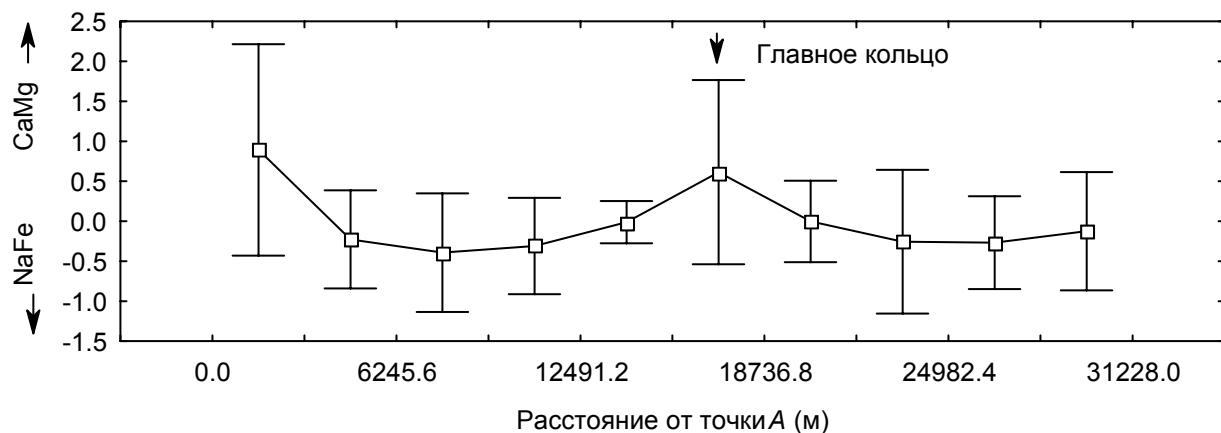


Рис. 6. Изменение состава амфиболов ряда рихтерит – арфведсонит по линии А-В.

Изменение состава титанита характеризуется резким увеличением концентрации Na и Ti за счет  $\text{Fe}^{2+}$  и Al от краевой и центральной точек массива к Главному кольцу (Рис. 7). Содержание Ca в его составе при этом последовательно возрастает от периферии к центру массива. Содержание самого титанита в составе фоййитов также резко возрастает при приближении к Главному кольцу. Изменение состава фторapatита по разрезу характеризуется резким максимумом содержания Sr у зоны Главного кольца (Рис. 8). Он сопровождается минимумами по обе стороны от кольца, что позволяет предполагать перераспределение Sr из этих зон в зону Главного кольца. Аналогично изменяется при приближении к Центральному кольцу состав прочих «сквозных» минералов фоййитов. В частности, в эвдиалите и ильмените возрастают содержания Fe за счет Mn, в результате в приконтактовых с рихторритами фоййитах появляются пирофанит и марганцевый аналог эвдиалита. К этим же зонам приурочено появление в составе фоййитов акцессорных астрофиллита, розенбушита, пирохлора и др. минералов.

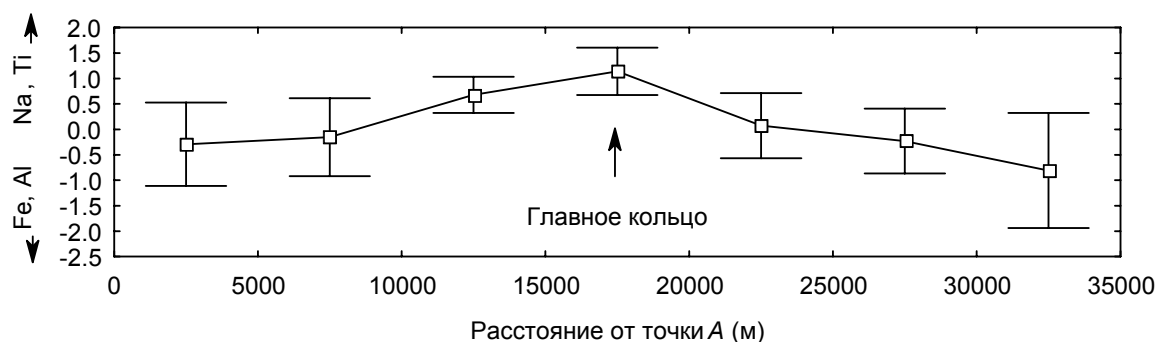


Рис. 7. Изменение состава титанита по линии А-В.

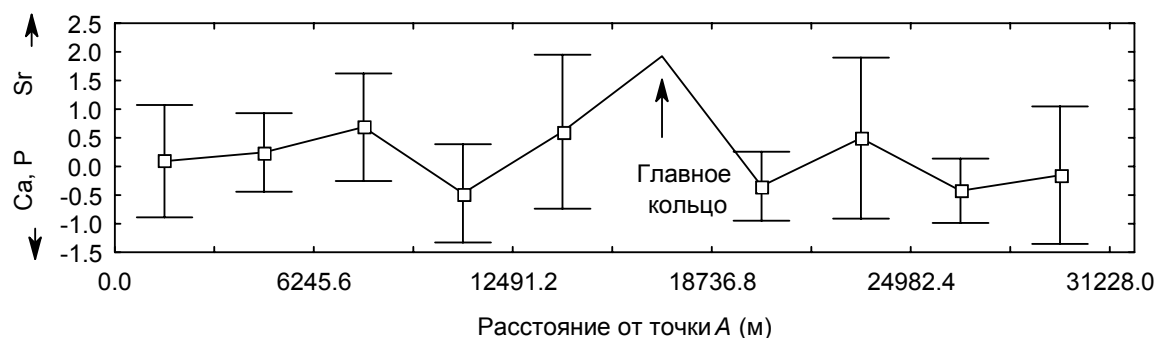


Рис. 8. Изменение состава фторапатита по линии А-В.

Таким образом, несмотря на наличие более или менее явно выраженных трендов изменения состава фойяитов и слагающих их минералов от края массива к его центру, практически все элементы в составе пород и минералов обнаруживают симметричное распределение относительно Главного кольца. Выявленная скрытая зональность массива фойяитов продолжается еще более контрастной симметричной зональностью самого кольца: фойяиты – рихториты, ювиты – ийолит-уртиты – апатито-нефелиновые породы, и обратно. Это противоречит гипотезе о многофазном происхождении массива фойяитов (массивные хибиниты, трахитоидные хибиниты, ляховориты, трахитоидные фойяиты, массивные фойяиты) и свидетельствует в пользу того, что все перечисленные породы – результат дифференциации единого тела фойяитов с Главным кольцом (зоной тектонической разгрузки непрерывно воздымающегося массива и перколяции эндогенной энергии) в качестве «оси симметрии». Наличие такой конической зоны с фрактальной системой трещин, выполненных апатитом [5], говорит о том, что процессы дифференциации происходили в твердом теле фойяитов.

### Список литературы

1. Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Глазнев В.Н., Раевский А.Б. Глубинное строение и состав нижних горизонтов Хибинского и Ловозерского комплексов, Кольский п-ов: Петролого-геофизическая модель // Петрология. 1998. Т. 6, № 5. С. 478–496.
2. Боруцкий Б.Е. Породообразующие минералы высокощелочных комплексов. – М.: Наука, 1988. – 215 с.
3. Елисеев Н.А., Ожинский И.С., Володин Е.Н. Геолого-петрографический очерк Хибинских тундр. Геологическая карта Хибин // Тр. ЛГУ. 1939. Вып. 19. С. 68.
4. Зак С.И., Каменев Е.А. Новые данные по геологии Хибинского щелочного массива // Сов. геол. 1964. № 7. С. 42–51.
5. Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Горяинов П.М. и др. Природный минералогический автоклав // Геология и полезные ископаемые Кольского п-ова. Т. 2. – Апатиты: Изд-во МУП “Полиграф”, 2002. – С. 91–103.
6. Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н. и др. Минералогия Хибинского массива. Т. 1. – М.: Наука, 1978. – 228 с.
7. Куплетский Б.М. Петрографический очерк Хибинских тундр // Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1937. – С. 13–49.
8. Тихоненков И.П. Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 247 с.
9. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. – М.: Изд-во “Земля”, 1999. – 326 с.

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИСЛАНДСКОМ ШПАТЕ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

<sup>1</sup> А.Л. Кукуй, <sup>1</sup> О.П. Матвеева, <sup>2</sup> Е.Н. Товстолит

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), <sup>2</sup> АО "Кварк", г. Санкт-Петербург

В траппах Сибирской платформы располагается Сибирская провинция [5], в пределах которой выделяются два основных типа месторождений исландского шпата (ИШ). Первый приурочен к шаровым лавам и структурам коробления покровов базальтов, второй – к зонам дробления туфов и секущих их даек долеритов. Кристаллы ИШ имеют различную морфологию и сложное строение. ИШ месторождений различных типов отличаются по набору ростовых форм, сменяющих друг друга в определенной последовательности [6], и оптическим свойствам, определяемым дефектами структуры.

Изучение состава ИШ отдельных месторождений (анализы: количественный спектральный и атомно-абсорбционный методом фотометрии пламени) показало, что среди примесей преобладает Mn (0.01-0.2 %), а содержание остальных элементов не превышает 0.00n % [1, 4]. Использование современной приборной базы (ICP-MSWG PLASMO QAD) и учет анатомии кристаллов позволили выявить особенности распределения основных элементов-примесей: Mn, Mg, Fe, Sr, Al, Ba, PЗЭ. Во-первых, в ИШ примесей меньше, чем в кальцитах ранних генераций. Такое соотношение в жильном кальците и ИШ наблюдается в базальтах месторождения Крутое (Табл. 1). Во-вторых, на крупных месторождениях наблюдается значительное снижение количества примесей в кальцитах поздних генераций. Так, на месторождении Разлом, где ранние кремнисто-карбонатные породы в зоне дробления секущей туфы дайки долеритов подвергались неоднократному выщелачиванию и перекристаллизации, вынос примесей был выше, чем на мелком объекте в туфах Прямолинейное, где эти процессы проявлены слабее (Табл. 1). В-третьих, в самом ИШ больше примесей (на долю Mn приходится 40-90 %) на мелких месторождениях туфового поля (0.15-0.26 %) и Нижнетунгусского шпатоносного узла лавового поля (0.071-0.077 %) и отдельных изолированных блоках крупных месторождений (0.043-0.054 %), а меньше всего – в кристаллах месторождений Нидымского узла (0.0077-0.0187 %) и в ИШ ранних форм роста.

Таблица 1. Отношение содержания примесей (ppm) ранних генераций кальцита (числитель) к ИШ (знаменатель).

Месторождение	Элементы			
	Mg	Fe	S r	M n
Разлом*	1150/11	320/35	260/17	1900/110
Прямолинейное*	750/15	1250/250	150/48	2800/1650
Крутое	34/4,3	11/0,1	55/30	1320/290

Примечание: \* Данные по ранним кальцитам взяты из [4].

Статистическая обработка 40 химических анализов показала, что выделяются 2 группы элементов. К первой относятся Mg, Fe, Sr, Ba и Al, ко второй REE и Mn. Содержание элементов 1 группы определяется локальными условиями, поэтому в пирамидах роста одноименных форм кристаллов различных объектов их количество значительно варьирует (Табл. 2), а корреляционные связи внутри группы и с другими примесями отсутствуют или очень слабы. Элементы второй группы отличаются сильными связями между собой и относительной стабильностью содержаний.

Таблица 2. Содержание примесей (ppm) в < 3584 > ИШ различных месторождений.

Месторождение	M n	Mg	Fe	S r	Al
Крутое	136-412	0-6,5	0	15-57	2-9,5
Бабинское	124	6,8	0	94	14
Поледжикит	197	94	52	5	7

Количество PЗЭ в ранних кальцитах определялось их содержанием в материнских породах. Поэтому в жильном кальците месторождения Крутое и в ИШ мелких объектов Прямолинейное и Железная гора, где процессы перекристаллизации были проявлены слабо, этот состав близок к исходному в базальтах и долеритах. Рост кристаллов ИШ на большинстве месторождений шел на фоне эволюционной изменчивости кристаллооб-



разующих растворов, которая проявилась в минералогической зональности [5], закономерной смене форм роста и сингенетических включений различного состава. Это приводило к фракционированию примесей редких земель. В ИШ большинства месторождений наблюдается преобладание легких РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd. В ряде случаев их количество превышает содержание в материнских породах, в то время как для остальных элементов группы соотношение величин ИШ / порода всегда меньше 1 (Рис. 1, 2). Все разнообразие кривых изменения нормированных по базальту [2] содержаний в ряду La-Yb можно разделить на два основных типа. В первом наблюдается резкое уменьшение содержаний от La к Sm и Eu ( $La / Sm > 10$ ) и затем плавный спад ( $Gd / Yb = 2-3$ ) до уровня 0.1-1 или 5.5-6.5.

Кривые второго вида повторяют содержания РЗЭ в базальтах и долеритах. Наклон и форма кривой содержаний в ряду La-Yb в ИШ отдельного месторождения определяются принадлежностью материала к определенной ростовой форме (Рис. 1). Некоторые коррективы вносит общий уровень содержаний, наименьший у ИШ месторождений Нидымского узла и более высокий на мелких объектах Нижнетунгусского узла из поля базальтов и на месторождениях в туфах (Разлом и Хрустальное). В Табл. 3 представлено распределение РЗЭ по пирамидам роста кристаллов ИШ месторождения Поledжикит. На начальных стадиях шел рост только  $<10\bar{1}1>$ , затем этот ромбоэдр был постепенно вытеснен  $<01\bar{1}1>$ , а на заключительной стадии роста этой генерации появился  $<0001>$ . Пирамиды роста нараставшего затем скаленоэдра второй генерации  $\{35\bar{8}4\}$  выполнили основной объем кристаллов. Кроме существенной разницы в количестве примесей по пирамидам роста разных форм следует отметить, что с учетом соотношения объемов пирамид ранней генерации в кристаллах этого месторождения (15, 22 и 4 %) среднее содержание РЗЭ по генерациям приблизительно одинаково.

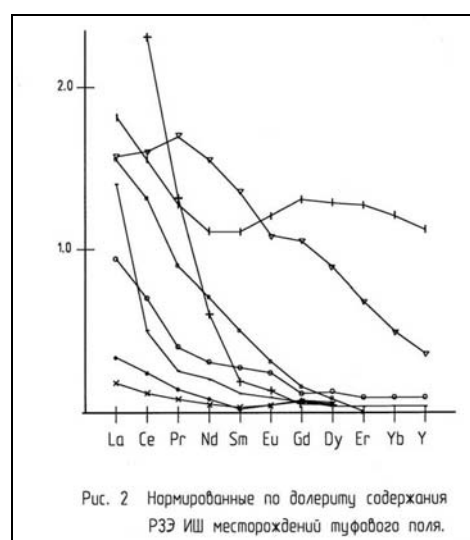
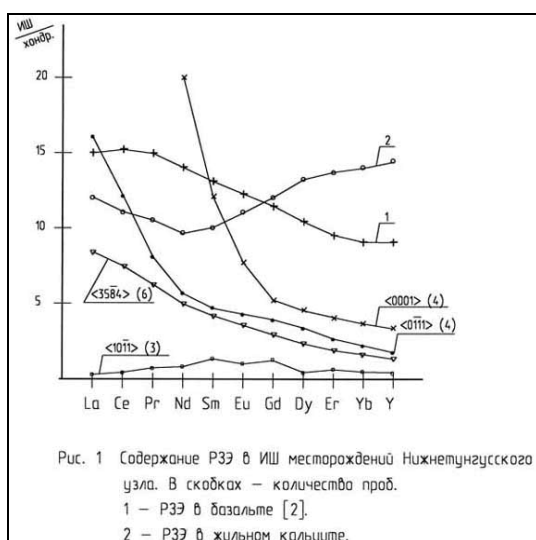


Таблица 3. Распределение РЗЭ по пирамидам роста различных форм.

Форма	Содержание, ppm								
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
0001	35,8	25,1	2	6,4	0,5	0,1	0,5	0,2	0,1
$10\bar{1}1$	-	-	0,2	0,4	0,1	0,8	-	-	0,5
$35\bar{8}4$	1,3	2,2	0,3	1,7	0,4	0,1	0,4	0,3	0,04
$01\bar{1}1$	6	4,2	-	0,5	0,1	-	-	-	0,1

Средние значения нормированных содержаний РЗЭ по пирамидам роста различных форм для ИШ крупных месторождений 1 и 2 типов ( $<10\bar{1}1>$  и  $<35\bar{8}4>$ ) и Нижнетунгусского узла ( $<0001>$  и  $<01\bar{1}1>$ ) не отличаются от данных по месторождению Поledжикит – наибольший наклон в ряду La-Yb и максимальные значения в пирамидах роста пинакоида, меньше – скаленоэдра, наиболее чистым является ИШ из пирамид роста ромбоэдра  $<10\bar{1}1>$  (Рис. 1, 2). В кристаллах месторождения Долгожданное (основной блок), где наблюдается следующая последовательность смены основных форм  $\{02\bar{2}1\} - \{35\bar{8}4\} - \{11\bar{2}0\}$ , в процессе роста увеличивается общее количество РЗЭ и меняется форма кривой содержаний (Рис. 3), что позволяет предполагать влияние структурного фактора. В кальците кристаллографические формы различаются плотностью строящих частиц, характером распределения и ориентацией групп  $CO_3$  (Табл. 4). Небольшой объем выборки не исключает воз-

возможного влияния локального фактора, но обращает на себя внимание, что в случае чередования плоских сеток с Са и СО<sub>3</sub> суммарные содержания РЗЭ в ИШ соответствующих форм максимальны. Этот вывод не распространяется на кристаллы, в которых участвовала одна форма. Так, в отдельном блоке месторождения Долгожданное содержание РЗЭ в  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  ИШ превышает их количество в ИШ разных форм из других блоков, что может указывать на разные источники и режимы питания растущих кристаллов в пределах одного месторождения. Фракционирование элементов этой группы, которое наблюдается в ИШ отдельных месторождений, может быть связано с изменчивостью условий роста, о которых можно судить по минералогической зональности и составу включений [5]. Анализ трех последовательных слоев в  $\langle 35\bar{8}4 \rangle$  ИШ месторождения Поледжикит (обр. П 2004-3-5) показал, что во внешнем слое отмечается неоднородный рост различных РЗЭ (Рис. 4).

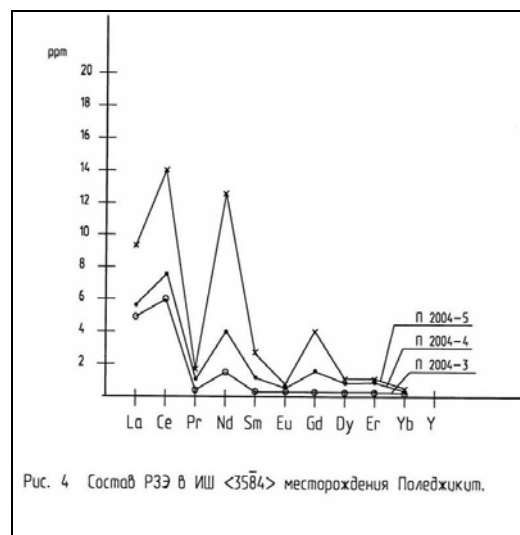
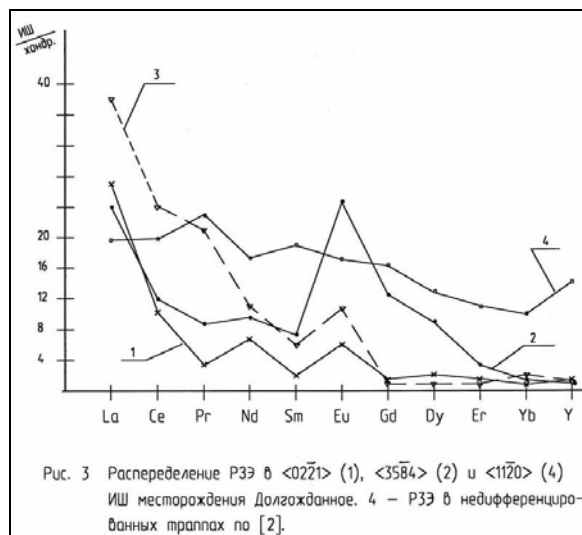


Таблица 4. Структура граней кальцита, по М.Е. Раменской, и содержание РЗЭ.

Форма	Межплоскостное расстояние, А	Строение грани, тип	Содержание РЗЭ, ppm
0001	2,84	1*	86,7 (4)**
0221	3,85	1	56,3 (2)
8.8. $\bar{1}6.3$	1,22	1	91,9(1)
3584	0,53	2	12,5 (12)
1120	2,49	2	51 (1)
01 $\bar{1}1$	1,01	3	26 (3)
10 $\bar{1}1$	3,03	3	2,6 (6)

Примечания: \* 1) Са и СО<sub>3</sub> располагаются в разных плоскостях; 2) Са и С в одной плоскости; 3) Са, С и один О в одной плоскости; \*\* в скобках – число проб.

Аналогичное "несогласованное" изменение содержаний Dy, Er и Yb в процессе роста редкоземельных минералов пегматитов отмечалось в [3]. Такая дифференциация может быть связана с изменением содержания в растворе элементов, влияющих на относительную термодинамическую стабильность комплексных соединений лантаноидов. В такой роли могут выступать Mg, Al, Mn. Таким образом, при свободном росте совершенных крупных кристаллов кальцита распределение РЗЭ определяется химическим и кристаллохимическим факторами.

Установленные особенности распределения РЗЭ нашли свое отражение в оптических свойствах ИШ. Так, в материале  $\langle 0001 \rangle$  наблюдается сложная структура спектров поглощения с пиками 260, 280, 300 и 350 нм, а интенсивность полос люминесценции (Jфл) 340 и 370 нм пропорциональна концентрации Се. В Табл. 5 приведена Jфл для пирамид роста разных форм ИШ. Отчетливо видно, что различие Jфл в материале одновременно росших слоев  $\langle 01\bar{1}1 \rangle$  и  $\langle 0001 \rangle$  (обр. 747-0, 747-1) значительно больше, чем ее изменение в процессе роста пинакоида (обр. 747-1, 2, 3).

Таблица 5. Интенсивность фотолюминесценции (отн. ед.) ИШ разных пирамид роста.

Месторождение	№ обр.	Пирамиды роста	Jфл для длин волн, нм		
			340 (CeI)	370	400 (CeII)
Поледжикит	1615	01 $\bar{1}$ 1	2	2	2
	65П	35 $\bar{8}$ 4	11	10	1
	747-0	01 $\bar{1}$ 1	1	1	1
	747-1	0001	43	43	7
	747-2	0001	43	40	6
	747-3	0001	9	8	3
Холодное	Хол-16	0001	74	72	10
Глухаринное	№1	35 $\bar{8}$ 4	30	20	0

Характер распределение РЗЭ по пирамидам роста различных форм и Jфл в ИШ других месторождений узла аналогичны рассмотренным выше при некоторых вариациях общего уровня содержаний и изменчивости относительных количеств отдельных элементов, а также Jфл в ультрафиолетовой области спектра.

### **Список литературы**

1. Андрусенко Н.И. Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. – М.: Недра, 1971. – 228 с.
2. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1976. – 268 с.
3. Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова. – Л.: Наука, 1986. – 168 с.
4. Воробьев Е.И., Арсеньев М.И. Геохимические особенности оптических кальцитов Сибирской платформы // Геохимия эндогенных процессов. – Иркутск: Изд-во СО АН СССР, 1979. – С. 156-160.
5. Киевленко Е.Я. Геология и оценка месторождений исландского шпата. – М.: Недра, 1974. – 143 с.
6. Кукуй А.Л. Кристаллографические особенности исландского шпата Сибирской платформы // Зап. ВМО. 1989. № 6. С. 107-116.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ КОВДОРСКОГО РАЙОНА**

**С.Б. Лесохин, В.А. Журавлёв, ГГП “Севзапгеология”, г. Ковдор**

По разнообразию минеральных богатств Ковдорский район является уникальным на Кольском п-ове. Разработка комплексного железорудного месторождения, намечающаяся добыча апатит-штаффелитовых руд, выпуск железного, апатитового, бадделеитового концентратов и значительные запасы всех руд обеспечивают стабильную работу Ковдорского ГОКа. Второе крупное предприятие – ГОК “Ковдорслюда” – разрабатывает вермикулит-флогопитовое месторождение и керамические пегматиты Куру-ваары и Риколатвы, мусковит в настоящее время спросом не пользуется.

При формировании Ковдорского массива его ядро составили наиболее древние породы – оливиниты, в том числе рудные оливиниты центральной магнитной аномалии. Их разведка скважинами показала, что магнетитовое оруденение в оливинитах представлено прожилковым и вкрапленным типами. Первый приурочен к северо-западной, второй – к юго-восточной части аномалии. Пространственная связь типов оруденения не закономерна. Они разновозрастны и сформированы в различной геолого-структурной обстановке. Содержание валового железа в рудных оливинитах составляет в среднем 14.5 %, отмечается повышенное содержание Ni, Cr, Co и Ti. При этом Ti и Cr концентрируется в магнетите и шпинели, Ni и Co являются изоморфными примесями в магнетите, форстерите и пироксене.

По результатам химического анализа, Ni распределяется следующим образом: в оливинитах с прожилковым магнетитом  $Ni_{общ.}$  0.11 %, магнетите 0.02, силикатах 0.08, пирротине 0.01; в оливинитах с вкрапленным оруденением  $Ni_{общ.}$  0.12, магнетите 0.04, силикатах 0.07, пирротине 0.01. Из оливинитов с вкрапленным магнетитовым оруденением получен концентрат с содержанием Fe 60 %,  $TiO_2$  3.7, Mn 0.48, Co 0.06, Ni 0.17. Из концентрата получен ферроникель с содержанием 5 % Ni. При бортовом содержании Fe 10 % запасы руды до глубины 300 м составили 1.5 млрд. тонн, среднее  $Fe_{вал}$  14.6 %. При бортовом содержании Fe 15 % запасы составили 460 млн. тонн, среднее  $Fe_{вал}$  19.1 %. Ядро массива прослежено геофизическими методами на несколько километров, вероятность проявления гидротермальных Cu-Ni руд на примыкающих к массиву площадях высока. Многие исследователи Ковдорского массива связывают магнетитовое оруденение в оливинитах с комплексным железорудным месторождением и его апофизами, не выходящими на поверхность. Именно такая апофиза была вскрыта самой глубокой скважиной (2125 м). Это говорит о возможности нахождения в обрамлении массива и других рудных тел апатит-магнетитовых руд.

В 1980-1984 гг. геологическими, геофизическими и геохимическими поисками апатитового оруденения установлено, что в размещении апатитоносных интрузий ведущую роль играют зоны долгоживущих разломов и участков их пересечения с зонами палеозойской активизации. К последним относится зона Ковдор-Сокли, являющаяся частью Кандалакшского глубинного разлома и приуроченной к нему Ковдорско-Турьинской фосфатной зоны. Детальными геолого-геохимическими работами с привлечением грави- и магниторазведки в 1984-1988 гг. установлено, что региональные разломы северо-западного направления контролируют структуры саамского и лопийского комплекса и, совместно с ортогональной системой разломов, мелкие интрузии основных-ультраосновных пород раннепротерозойского возраста.

Ковдорский тектонический блок ограничен с севера, юга и запада разломами субширотного и субмеридионального направлений. Для постановки детальных поисково-разведочных работ предлагается район пересечения В. Икковского и Кулосовского разломов, выделяющийся дугообразными положительными гравитационными аномалиями. На прогнозной геолого-структурной карте (Рис. 1) отмечается ответвление от Ковдорского массива пород повышенной силы тяжести, протягивающееся до района оз. В. Икки. По геофизическим и геохимическим данным, здесь под четвертичные отложения выходят интрузии основного-ультраосновного состава. Из карты магнитного поля следует, что район насыщен магнитными аномалиями. К разломам Ковдорского тектонического блока тяготеют и локальные гравитационные аномалии. При этом в пределах рассматриваемого участка гравитационные аномалии часто сопровождаются магнитными и геохимическими.

Район характеризуется развитием кандской и ёнской толщ, вмещающих множество мелких и крупных интрузий основных-ультраосновных пород, ведущую роль играет триада Cu, Ni, Co. Высокая концентрация этих элементов в коренных породах определяет их содержания в рыхлых отложениях. Для изучаемой площади характерны также аномалии P, La, Nb, Zr, Cu, Ag, Sr. В пределах Ковдорского геохимического узла оконтурено около 100 аномалий редкометалльно-фосфорной, Cr-Ni и U специализации. Ковдорская кольцевая геохимическая зона, по-видимому, связана с апофизами основного массива, восходящими по системе тектонических нарушений от ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов. В ближайшем обрамлении массива встречаются палеозойские дайки нефелинитов и авгитовых порфиритов, что доказывает проницаемость вмещающих пород по тектоническим зонам, особенно на участках пересечения разломов.

Ковдорский тектонический блок выделяется наиболее контрастным аномальным гравитационным полем. Отличительная черта его геологического строения – широкое развитие амфиболсодержащих пород хетоламбинской толщи саамского комплекса. Пространственная позиция и конфигурация Ковдорского геохимического узла и одноименной зоны иллюстрирует радиально-концентрический характер проникновения эндогенного ве-

щества. Максимальной ширины 10-12 км зона достигает в районе оз. Умар и В. Икки. Здесь на пересечении субширотного и субмеридионального разломов выделено 14 аномалий (более 2-х геофонов) редкоземельно-фосфорной, Cr-Ni и U природы. Между оз. В. Икки и Умар выявлена гравитационная аномалия, вытянутая в северо-западном направлении и имеющая форму полукольца протяженностью около 9 км при ширине 0,7-1,8 км. С севера и северо-востока ее обрамляет серия магнитных аномалий, часть которых совмещается с гравитационным максимумом. Геохимические аномалии, окаймляющие гравитационную, но не перекрывающие ее, могут порождаться, например, апофизой Ковдорского месторождения. Но 4 скважины с максимальной глубиной 149,2 м, пробуренные на гравитационной аномалии, выявили лишь слабую карбонатизацию пород.



Рис. 1. Схема размещения комплексных аномалий на участке оз. В. Икки – оз. Умар.

Работами российских и зарубежных геологов за последние 20 лет показано, что Восточная часть Балтийского щита является алмазоносной провинцией. Геологоразведочные работы на Себлявском, Ковдорском и Вуориярвинском массивах обнаружили трубки взрыва со связующей кимберлитовой составляющей. Наиболее исследована трубка острова “Еловый” в осевом шве Кандалакшского разлома. Скважиной вскрыта кимберлитовая трубка на Неблогорском месторождении. Если учесть, что рекомендуемый участок расположен всего в 12 км от Ковдорского массива в зоне долгоживущих (от AR до PZ) региональных разломов, то поиски алмазов здесь представляются перспективными (Рис. 2). Наши рекомендации базируются на структурных критериях.

1. Район расположен в Карело-Кольском архоне Ёнского блока Беломорского метаморфического пояса, не затронутого свекофенским высокobarическим (гранулитовым и амфиболитовым) метаморфизмом.

2. Район расположен в узле пересечения осевого шва Кандалакшского рифейского авлакогена с герцинской Хибино-Контозерской рифтовой зоной и кольцевыми разломами Кольской системы (PZ), контролирующей размещение щелочно-ультраосновных массивов с карбонатитами.

3. Район расположен в северной периферической зоне Ёнского изометричного гравитационного минимума диаметром 100 x 120 км;

4. Ёнский минимум, вероятно, фиксирует алмазоносный район. В его наиболее изученных южном и западном обрамлениях выявлены шлиховые хромшпинель-пироп-пикроильменитовые ассоциации с первыми знаками алмазов (Соколозеро, Алакертти).

5. В разломе, контролирующем размещение Ковдорского и Пиренгского щелочных массивов, имеются предпосылки выявления кимберлитов на участках скопления даек пикритов и мончикитов.

Нахождение участка в зоне Кандалакшского регионального разлома, многочисленные геофизические аномалии, наличие в Ковдорском массиве трубок взрыва с кимберлитовой брекчией, изометричная форма многих магнитных аномалий – все это дает основания предполагать наличие здесь трубок взрыва, в том числе алмазоносных. Дальнейшими геологическими исследованиями перспективного района должны заниматься специализированные организации с привлечением комбинатов, заинтересованных в расширении рудной базы.

# РАДИОГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СЛАНЦЕВ ПОЛУОСТРОВОВ СРЕДНИЙ И РЫБАЧИЙ

<sup>1</sup> Н.А. Мельник, <sup>2</sup> О.С. Величко, <sup>1</sup> О.Н. Крашенинников, <sup>3</sup> Т.П. Белогурова

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН

<sup>2</sup> Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН

<sup>3</sup> Кольский филиал Петрозаводского государственного университета  
г. Апатиты

Интерес к глинистым сланцам вызван в первую очередь тем, что они перспективны для производства строительных материалов [5]. В Отделе технологии строительных материалов ИХТРЭМС установлено, что по физико-химическим свойствам их можно использовать как пористые заполнители легких бетонов, для изготовления керамических материалов и других изделий [2, 3, 8]. На территории Мурманской обл. выявлен ряд проявлений вспучивающихся сланцев, из которых наибольший интерес представляют сланцы п-ов Средний и Рыбачий. Центрально-Кольской экспедицией в 1995-2002 гг. здесь выделены два перспективных участка глинистых сланцев с прогнозными запасами 80 и 150 млн. м<sup>3</sup>. Прогнозные ресурсы вспучивающихся глинистых сланцев в северной части п-ова Средний у пос. Б. Озерко и северо-восточной части п-ова Рыбачий в р-не пос. Цып-наволоок составляют 5-10 млн. м<sup>3</sup> [5]. Согласно Федеральному закону «О радиационной безопасности населения» [9] и НРБ-99 [6], минеральное и техногенное сырье должно отвечать нормам радиационной безопасности, предъявляемым к строительным материалам и изделиям. В связи с этим авторы изучили радиационные показатели глинистых сланцев и дали их радиогеоэкологическую оценку для определения возможности его использования в производстве строительных материалов и изделий.

Исследования проведены радиометрическим и гамма-спектрометрическим методами в аккредитованной Лаборатории радиационного контроля ИХТРЭМС КНЦ РАН на сертифицированной аппаратуре [4]. Определены содержания техногенных и природных радионуклидов, удельная радиоактивность (Бк/кг, мас. %) и мощность экспозиционной дозы (мкР/ч). Погрешность определения для доверительной вероятности Р = 0.95 при определении <sup>40</sup>K, <sup>226</sup>Ra и <sup>232</sup>Th составила 20-23 отн. %, что удовлетворяет ГОСТ 30108-94 [1]. Представительные (технологические и бороздовые) пробы глинистых сланцев предоставлены ЦКЭ. Они представлены грубыми тонкослоистыми разностями с прослоями алевролитовых, песчано-аргиллитов-алевролитовых сланцев или тонкими прослоями известковых алевролитов. Минеральный состав представлен в Табл. 1.

Таблица 1. Минеральный состав сланцев, об. %.

№ п/п	Название породы	Хлорит, биотит, серицит, гидрослюда	Кварц	Полевой шпат	Карбонат	Рудные	Акцессорные
1	Глинистый сланец	65-75	20-25	1-3	0-2	1-3	0.1-0.5
2	Глинистый сланец тонкослоистый	40-80	16-45	1-5	-	2-7	0.1-1.0
3	Глинистый сланец тонкослоистый с шунгитом	65-89	5-30	0-3	0-3	3-10	0.1-0.5
4	Алевролитовый сланец	20-30	58-70	4-8	0-5	5-8	1
5	Алевролитовый сланец известковый	25-30	50-55	3-5	12-17	1-3	0.2
6	Глинистый сланец алевролитовый	30-50	43-60	5-8	1-2	4-5	<1
7	Песчаный аргиллит-алевролитовый сланец	45-50	40	4-6	2-3	3-4	0.5

Рудные минералы: рутил, ильменит, титанит – 1-10 об. %. Акцессории: циркон, амфибол, пироксен, турмалин, апатит – до 1%. Структура сланцев пелитовая и алевролитовая, текстура микро- и тонкослоистая. Химический состав: SiO<sub>2</sub> < 70 %, оксиды Al и Ti 10-25, CaO < 1.2, MgO < 4, оксиды K и Na 1.5-6.0, SO<sub>3</sub> ниже допустимого, FeO в 1.7-2.3 раза превышает Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что соответствует ГОСТ 25264-82. В ходе поисковых работ аномальных значений гамма-активности не выявлено. Породы имеют радиоактивность, близкую к нормальному фону 5-15 мкР/ч. Глинистые сланцы содержат кларковые количества природных радионуклидов рядов <sup>238</sup>U (0.0003 мас. %) и <sup>232</sup>Th (0.001 мас. %). Отношение Th/U колеблется в пределах 1.0-1.9. Техногенные радионуклиды отсутствуют, пики полного поглощения соответствуют природным радионуклидам <sup>226</sup>Ra (E=340 КэВ), <sup>232</sup>Th (E=240 КэВ) и <sup>40</sup>K (E=1461 КэВ) (Рис. 1). Средние значения удельной радиоактивности для <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th и <sup>40</sup>K 40, 55 и 800 Бк/кг. Наибольшие содержания <sup>226</sup>Ra (до 70 Бк/кг) обусловлены повышенным содержанием биотита и гидрослюда и обнаружены в хлоритовых и глинистых сланцах с шунгитом (Табл. 2). Наибольшие содержания

$^{232}\text{Th}$  (до 65 Бк/кг) – в глинистых тонкослоистых сланцах с шунгитом и алевроитовых сланцах. Высокие содержания  $^{40}\text{K}$  обычны для алевроитовых сланцев с повышенным содержанием полевого шпата (Рис. 2).

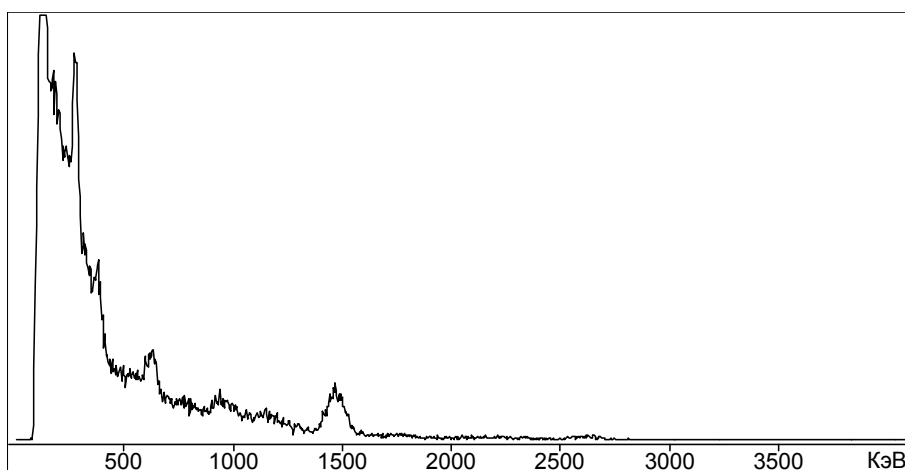


Рис. 1. Гамма-спектр глинистого сланца.  
Содержания радионуклидов:  $^{232}\text{Th}$  = 50 Бк/кг,  $^{226}\text{Ra}$  = 30 Бк/кг,  $^{40}\text{K}$  = 730 Бк/кг;  $A_{\text{эфф}}$  = 165 Бк/кг.

Таблица 2. Радиационно-гигиеническая характеристика (Бк/кг) сланцев.

Название породы (число проб)	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$A_{\text{эфф}}$
Глинистый сланец П. Рыбачий (32)	1053	51	60	224
Глинистый сланец П. Средний (30)	1073	79	66	260
Хлоритовый сланец (15)	266	68	24	120
Вспученный хлоритовый сланец (15)	237	51	21	100
Проявление Цыпнаволока:				
Глинистый сланец тонкослоистый (7)	780	35	52	170
Глинистый сланец (12)	740	37	49	167
Глинистый сланец тонкослоистый с шунгитом (9)	785	42	62	182
Алевроитовый сланец (6)	838	37	64	182
Алевроитовый сланец известковый (10)	800	35	45	165
Глинистый алевроитовый сланец (3)	782	35	52	173
Песчаный аргиллито-алевроитовый сланец (3)	705	37	52	165

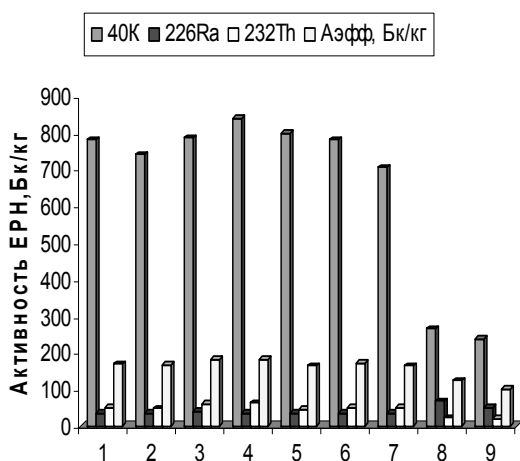


Рис. 2. Сравнительная радиационная оценка разновидностей сланцев: 1 – глинистый тонкослоистый, 2 – глинистый, 3 – глинистый тонкослоистый с шунгитом, 4 – алевроитовый, 5 – алевроитовый известковый, 6 – глинистый алевроитовый, 7 – песчаный аргиллито-алевроитовый, 8 – хлоритовый, 9 – вспученный алевроитовый.

Средние значения эффективной удельной активности ( $A_{\text{эфф}}$ ) сланцев равно  $180 \pm 40$  Бк/кг. Минимальные значения  $A_{\text{эфф}}$  характерны для хлоритовых сланцев, максимальные – для глинистых тонкослоистых с шунгитом и алевроитовых. По возрастанию эффективной удельной активности разновидности сланцев можно расположить в ряд (средние значения  $A_{\text{эфф}}$ , Бк/кг): вспученный хлоритовый (100) < хлоритовый (120) < песчаный аргиллито-алевроитовый, алевроитовый известковый (165) < глинистый, глинистый тонкослоистый (170) < глинистый алевроитовый (175) < глинистый тонкослоистый с шунгитом, алевроитовый (182). С учетом погрешности определений  $A_{\text{эфф}}$  глинистых сланцев п-ва Рыбачий (225) <  $A_{\text{эфф}}$  глинистых сланцев п-ва Средний (260). Наибольший вклад в эффективную удельную активность проб вносят  $^{232}\text{Th}$  (до 40 %) и  $^{40}\text{K}$  – 40-45 %, вклад  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{238}\text{U}$  составляет 20 %. Таким образом, радиоактивность глинистых сланцев носит К- Th характер. Согласно НРБ-99 (п. 5.3.4), ОСПОРБ-99 (п. 3.11) и ГОСТ 30108-94 [1, 6, 7], все разновидности глинистых сланцев относятся к слаборадиоактивным с  $A_{\text{эфф}} < 370$  Бк/кг. Согласно НРБ-99, их можно использовать для производства строительных материалов без ограничений по радиационному фактору.

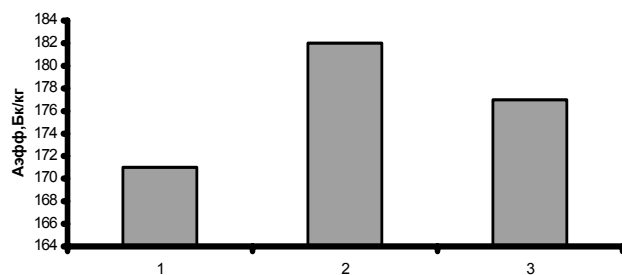


Рис. 3. Радиационная оценка сланцев проявления Цып-наволока. 1 – глинистый сланец, 2 – глинистый сланец тонкослоистый с шунгитом, 3 – разновидности алевроитовых сланцев.

Для добычи и переработки глинистых сланцев участок Цып-наволока п-ва Рыбачий выглядит предпочтительнее других участков по ряду показателей. Он расположен близко к возможному потребителю сырья – ОАО «Шунгизит», г. Мурманск. Прогнозные ресурсы вспучивающихся сланцев составляют здесь 384 млн. м<sup>3</sup>, то есть практически неисчерпаемы. Горно-геологические условия залегания благоприятны для добычи открытым способом – сланцы слагают гряды-возвышенности высотой до 109 м (г. Цып-наволока). В контуре участка имеется морской причал и разветвленная сеть грунтовых дорог. На Рис. 3. дана радиационная оценка сланцев проявления Цып-наволока. Из него следует, что сланцы тонкослоистые с шунгитом имеют наибольшее значение  $A_{эфф}$  за счет повышенного содержания акцессориев.

Таким образом, по содержанию естественных радионуклидов сланцы в соответствии с ГОСТ 30108-94 относятся к породам I класса и могут использоваться в строительстве без ограничений по радиационному фактору. Добыча и переработка глинистых сланцев радиационно безопасна и не внесет изменений в радиэкологическое состояние п-ов Рыбачий и Средний. Результаты радиогеологических и технологических работ позволяют ставить вопрос о целесообразности промышленного освоения месторождения Цып-наволока. Это позволит наладить выпуск сравнительно дешевого пористого заполнителя из местного сырья. Учитывая большие прогнозные ресурсы, этим сырьем можно обеспечить и другие регионы России.

### Список литературы

1. ГОСТ 30108-94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 14 с.
2. Журбенко Г.В., Крашенинников О.Н. Исследование вспучиваемости хлоритовых сланцев и свойств пористого заполнителя на их основе // Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского п-ова. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1998. – С. 127-128.
3. Крашенинников О.Н., Журбенко Г.В., Вороняева Л.В. Глинистые сланцы Кольского п-ова как сырье для получения пористых заполнителей. – Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 17 с. – Деп. в ВИНТИ 29.01.1999. № 297-B99.
4. Макаров В.Н., Крашенинников О.Н., Гуревич Б.И. и др. Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского п-ова. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. – С. 92-103.
5. Мельник Н.А. Радиогеоэкологические аспекты безопасности использования горнопромышленных отходов Кольского региона в производстве строительных материалов. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. – 114 с.
6. Меньшутин В.В. Перспективы промышленного использования алевроитовых и глинистых сланцев для производства пористых заполнителей бетонов // Геология неметаллических полезных ископаемых Кольского п-ова. – Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1982. – С. 98-103.
7. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). СП 2.6.1.758-99 – М.: Минздрав России, 1999. – 116 с.
8. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99). СП 2.6.1.799-99. – М.: Минздрав России, 2000. – 98 с.
9. Федеральный закон РФ "О радиационной безопасности населения" – М.: № 3-ФЗ, 9 января 1996 г. – 24 с.



## ИЗОТОПЫ ГЕЛИЯ И АРГОНА В АПАТИТАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА

**В.А. Нивин, С.В. Икорский, О.Б. Дудкин**  
**Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты**

Несмотря на то, что уникальные по масштабам Хибинские апатито-нефелиновые месторождения изучены достаточно детально, многие вопросы генезиса остаются дискуссионными [4, 5, 8, 10]. Это касается, в частности, флюидного режима формирования рудных залежей и распределения летучих компонентов в разных генерациях апатита. В качестве возможного подхода к решению этих вопросов мы изучили изотопный состав гелия и аргона в выделяемых разновидностях апатита и сопоставили результаты с аналогичными данными для других минералов Хибинского и, отчасти, Ловозерского массивов.

Изотопы благородных газов являются общепризнанными трассерами многих геологических процессов, в том числе и палеозойского магматизма Кольской щелочной провинции [16, 20]. Результаты этих исследований не только согласуются с другими геохимическими и петрологическими данными [1, 18], но и дали принципиально новое знание, например, позволили надежно идентифицировать нижнемантийную плюмовую компоненту флюида. Извлечение газов из образцов для последующих масс-спектрометрических измерений осуществлялось двумя методами: плавлением в высоковакуумной печи с выделением газа из всего объема образца и измельчением в вакуумированных стеклянных ампулах. В последнем случае газ извлекался преимущественно из вакуолей флюидных включений в минералах. Первым методом изучено 12, вторым – 17 образцов апатита, отобранных большей частью из рудных залежей, а также из пород и пегматитов рудного комплекса (Табл. 1).

Таблица 1. Изотопно-газовые характеристики апатитов.

Образец	Порода	Плавление				Измельчение			
		$^3\text{He}$ $10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$^4\text{He}/^3\text{He}$ $10^7$	$^{36}\text{Ar}$ $10^{-9}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^3\text{He}$ $10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$^4\text{He}/^3\text{He}$ $10^7$	$^{36}\text{Ar}$ $10^{-9}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
120-Р-40	АНР <sup>1)</sup>	0.4	33.3	5.8	343	0.03	10.0	< 4.3	300
124-Р-47	То же	1.9	66.7	7.7	337	0.05	25.6	< 0.4	417
2а-ОБД	- « -	1.4	43.5	4.4	355	0.08	20.0	< 0.2	443
1348-96	- « -	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.09	1.4	< 0.8	334
137-Р-61	- « -	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.12	6.7	< 0.6	376
НХ-А-1	АНР <sup>2)</sup>	1.6	28.6	1.4	3880	0.48	2.6	< 0.4	562
1867-643	То же	2.4	0.5	3.8	392	0.46	1.3	н.о.	н.о.
1а-ОБД	- « -	0.9	22.2	3.7	337	0.06	4.4	< 0.1	341
3а-ОБД	- « -	0.9	28.6	2.8	300	0.01	5.0	< 1.9	332
135-Р-59	- « -	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.46	2.3	< 0.5	328
1348-70	- « -	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.72	0.6	< 1.8	373
1348-4	АНР	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.49	1.0	< 0.2	1140
141-Р-81	ИУ	1.9	12.5	5.5	344	0.11	2.5	< 0.4	447
5- ОБД	ПАНР	0.9	12.5	2.2	364	0.05	9.1	< 0.2	339
7-ОБД	ПУ	0.7	25.0	3.2	296	0.05	3.5	н.о.	н.о.
4-ОБД	ПР	1.0	14.3	1.9	833	0.03	13.3	< 0.4	296
6-ОБД	НЖ	2.5	50.0	5.4	314	0.67	4.2	< 2.0	325

Примечания: АНР – апатито-нефелиновая руда с тонко-мелкокристаллическим «сахаровидным» (1) и средне-крупнокристаллическим (2) апатитом; ИУ – ийолит-уртит; ПАНР – пегматит в апатито-нефелиновой руде; ПУ – пегматит в уртигах; ПР – пегматит в рисчорритах; НЖ – натролитовая жила; н.о. – не определялось.

В газах, выделенных плавлением минерала, обнаруживается существенный разброс концентраций изотопов гелия, особенно  $^4\text{He}$ , и их отношений. Изотопы аргона распределяются равномернее. В большинстве образцов апатита отношение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  низкое, близкое к таковому (295.6) в воздухе. Наиболее резко по этому показателю ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 3880$ ) выделяется апатит из анхимономинеральной руды, отличающийся и минимальным содержанием  $^{36}\text{Ar}$ . Не исключено, что в апатитовом агрегате образца мог присутствовать нефелин с высоким содержанием радиогенного аргона. Ранее подобные низкие отношения изотопов аргона обнаружены в ряде разных по условиям образования минералах Ловозерского массива – лопарите, эгирине, цеолитах и кварце [12]. В целом, относительно других хибинских минералов апатиты характеризуются повышенными концентрациями  $^4\text{He}$ , низкими –  $^{40}\text{Ar}$ , умеренными –  $^3\text{He}$  и  $^{36}\text{Ar}$ , минимальными  $^3\text{He}/^4\text{He}$  и  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  отношениями (Рис. 1, 2). Сопоставление измеренных и рассчитанных концентраций изотопов благородных газов показало, что апатитами Хибинских месторождений потеряно от 50 до 90 %  $^4\text{He}$  и, напротив, захвачено некоторое количество  $^3\text{He}$  (Рис. 3). Более низкой по сравнению с апатитами сохранностью отличаются нефелины и полевые шпаты, тогда как в отдельных пироксенах (на Рис. не показаны) измеренные концентрации  $^3\text{He}$  в 20 раз превосходят расчетные.

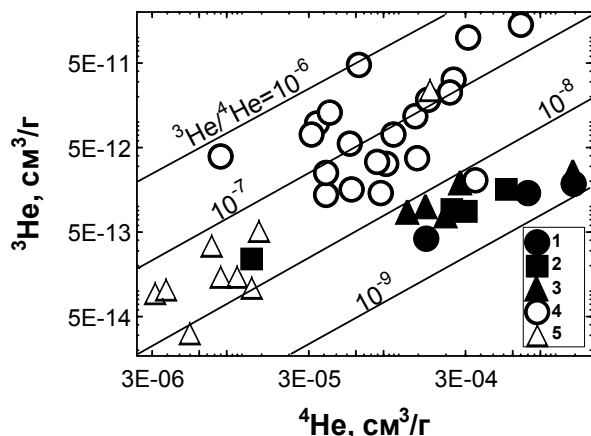


Рис. 1 (слева). Соотношение изотопов гелия в минералах: 1, 2, 3 – апатиты тонко-мелкозернистые, средне-крупнозернистые и неопределенной зернистости; 4 – пироксены; 5 – нефелины и полевые шпаты.

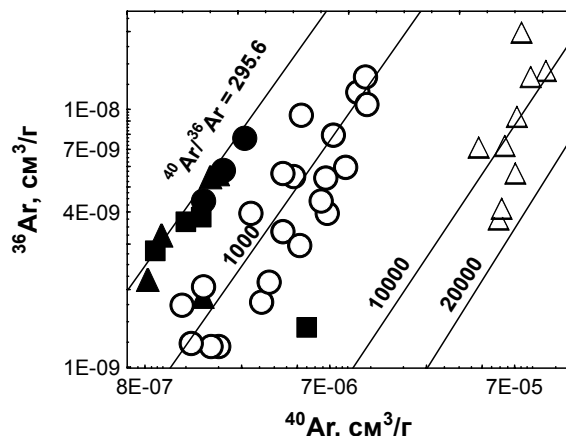


Рис. 2 (справа). Изотопы аргона в хибинских минералах. Условные обозначения см. на Рис. 1.

Отношение  $^{40}\text{Ar}_{\text{изм}}/^{40}\text{Ar}_{\text{рас}}$  варьирует от 0.9 до 27 в апатитах, от 0.6 до 13.5 в пироксенах и от 0.5 до 1.6 в нефелинах и полевых шпатах, что свидетельствует о вторичной (захваченной) природе большей части аргона в первых двух минералах. Различные потери гелия и (или) захват минералами аргона подтверждаются также сопоставлением ожидаемых и реальных, в целом коррелирующих отношений  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ , максимальных в апатитах. Из упомянутых выше ловозерских минералов с низкими отношениями  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  положение образцов кварца и цеолитов на диаграмме  $^{36}\text{Ar}/^3\text{He} - ^4\text{He}/^3\text{He}$  указывает на явное влияние метеорных вод с растворенным в них воздухом [12]. Но в апатитах на аналогичной диаграмме такого влияния не видно (Рис. 4). Скорее это можно предположить для нефелинов и полевых шпатов.

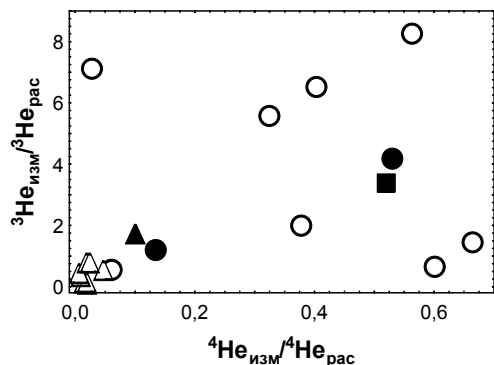


Рис. 3 (слева). Соотношение измеренных и рассчитанных концентраций изотопов гелия. Условные обозначения на Рис. 1.

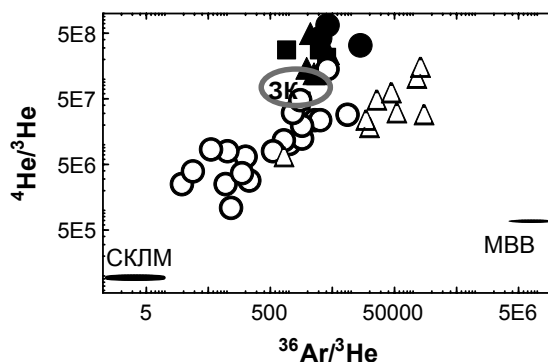


Рис. 4 (справа). Взаимосвязь отношений  $^{36}\text{Ar}/^3\text{He}$  и  $^4\text{He}/^3\text{He}$ . Условные обозначения на Рис. 1. СКЛМ, ЗК и MBV – области субконтинентальной литосферной мантии, земной коры и метеорных вод с растворенным воздухом.

Отсутствует в апатитах и какая-либо взаимосвязь между содержаниями  $^3\text{He}$  и  $^{36}\text{Ar}$ . Их положительная корреляция могла бы свидетельствовать об общем (глубинном) источнике. На графике  $1/^{36}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  (Рис. 5) положение фигуративных точек образцов нефелинов и полевых шпатов позволяет оценить начальное изотопное отношение аргона  $\sim 1000-1200$ , которое в дальнейшем изменилось за счет добавки радиогенного  $^{40}\text{Ar}$ . Примечательно, что к этой оценке близки  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  отношения во флюиде, захваченном в разном количестве пироксенами, которые, как и апатиты, практически не содержат калия. Но при этом апатитом захвачен почти воздушный аргон (Рис. 5). При измельчении из апатитов выделяется обычно не более 4 %  $^4\text{He}$  и до 30 %  $^3\text{He}$  от общего количества в минерале (Табл. 1). Из-за того, что количество такого аргона незначительно, часто сопоставимо с обусловленной методикой измельчения и не всегда одинаковой контаминацией атмосферным воздухом, полученные данные по концентрациям изотопов аргона во флюидных включениях апатитов недостаточно надежны. Тем не менее, доля от общего содержания  $^{40}\text{Ar}$  здесь намного выше, чем  $^{36}\text{Ar}$ . Отношения  $^4\text{He}/^3\text{He}$  в газах флю-

идных включений, как правило, на порядок ниже, а  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  сопоставимы с таковыми кристаллической матрицы. Во флюидных включениях крупно-среднезернистых разновидностей апатита рудных залежей, считающихся более поздними, концентрации  $^3\text{He}$  заметно выше, а  $^4\text{He}/^3\text{He}$  отношения – ниже по сравнению с тонко-мелкокристаллической генерацией «сахаровидного» апатита. В целом не намечается корреляции концентраций одноименных изотопов и их отношений в газах, извлекаемых из апатита плавлением и измельчением.

Поскольку главными компонентами флюидных включений в хибинских минералах являются углеводородные газы [7], относительное время захвата которых можно оценить по величине  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ , уменьшающейся по мере снижения температуры [11], представляется полезным сравнить эти отношения в апатите и других минералах (Рис. 6). Сравнение приводит к выводу, что газовые включения в большинстве апатитов формировались при низких температурах позже основного этапа образования углеводородов, законсервированных большей частью в нефелинах при температурах 400-250 °С. Захват газов во включениях при меньших температурах, чем в апатитах, можно предполагать только для эвдиалитов, также характеризующихся повышенной насыщенностью твердыми и жидкими углеводородами [6]. Подобные конденсированные битумоиды отлагаются в поздних гидротермальных жилах на последней стадии минералообразования.

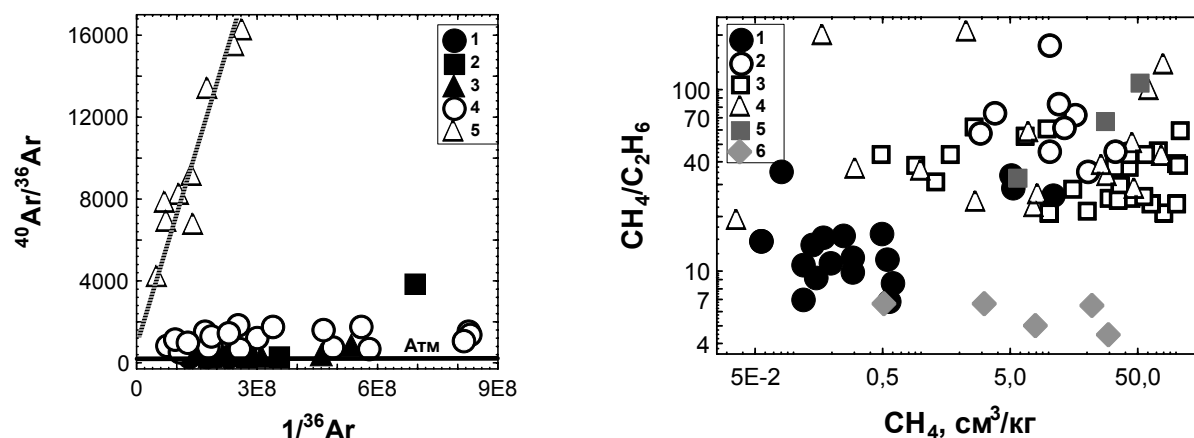


Рис. 5 (слева). Соотношения изотопов аргона. Условные обозначения см. на Рис. 1.

Рис. 6 (справа). Углеводородные газы во флюидных включениях хибинских минералов. 1 – апатит, 2 – пироксен, 3 – нефелин, 4 – щелочной полевои шпат, 5 – магнетит, 6 – эвдиалит.

Совокупность изложенных изотопно-газовых данных с учетом результатов предшествующих исследований позволяет сделать ряд предположений о характере эволюции флюида и некоторых условиях образования апатитов Хибинского массива. Мантийный щелочной расплав при подъеме на гипабиссальный уровень интенсивно дегазировался с потерей большей части первичных благородных газов, в первую очередь гелия, и еще на докристаллизационном этапе разбавлялся по механизму трансвапоризации коровым флюидом, представлявшим собой молодые на тот момент метеорные воды с растворенным воздухом. В дальнейшем магматическая кристаллизация могла происходить в относительно закрытой системе. При этом часть летучих компонентов захватывалась матрицей формирующихся минералов, другая часть переходила в равновесную флюидную фазу и позже консервировалась во флюидных включениях. По мере снижения температуры система становилась все более открытой и взаимодействие остаточного магматического флюида с циркулирующими метеорными водами усиливалось. При смешении поверхностного и магматического флюидов неизбежно нарушалось равновесие в системе флюид-кристаллы, ранее сформированные минералы вынуждены были приспосабливаться к новым условиям. Участие метеорных вод в минералообразовании Хибинского плутона предполагалось также на основе изотопного состава благородных газов [15] и кислорода [2, 17].

Для апатитовых месторождений Хибинского массива характерны признаки неравновесности процессов формирования пород с последующим интенсивным развитием пегматитов и низкотемпературных жильных образований [3–5, 14]. Апатит, являясь наиболее устойчивым и широко распространенным в земной коре минералом фосфора, вместе с тем легко реагирует на изменения внешних условий. В щелочных массивах в одной и той же породе различаются генерации этого минерала с признаками образования от раннемагматического этапа и до развития инфильтрационных кор выветривания. Свидетельствами перекристаллизации апатита и развития его вторичных генераций в породах Хибин служат широкий интервал температур гомогенизации флюидных включений, неоднородности состава, а также часто наблюдаемая зональность, выявленная люминесцентным методом [19]. С этим согласуются и изотопно-газовые характеристики апатита.

Кристаллы апатита или центральные их части, не подвергшиеся поздней перекристаллизации, в большей степени сохранили магматический флюид, в частности, гелий с низким  $^4\text{He}/^3\text{He}$  отношением. Кристаллы или их внешние зоны, преобразованные при низких температурах, утратили ранее сформированные флюидные вклю-

чения, захватив газы с почти воздушным отношением  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в матрицу или очень мелкие, не вскрываемые измельчением включения. Этим же могут быть обусловлены различия изотопного состава гелия в апатитах двух основных морфологических типов. В более крупнозернистых разностях выше вероятность сохранения центральной части кристаллов от низкотемпературных постмагматических преобразований.

Авторы благодарят И.Л. Каменского, выполнившего большую часть масс-спектрометрических измерений. Работы проводились в рамках тем 4-2004-2901 и 4-2004-3802 Геологического института КНЦ РАН и поддержаны грантами РФФИ (00-05-64174) и ИНТАС (94-2621, 01-0244).

### Список литературы

1. Арзамасцев А.А., Беа Ф., Беляцкий Б.В. и др. Палеозойские процессы плюм-литосферного взаимодействия в северо-восточной части Балтийского щита: длительность, объемы, условия магмогенерации // Геология и полезные ископаемые Кольского п-ова. Т. 2. – Апатиты: Изд-во МУП «Полиграф», 2002. – С. 104-145.
2. Борщевский Ю.А., Борисова С.Л., Медведовская Н.И. и др. Изотопные особенности минералов и пород Хибинско-Ловозерского комплекса и некоторые аспекты проблемы их генезиса // Зап. ВМО. 1987. № 5. С. 532-540.
3. Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. Тектонические перколяционные зоны в Хибинском массиве // Физика Земли. 1998. № 10. С. 40-45.
4. Дудкин О.Б. Гигантские концентрации фосфора в Хибинах // Геол. руд. м-ний. 1993. № 3. С. 195-204.
5. Дудкин О.Б. Минералого-геохимические признаки крупнейших эндогенных месторождений фосфора // Зап. РМО. 2005. № 1. С. 34-43.
6. Икорский С.В. Органическое вещество в минералах изверженных горных пород (на примере Хибинского щелочного массива). – Л.: Наука, 1967. – 120 с.
7. Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. – СПб.: Наука, 1992. – 179 с.
8. Когарко Л.Н. Проблемы генезиса гигантских апатитовых и редкометалльных месторождений Кольского п-ова, Россия // Геол. руд. м-ний. 1999. № 5. С. 387-403.
9. Когарко Л.Н., Романчев Б.П. Фазовые равновесия в щелочных расплавах // Зап. ВМО. 1982. № 3. С. 167-182.
10. Маракушев А.А., Сук Н.И., Новиков М.П. Рудоносность щелочных магматических комплексов // Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. – М.: Наука, 1998. – С. 131-143.
11. 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.
12. 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. Тр. II Межд. семинара. – Иркутск: Изд-во СО РАН, 2002. – С. 214-235.
13. 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: Изд-во СО РАН, 2001. – С. 129-142.
14. Нивин В.А., Коноплева Н.Г., Трелоар П., Икорский С.В. Формы нахождения, взаимосвязь и проблемы происхождения углеродистых соединений в породах Хибинского щелочного массива // Плюмы и проблема глубинных источников щелочного магматизма. Тр. III Межд. семинара. Иркутск: Изд-во СО РАН, 2003. С. 126-143.
15. Толстихин И.Н., Каменский И.Л., Шарков И.В. и др. Изотопы легких инертных газов в карбонатах Кольского п-ова. Препринт. – Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1985. – 42 с.
16. Толстихин И.Н., Каменский И.Л., Марти Б. и др. Идентификация вещества нижнементийного плюма в девонских щелочно-ультраосновных-карбонатитовых комплексах Кольского п-ова на основании изотопии благородных газов и радиоактивных элементов. Препринт. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1999. – 97 с.
17. Ульянов А.А., Устинов В.И., Турчкова А.Г., Пеков И.В. Изотопный состав кислорода минералов из высокощелочных пород Хибинского массива, Кольский п-ов, Россия // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Геология. 2001. № 3. С. 54-63.
18. Kramm U., Kogarko L.N. Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero agpaitic centres, Kola Alkaline Province, Russia // Lithos. 1994. N 32. P 225-242.
19. Potter J. The characterisation and origin of hydrocarbons in alkaline rocks of the Kola alkaline province. A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements of Kingston University for the degree of Doctor of Philosophy. 2000.
20. 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.

## МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ИЗ КСЕНОЛИТОВ В НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТАХ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

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

Основу систематического описания ловозерских минералов составляют фундаментальные работы К.А. Власова и др. [2], Е.И. Семенова [4], А.П. Хомякова [5] и И.В. Пекова [3]. В них основное внимание уделено минералогии ультращелочных пегматитовых и гидротермальных жил. Этот пробел в отношении главных типов пород восполнили И.В. Буссен и А.С. Сахаров [1], но у них почти отсутствуют данные о редких минералах. Данная статья призвана дать краткую минералого-петрографическую характеристику чрезвычайно интересному комплексу пород, предшествующему щелочным сиенитам: вулканогенно-осадочным породам ловозерской свиты и связанным с ними жилам гранитных пегматитов.

Ловозерский щелочной массив сложен, в основном, ритмично чередующимися слоями нефелиновых сиенитов фойяит-луавритового ряда и ийолит-уртитов с переходными породами ряда ювит-малиньит, падающими под углом 5–10 ° к центру. Замыкает разрез монотонная субгоризонтальная толща эвдиалитовых луавритов мощностью до 600 м с участками их (авто) метасоматической переработки, выраженными пойкилитовыми луавритами, обогащенными редкометаллическими минералами (мурманитом, ломоносовитом, ловозеритом, лампрофиллитом и др.). Среди пород расслоенного комплекса распространены послойные линзы пойкилитовых (нефелиновых, содалитовых, нозеановых) сиенитов (от нескольких метров в диаметре и дециметров мощностью до нескольких километров в диаметре и первых сотен метров мощностью), скорее всего, представляющие метасоматически переработанные вмещающие породы. По всему почти километровому разрезу в них заключены сопоставимые по размерам с линзами пойкилитовых щелочных сиенитов ксенолиты вулканогенно-осадочных пород ловозерской свиты и архейских гранитогнейсов Кольско-Норвежского мегаблока. Форма ксенолитов изменяется от пластовой до почти изометричной, размеры – от первых метров до первых километров. В последнем случае следует говорить о серии ксенолитов, разделенных тонкими прослоями щелочных пород. Резко несогласный контакт вулканогенно-осадочных пород с архейскими гранито-гнейсами маркируется слоем базальных конгломератов с округлыми и остроугольными, иногда причудливой формы обломками (до 20 см) массивных базальтов, гранито-гнейсов, гранитных пегматитов и кварцевых жил без следов метасоматического изменения (Рис. 1).

По облику вулканогенно-осадочные породы весьма разнообразны. Это различной контрастности полосчатые породы черного, серого, разных оттенков коричневого вплоть до белого цветов. Зернистость от чрезвычайно тонкой в базальтах до средней и грубой в песчаниках и гравеллитах (Рис. 2). Породы – от отдельных слоев до всего объема ксенолита – представлены базальтами, в том числе оливковыми, с большим или меньшим участием метаморфизованного осадочного (включая пепловый) материала, до анхимономинеральных кварцитов и гравелитов. Соответственно, состав пород определяется количественными соотношениями всего пяти породообразующих минералов\*: диопсида ( $\text{Na}_2\text{O}$  0.8,  $\text{MgO}$  14.7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.3,  $\text{SiO}_2$  52.8,  $\text{CaO}$  22.5,  $\text{TiO}_2$  1.5,  $\text{MnO}$  0.2,  $\text{FeO}$  5.6,  $\Sigma$  100.4 мас. %) <sup>H</sup> – геденбергита ( $\text{Na}_2\text{O}$  3.4,  $\text{MgO}$  4.5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.4,  $\text{SiO}_2$  50.4,  $\text{K}_2\text{O}$  0.05,  $\text{CaO}$  17.9,  $\text{TiO}_2$  0.05,  $\text{MnO}$  0.7,  $\text{FeO}$  21.2,  $\Sigma$  98.5) <sup>K</sup>, альбита ( $\text{Na}_2\text{O}$  7.5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  24.1,  $\text{SiO}_2$  59.5,  $\text{K}_2\text{O}$  0.1,  $\text{CaO}$  5.4,  $\text{FeO}$  0.1,  $\text{SrO}$  1.7,  $\Sigma$  98.4) <sup>K</sup> – анортита ( $\text{Na}_2\text{O}$  4.2,

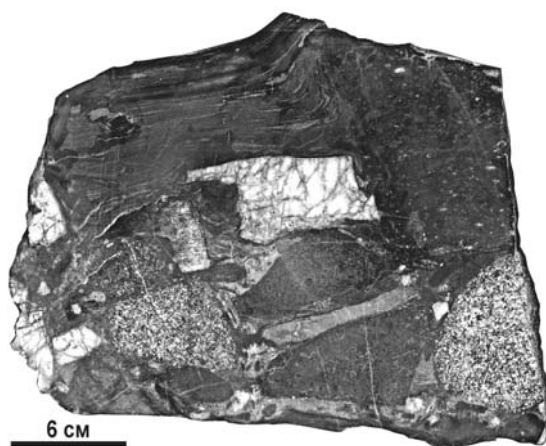


Рис. 1. Базальный конгломерат на контакте вулканогенно-осадочных пород ловозерской свиты с архейскими гранито-гнейсами. Ксенолит в луавритах г. Киткнюн.

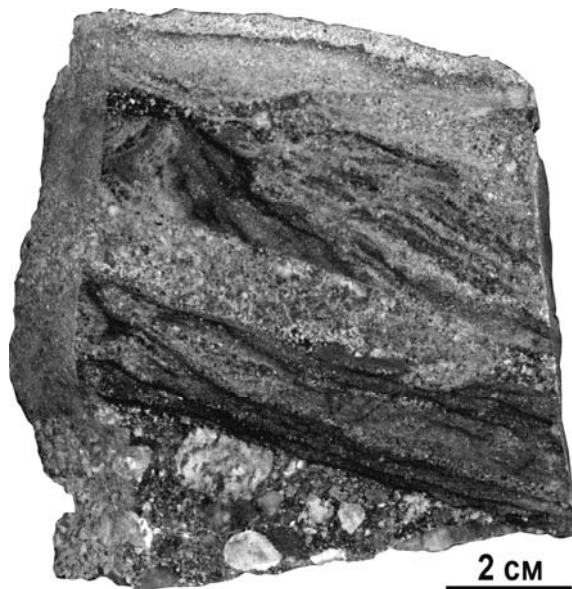


Рис. 2. Вулканогенно-осадочная порода г. Киткнюн.

\* Привязка образцов приведена после данных о химическом составе конкретного минерала: К – г. Киткнюн, Н – г. Нинчурт, С – г. Сэлсурт, Ст – г. Страшемпахк, Э – г. Энгпорр.

MgO 0.1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29.3, SiO<sub>2</sub> 52.4, K<sub>2</sub>O 0.2, CaO 13.7, TiO<sub>2</sub> 0.1, FeO 0.7, SrO 0.3, Σ 101.0)<sup>3</sup>, флогопита (Na<sub>2</sub>O 1.7, MgO 26.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.5, SiO<sub>2</sub> 41.9, K<sub>2</sub>O 7.9, CaO 0.1, TiO<sub>2</sub> 1.4, FeO 3.9, BaO 0.3, Σ 96.2)<sup>C</sup> – аннита (Na<sub>2</sub>O 0.1, MgO 8.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.3, SiO<sub>2</sub> 34.7, K<sub>2</sub>O 9.0, CaO 0.2, TiO<sub>2</sub> 2.7, MnO 0.1, FeO 19.5, Σ 92.2)<sup>K</sup>, форстерита (MgO 47.3, SiO<sub>2</sub> 39.8, CaO 0.1, TiO<sub>2</sub> 0.2, MnO 0.5, FeO 12.0, NiO 0.4, Σ 100.3)<sup>C</sup> и кварца. Геденбергит и аннит характерны для кварцитов и песчаников, диопсид и флогопит – для базальтов. В большинстве пород плагиоклазы представлены Na-членом, только в оливиновых базальтах г. Энгпорр зафиксирован анортит.

Распространенные акцессорные минералы нефенитизированных вулканогенно-осадочных пород: фторапатит (Na<sub>2</sub>O 0.1, SiO<sub>2</sub> 0.4, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 41.9, CaO 53.3, SrO 0.5, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, Σ 97.0)<sup>H</sup>, ильменит (MgO 5.7, SiO<sub>2</sub> 0.5, CaO 0.1, TiO<sub>2</sub> 51.3, MnO 1.1, FeO 38.7, Σ 97.4)<sup>C</sup>, Cr-Ti-магнетит (MgO 5.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.5, SiO<sub>2</sub> 0.4, CaO 0.1, TiO<sub>2</sub> 13.2, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.6, MnO 0.5, FeO 60.5, NiO 0.05, Σ 95.25)<sup>3</sup>, хромит (MgO 1.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.2, SiO<sub>2</sub> 0.4, CaO 0.1, TiO<sub>2</sub> 2.4, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.2, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36.0, MnO 0.9, FeO 51.3, NiO 0.2, ZnO 0.3, Σ 97.8)<sup>K</sup> и кальцит (MgO 0.2, SiO<sub>2</sub> 0.4, CaO 52.2, MnO 0.6, FeO 0.2, SrO 1.3, Σ 54.9)<sup>K</sup>. Много реже встречаются эпидит (Na<sub>2</sub>O 0.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.3, SiO<sub>2</sub> 38.7, CaO 23.0, MnO 0.05, FeO 9.9, Σ 97.15)<sup>H</sup>, циркон (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2, SiO<sub>2</sub> 32.5, CaO 0.3, FeO 0.2, ZrO<sub>2</sub> 63.6, HfO<sub>2</sub> 0.7, Σ 97.4)<sup>H</sup>, пирротин-2H (S 38.7, Fe 61.2, Ni 0.2, Σ 100.1)<sup>C</sup>, халькопирит (S 35.0, Fe 30.8, Cu 34.4, Σ 100.2)<sup>K</sup>, галенит (S 12.1, Fe 0.5, Pb 85.9, Σ 98.5)<sup>K</sup>, миллерит (S 35.6, Fe 1.9, Co 3.6, Ni 59.2, Cu 0.3, Σ 100.6)<sup>K</sup> и беспримесный флюорит<sup>H</sup>.

Из вторичных (метаморфогенных) минералов в составе пород установлены: апоильменитовые рутил (SiO<sub>2</sub> 0.4, CaO 0.5, TiO<sub>2</sub> 97.7, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1, FeO 0.2, Σ 98.9)<sup>K</sup> и титанит (Na<sub>2</sub>O 0.3, MgO 0.1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.4, SiO<sub>2</sub> 31.5, CaO 27.8, TiO<sub>2</sub> 34.6, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.2, FeO 1.8, Σ 98.7)<sup>K</sup>, аподиопсидовые актинолит (Na<sub>2</sub>O 0.6, MgO 20.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.1, SiO<sub>2</sub> 55.5, K<sub>2</sub>O 0.05, CaO 12.5, TiO<sub>2</sub> 0.2, MnO 0.1, FeO 4.0, Σ 94.95)<sup>K</sup>, магнезиальная роговая обманка (Na<sub>2</sub>O 2.8, MgO 22.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.6, SiO<sub>2</sub> 52.0, K<sub>2</sub>O 0.05, CaO 11.1, TiO<sub>2</sub> 1.9, MnO 0.1, FeO 4.0, NiO 0.07, Σ 98.92)<sup>C</sup>, эденит (Na<sub>2</sub>O 2.9, MgO 14.1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.6, SiO<sub>2</sub> 43.8, K<sub>2</sub>O 0.15, CaO 11.0, TiO<sub>2</sub> 1.2, MnO 0.3, FeO 11.5, Σ 93.55)<sup>K</sup> и магнезиогастингсит (Na<sub>2</sub>O 3.6, MgO 14.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.1, SiO<sub>2</sub> 44.9, K<sub>2</sub>O 0.3, CaO 11.2, TiO<sub>2</sub> 1.9, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.05, MnO 0.25, FeO 11.0, Σ 99.0)<sup>K</sup>, апофлогопитовые (апоаннитовые) клинохлор (MgO 24.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.6, SiO<sub>2</sub> 32.5, CaO 0.2, TiO<sub>2</sub> 0.1, MnO 0.1, FeO 12.3, Σ 84.8)<sup>H</sup> и шамозит (MgO 3.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.2, SiO<sub>2</sub> 28.1, K<sub>2</sub>O 0.1, CaO 0.3, TiO<sub>2</sub> 0.15, MnO 0.4, FeO 31.4, Σ 83.45)<sup>K</sup>, апофорстеритовые антигорит (MgO 24.9, SiO<sub>2</sub> 40.7, CaO 0.7, MnO 0.2, FeO 13.4, Σ 79.9)<sup>K</sup> и гриналит (MgO 8.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2, SiO<sub>2</sub> 44.9, K<sub>2</sub>O 0.03, CaO 0.8, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.04, MnO 0.4, FeO 29.8, NiO 0.2, ZnO 0.07, Σ 85.14)<sup>K</sup>, апопирротиновые пирит (S 53.5, Fe 46.3, Co 0.02, Ni 0.6, Σ 100.42)<sup>K</sup> и марказит (S 53.2, Fe 45.0, Co 0.02, Ni 0.2, Σ 98.42)<sup>K</sup>, апохалькопиритовый халькозин (S 19.6, Fe 0.7, Cu 78.6, Σ 98.9)<sup>K</sup>.

Породы ловозерской свиты конформны вмещающим нефелиновым сиенитам. Контакты между ними всегда резкие, но микроскопическими методами в вулканогенно-осадочных породах отчетливо фиксируется фенитизация (замещение авгита эгирином и щелочными амфиболами, среднего плагиоклаза – альбитом и микроклином, ильменита – титанитом и лоренценитом, нефелинизация, эвдиалитизация, появление послойной вкрапленности лопарита, пироклора и др.), плавно спадающая от контакта со щелочными породами вглубь ксенолита. В результате фенитизации вулканогенно-осадочных пород образуются еще около 50 минералов: альбит (Na<sub>2</sub>O 10.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.9, SiO<sub>2</sub> 65.2, K<sub>2</sub>O 0.2, CaO 2.5, TiO<sub>2</sub> 0.03, FeO 0.1, Σ 100.33)<sup>K</sup>, микроклин (Na<sub>2</sub>O 1.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.7, SiO<sub>2</sub> 65.5, K<sub>2</sub>O 14.5, CaO 0.04, TiO<sub>2</sub> 0.06, FeO 0.3, BaO 0.2, Σ 100.7)<sup>K</sup>, анортоклаз (Na<sub>2</sub>O 4.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.2, SiO<sub>2</sub> 66.8, K<sub>2</sub>O 10.6, CaO 0.03, FeO 0.5, Σ 100.53)<sup>3</sup>, нефелин (Na<sub>2</sub>O 16.9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 32.1, SiO<sub>2</sub> 44.5, K<sub>2</sub>O 5.9, FeO 1.5, Σ 100.9)<sup>K</sup>, содалит (Na<sub>2</sub>O 24.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 31.2, SiO<sub>2</sub> 39.1, Cl 7.0, K<sub>2</sub>O 0.02, CaO 0.04, FeO 0.7, Σ 102.66)<sup>K</sup>, канкринит (Na<sub>2</sub>O 20.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.4, SiO<sub>2</sub> 36.8, K<sub>2</sub>O 2.6, CaO 0.2, FeO 0.3, Σ 88.7)<sup>3</sup>, натролит (Na<sub>2</sub>O 16.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26.2, SiO<sub>2</sub> 48.3, CaO 0.1, FeO 0.06, Σ 90.66)<sup>3</sup>, анальцит (Na<sub>2</sub>O 13.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.9, SiO<sub>2</sub> 54.8, K<sub>2</sub>O 0.1, CaO 0.1, FeO 0.1, Σ 90.7)<sup>K</sup>, эгирин (Na<sub>2</sub>O 15.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.13, SiO<sub>2</sub> 53.5, CaO 0.14, TiO<sub>2</sub> 1.4, MnO 0.06, FeO 27.9, Σ 98.43)<sup>K</sup>, магнезиоарфведсонит (Na<sub>2</sub>O 9.0, MgO 11.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.3, SiO<sub>2</sub> 53.3, K<sub>2</sub>O 1.2, CaO 1.8, TiO<sub>2</sub> 1.7, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.14, MnO 0.4, FeO 16.6, Σ 98.04)<sup>K</sup>, калиевый арфведсонит (Na<sub>2</sub>O 8.3, MgO 7.1, SiO<sub>2</sub> 54.0, K<sub>2</sub>O 3.6, CaO 0.4, TiO<sub>2</sub> 0.1, MnO 0.6, FeO 22.9, Σ 97.0)<sup>K</sup>, магнезиорибекит (Na<sub>2</sub>O 6.3, MgO 19.1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, SiO<sub>2</sub> 55.4, K<sub>2</sub>O 2.6, CaO 4.2, TiO<sub>2</sub> 0.8, MnO 0.45, FeO 6.2, NiO 0.05, Σ 95.5)<sup>3</sup>, керсутит (Na<sub>2</sub>O 7.1, MgO 5.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.7, SiO<sub>2</sub> 49.0, K<sub>2</sub>O 1.7, CaO 7.2, TiO<sub>2</sub> 5.2, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.06, MnO 0.4, FeO 14.1, Σ 94.16)<sup>3</sup>, новообразованный титанит (Na<sub>2</sub>O 1.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25, SiO<sub>2</sub> 31.4, K<sub>2</sub>O 0.1, CaO 25.5, TiO<sub>2</sub> 38.2, MnO 0.1, FeO 0.8, SrO 0.3, ZrO<sub>2</sub> 0.2, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.6, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, Σ 99.45)<sup>K</sup>, эвдиалит (Na<sub>2</sub>O 14.1, MgO 0.05, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.15, SiO<sub>2</sub> 50.9, Cl 0.8, K<sub>2</sub>O 0.5, CaO 10.5, TiO<sub>2</sub> 0.35, MnO 1.5, FeO 5.2, SrO 2.8, ZrO<sub>2</sub> 11.5, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.4, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, Σ 99.45)<sup>K</sup>, дэлит (Na<sub>2</sub>O 0.35, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.24, SiO<sub>2</sub> 62.2, Cl 0.06, K<sub>2</sub>O 16.1, CaO 0.07, TiO<sub>2</sub> 0.25, MnO 0.25, FeO 0.03, SrO 0.23, ZrO<sub>2</sub> 20.9, Σ 100.68)<sup>K</sup>, нарсарсукиит (Na<sub>2</sub>O 15.9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5, SiO<sub>2</sub> 63.4, K<sub>2</sub>O 0.1, TiO<sub>2</sub> 15.0, MnO 0.14, FeO 3.5, ZrO<sub>2</sub> 0.5, Σ 99.04)<sup>K</sup>, лоренценит (Na<sub>2</sub>O 17.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, SiO<sub>2</sub> 35.0, CaO 0.2, TiO<sub>2</sub> 44.5, FeO 0.8, ZrO<sub>2</sub> 0.1, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.0, Σ 99.5)<sup>C</sup>, виноградовит (Na<sub>2</sub>O 9.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.6, SiO<sub>2</sub> 47.5, K<sub>2</sub>O 1.5, CaO 0.1, TiO<sub>2</sub> 32.5, FeO 0.3, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.9, Σ 94.6)<sup>C</sup>, лампрофиллит (Na<sub>2</sub>O 11.6, MgO 0.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2, SiO<sub>2</sub> 31.5, K<sub>2</sub>O 0.4, CaO 0.3, TiO<sub>2</sub> 30.2, MnO 5.1, FeO 2.2, SrO 15.6, BaO 0.5, Σ 98.1)<sup>C</sup>, карнасутиит (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.6, SiO<sub>2</sub> 34.8, K<sub>2</sub>O 0.2, CaO 0.5, TiO<sub>2</sub> 13.7, FeO 1.8, ZrO<sub>2</sub> 0.3, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.6, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.8, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.4, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.2, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, ThO<sub>2</sub> 0.6, Σ 80.5)<sup>K</sup>, нептунит (Na<sub>2</sub>O 7.2, MgO 0.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2, SiO<sub>2</sub> 52.9, K<sub>2</sub>O 5.0, TiO<sub>2</sub> 16.4, MnO 6.4, FeO 9.7, BaO 0.4, Σ 98.7)<sup>3</sup> и манган-нептунит (Na<sub>2</sub>O 7.9, MgO 0.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, SiO<sub>2</sub> 54.2, K<sub>2</sub>O 5.1, TiO<sub>2</sub> 17.3, MnO 12.7, FeO 1.0, ZrO<sub>2</sub> 0.9, Σ 99.75)<sup>C</sup>, ломоносовит (Na<sub>2</sub>O 19.7, MgO 1.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.04, SiO<sub>2</sub> 26.3, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8.2, K<sub>2</sub>O 0.2, CaO 5.0, TiO<sub>2</sub> 24.4, MnO 2.0, FeO 1.9, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.6, Σ 93.34)<sup>C</sup>, лопарит (Na<sub>2</sub>O 9.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, SiO<sub>2</sub> 0.4, CaO 2.5, TiO<sub>2</sub> 41.4, FeO 0.3, SrO 2.0, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 9.0, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.5, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.3, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.1, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.8, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.16, ThO<sub>2</sub> 0.8, Σ 101.06)<sup>K</sup>, Na-U-пироклор (Na<sub>2</sub>O 7.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, SiO<sub>2</sub> 0.3, CaO 7.8, TiO<sub>2</sub> 9.4, MnO 0.2, FeO 0.2, SrO 3.2, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 42.4, BaO 0.2, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.2, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.7, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.7, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.1, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.5, PbO 0.9, UO<sub>2</sub> 12.8, Σ 94.1)<sup>C</sup>, Sr-REE-фторапатит (F 2.9, Na<sub>2</sub>O 3.3, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 34.6, CaO 23.9, SrO 18.8, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.8, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.7, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.8, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.1, ThO<sub>2</sub> 0.7, Σ 101.6)<sup>C</sup>, бритолит (Na<sub>2</sub>O 1.2, MgO 0.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, SiO<sub>2</sub> 7.3, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 17.4, K<sub>2</sub>O 0.5, CaO 8.4, TiO<sub>2</sub> 5.2, MnO 0.3, FeO 0.3, SrO 1.4, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.4, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.9, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.1, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.5, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, ThO<sub>2</sub> 0.8, Σ 76.4)<sup>C</sup>, монацит (SiO<sub>2</sub> 1.3, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 29.1, CaO 4.3, FeO 0.5, SiO<sub>2</sub> 15, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.0, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 27.2, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.9, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.2, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, ThO<sub>2</sub>

0.5,  $\Sigma$  94.8)<sup>C</sup>, сфалерит (S 33.7, Mn 0.1, Fe 0.3, Zn 66.5,  $\Sigma$  100.6 мас. %) <sup>C</sup> и никелин (Fe 0.1, Co 2.8, Ni 41.7, Zn 0.4, As 55.2,  $\Sigma$  100.2)<sup>C</sup>.

При изменении «первичных» минералов фенитов образуются декатионированные U-пироксид (Na<sub>2</sub>O 0.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, SiO<sub>2</sub> 0.5, CaO 6.2, TiO<sub>2</sub> 10.1, FeO 0.7, SrO 3.4, ZrO<sub>2</sub> 0.3, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 39.7, BaO 1.6, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.6, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.9, PbO 0.9, UO<sub>2</sub> 13.3,  $\Sigma$  82.3)<sup>K</sup>, стронциопироксид и плумбопироксид, аполомоносодитовые минералы ряда гутковит-Мн (Na<sub>2</sub>O 0.5, MgO 0.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1, SiO<sub>2</sub> 42.8, K<sub>2</sub>O 4.6, CaO 5.4, TiO<sub>2</sub> 21.8, MnO 4.5, FeO 0.6, SrO 1.0, ZrO<sub>2</sub> 0.4, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5.0, BaO 0.25,  $\Sigma$  87.15)<sup>C</sup> – кузьменкоит-Мн (Na<sub>2</sub>O 1.6, MgO 0.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, SiO<sub>2</sub> 43.2, K<sub>2</sub>O 7.8, CaO 0.6, TiO<sub>2</sub> 23.4, MnO 3.7, FeO 0.6, ZnO 0.1, SrO 0.1, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.3,  $\Sigma$  84.4)<sup>C</sup> и анатаз (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.3, SiO<sub>2</sub> 7.4, CaO 0.1, TiO<sub>2</sub> 72.4, FeO 2.9, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.3,  $\Sigma$  85.4)<sup>C</sup>, а также развивающиеся при изменении Мн- и Fe-содержащих минералов гетит (MgO 0.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5, SiO<sub>2</sub> 2.0, CaO 0.3, TiO<sub>2</sub> 0.4, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.7, MnO 0.1, FeO 74.3,  $\Sigma$  79.7)<sup>H</sup> и гидроксиды марганца.

В вулканогенно-осадочных породах г. Киткнун встречаются различной мощности (от первых до 80 см) секущие и послойные жилы гранитных пегматитов (Рис. 3) с необычной редкометалльной минерализацией, во многом похожей на таковую жильного комплекса щелочных гранитов. Сложены они кристаллами микроклина, эльпидита (Na<sub>2</sub>O 8.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, SiO<sub>2</sub> 60.4, K<sub>2</sub>O 0.3, CaO 0.05, ZrO<sub>2</sub> 19.9, HfO<sub>2</sub> 0.2,  $\Sigma$  89.6), эгирина, флогопита (MgO 18.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.0, SiO<sub>2</sub> 40.7, K<sub>2</sub>O 9.3, TiO<sub>2</sub> 2.6, MnO 0.9, FeO 11.5, ZnO 0.2,  $\Sigma$  94.4) и ильменита (MgO 0.1, SiO<sub>2</sub> 0.1, TiO<sub>2</sub> 46.9, MnO 15.9, FeO 31.7, ZnO 0.3, ZrO<sub>2</sub> 0.15, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.1,  $\Sigma$  97.25), растущими от зальбандов внутрь кварцевой осевой зоны иногда с мелкозернистыми альбитовыми сегрегациями. В осевых кварцевых зонах – в пустотах, инкрустированных кристаллами кварца и альбита, и непосредственно в массе кварца – установлены еще 15 минералов: эльпидит второй генерации (Na<sub>2</sub>O 9.1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.08, SiO<sub>2</sub> 59.2, ZnO 0.04, SrO 0.3, ZrO<sub>2</sub> 20.4, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5,  $\Sigma$  89.62), эпидидимит (Na<sub>2</sub>O 13.3, SiO<sub>2</sub> 77.2, K<sub>2</sub>O 0.04,  $\Sigma$  90.54), циркон (SiO<sub>2</sub> 32.6, FeO 0.2, ZrO<sub>2</sub> 66.8, HfO<sub>2</sub> 0.7,  $\Sigma$  100.3), пектолит (Na<sub>2</sub>O 9.6, SiO<sub>2</sub> 55.0, CaO 33.3, MnO 0.5, FeO 0.3,  $\Sigma$  98.7), рихтерит (Na<sub>2</sub>O 6.6, MgO 19.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.06, SiO<sub>2</sub> 55.9, K<sub>2</sub>O 1.1, CaO 5.6, TiO<sub>2</sub> 0.2, MnO 0.2, FeO 5.7,  $\Sigma$  94.36), сфалерит (S 32.9, Mn 0.01, Zn 67.4,  $\Sigma$  100.31) и образующийся за счет него гемиморфит (SiO<sub>2</sub> 26.2, ZnO 69.3,  $\Sigma$  95.5), зональные кристаллы пироксидов (Na<sub>2</sub>O 1.1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.04, SiO<sub>2</sub> 9.4, K<sub>2</sub>O 0.4, CaO 4.2, TiO<sub>2</sub> 0.2, FeO 0.4, ZnO 0.7, SrO 1.8, ZrO<sub>2</sub> 0.7, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 58.8, BaO 0.4, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.0, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.8, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.8, PbO 4.6,  $\Sigma$  89.84) – цериопироксид (Na<sub>2</sub>O 0.25, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6, SiO<sub>2</sub> 6.3, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.4, K<sub>2</sub>O 0.2, CaO 0.25, TiO<sub>2</sub> 1.7, FeO 0.8, ZnO 1.6, SrO 2.6, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, ZrO<sub>2</sub> 0.9, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 49.4, BaO 0.9, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.9, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.3, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.4, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.9, PbO 2.9, UO<sub>2</sub> 2.0,  $\Sigma$  84.6) – плумбопироксид (Na<sub>2</sub>O 0.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, SiO<sub>2</sub> 6.5, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.3, K<sub>2</sub>O 0.3, CaO 0.2, TiO<sub>2</sub> 1.6, FeO 1.1, ZnO 1.7, SrO 0.7, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, ZrO<sub>2</sub> 3.4, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 42.7, BaO 0.6, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.9, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.7, PbO 26.4, ThO<sub>2</sub> 0.5, UO<sub>2</sub> 0.8,  $\Sigma$  95.7), зональные сферолиты терновита (MgO 3.4, SiO<sub>2</sub> 0.08, CaO 1.3, TiO<sub>2</sub> 0.4, ZnO 2.6, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 74.5,  $\Sigma$  82.28) – хошелагаита (MgO 0.5, SiO<sub>2</sub> 0.4, CaO 7.1, TiO<sub>2</sub> 0.4, ZnO 0.3, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 70.0, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1,  $\Sigma$  78.8), рабдофан-(Ce) (SiO<sub>2</sub> 0.5, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 23.2, K<sub>2</sub>O 0.1, CaO 1.7, ZnO 0.6, SrO 2.0, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.9, BaO 0.3, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.4, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29.6, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.6, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.9, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.4,  $\Sigma$  86.20), вернадит (SiO<sub>2</sub> 0.3, K<sub>2</sub>O 0.4, CaO 0.08, MnO 78.4, FeO 0.1, ZnO 2.7, BaO 0.2, PbO 0.2,  $\Sigma$  82.38), романешит (SiO<sub>2</sub> 0.5, K<sub>2</sub>O 0.2, CaO 0.2, MnO 66.8, ZnO 3.4, BaO 11.2, PbO 0.2,  $\Sigma$  82.5) и гетит (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, SiO<sub>2</sub> 8.6, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 69.4, ZnO 1.8,  $\Sigma$  80.2).

Помимо гранитных пегматитов, вулканогенно-осадочные породы, особенно фенитизированные, рассекаются жилами щелочных пегматитов и гидротермалитов, с которыми также связана необычная гибридная или чисто щелочная ассоциация минералов [3, 4], но ее обсуждение выходит за рамки данной работы.

Таким образом, формирование Ловозерского массива начинается с отложения мелководных вулканогенно-осадочных толщ трапповой формации (конгломераты, гравеллиты, кварциты, переслаивающиеся с базальтами (в том числе оливковыми) и их эффузивными (пепловыми ?) аналогами. Затем происходило образование жил щелочно-гранитных пегматитов микроклино-



Рис. 3. Жила кварцево-микроклинового гранитно-пегматита в вулканогенно-осадочных породах из ксенолита в лавиритах г. Киткнун.

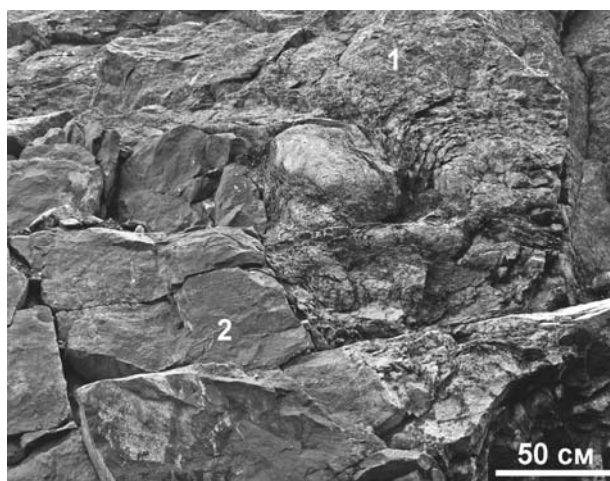


Рис. 4. Шаровая отдельность нефелиновых сиенитов (1) на их контакте с вулканогенно-осадочными породами (2) г. Куйвчорр.

кварцевого и эльпидито-микроклино-кварцевого состава. Периодическое излияние низкотемпературных щелочных расплавов главного этапа формирования массива сопровождалось, в отличие от Хибинского массива [6], ничтожно слабыми процессами фенитизации и ороговикования вулканогенно-осадочных пород, но более заметным приконтактовым изменением самих нефелиновых сиенитов, для которых, в частности, типична шаровая отдельность по контакту с ксенолитами вулканогенно-осадочных пород (Рис. 4). Вероятно, частичная ассимиляция вулканогенно-осадочных пород все же происходила. Речь идет, прежде всего, о крупнейшем в Ловозерских тундрах поле вулканогенно-осадочных пород г. Куйвчорр и связанных с ним, по крайней мере пространственно, необычных для этого массива высококальциевых апатито-титанитовых породах, аналогичных таковым Хибинского массива.

Работы проводились в рамках темы НИР 4-2004-3201 Геологического института КНЦ РАН и проектов МПР РФ 51-2001-1/1, 4-26/598 при финансовой поддержке ОАО «Апатит» и ЗАО «Минералы Лапландии». В полевых работах большую помощь оказали Т.В. Цветкова и В.Г. Иванюк, которым мы весьма признательны.

### ***Список литературы***

1. Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского массива. – Л.: Наука, 1972. – 296 с.
2. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 623 с.
3. Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. – М.: Изд-во “Земля”, 2001. – 464 с.
4. Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского массива. – М.: Наука, 1972. – 307 с.
5. Хомяков А.П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. – М.: Наука, 1990. – 195 с.
6. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. – М.: Изд-во “Земля”, 1999. – 326 с.



# ПАЛЕОЗОЙСКИЙ ОСНОВНОЙ-УЛЬТРАОСНОВНОЙ МАГМАТИЗМ НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. ИОКАНЬГА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

М.Н. Петровский, Л.С. Петровская, А.В. Базай  
Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

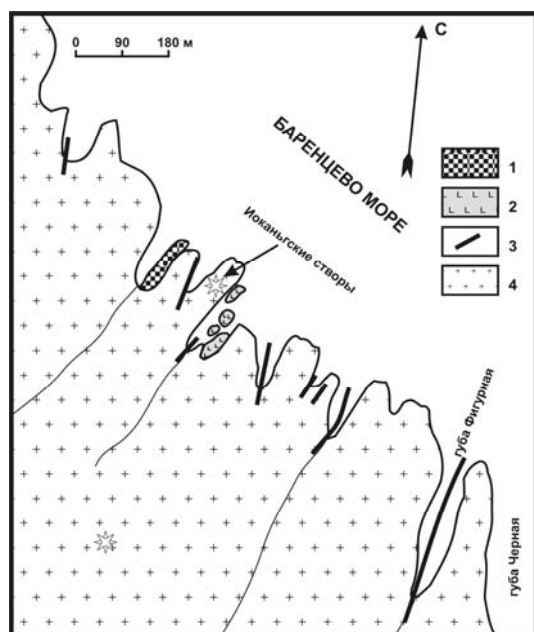


Рис. 1. Схема расположения изученных массивов в р-не Иоканьгских створов. 1 – тешениты; 2 – пироксениты; 3 – дайки метагаббро; 4 – мигматит-граниты.

**Пироксениты** – массивные средне-крупнозернистые черные породы. Микроскопически структура изменяется от панидиоморфной с элементами пойкилитовой до гипидиоморфной в зависимости от вариаций содержания мелано- и лейкократовых минералов. Минеральный состав (об. %): диопсид 54-60, оливин 7-15, натролит и кальцит 10-14, титаномagnetит и ильменит 7-10, альбит 5-9, флогопит 3-5, амфибол 2-3, серпентин, апатит – 3, нефелин – ед. зерна.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) ультраосновных-основных пород р-на Иоканьгских створов.

Компоненты	524/03	525/03	526/03	526A/03	520/03	522/03	523/03	518/03	544/03	528/03	527/03
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	48.20	40.10	46.76	40.30	49.51	48.72	46.26	45.33	46.20	54.81	51.08
TiO <sub>2</sub>	1.97	4.33	1.90	4.32	1.48	1.43	2.27	2.90	2.99	3.02	3.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.48	4.80	6.35	4.75	7.44	7.26	7.90	6.18	6.87	15.43	12.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.76	5.42	2.77	5.40	5.64	4.43	4.11	4.77	5.55	2.01	4.64
FeO	8.26	10.45	8.22	10.60	5.80	6.51	9.59	12.11	11.52	5.84	7.18
MnO	0.20	0.21	0.20	0.21	0.19	0.15	0.18	0.20	0.18	0.12	0.14
MgO	11.39	13.62	11.13	13.55	8.98	9.35	11.79	10.13	10.19	3.13	6.53
CaO	14.48	14.77	15.88	13.80	12.89	12.98	9.95	12.05	8.48	3.55	5.64
Na <sub>2</sub> O	2.94	2.55	2.71	2.61	3.52	3.16	3.80	2.41	3.21	6.77	3.46
K <sub>2</sub> O	1.35	0.60	1.59	0.30	2.24	2.32	1.09	2.59	1.83	3.88	3.78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	1.43	0.23	1.40	0.17	0.18	0.24	0.23	0.16	0.58	0.40
S	0.08	0.17	0.04	0.17	0.05	0.08	0.03	0.07	0.05	0.04	0.04
F	0.14	0.24	0.13	0.24	0.13	0.50	0.17	0.14	0.11	0.02	0.02
Cl	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
CO <sub>2</sub>	0.43	0.56	0.83	0.55	0.67	0.44	0.77	0.67	1.04	0.00	0.59
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.14	0.30	0.38	0.35	0.21	0.78	0.16	0.20	0.45	0.10	0.10
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.91	0.56	0.98	1.14	1.66	1.61	1.46	0.53	1.01	0.77	0.47
Сумма	99.89	100.11	100.11	99.70	100.58	99.90	99.77	100.53	99.85	100.08	99.98

Примечания: 1-4 – полевошпат-оливиновые пироксениты; 5-7 – эндоконтактовые оливиновые тешениты; 8-9 – оливиновые тешениты; 10 – пуласкит; 11 – оливиновый латит.

Таблица 2. Химический и минеральный составы (мас. %) оливинов и клинопироксенов.

Компоненты	Оливины					Клинопироксены						
	524/03		526A/03		527/03	524/03		526A/03		527/03		528/03
SiO <sub>2</sub>	39.07	38.99	40.22	39.75	39.76	54.27	53.65	52.13	51.72	50.06	50.10	49.22
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.03	0.06	0.08	0.45	0.71	0.90	1.21	1.63	2.70	2.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	1.60	2.18	2.10	1.78	3.26	3.15	3.68
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.09	0.11	0.08	0.02	0.68	0.12	0.15	0.18	0.31	-	-
FeO*	16.70	16.35	15.14	15.78	14.82	6.65	8.23	6.93	5.99	7.45	8.22	9.61
MnO	0.44	0.51	0.22	0.14	0.60	0.14	0.18	0.08	0.05	0.21	0.17	0.19
MgO	43.17	43.15	44.28	44.00	44.59	14.92	13.64	14.96	16.00	15.72	15.23	13.27
CaO	0.15	0.31	0.17	0.18	0.45	21.23	21.12	21.85	22.10	20.08	19.88	20.65
NiO	0.30	0.30	0.04	0.05	0.07	-	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	0.61	1.08	0.78	0.54	0.98	0.56	1.25
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	99.97	99.74	100.21	100.04	100.39	100.55	100.91	99.88	99.57	99.70	100.01	100.10
f, %	17.84	17.53	16.10	16.75	15.72	20.01	25.29	20.63	17.36	21.01	23.25	28.90
en	-	-	-	-	-	43.99	40.79	43.29	45.39	45.78	44.62	39.60
fs	-	-	-	-	-	11.00	13.81	11.25	9.54	12.18	13.51	16.09
wo	-	-	-	-	-	45.01	45.40	45.46	45.08	42.02	41.87	44.31
fo	82.16	82.47	83.90	83.25	84.28	-	-	-	-	-	-	-
fa	17.84	17.53	16.10	16.75	15.72	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 3. Химический состав (мас. %) слюды и ильменитов.

Компоненты	Слюды						Ильмениты					
	524/03		528/03		527/03		524/03		528/03		527/03	
SiO <sub>2</sub>	40.49	40.50	38.02	38.23	37.94	37.87	-	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	4.11	4.13	4.35	4.35	5.54	5.40	53.88	53.80	51.25	52.10	51.78	52.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.92	11.94	13.86	13.71	11.24	11.31	0.13	0.08	0.15	0.15	0.11	0.09
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO*	12.81	12.80	18.71	18.69	14.70	14.65	43.92	43.85	45.57	44.54	46.11	44.26
MnO	0.03	0.03	0.10	0.10	0.11	0.11	0.82	0.88	2.30	2.30	1.70	2.84
MgO	18.46	18.47	13.14	13.16	17.33	17.44	1.21	1.33	0.45	0.67	0.23	0.25
CaO	0.08	0.08	0.13	0.10	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.58	0.57	0.54	0.39	0.18	0.18	-	-	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	9.42	9.42	9.84	9.90	10.40	10.35	-	-	-	-	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	0.14	-	0.10	0.10	-	-
Total	97.90	97.94	98.69	98.63	97.46	97.33	100.10	99.94	99.82	99.86	99.93	99.97
f, %	28.03	28.00	44.42	44.35	32.25	32.04	-	-	-	-	-	-
Si/Al	2.88	2.88	2.33	2.37	2.86	2.84	-	-	-	-	-	-
FeTiO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	93.63	93.08	93.57	92.67	95.58	93.02
MnTiO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	1.77	1.89	4.78	4.85	3.57	6.05
MgTiO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	4.60	5.03	1.65	2.48	0.85	0.94

Таблица 4. Химический и минеральный составы (мас. %) полевых шпатов и нефелинов.

Компоненты	Полевые шпаты						Нефелины				
	524/03		526A/03	528/03		527/03	524/03		526A/03	528/03	
SiO <sub>2</sub>	66.38	66.19	66.48	67.01	67.14	66.77	47.51	47.59	47.07	47.30	47.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.33	19.91	20.03	19.54	19.31	19.50	31.50	31.60	32.02	31.68	31.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.56	0.51	0.67	0.14	0.32	0.17	0.54	0.74	0.52	0.23	0.23
CaO	1.20	0.87	0.82	0.41	0.47	2.14	0.06	0.10	0.30	0.26	0.26
BaO	-	-	-	-	-	0.23	0.12	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	0.22	0.10	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	9.35	9.26	9.49	9.37	9.35	6.21	16.77	17.01	16.36	16.58	16.58
K <sub>2</sub> O	2.60	2.99	2.71	3.08	3.24	4.66	3.56	3.33	3.70	3.78	3.78
Total	100.42	100.23	100.20	99.55	99.83	99.90	100.06	100.37	99.97	99.83	99.83
an	5.66	4.11	4.08	2.04	2.21	11.98	0.24	0.25	2.06	1.07	1.07
ab	78.17	77.75	78.87	79.46	78.67	52.79	2.84	3.88	1.26	0.53	0.53
or	15.38	17.71	16.09	18.30	19.24	29.85	21.16	19.75	21.99	22.43	22.43
ne	0.79	0.43	0.96	0.20	0.43	-	77.75	76.12	74.69	75.98	75.98
q	-	-	-	-	-	6.38	6.13	-	-	-	-

Примечания: \* в Табл. 2-3 все Fe в FeO, в Табл. 4 – в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f = 100 x FeO/(FeO+MgO).

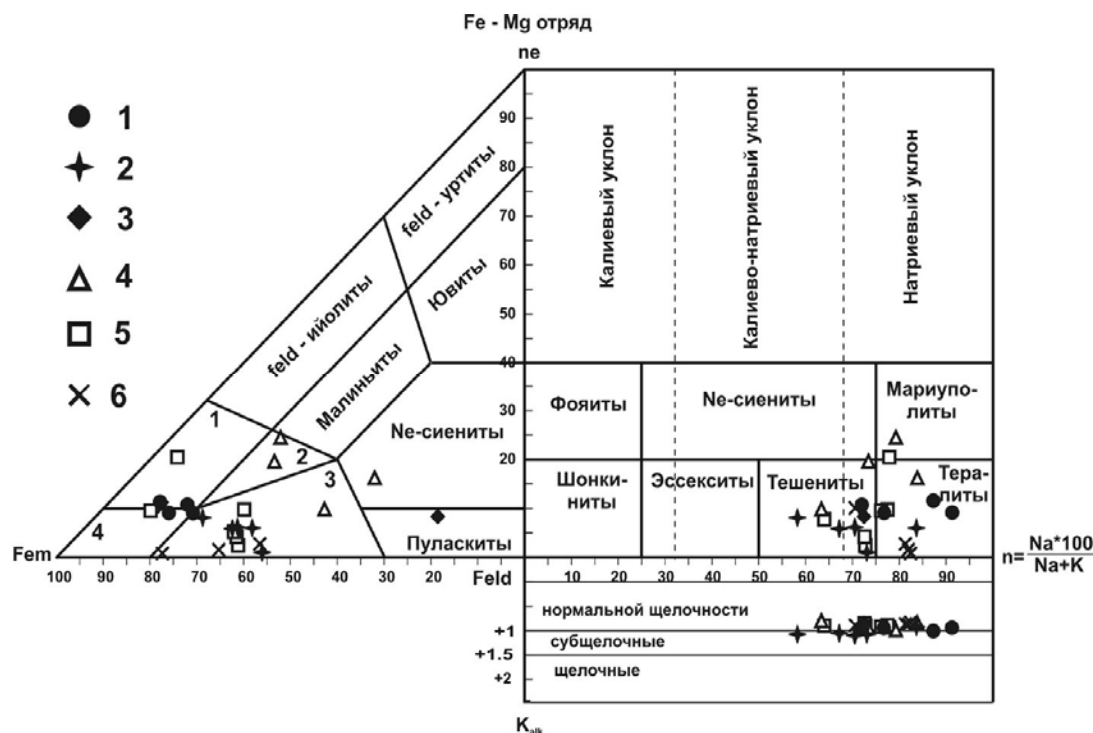


Рис. 2. Положение фигуративных точек составов пород интрузивных комплексов губы Ивановка и оз. Спасительный-Ты на классификационной диаграмме для нефелиннормативных пород [2]. Поля составов: 1 – мельтейгиты, 2 – меланократовые малиньиты, 3 – не-нормативные габброиды, 4 – якупирангиты. Точки составов: 1 – оливиновые пироксениты Гремихи, 2 – оливиновые тешениты Гремихи, 3 – пуласкиты Гремихи, 4 – оливиновые мельтейгиты Ивановки, 5 – оливиновые пироксениты Ивановки, 6 – оливиновые пироксениты – меланогаббро оз. Спасительный-Ты.

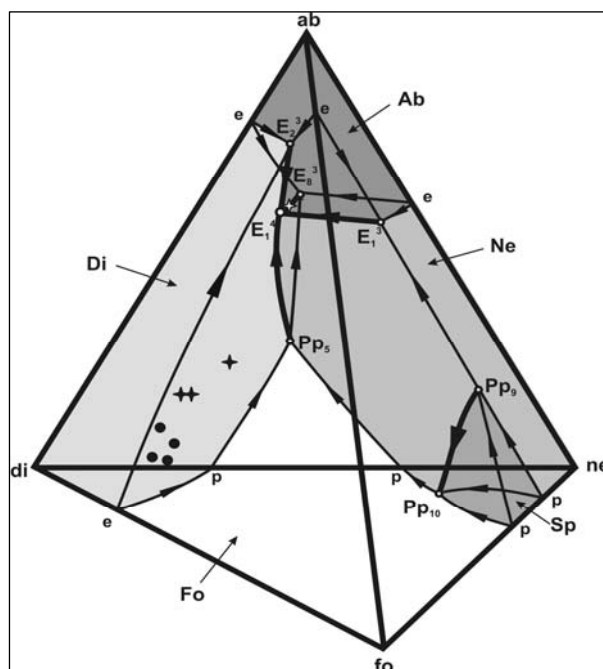


Рис. 3. Положение фигуративных точек составов изученных пород на фазовой диаграмме  $di-ne-fo-ab$ . Условные обозначения как на Рис. 2.

что по изученные породы близки интрузивным комплексам губы Ивановка и оз. Спасительный-Ты. По-видимому, это отражает близость составов исходных магм. Химический состав минералов дан в Табл. 2-4.

Из приведенного материала видно, что оливиновые пироксениты, оливиновые тешениты и пуласкиты генетически связаны, а латиты образовались из независимого магматического источника. Они более насыщены кремнеземом и не могут быть получены из нефелиннормативного расплава из-за альбитового барьера в системе

**Тешениты** – черные среднезернистые породы массивной текстуры с гипидиоморфной микроструктурой. Минеральный состав (об. %): диопсид 30-39, альбит 28-30, оливин 16-20, титаномagnetит 8-9, биотит 5-7, нефелин 1-5, амфибол – до 3, апатит 0.5-1. **Пуласкиты** – серые до темносерых массивные, реже трахитоидные с гипидиоморфной микроструктурой. Минеральный состав (об. %) – анортоклаз 67, Тi-авгит 12, нефелин 9, биотит и титаномagnetит 5, апатит 2, оливин и циркон – ед. зерна. **Латиты** – буро-серые порфировидные с хорошо диагностируемыми макроскопически вкрапленниками клинопироксена, структура основной массы трахитовая. Минеральный состав (об. %): анортоклаз 59, Тi-авгит 23, титаномagnetит 13, оливин 4, апатит и циркон < 1.

Химический состав пород приведен в Табл. 1. По классификации [2] пироксениты, тешениты и пуласкиты (Рис. 2) относятся к нефелиннормативной, а латиты – к оливиннормативной группам Fe-Mg отряда. По щелочности пироксениты, тешениты, пуласкиты и латиты относятся к нормальному-субщелочному ряду ( $K_{alk} = 0.99-1.00, 0.97-1.04, 0.92$  и  $0.65$ ). Для пород характерны высокая общая железистость  $F_{\#} = 32-58$  атм. % и преобладание Na над K,  $n = 58-93$  мол. %, причем в серии пироксенит-тешенит-пуласкит наблюдается рост Fe и K. Из диаграммы видно (Рис. 2),

*cs-fo-ne-q*. Образование в пироксенитовом массиве эндоконтактных зон тешенитов и пуласкитовых жил можно объяснить, рассмотрев кристаллизацию исходного пироксенитового расплава на изобарической ( $P=1$  атм) фазовой диаграмме субсистемы *di-ne-fo-ab*, являющейся частью расширенного "базальтового" тетраэдра *cs-fo-ne-q* [3]. Фигуративные точки пироксенитов располагаются (Рис. 3) в объеме первичной кристаллизации диопсида. В ходе его кристаллизации состав расплава смещается к трехфазовой котектической поверхности  $Di_{SS}+Ol+L$ , где к диопсиду присоединится оливин. При их совместной кристаллизации расплав попадет на четырехфазовую котектику  $Di_{SS}+Ne_{SS}+Ol+L$  (линия  $Pp_5-E_1^4$ ) и закончит кристаллизацию в эвтектической точке  $E_1^4$  с образование минеральной ассоциации  $Di_{SS}+Ne_{SS}+Ol+Pl$ . Ее мы наблюдаем в пироксенитах, тешенитах и пуласкитах, но в различных соотношениях минералов. На фазовой диаграмме (Рис. 3) фигуративные точки тешенитов располагаются в пределах трехфазной котектической поверхности  $Di_{SS}+Ol+L$ , а точка пуласкита расположена вблизи точки  $E_1^4$ , то есть соответствует эвтектике субсистемы *di-ne-fo-ab*.

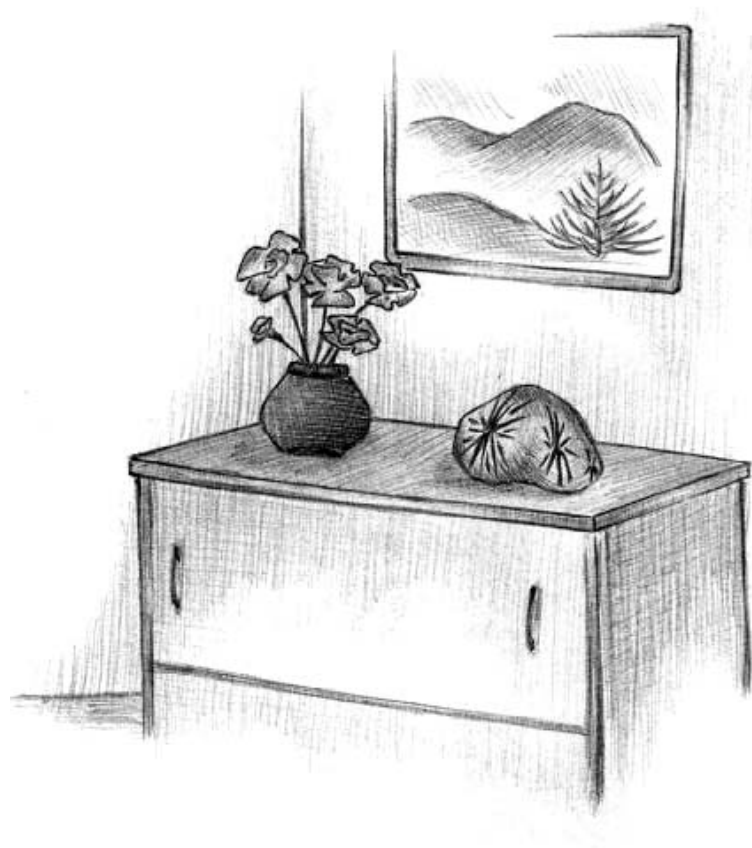
Исходя из сказанного, образование эндоконтактных тешенитов объясняется эффектом термодиффузии (Соре) – при внедрении магмы в "холодные" вмещающие породы из-за температурного градиента происходит перераспределение компонентов и в приконтактных частях интрузии кристаллизуются наиболее низкотемпературные котектические составы. По-видимому, образование пуласкитов связано с тем, что в почти закристаллизовавшихся пироксенитах образовались контракционные трещины, куда были отжаты последние порции эвтектоидного расплава, отвечающего оливинсодержащим нефелиновым сиенитам.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Государственному контракту 10002-251/ОНЗ-05/192-440/250703-1106 и гранту НШ-2305.2003.5.

### Список литературы

1. Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Глазнев В.Н., Раевский А.Б. Строение палеозойских щелочно-ультраосновных интрузий Кольского п-ова по гравиметрическим данным // Геология и геофизика. 1998. № 2. С. 211-221.
2. Дубровский М.И. Комплексная классификация магматических горных пород. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. – 234 с.
3. Дубровский М.И. Фазовая диаграмма расширенного "базальтового" тетраэдра при атмосферном давлении // Зап. ВМО. 2002. № 4. С. 23-40.
4. Липов А.П. Ультраосновной – щелочной магматизм зоны Контозерского разлома // Рои мафических даек как индикаторы эндогенных режимов, Кольский п-ов. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1989. – С. 97-101.
5. Русанов М.С., Арзамасцев А.А., Шевченко С.А. Ивановский вулканно-плутонический комплекс – новое проявление щелочного магматизма в Кольском регионе. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1989. – 29 с.

***Раздел 4: Технологическая и экспериментальная минералогия,  
пограничные вопросы минералогии***



## **ИЗМЕНЧИВОСТЬ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ФАЗ В ПРОЦЕССАХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ**

**С.И. Ануфриева, Е.Г. Ожогина, Н.В. Петрова, А.А. Рогожин**  
**ВНИИ минерального сырья, г. Москва**

В последние годы намечается тенденция вовлечения в переработку труднообогатимых руд черных, цветных, благородных и редких металлов, которые еще совсем недавно не рассматривались в качестве сырья. Специфические особенности состава и строения таких руд (сложный текстурно-структурный рисунок, высокая дисперсность и низкое содержание ценных минералов, полиминеральный состав, близость физико-химических свойств рудных и породообразующих фаз) не позволяют эффективно обогащать их по традиционным схемам. Перспективы переработки следует связывать с комбинированными обогатительно-металлургическими технологиями передела.

В течение многих лет авторами изучаются процессы переработки труднообогатимых руд Au, Mn, Cr, Al, редких металлов, техногенного сырья, содержащего Ni, Cu, Co, и продукты их передела. Химико-металлургический передел является завершающим этапом переработки рудного сырья. Увеличение доли бедных, комплексных и труднообогатимых руд приводит к снижению качества сырья. Повышение в его составе примесных, часто вредных компонентов (P, S, As, CO<sub>2</sub> и др.) требует увеличения расхода реагентов и снижает качество продукции. Отрицательно влияют на стабильность технологических процессов и колебания минерального состава концентратов. Негативное действие этих факторов может быть снижено или даже устранено включением в технологический процесс предварительной обработки сырья. На ее выбор влияют вещественный состав и структура сырья, химические свойства минералов и технология последующего передела.

Часто требуются сложные способы, основанные на глубоких преобразованиях минералов с переводением ценных или породообразующих минералов в форму, благоприятную для передела или обеспечивающую выщелачивание нежелательных компонентов вследствие различий в растворимости новообразованных фаз [3]. На выбор подготовительных операций влияет общий вещественный состав и структура сырья, химические свойства минералов. Поэтому для удаления вредных компонентов, используют сочетание операций и более жесткие режимы обработки с преобразованием исходного продукта в гетерогенную систему. Последовательным проведением щелочного и кислотного выщелачивания полностью удаляются полевые шпаты и другие алюмосиликаты. При автоклавном выщелачивании они претерпевают структурные преобразования с появлением канкрита и гидросодалита, легко удаляемых выщелачиванием разбавленными минеральными кислотами. Проведение этих операций для редкометалльных концентратов способствует повышению их сортности и удалению вредной примеси Si. Это снижает объем сырья, направляемого на дорогой металлургический передел.

Термическая обработка в восстановительных условиях приводит к глубоким изменениям физических и химических свойств (электрическое сопротивление, магнитная восприимчивость, растворимость) тантало-ниобатов. Ее влияние на структуру тантало-ниобатов различно – от слабого разупорядочения катионов до распада кристаллической решетки и образования новых фаз для всех ценных минералов (танталит-колумбит, воджинит, стрюверит, иксиолит и др.). Это отчетливо прослеживается на мессбауэровских спектрах колумбит-танталитов после обработки при 1200 °С в атмосфере водорода. При умеренных температурах восстановительного обжига (600 °С) структура исходных минералов в целом сохраняется, но повышается степень упорядочения катионов. Наиболее активен процесс в восстановительной среде при обработке минералов с Fe, Sn или Ti (стрюверит, воджинит). Повышение температуры до 800 °С сопровождается разупорядочением и изменением растворимости образцов. Скорость растворения тантало-ниобатов обычно падает. Исключение составляют воджинит и стрюверит. Для воджинитов с повышением температуры восстановительного обжига до 800 °С отмечается снижение упорядоченности. При 1200 °С сохраняется воджинит с полностью разупорядоченной структурой и появляется гаусманит. Скорость растворения резко возрастает с  $0,47 \times 10^{-2}$  до  $4 \times 10^{-2}$  г/г в минуту. Таким образом, предварительный восстановительный обжиг ускоряет растворение наиболее упорных минералов, допускает их выщелачивание в едином режиме и снижение потерь Ta и Nb в кеках.

Усинское месторождение представляет собой наиболее крупный рудный объект России с карбонатными Mn рудами [1, 2, 4]. Исследованию подвергались технологические пробы, представительные для главных типов руд: родохризитовых, манганокальцитовых и манганокальцит-родохризитовых с содержанием Mn 34,8, 12,8 и 20,2 %. Они характеризуются разнообразными текстурами, что обусловлено чередованием скрыто-, тонко- и мелкокристаллических карбонатов. Главными являются карбонаты Mn: родохризит, манганокальцит и Mn-кальцит. Содержание родохризита максимумом (68 %) в родохризитовой руде, минимально (5 %) – в манганокальцитовой. В последней главными минералами являются манганокальцит (36 %) и Mn-кальцит (34 %). В манганокальцит-родохризитовой руде содержания родохризита, манганокальцита и Mn-кальцита равны 30, 24 и 20 %. Второстепенные минералы: тефроит, пироксмангит, бементит, фриделит, пиролюзит, тодорокит, вернадит, пирротин, кварц, тальк, стильпномелан и хлорит. При жестких требованиях к качеству товарных Mn продуктов даже небольшие колебания SiO<sub>2</sub> в исходной руде и концентратах могут оказать существенное влияние на выход товарной продукции, особенно при металлургическом переделе. Поэтому при технологической оценке этого сырья необходимы полные сведения о составе и свойствах силикатов Mn.

Тесная связь силикатов Mn (тефроит, пироксмангит) с родохрозитом и манганокальцитом, близость их физических свойств не способствуют полному раскрытию карбонатов Mn в процессе дезинтеграции руды. Невозможно добиться селективного выделения в отдельные продукты карбонатных Mn концентратов, свободных от примеси силикатов, физическими методами сепарации. В этих минералах Mn находится в форме двухвалентного иона, поэтому его перевод в раствор в кислой среде не вызывает затруднений. Для этого используются соляная, серная или азотная кислоты низкой концентрации при температуре окружающей среды или нагревании до 60-80 °С. В таких условиях Mn растворяется крайне слабо. При растворении карбонатного сырья расход кислоты значительно превышает стехиометрическую норму. Кроме растворения Mn, кислота расходуется на перевод в раствор Ca, Mg, Al, Fe, Si и других примесей. На CaO приходится наибольшая доля используемой кислоты. Для снижения ее затрат на химическую переработку целесообразно направлять родохрозитовые разновидности руд с низким содержанием карбонатов Ca, Mg и Fe. В противном случае большая часть кислоты будет нерационально использована на примеси и выведена из процесса в виде отвальных сернокислых солей. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что при наличии в карбонатном сырье силикатов Mn достичь высокого извлечения в раствор ценного компонента не удастся. Если же выщелачиванию подвергается продукт без силикатов Mn, его извлечение в раствор даже без нагревания пульпы достигает 95 %.

Детально процесс растворения сложного по составу карбонатного сырья в серной кислоте рассмотрен на примере продукта III. В нем Mn присутствует в форме родохрозита и незначительного количества Mn-кальцита. Силикатными фазами Mn являются тефроит, пироксмангит, бементит-фриделит. В них определено до 15 мас. % Mn. Выщелачивание проводили при температуре 60 °С в течение 4 час при расходе серной кислоты 775 кг/т в пересчете на 100 % кислоту. В этих условиях извлечение Mn в раствор составило 86 %. Так как в нерастворимом остатке карбонатов Mn не обнаружено, достигнутая величина, видимо, является предельной для данного продукта. В нерастворимом остатке Mn присутствует в виде силикатов и небольшого количества гидроксидов. Минералогический анализ позволил установить, что они обогащены пироксмангитом и бементит-фриделитом с неизменной поверхностью. Иначе ведет себя тефроит, который определяется в остатке и характеризуется выщелоченной поверхностью. Появление в остатке опалоподобного аморфного материала можно отнести на счет разрушения тефроита. Таким образом, химическая переработка карбонатного сырья полиминерального состава, при которой происходит накопление силикатов Mn в остатке выщелачивания, всегда отличается пониженными экономическими показателями.

Особенностью использования серной кислоты для вскрытия карбонатного сырья является низкое содержание в растворе CaO, обычно не превышающее 0.81 г/л, что определяется пределом растворимости сульфата Ca. В то же время, при кислотном вскрытии в раствор переходит основная масса P и, в зависимости от состава сырья, Fe, Si, Mg и Al. Поэтому рабочие растворы после выщелачивания подвергают очистке от примесей и затем получают товарные продукты: сульфат или карбонат Mn, химический диоксид Mn, а после глубокой очистки – электролитические металлический Mn и диоксид Mn. Таким образом, использование методов технологической минералогии при изучении исходного сырья и продуктов его химико-технологической переработки, в том числе изучение фазовых превращений и идентификация новообразованных фаз, позволяет оценить эффективность используемых реагентов и возможность протекания вторичных реакций. Исследование явлений, протекающих на поверхности минералов при выщелачивании, позволяет рекомендовать минеральные компоненты, оказывающие влияние на технологические показатели.

### **Список литературы**

1. Литвинцев Э.Г., Броницкая Е.С., Михайлова Н.С. и др. Комплексная технология переработки карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения // Разведка и охрана недр. 2001. № 11-12. С. 56-58.
2. Ожогина Е.Г. Силикаты марганца в карбонатных рудах Усинского месторождения // Разведка и охрана недр. 2003. № 1. С. 24-26.
3. Петрова Н.В., Лихникевич Е.Г., Ануфриева С.И. и др. Особенности подготовки рудного сырья к химико-металлургической переработке // Обогащение руд. 2000. № 3. С. 15-18.
4. Сутырин Ю.Е., Ожогина Е.Г., Нурабаева А.М. Карбонатные руды как источник получения соединений марганца // Разведка и охрана недр. 2002. № 11. С. 51-52.

## АНТАРКТИДА – ХРАНИЛИЩЕ ДРЕВНЕЙ ЖИЗНИ \*

**Н.Е. Бобин, С.В. Янкилевич, Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), г. Санкт-Петербург**

Удаленность Антарктиды от других материков, ничтожность их биологического и геохимического влияния, исключительная древность глубоких горизонтов ледникового покрова с биологической точки зрения (сотни тысяч лет), постоянная отрицательная температура в толще льда (до  $-57^{\circ}\text{C}$ ) создают уникальную возможность изучения временного фактора консервации жизни. Огромные ледниковые покровы Антарктиды, мощность которых в центральной части достигает более 3000 м, являются неисчерпаемыми источниками информации о природных условиях на Земле в отдаленные эпохи. Длительное сохранение в толщах льда включений земного и внеземного происхождения (пузырьков воздуха древней атмосферы, земной и космической пыли, вулканического пепла, бактерий, спор, пылицы и др.) позволяют изучать геохимические, геологические условия развития нашей планеты. Непрерывно происходящие процессы накопления и движения ледников, их взаимодействие с атмосферой, океаном и связь с климатом Земли дают представление об изменениях климатических условий в прошлом.

Наиболее простым и экономичным способом исследования глубоких горизонтов являются буровые работы. В частности, на антарктической станции «Восток», специалистами СПГИ (ТУ), пробурена самая глубокая в мире скважина во льду глубиной 3623 м. Основной задачей буровых работ было получение непрерывной колонки льда (керн) для изучения строения, структуры, вещественного состава и динамики ледникового покрова Антарктиды. Поскольку микроорганизмы попадают в лед в момент его образования, их возраст соответствует возрасту льда, в котором они обнаружены. Исходя из средней величины осадконакопления (в пересчете на воду) возраст льда в районе станции Восток на глубинах около 3500 м составляет более полумиллиона лет.

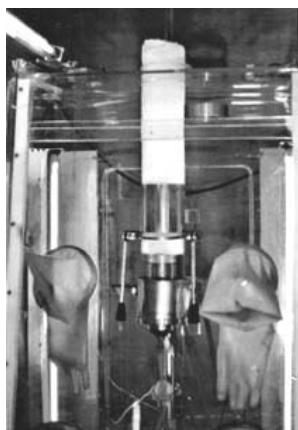


Рис. 1. Установка для повторного бурения по керну УСЛ-3М.

При проведении микробиологических исследований льда основное внимание было уделено соблюдению двух основных условий: исключению попадания в пробу посторонней микрофлоры и обеспечению на всех этапах опробования таких условий, при которых находящиеся во льду микроорганизмы сохраняли бы свою жизнеспособность. Первое условие обычно достигается обработкой поверхности образца известными методами термической, химической или лучевой стерилизации. Но при работе со льдом все они непригодны. Поэтому был предложен способ микробиологического отбора проб льда, вообще не требующий предварительной стерилизации его поверхности. Он заключается в повторном бурении по керну с помощью специальной установки для стерильного отбора проб из ледяного керна УСЛ-3М (Рис.1). Эта установка позволяет выплавлять внутреннюю часть образца льда (керн), при этом наружная его часть служит надежным экраном, изолирующим пробу от окружающей среды, так как доказано, что лед при отсутствии жидкой фазы и трещин непроницаем для микроорганизмов.

Наиболее ответственным моментом при отборе стерильной пробы является создание чистого участка на поверхности исследуемого образца, через который осуществляется отбор пробы. В установке УСЛ-3М для этого предусмотрено специальное скалывающее устройство. Получение чистого участка поверхности скалыванием предпочтительнее любого другого метода, так как при этом не происходит контакта инструмента с поверхностью скола и вероятность ее заражения посторонней микрофлорой сводится к минимуму.

Методика отбора проб предусматривает многоступенчатую систему контроля чистоты отбора пробы на всех этапах, начиная с предварительной стерилизации бурового снаряжения и инструмента, использования контрольных тест-культур, наносимых на поверхность ледяного керна перед отбором пробы и кончая запаиванием стеклянной колбы с отобранной пробой до ее отсоединения от установки УСЛ-3М. Обязательным условием является также отбор контрольной пробы из исследуемого отрезка керна после скалывания части образца для получения чистого участка его поверхности. Выполненные полевые и лабораторные исследования позволили экспериментально доказать возможность сверхдлительного анабиоза у микроорганизмов с сохранением способности к восстановлению жизненных функций при попадании в благоприятные для жизни условия. Это подтверждено дипломом на научное открытие «Явление сверхдлительного анабиоза у микроорганизмов» в 1995 г. [1].

Открытие озер под ледниковым покровом послужило началом нового этапа в исследовании Антарктиды. Подледниковые озера находятся, как правило, ниже уровня моря во впадинах подледного рельефа, а толщина

\* Материал этой статьи находится на периферии минералогии. Но лед (полноправный минерал), вода (рассматриваемая многими в ранге минералоида), и проблемы биоминеральных взаимодействий, особенно в экстремальных условиях, представляют для нас несомненный интерес (прим. ред. – Ю.В.).



льда над ними достигает 3-4 км [3]. В результате проведенных исследований в центральной части Антарктиды были открыты 67 относительно небольших подледниковых озер и один гигантский подледниковый водоем, длина которого составляет 230 км, а площадь около 14 тыс. км<sup>2</sup>. Южная часть этого водоема находится непосредственно под станцией Восток, что послужило основанием для его названия – оз. Восток.

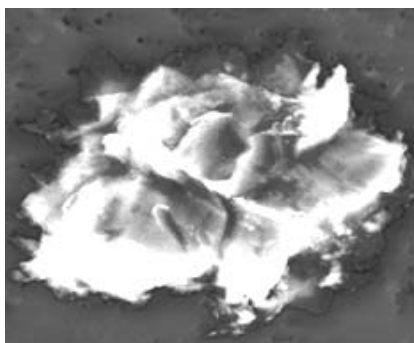


Рис. 2. Термофильные бактерии.

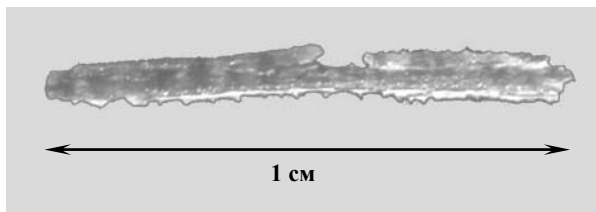


Рис. 3. Фрагмент древесного происхождения.

точниках активных областей океанов и континентов при температурах 40-60 °С. Найденные бактерии, по-видимому, обитают в горячих источниках на дне озера, используя для своей жизнедеятельности только неорганические соединения – водород, углекислый газ, тиосульфаты. Это предварительные результаты, но они позволяют предположить существование биологических процессов, протекающих в полностью изолированной экосистеме. Оз. Восток – уникальная «капсула из далекого прошлого», открыв которую, ученые смогут решить много проблем в истории нашей планеты [2]. Для избежания загрязнения реликтового озера в 1998 г. на заседании SKAR – Международного научного комитета по антарктическим исследованиям – принято решение о приостановке бурения до разработки экологически безопасного способа проникновения в подледниковый водоем. На сегодня скважина пройдена до глубины 3623 м, до поверхности озера осталось около 150 м.

Одним из приоритетных направлений антарктических исследований в ближайшие десятилетия будет комплексное изучение подледниковых водоемов путем их непосредственного вскрытия и опробования. В соответствии с программой «Изучение и исследование Антарктики» Федеральной целевой программы «Мировой океан» в Санкт-Петербургском государственном горном институте, начиная с 1999 г., проводится разработка специальных способов проникновения в озеро для отбора проб подледниковой воды с условием строжайшего соблюдения мер, исключающих загрязнение. Это позволит исследовать состав подледниковой воды с химической и микробиологической точек зрения. Не исключено, что озеро таит в себе неизвестные современной науке бактериальные формы жизни, не связанные с жизнью на остальной Земле в течении полумиллиона лет. Косвенным подтверждением этого являются результаты исследования керна и воды подледных водоемов, проведенные в последние годы в Гренландии. На Рис. 3. показан найденный на глубине 3000 м фрагмент древесного происхождения [5].

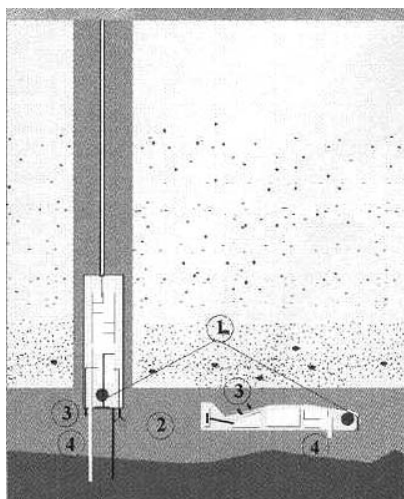


Рис. 4. Схема отбора подледниковой пробы воды, разработанная лабораторией NASA.

1 - камера визуального наблюдения;  
2 - глубиномер; 3 - сенсор; 4 - водозаборник.

При компоновке аппаратуры для проведения микробиологических и геохимических исследований подледниковой воды необходимо учитывать следующие условия: (1) Содержание живых микроорганизмов, в подледниковом озере крайне невелико. Поэтому объем отбираемой пробы должен быть максимально большим. (2) Давление в подледниковом озере под многокилометровой толщей льда очень высоко (более 300 Мпа). В настоящее время разработка технических средств для изучения воды подледникового оз. Восток ведется учеными всего мира. Все существующие варианты конструкций пробоотборников можно разделить на две группы: (1) автономные установки, (2) стационарные установки. Рассмотрим каждую из групп на примере имеющихся конструкций пробоотборников.

**Автономные установки.** Основным отличием таких пробоотборников является автономно работающая капсула, которая опускается непосредственно в воду озера через скважину и передает информацию на поверхность через ретранслирующее устройство на грузонесущем кабеле, расположенном в скважине. Еще в середине 1960-ых гг. А.П. Капица и И.А. Зотиков предложили создать для проникновения к ложу антарктического ледника автономную станцию с атомным нагревателем, в качестве которого был выбран миниатюрный атомный реактор мощностью 100 кВт., помещенный в контейнер длиной до 10 м и диаметром около 1 м. Предполагалось, что он проплавит ледниковый покров на всю его глубину и доставит туда необходимые датчики [3]. В настоящее время разработкой пробоотборника автономного типа занимается американская лаборатория NASA (Рис.

4) [6]. Принцип действия конструкции заключается в следующем. Пробоотборник на грузонесущем кабеле опускается в скважину до контакта с поверхностью подледникового озера, далее от него отделяется автономная капсула, имеющая камеру визуального наблюдения 1, глубиномер 2, сенсор для определения состава воды 3 и водозаборник 4. При попадании капсулы в воду осуществляется комплексное исследование подледниковой воды и передача данных через ретранслятор на поверхность. Основным недостатком снарядов данного типа является невозможность извлечения автономной части после окончания пробоотбора, что влечет за собой нарушение целостности уникальной реликтовой экосистемы озера, а также невозможность получения и непосредственного исследования проб воды.

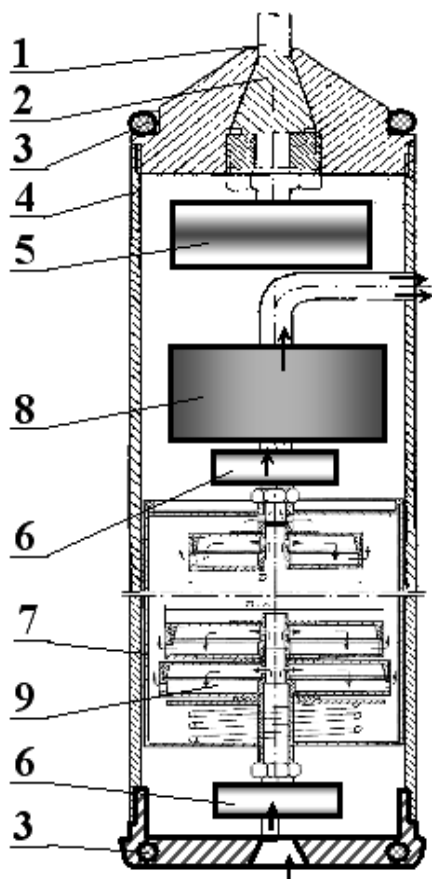


Рис. 5. Схема пробоотборника для микробиологического исследования оз. Восток.  
1 - грузонесущий кабель; 2 - кабельный замок;  
3 - электронагреватель; 4 - корпус; 5 - блок электрических разъемов; 6 - электромагнитные клапаны; 7 - блок биологических фильтров; 8 - электронасос; 9 - кассета блока фильтров.

**Стационарные установки.** Их основное отличие от предыдущих в том, что они отбирают пробу подледниковой воды, находясь непосредственно в скважине, и извлекаются на поверхность целиком. Далее из пробоотборника извлекается блок с пробой и передается в микробиологическую лабораторию, при этом проба остается изолированной от окружающей среды электромагнитными клапанами. К этой группе можно отнести и пробоотборник, разработанный в Санкт-Петербургском горном институте. Отбор микробиологического материала из пробы воды подледного озера осуществляется путем фильтрации пробы через биологический фильтр. Учитывая крайне низкое содержание живых микроорганизмов в воде подо льдом, необходимы пробы очень большого объема, извлечь которые на поверхность для исследования не представляется возможным. Исследование таких больших объемов воды возможно лишь путем прокачки ее через фильтры непосредственно в озере. Во-вторых, площадь фильтров должна быть достаточно большой, значительно больше площади сечения скважины. Это можно обеспечить путем компоновки набора фильтров в блок, подключая их параллельно. При этом суммарная площадь фильтров может быть практически неограниченной.

Основным узлом пробоотборника (Рис. 5) является блок биологических фильтров кассетного типа. Учитывая специфику исследований, конструкция блока обеспечивает равномерное поступление воды во все кассеты, максимально увеличивая суммарную площадь биологического фильтра, что позволяет исследовать большой объем воды при ожидаемом чрезвычайно низком содержании живых объектов в воде. Отбор пробы производится по следующей схеме. Предварительно простерилизованный и заполненный стерильной жидкостью пробоотборник на грузонесущем кабеле опускается в скважину. При этом блок биологических фильтров изолирован от окружающей среды электромагнитными клапанами. На заданной глубине клапаны открываются и включается электронасос для прокачивания воды через блок биологических фильтров. По окончании пробоотбора электромагнитные клапаны закрываются, насос выключается и пробоотборник извлекается из скважины. Далее съемный блок фильтров извлекается из пробоотборника и передается в микробиологическую лабораторию. В результате соблюдаются все условия для обеспечения стерильного пробоотбора и сохранения уникальной реликтовой системы подледникового озера. На конструкцию пробоотборника получен патент [4].

Микробиологические исследования проб воды подледникового оз. Восток послужат началом формирования новых представлений о жизни в изолированных условиях, а также, возможно, откроют тайну происхождения жизни на Земле.

### Список литературы

1. Абызов С.С., Бобин Н.Е., Кудряшов Б.Б. Микробиологические исследования ледниковой толщи Центральной Антарктиды // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1979. № 6. С. 36-43.
2. Булат С.А., Алехина И.А., Крыленков В.А., Лукин В.В. Молекулярно-биологические исследования микробиоты подледникового оз. Восток, Антарктида // Успехи современной биологии. 2002. Т. 122. С. 211-221.
3. Зотиков И.А. Антарктический феномен – озеро Восток // Природа. 2000. № 2. С. 61-68.
4. Патент РФ на изобретение № 2244913.
5. Verkulich S.R., Kudryashov B.B., Barkov N.I. et al. Proposal for penetration and exploration of sub-glacial Lake Vostok, Antarctica // Memoirs of National institute of polar research. Special issue. 2002. N 56. P 52-59.
6. Vogel S.W., Tulaczky S., Carsey F. et al. // IPICS Workshop Reports. Washington, USA. 2004. 1 p.

## ФОРМИРОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ С ПОЛИВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

**М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Институт химии и технологии  
редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, г. Апатиты**

Известны фтороцирконаты (гафнаты) с двухвалентными катионами типа  $M_2MeF_8 \cdot 12H_2O$ ,  $MMeF_6 \cdot 6H_2O$ , в том числе Ni (II) и Zn (II), полученные добавлением к раствору  $ZrO_2$  в HF соответствующего фторида [9, 10]. В сернокислой среде при введении MF (M – Li, Na, K, Rb, Cs,  $NH_4$ ) выделены фторид  $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ , фторидсульфаты  $\alpha$ -,  $\beta$ - $ZrF_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$ , ряд фтороцирконатов и фторосульфатоцирконатов одновалентных катионов [8]. Кроме того, известны фтороцирконаты всех щелочных элементов (кроме Li) с  $F/Me < 6$  [5]. Такие соединения могут образоваться с двухвалентными катионами, в частности, с  $Ni^{+2}$ .

Исследования проводили по разрезам системы  $ZrO_2-H_2SO_4-HF-NiCl_2-H_2O$ . На Рис.1 даны содержание  $ZrO_2$  в растворе (абсцисса), отношение F/Zr (ордината) и поля минералов. По разрезу  $SO_3/Zr = 2$  широкую область занимают ненасыщенные растворы, в результате упаривания которых при 50 °С образуются те же минералы, что и для концентрированных растворов (10-15 %  $ZrO_2$ ). Кроме известных, отмечен  $NiZr_2F_{10} \cdot 9H_2O$  с неизвестной ранее структурой. По разрезу  $SO_3/Zr = 5$  благодаря дегидратирующему действию серной кислоты кристаллизуется менее водный кристаллогидрат  $NiZr_2F_{10} \cdot 7H_2O$ . Растворимость фаз для этого разреза ниже. При низких  $F/Zr = 1-2$  кристаллизуются известные  $\alpha$ - $ZrF_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$  и  $\beta$ - $ZrF_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$  [4]. В сернокислых растворах выделено новое соединение  $\gamma$ - $ZrF_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$ . Гекса-  $Ni_2ZrF_6 \cdot 6H_2O$  и пентаметаллат  $NiZr_2F_{10} \cdot 7H_2O$  зеленого цвета,  $NiZr_2F_{10} \cdot 9H_2O$  – голубоватого. Пентаметаллаты  $NiZr_2F_{10} \cdot 7H_2O$  и  $NiZr_2F_{10} \cdot 9H_2O$  на воздухе устойчивы.

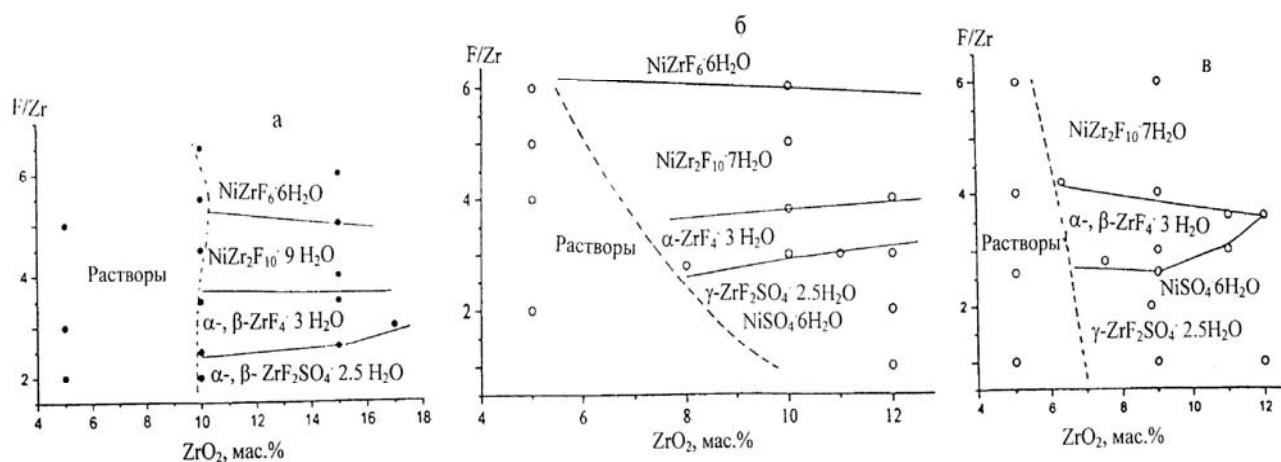


Рис.1. Поля образования фаз по разрезам системы  $ZrO_2-H_2SO_4-HF-NiCl_2-H_2O$ .  
Разрезы: а – м.о.  $SO_3/Zr = 2$ ,  $Ni/Zr = 1$ ; б –  $SO_3/Zr = 5$ ,  $Ni/Zr = 1$ ; в –  $SO_3/Zr = 5$ ,  $Ni/Zr = 2$ .

В поле  $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  образуется  $\alpha$ - и в отдельных точках –  $\beta$ -модификация, условия образования которой полностью не выяснены. Первая идентична известному  $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  триклинной сингонии, содержащему в структуре молекулы  $Zr_2F_8(H_2O)_6$ , в которых два атома Zr объединены фторидными мостиками, а вода координирована к Zr [17]. Этот тетрафторид не изоструктурен Hf-аналогу. Тетрафториды  $\alpha$ - $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  и  $\beta$ - $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  имеют одинаковый химический состав, но (в отличие от  $\alpha$ - $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ )  $\beta$ - $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  изоструктурен форме А соединения  $HfF_4 \cdot 3H_2O$ , содержащей полимерные цепи  $HfF_4(H_2O)_2$  [17]. Таким образом, тетрафториды  $\alpha$ - $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  и  $\beta$ - $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  являются структурными изомерами, обозначенными нами  $\alpha$ - и  $\beta$ -. Фторидсульфат  $\gamma$ - $ZrF_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$  осаждается вместе с зеленовато-голубыми кристаллами  $NiSO_4 \cdot nH_2O$  ( $n = 6$  или  $7$ ). Отделить  $\gamma$ - $ZrF_2SO_4 \cdot 2.5H_2O$  промывкой в воде не удастся из-за его хорошей растворимости. Он отделен под бинокляром, а состав установлен по разности между составом смеси и  $NiSO_4 \cdot nH_2O$  в предположении, что весь Ni связан в сульфате.

Установлено, что  $Ni^{2+}$  в сернокислой среде образует с  $Zr^{IV}$  фтороцирконаты с  $F/Zr = 5$  и  $6$ . Фторосульфатоцирконаты не осаждаются, как и в случае с  $Li^+$ , имеющим близкий к  $Ni^{2+}$  ионный радиус [1]. При введении HF до  $F/Zr = 1-2$  выделяется не содержащий Ni фторидсульфат. Можно предполагать структурные фрагменты пентафтороцирконатов  $NiZr_2F_{10} \cdot nH_2O$  ( $n = 7$  и  $9$ ) в виде катионов  $Ni(H_2O)_{n-2}^{2+}$ , анионов  $ZrF_5^-$  и кристаллизационной воды. Анионы в  $NiZrF_6 \cdot 6H_2O$ ,  $NiZr_2F_{10} \cdot 7H_2O$  и  $NiZr_2F_{10} \cdot 9H_2O$  состоят из полиэдров  $ZrF_8$ , объединенных в цепи фторидными мостиками, в  $\alpha$ - и  $\beta$ - $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  атомы F являются концевыми, вследствие чего в Zr-полиэдре

содержится меньше восьми атомов F. В результате дегидратации  $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получен  $\text{ZnZrF}_6$  [13]. На Рис. 2 даны поля фаз:  $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . Соединение  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  не выделено из растворов. Фазы  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{HF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  получены упариванием, их поля на Рис. 2 не обозначены.

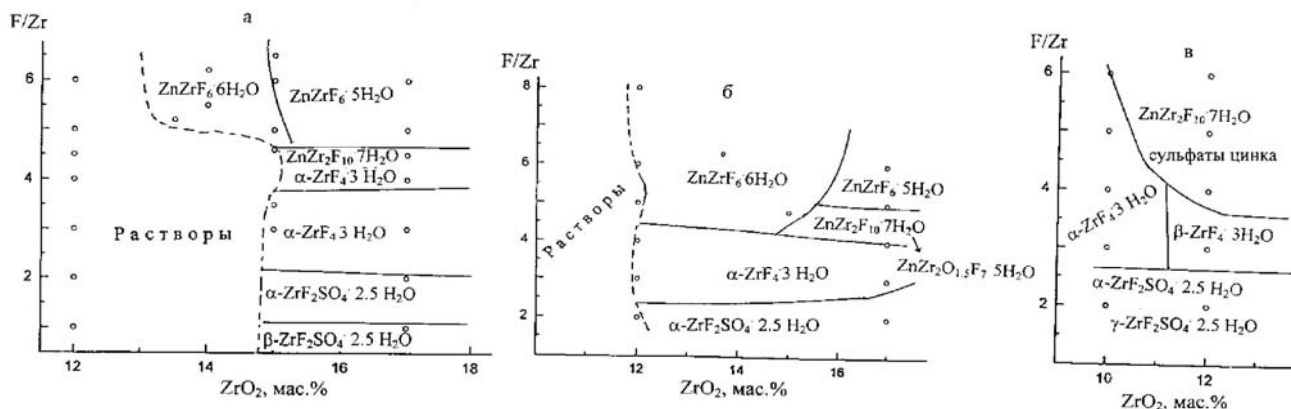


Рис.2. Поля фаз по разрезам системы  $\text{ZrO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--Zn(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ .  
Разрезы: а и б – м.о.  $\text{SO}_3/\text{Zr} = 2$ ,  $\text{Zn}/\text{Zr} = 0.5$  и 1, соответственно; в –  $\text{SO}_3/\text{Zr} = 5$ ,  $\text{Zn}/\text{Zr} = 1$ .

Гексафтороцирконат  $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , образующий крупные кристаллы моноклинной сингонии, изоструктурен  $\text{MnMeF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [13, 14], что позволило индиферировать его. Известно, что прочность сольватной оболочки катиона увеличивается с уменьшением радиуса [12]. В соответствии с этим, для  $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  температура дегидратации выше, чем для аналогичного соединения  $\text{Mn}^{2+}$ . Пентафтороцирконат  $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  образует кристаллы с перламутровым блеском. Он изоструктурен  $\text{NiZr}_2\text{F}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [7] и ему приписан аналогичный состав. В отличие от устойчивого минерального вида  $\text{Ni}$ , при выстаивании в нем происходит внутренний гидролиз с удалением  $\text{HF}$ . При этом  $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  перекристаллизуется в  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Оксофтороцирконат  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образует гексагональные таблички, которые были отобраны под бинокляром.

В интервале  $\text{F}/\text{Zr} = 4\text{--}6$  при упаривании в смеси с минеральными видами, имеющими поля кристаллизации, присутствует вид, который отобран под бинокляром и установлен методом РФА как  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{HF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Кислый фторидсульфат  $\text{HZrF(SO}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  является структурным аналогом гафниевого соединения  $\text{HfF(SO}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ . Он выделен впервые в данной работе в смеси с крупными кристаллами  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , от которых отделен механически. Таким образом, выделены четыре новых кристаллических соединения: фтороцирконаты  $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , оксофтороцирконаты  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При выстаивании вследствие внутреннего гидролиза пентафтороцирконат  $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  трансформируется в оксофтороцирконат  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . При сопоставлении систем  $\text{Zr(SO}_4)_2\text{--HF--MA--H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Zn, Ni}$ ;  $\text{A} = \text{F, NO}_3, \text{Cl}$ ) показано, что наиболее высокой растворимостью обладают минеральные виды  $\text{Zn (II)}$ .

При термическом разложении в качестве промежуточных образований найдены  $\text{NiZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiZr}_2\text{O}_{3.25}\text{F}_{3.5}$ ,  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnZr}_2\text{O}_{1.5}\text{F}_7$ . В отличие от гексафтороцирконатов двухвалентных металлов, термическое разложение пентафтороцирконатов  $\text{Ni}$  в атмосфере неосущенного воздуха протекает с выделением воды,  $\text{HF}$  и образованием в качестве промежуточных продуктов оксофтороцирконатов. В отличие от пентафтороцирконата  $\text{Zn}$ , переходящего в оксофтороцирконат уже при комнатной температуре, подобные фтороцирконаты с  $\text{Ni}$  более устойчивы к термогидролизу и трансформируются в оксофтороцирконаты только при нагревании до температуры не менее  $162^\circ\text{C}$ .

В системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--H}_2\text{O}$  при  $75^\circ\text{C}$  выделены соединения: сульфат  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , фторид  $\text{NdF}_3$ , фторидсульфат  $\text{NdFSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а также фторосульфатотитанаты  $\text{NdTiOF(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Nd}_4\text{Ti}_3\text{F}_{15}(\text{SO}_4)_{4.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [15]. Данных о фторо- и фторосульфатоцирконатах  $\text{Nd}$  не встречено [16]. Трехвалентный  $\text{Nd}$  по ионному радиусу близок к  $\text{Na}^+$ , который образует с  $\text{Zr}$  фторосульфатоцирконаты [1, 3]. В системах  $\text{ZrO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--MF--H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}$  – одновалентный катион, устойчивы фторосульфатные анионы  $[\text{ZrF}_5\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ZrF}_4\text{SO}_4]^{2-}$  и  $[\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , поэтому следовало ожидать выделения фторосульфатных образований  $\text{Nd}$  с такими анионами.

По разрезу “а” (Рис. 3) получены фтороцирконаты  $\text{Nd}_6\text{ZrF}_{22} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\alpha\text{-NdZr}_2\text{F}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , фторосульфатоцирконаты  $\text{Nd}_2\text{Zr}_4\text{F}_{20}\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdZrF}_5\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а при низких  $\text{F}/\text{Zr} \leq 2$  фторидсульфаты  $\alpha\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\beta\text{-ZrF}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, отмечены осадки, содержащие с преобладающим  $\text{Nd}_6\text{ZrF}_{22} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и соединение  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15} \cdot 2\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , образующееся в узкой области. По разрезу “б” выделены те же соединения, что и по разрезу “а”. На месте фторидсульфатов  $\text{Zr}$  получен сульфат  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – увеличение  $\text{Nd}/\text{Zr}$  способствует образованию сульфата  $\text{Nd}$ . По разрезу “в” образуются, как правило, многофазные осадки. Полученные из концентрированных растворов ( $\geq 8$  мас. %  $\text{ZrO}_2$ ) после выстаивания в течение недели, они содержат с  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15} \cdot 2\text{HF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  также  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Nd}_6\text{ZrF}_{22} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , причем последние могут преобладать. При содержании в растворах ме-

нее 8 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{F/Zr} < 3$ , с фтороцирконатной фазой Nd образуется фторидсульфат Zr, не содержащий Nd. Кроме выделенного по разрезам “а” и “б” соединения  $\alpha\text{-NdZr}_2\text{F}_{11}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , здесь появляется  $\beta\text{-NdZr}_2\text{F}_{11}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

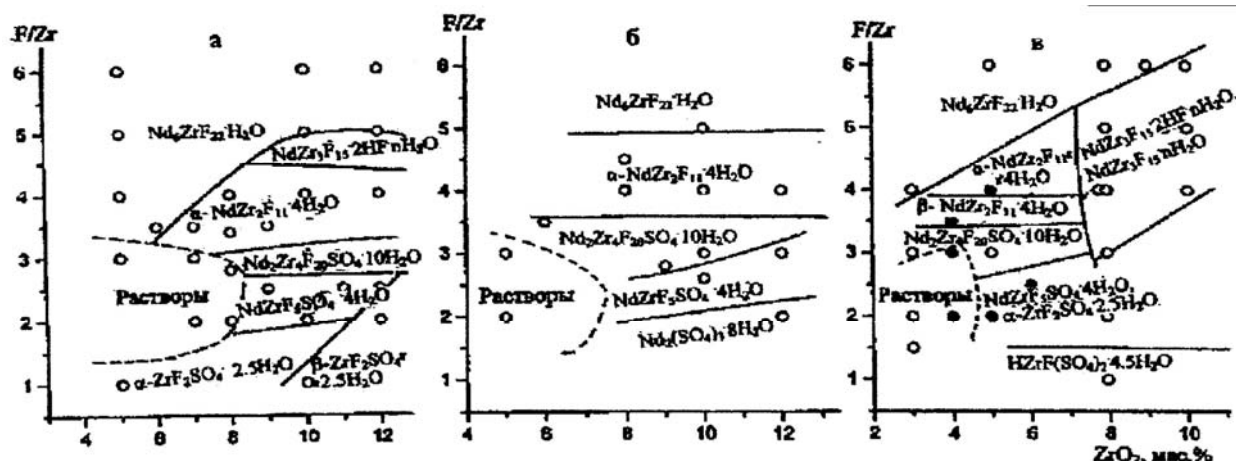


Рис.3. Поля образования фаз в системе  $\text{ZrO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--Nd(NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ . Разрезы: а и б –  $\text{SO}_3/\text{Zr} = 2$ ,  $\text{Nd/Zr} = 0.5$  и 1, соответственно; в –  $\text{SO}_3/\text{Zr} = 5\text{--}7$ ,  $\text{Nd/Zr} = 0.5$ . Выстаивание смесей: белые кружки – 7 сут., черные – 30 сут.

$\text{Nd}_6\text{ZrF}_{22}\cdot\text{H}_2\text{O}$  образует мелкие кристаллы, имеющие рентгенограмму аморфизованного продукта. Четко просматриваются лишь наиболее сильные линии, совпадающие с линиями для  $\text{NdF}_3$ . Состав осадка для 10 образцов соответствует средней формуле  $\text{Nd}_6\text{ZrF}_{22}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Показатели преломления фазы  $\text{Nd}_6\text{ZrF}_{22}\cdot\text{H}_2\text{O}$  значительно отличаются от таковых для  $\text{NdF}_3$ . Фтороцирконат  $\alpha\text{-NdZr}_2\text{F}_{11}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  под микроскопом представляет собой стеклоподобный продукт, оптически изотропен со слабым двупреломлением, имеет рентгенограмму кристаллического вещества. Формула  $\beta\text{-NdZr}_2\text{F}_{11}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кристаллического фтороцирконата Nd не доказана. Как и  $\alpha\text{-NdZr}_2\text{F}_{11}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , он обладает слабым двупреломлением.

Фтороцирконат  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15}\cdot 2\text{HF}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  выделен с примесями. Он кристаллизуется в виде полисинтетических двойников. После выстаивания смеси в течение недели при низких значениях  $\text{F/Zr} < 5$  образуется аморфизованный продукт с примесью  $\text{SO}_4^{2-}$ , на рентгенограмме которого проявляются лишь наиболее сильные линии. При  $\text{F/Zr} \geq 5$  осадки хорошо раскристаллизованы, но помимо  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15}\cdot 2\text{HF}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  содержат сульфат и / или фторид Nd. В присутствии примесей рентгенограмма фазы  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15}\cdot 2\text{HF}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  более выразительна, чем при их отсутствии. Фтороцирконат  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15}\cdot 2\text{HF}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  имеет сольватный характер связи HF с фтороцирконатным фрагментом [12]. Он метастабилен. При длительном выстаивании смеси и при хранении осадка из него постепенно удаляется HF и он превращается в фазу  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Формулы  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15}\cdot 2\text{HF}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdZr}_3\text{F}_{15}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  установлены по составу осадка с поправкой на содержание примесей.

Кристаллические образования  $\text{Nd}_2\text{Zr}_4\text{F}_{20}\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdZrF}_5\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  по брутто-составу являются фторосульфатоцирконатами Nd. Поглощение в области колебаний  $\text{SO}_4$ -групп ( $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ ) для  $\text{Nd}_2\text{Zr}_4\text{F}_{20}\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdZrF}_5\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  сходно с таковым для  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , где имеется монодентатная координация  $\text{SO}_4$ -групп. Некоординированность  $\text{SO}_4$ -групп во фторосульфатометаллатах Nd следует понимать как проявление свойств, присущих двойным солям типа  $4\text{ZrF}_4\cdot\text{Nd}_2\text{F}_4\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrF}_4\cdot\text{NdF}_5\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в которых  $\text{ZrF}_4$  связан с фторидсульфатом Nd. Можно предположить, что  $\text{NdZrF}_5\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  содержит структурный фрагмент  $\text{ZrF}_5\text{SO}_4$ , как и фторосульфатоцирконаты  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{K}_3[\text{ZrF}_5\text{SO}_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$  [6]. В то же время, ИК-спектры этих соединений различны. Фторидсульфаты  $\alpha\text{-ZrF}_2\text{SO}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\beta\text{-ZrF}_2\text{SO}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  выделены нами ранее из серно-фтористокислых сред при  $\text{F/Zr} \leq 2$  [9].

Исследования с Nd в данной работе в сочетании с прежними результатами [3, 7, 8] позволяют сравнить влияние одно-, двух- и трехвалентных катионов на фазообразование с Zr в фтористосерноокислых средах. Если с одновалентными катионами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ ) получены устойчивые фторо-, фторосульфатоцирконаты и двойные соли, то с двухвалентными переходными элементами (Zn, Ni) выделены только фтороцирконаты. С трехвалентным переходным Nd получены фтороцирконаты и соединения, одновременно содержащие F и сульфатную группу. По брутто-составу они являются фторосульфатоцирконатами, но по поглощению в ИК спектрах, относимому к  $\text{SO}_4$ -группам, их можно причислить к двойным солям. Несмотря на близость ионных радиусов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nd}^{3+}$ , их разновалентность приводит к различным фторосульфатным комплексным фрагментам в соединениях подгруппы Ti.

### Список литературы

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
2. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. Фазообразование в системе  $Zr(SO_4)_2-RbF-H_2O$  // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47, № 2. С. 307-311.
3. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Михайлова Н.Л. Фазообразование в системе  $ZrO_2-H_2SO_4-NaF(HF)-H_2O$  // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47, № 1. С. 119-124.
4. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. Фазообразование в системе  $ZrO_2-H_2SO_4-LiF(HF)-H_2O$  // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47, № 2. С. 312-318.
5. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. – Л.: Наука, 1971. – 112 с.
6. Годнева М.М., Никитина С.Д., Мотов Д.Л. и др. Установление химических связей в сульфатофтороцирконатах калия методом ИК-спектроскопии // Журн. неорг. химии. 2001. Т. 46, № 5. С. 799-804.
7. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Рыськина М.П. Фазообразование в системе  $ZrO_2-H_2SO_4-HF-NiCl_2-H_2O$  // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48, № 2. С. 329-334.
8. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. Фазообразование в системах  $MeO_2-H_2SO_4-M_nA-H_2O$  [ $Me - Zr (Hf)$ ;  $M - Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $A - F, SO_4$ ] // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48, № 1. С. 120-128.
9. Давидович Р.Л., Левчишина Т.Ф., Кайдалова Т.А., Буслаев Ю.А. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т. 6, № 3. С. 493.
10. Давидович Р.Л. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1971. Т. 7, № 11. С. 1992.
11. Некрасов Б.В. Курс общей химии. – М: Госхимиздат, 1962. – 550 с.
12. Опаловский А.А., Федотова Т.В. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. 1968. Т. 2. С. 32.
13. Отрощенко Л.П., Давидович Р.Л., Симонов В.И. // Коорд. химия. 1978. Т. 4, № 9. С. 1416.
14. Отрощенко Л.П., Симонов В.И., Давидович Р.Л. и др. // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 4. С. 722.
15. Панасенко Е.Б., Загинайченко Н.И., Белокосков В.И. и др. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33, № 12. С. 3171.
16. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. B. 39. C. 3. – Berlin-Heidelberg-NewYork, 1976. – S. 104.
17. Hall D., Rickard C.E.F., Waters T.N. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V 33, № 8. P 2395.

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАЛЬЦИТА С ПИРОКСЕНОМ И КРЕМНЕЗЕМОМ ПРИ ТОНКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ**

**А.М. Калинин, Е.В. Калинин, О.А. Залкинд, Т.И. Макарова**  
**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН**  
**г. Апатиты**

Ранее обнаружено, что продолжительное измельчение на воздухе и в атмосфере  $\text{CO}_2$  кальций- и магний-содержащих минералов – диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , волластонита  $\text{CaSiO}_3$  и др. – приводит к их глубокой карбонизации за счет поглощения углекислого газа из окружающей атмосферы [2, 3, 6]. Поглощенный  $\text{CO}_2$  присутствует в измельченных минералах в виде карбонатных ионов, которые, по-видимому, преимущественно ассоциированы с катионами кальция. Содержание карбоната в образцах в пересчете на  $\text{CaCO}_3$ , как показали последующие эксперименты, достигало в измельченных образцах диопсида ~50 мас. %. Обнаруженный эффект обусловлен не поверхностной хемосорбцией углекислого газа или механохимической трансформацией силиката в карбонат, а ранее не известным эффектом массивированного внедрения молекул  $\text{CO}_2$  в силикат. Углекислый газ при этом гомогенно «растворяется» на молекулярном уровне в структурно разупорядоченной силикатной матрице, не образуя индивидуальных кристаллических карбонатных фаз.

Авторы предположили, что внедрение карбонатных ионов в силикатную матрицу может происходить не только при механически стимулированном поглощении минералом газообразного  $\text{CO}_2$ , но и в результате взаимодействия силиката или кремнезема с  $\text{CaCO}_3$  (кальцитом) при тонком диспергировании. В данной работе с использованием ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термического анализов изучены процессы, протекающие при совместной МА в центробежно-планетарной мельнице кальцита с диопсидом, а также с аморфным кремнеземом. Исходным образцом  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  служила мономинеральная фракция диопсида Ковдорского месторождения, Кольский п-ов. Содержание примесных минералов (карбонаты, слюды) не превышало 1 % мас. По данным химического и атомно-абсорбционного анализов исходный диопсид содержал (% мас.):  $\text{SiO}_2$  49.70±0.08;  $\text{CaO}$  24.50±0.05;  $\text{MgO}$  16.10±0.05;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.34±0.05;  $\text{FeO}$  2.88±0.05;  $\text{TiO}_2$  0.48±0.05;  $\text{Na}_2\text{O}$  0.43±0.05;  $\text{K}_2\text{O}$  0.19±0.02;  $\text{MnO}$  0.08±0.02. В экспериментах использовали карбонат кальция марки «чда» и аморфный  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  марки «чда» с 20.9 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ . Безводный аморфный кремнезем получали прокаливанием  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при 1000 °С в течение 20 ч. Механическую активацию образцов проводили в планетарной мельнице АГО-2 [1] при центробежном ускорении 60 g. В качестве мелющих тел для смеси диопсида и  $\text{CaCO}_3$  использовали стальные шары Ø 8 мм, для смесей кремнезема и  $\text{CaCO}_3$  – Ø 5 мм. Соотношение масс шаров и образца в первом случае 10, во втором – 20. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2 (Cu  $K_\alpha$ -излучение). ИК-спектры снимали в таблетках КВг на спектрометре UR-20. Дифференциально-термический анализ проводили на приборах НТР-70 и ПРТ-1000 с Pt-Pt/Rh термопарой.

На Рис. 1 приведены ИК-спектры и дифрактограммы исходной и механически обработанных смесей диопсида с кальцитом. Содержание кальцита в исходной смеси составляло 5 мас. %, максимальное время измельчения – 30 мин. В дифрактограмме исходной смеси (Рис. 1 б, кривая 1) все рефлексы принадлежат диопсиду вследствие относительно небольшого содержания  $\text{CaCO}_3$ , а также частичного наложения рефлексов кальцита и диопсида. С увеличением времени МА происходит уменьшение интенсивности рефлексов диопсида и их уширение (Рис. 1 б). В ИК-спектре исходной смеси (Рис. 1 а, кривая 1), присутствуют три сильные полосы в области 1050-850  $\text{cm}^{-1}$ . Это так называемые полосы «диопсидного» типа, которые характеризуют колебания кремний-кислородного тетраэдра в кристаллической структуре минерала [7]. Нерасщепленная полоса 1445  $\text{cm}^{-1}$  соответствует вырожденным антисимметричным валентным колебаниям карбонатной группы кальцита. При МА интенсивность диопсидных полос в области 1050-850 и 700-600  $\text{cm}^{-1}$  уменьшается (Рис. 1 а, кривые 2-4), что подтверждает данные РФА о нарастании структурных нарушений. Появление в ИК-спектрах в результате МА полосы валентных колебаний ОН групп (3450  $\text{cm}^{-1}$ ) говорит о гидратации за счет поглощения атмосферной влаги. Под влиянием механических воздействий форма карбонатной полосы 1445  $\text{cm}^{-1}$  заметно изменяется. С увеличением времени МА пик  $\text{CO}_3^{2-}$  группы постепенно уширяется и после 30 мин измельчения превращается в двойную полосу с максимумами поглощения 1445 и 1520  $\text{cm}^{-1}$ . Расщепление этой полосы свидетельствует о понижении симметрии карбонатной группы, что приводит к снятию вырождения колебания. Такой же двойной карбонатный пик присутствует в ИК-спектрах диопсида после его измельчения в механической ступке на воздухе и в активаторе АЛ-1000 в атмосфере  $\text{CO}_2$  [3, 6]. Ранее на основе данных ИК-спектроскопии проведена аналогия между формами нахождения поглощенного  $\text{CO}_2$  в механоактивированных образцах диопсида и в диопсидных, Са-алюмосиликатных и (Са+Мг)-базальтовых стеклах, полученных быстрым охлаждением расплавов, содержащих растворенный диоксид углерода [6]. Растворение  $\text{CO}_2$  в силикатных расплавах происходит при высоких температурах и давлениях, соответствующих магме:  $t \sim 1500$  °С,  $P \sim 1$  ГПа [5].

В ИК-спектрах карбонатных минералов (кальцит, доломит) присутствует нерасщепленный одиночный пик (~ 1450  $\text{cm}^{-1}$ ), соответствующий  $\nu_3$  валентному колебанию неискаженной  $\text{CO}_3^{2-}$  группы, в которой все связи С-О эквивалентны [4]. Если же кислородные атомы карбонатной группы взаимодействуют с окружающими их атомами (например, силикатной или алюмосиликатной матрицы стекла), связи С-О перестают быть эквива-

лентными и симметрия карбонатной группы понижается, что приводит к появлению расщепленной полосы  $\nu_3$  валентных колебаний искаженных  $\text{CO}_3^{2-}$  групп. В результате в ИК-спектре стекол появляется уникальная двойная полоса с максимумами 1435 и 1515  $\text{cm}^{-1}$  [5]. На основе этих данных мы предположили, что  $\text{CO}_2$  в МА образцах диопсида и других Са-содержащих силикатов присутствует в одной и той же форме, а именно, в виде искаженных карбонатных групп, внедренных в разупорядоченную силикатную матрицу. Из данных ИК-спектроскопии, представленных на Рис. 1 а, следует, что при совместной МА диопсида и кальцита, как и в случае механически стимулированного взаимодействия  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  с  $\text{CO}_2$ , происходит образование вещества, аналогичного карбонатсодержащим силикатным стеклам.

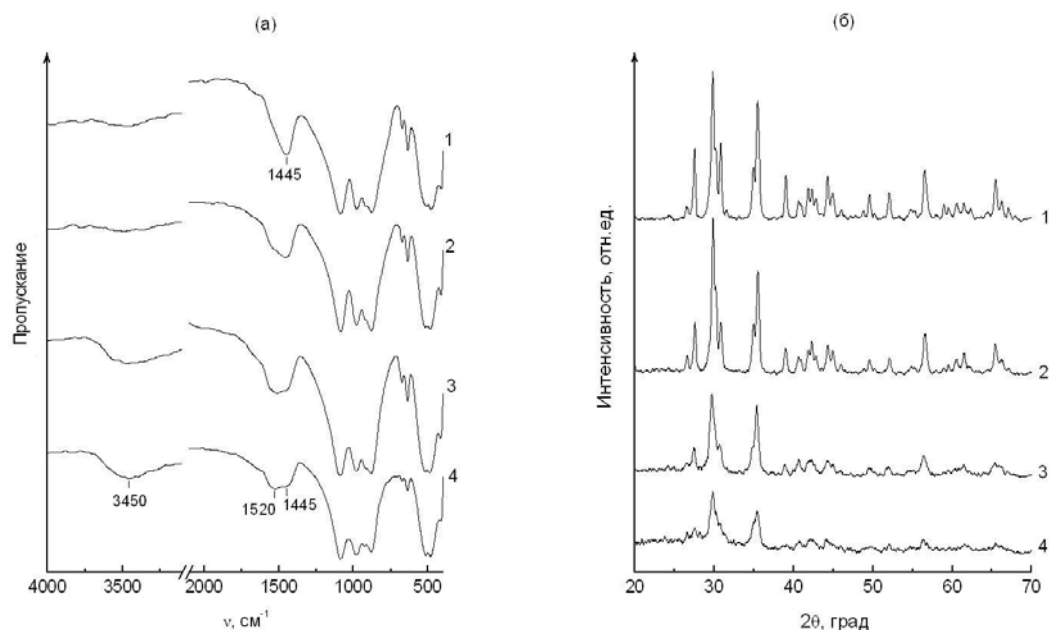


Рис. 1. ИК-спектры (а) и дифрактограммы (б) смеси диопсида с кальцитом: 1 – исходная смесь; 2, 3 и 4 – после 3, 12 и 30 мин МА, соответственно. Содержание кальцита в смеси 5 мас. %.

По данным ИК спектроскопии, при совместной МА безводного аморфного кремнезема и кальцита при мольном отношении 19:1, что соответствует 8 мас. %  $\text{CaCO}_3$ , происходят процессы, аналогичные описанным выше для смеси диопсида и кальцита. Нерасщепленная полоса валентных колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$  группы в исходной смеси постепенно уширяется и после 10 мин МА превращается в двойной пик с максимумами 1440 и 1515  $\text{cm}^{-1}$ . Исходя из формы полосы валентных колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$  группы в совокупности с данными РФА, можно предположить, что при совместной МА диопсида или кремнезема с кальцитом (при содержании последнего до 10 мас. %) происходит внедрение карбоната в разупорядоченную силикатную матрицу. В этой связи интересно отметить, что согласно данным термического анализа при нагреве МА-смеси диопсида и  $\text{CaCO}_3$  экзотермический эффект кристаллизации диопсида при 730 °С на кривой убыли массы соответствует наиболее резкое уменьшение массы образца за счет удаления  $\text{CO}_2$ . Другими словами, восстановление кристаллической структуры минерала происходит одновременно с разложением карбоната. Это косвенно подтверждает предположение, что карбонат в МА-смеси присутствует не в виде самостоятельной фазы, а внедрен в нарушенную решетку минерала.

На Рис. 2 приведены дифрактограммы смеси  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  с мольным отношением 1:1 после МА в течение 10, 90 и 120 мин. Из них следует, что с увеличением времени МА интенсивность рефлексов кальцита постепенно снижается, одновременно происходит механически стимулированный фазовый переход кальцита в арагонит. После 120 мин МА арагонит уже является преобладающей фазой (Рис. 2, кривая 3). В ИК-спектрах смесей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  с мольным отношением 1:1 при МА существенных изменений не происходит. Под влиянием механических воздействий карбонатная полоса 1445  $\text{cm}^{-1}$  уширяется, ее максимум смещается к 1490  $\text{cm}^{-1}$  после 120 мин МА (Рис. 3 а, кривая 1). Расщепление полосы валентных колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$  иона не наблюдается.

Интересные структурные изменения происходят при отжиге смеси  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  после 120 мин МА. По данным термического анализа (Рис. 4) разложение карбоната протекает в интервале 500–800 °С. Для выяснения природы экзотермического эффекта 830 °С сняты ИК-спектры и дифрактограммы смесей, нагретых до 780 и 880 °С и выдержанных 15 мин. После разложения основной части карбоната при 780 °С (Рис. 3 а, кривая 2) в дифрактограмме появляются рефлексы  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_3$  (ларнита), хотя его полной кристаллизации не происходит (Рис. 3 б, кривая 2). При нагревании до 880 °С (Рис. 3, кривая 3) образуется  $\beta\text{-CaSiO}_3$  (волластонит). Таким образом, экзотермический пик 830 °С отвечает кристаллизации волластонита. В смеси без МА образование волластонита происходит при нагревании до температуры 1200 °С.



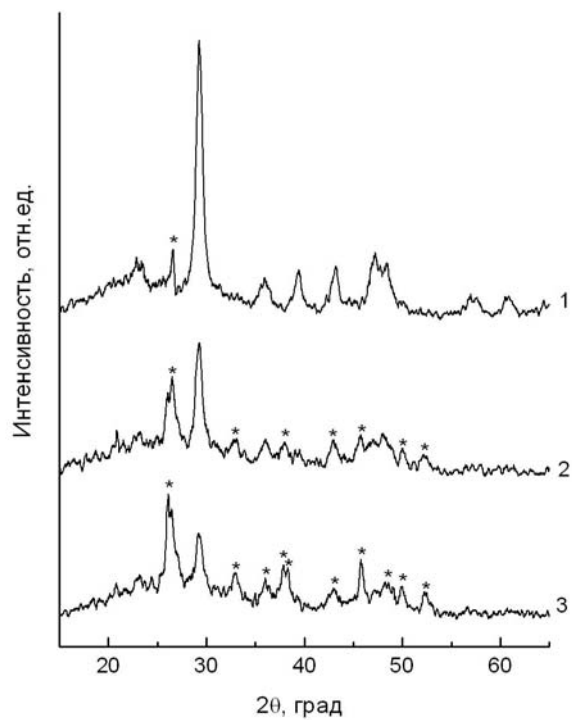


Рис. 2. Дифрактограммы смеси  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  с мольным отношением 1:1 после МА в течение: 1 – 10, 2 – 90 и 3 – 120 мин., соответственно.

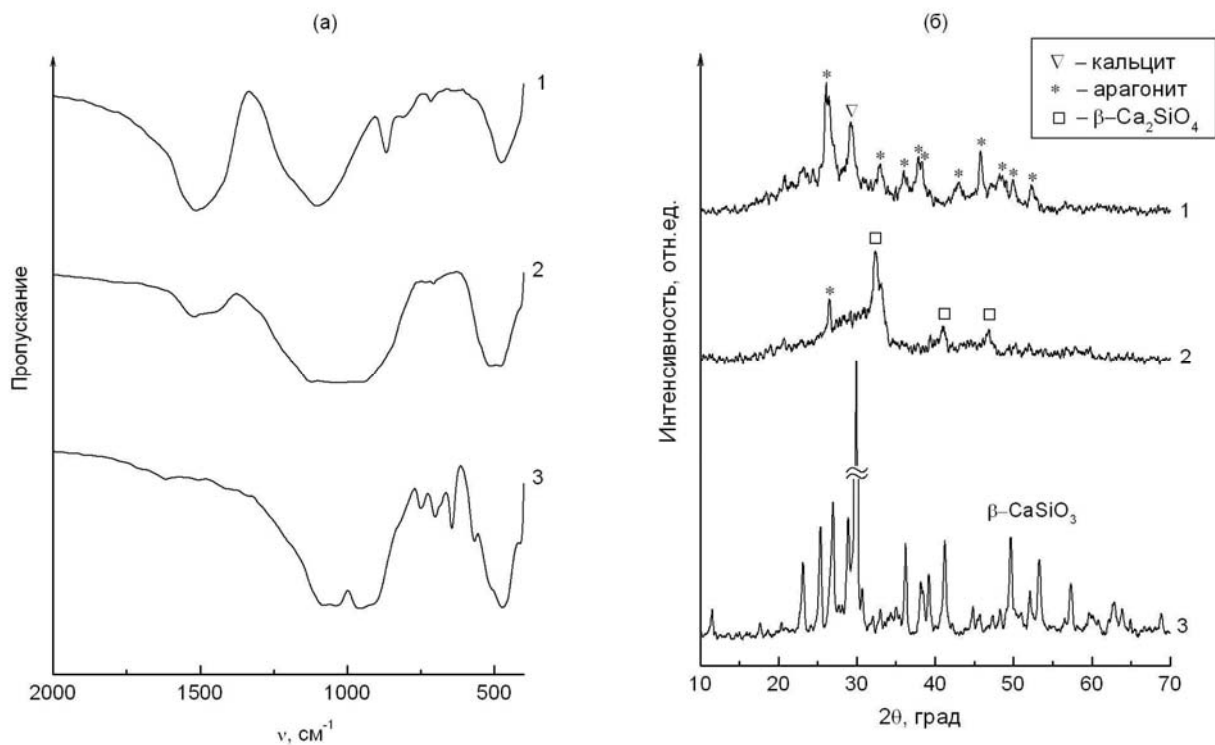


Рис. 3. ИК-спектры (а) и дифрактограммы (б) смеси  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  с мольным отношением 1:1 после МА в течение 120 мин.: 1 – без нагревания; 2 – после нагревания до  $780^\circ\text{C}$ ; 3 – после нагревания до  $880^\circ\text{C}$ .

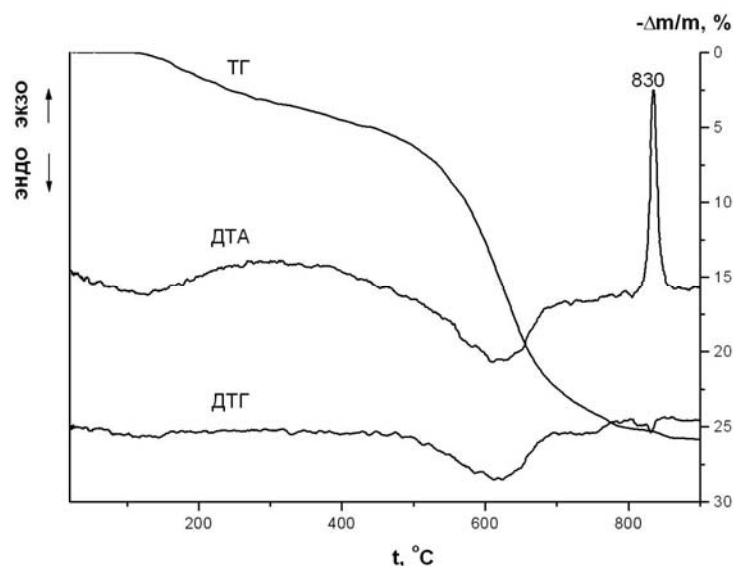


Рис. 4. Данные термического анализа смеси  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  с мольным отношением 1:1 после МА в течение 120 мин.

Замена в смеси  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  с мольным отношением 1:1 безводного аморфного кремнезема на гидратированный согласно данным РФА, ИК-спектроскопии и термического анализа не меняет характер процессов. В случае МА смеси кальцита с  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  экзоэффект образования  $\beta\text{-CaSiO}_3$  несколько смещается в область более высоких температур (850 °C).

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

### Список литературы

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
2. Калинин А.М., Калинкина Е.В., Васильева Т.Н. Влияние механической активации сфена на его реакционную способность // Колл. журнал. 2004. Т. 66, № 2. С. 190-197.
3. Калинин А.М., Политов А.А., Болдырев В.В. и др. Исследование механической активации диопсида в среде  $\text{CO}_2$  // Неорг. материалы. 2002. Т. 38, № 2. С. 215-220.
4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 504 с.
5. Fine G., Stolper E. Dissolved Carbon Dioxide in Basaltic Glasses: Concentrations and Speciation // Earth and Planet. Sci. Lett. 1985/86. V 76, № 3-4. P 263-278.
6. Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Forsling W., Makarov V.N. Sorption of Atmospheric Carbon Dioxide and Structural Changes of Ca and Mg Silicate Minerals During Grinding // Int. J. Miner. Proc. 2001. V 61, N 4. P 273-299.
7. Rutstein M.S., White W.B. Vibrational Spectra of High-Calcium Pyroxenes and Pyroxenoids // Amer. Miner. 1971. V 56. N 5-6. P 877-887.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОСТАТКОВ СИНТЕЗА КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

<sup>1</sup> А.Г. Касиков, <sup>1</sup> Е.С. Кишманева, <sup>2</sup> Ю.Н. Нерадовский

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН

<sup>2</sup> Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

Производство металлического Ni на комбинате “Североникель” Кольской ГМК осуществляется по двум технологиям. Основную часть металла получают электролизом из Ni католита, но в последнее время существенно увеличился объем производства по карбонильной технологии [5]. Оксидом углерода под высоким давлением обрабатываются Ni гранулы, содержащих Cu, Co, Fe, S и платиноиды. В результате основная часть Ni образует легколетучий карбонил, разлагаемый на металл и оксид углерода с возвратом последнего в технологический цикл. Достоинством карбонильной технологии является малая энерго- и материалоемкость, высокая чистота продукции, а также возможность выпуска Ni в виде порошков, дробы, ленты и изделий. Но карбонильный процесс сопровождается большими объемами отходов, в том числе остатками синтеза (ОС) карбонильного Ni. В них концентрируются большая часть Fe, Cu, Co, S и платиноиды. Поскольку содержание последних в ОС примерно в 10 раз меньше, чем в анодных шлаках, их совместная переработка для получения кондиционных концентратов невозможна. Остатки синтеза карбонильного Ni направляются в оборот, что приводит к потерям цветных и платиновых металлов, а также к обогащению Ni сырья медью. Возможный путь повышения извлечения цветных и платиновых металлов – вывод остатков карбонилирования из пирометаллургического производства и переработка их гидрометаллургическим способом.

В течение двух последних десятилетий гидрохлоридная переработка сульфидных концентратов была объектом исследований горно-металлургических компаний и научных центров во всем мире [1, 2]. Цель состояла в переводе сульфидной S в элементарную и резком снижении ее выбросов в окружающую среду. Авторами испытаны различные схемы гидрохлоридной переработки остатков синтеза карбонильного Ni, представляющих собой сульфидный продукт (Табл.1). В качестве объектов использованы остатки, декарбонилированные: (а) выдержкой в вакууме при температуре кипения карбонила никеля (~ 43 °С) – необоженные; (б) кратковременной термической обработкой в печи при температуре 600 °С и недостатке кислорода – частично обожженные. Сегодня используется второй способ.

Таблица 1. Состав остатков синтеза карбонилирования никеля.

Тип остатков	Содержание основных компонентов, %						
	Ni	Cu	Co	Fe	S	As	ΣPt
I	3.8 - 10.5	17.0- 33.0	14.5-18.0	4.7 -11.5	19.9 -24.8	0.21 - 0.26	0.14 - 0.22
II	6.8 - 9.1	27.0 - 30.0	13.0 -14.0	5.5 - 6.5	18.0 -20.1	0.18 - 0.20	0.12 - 0.14

Примечание: I – необоженный, II – частично обожженный.

Минералогическим, рентгенофазовым и микронзондовым анализами установлено, что частицы необоженных остатков синтеза представлены шаровидными агрегатами губчатого строения, стенки которых сложены металлоподобной фазой и халькозином  $Cu_2S$ . Между стенками губки находится халькозин. Химический состав стенок исследовать не удалось в связи с мелкими размерами зерен. По оптическим наблюдениям, одна фаза – халькозин, в сростках с ней и на поверхности губки – неоднородная фаза, близкая к сульфидам (Рис. 1 а). Она состоит из зональных Ni, Cu и Co компонентов (Табл. 2) – края сложены Co, ядро – Cu и Ni компонентами. Рентгенофазовым анализом в необоженных остатках определены халькозин,  $Co_8FeS_8$  и  $(Co, Ni, Fe)_9S_8$ .

Структура частиц остатков синтеза после кратковременного обжига также представлена губчатыми шаровидными агрегатами. Стенки губки также состоят из смеси халькозина и ПФ. Халькозин сосредоточен между стенками и по периферии губок. В частично обожженных остатках синтеза, обработанных в течение 1 ч водой при температуре 95 °С для удаления водорастворимых сульфатов, структурные особенности видны отчетливее, чем в исходных пробах (Рис. 1 б). Химический анализ растворов водного выщелачивания показал, что большая часть сульфатов представляет собой сульфат Co. Его переход в раствор связан с зональным распределением компонентов в пентландитоподобной фазе, края которой сложены Co компонентом, окисляющимся прежде всего. В частично обожженных остатках присутствуют те же фазы, что в исходных образцах. Кроме того, образуются продукты окисления  $Ni_2CoS_4$  и  $Fe_{2.43}Ni_{0.53}O_4$ .

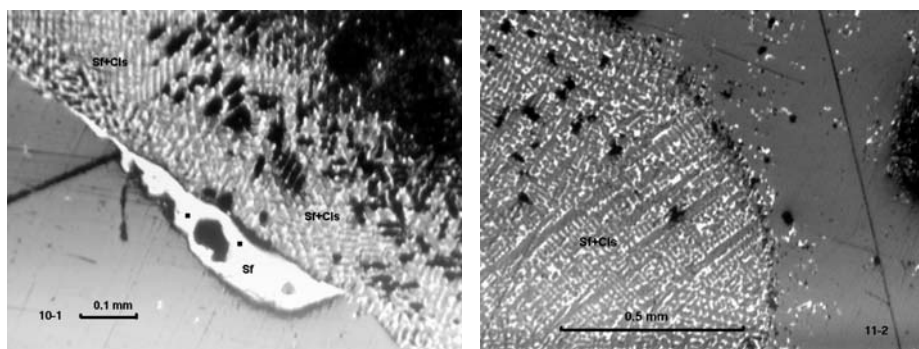


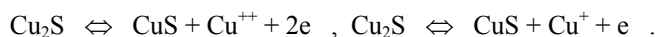
Рис. 1. Микрофотографии исходных остатков синтеза карбонильного Ni.

а – электронная фотография края губчатого образования (Sf + Cls) с каймой металлоподобной фазы (Sf), губчатое образование состоит из смеси металла (Sf)-светлая часть и халькозина (Cls)-серая часть; б – строение губчатых образований в исходном ОС после водного выщелачивания при  $t = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ : Sf - металлоподобная фаза, Cls – халькозин.

Таблица 2. Химический состав отдельных фаз на поверхности губчатого образования в необоженном исходном продукте (по результатам микрозондового анализа).

№ п/п	Элементы	Состав фаз		
1	S	34.11	25.52	29.87
2	Fe	25.13	8.80	15.78
3	Co	1.66	2.88	36.32
4	Ni	23.69	3.91	6.47
5	Cu	16.73	58.64	10.10
6	As	0.90	0.48	0.34

Изучено поведение фазовых составляющих необоженных ОС при выщелачивании HCl, растворами  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и газообразным Cl в хлоридных средах. Установлено, что поведение фаз существенно зависит от окислительно-восстановительного потенциала раствора выщелачивания (ОВП). Так, при растворении ОСК в HCl [4] с концентрацией < 6 моль/л наиболее интенсивно растворяется халькозин с образованием ковеллина:



Далее происходит его медленное растворение как промежуточной фазы с выделением сероводорода:



Разложение многокомпонентной фазы происходит по реакции:



В кислоте с концентрацией > 6 моль/л наблюдается глубокое разложение пентландитоподобной фазы:



Равновесие реакции разложения халькозина почти нацело смещается влево и Cu концентрируется в остатке, который на 80 % представляет собой сульфид меди  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Выщелачивание остатков непосредственно раствором  $\text{CuCl}_2$  приводит к рекристаллизации фаз исходного материала с образованием ковеллина  $\text{CuS}$  и Ni-Co сульфидной фазы. При выщелачивании ОС раствором  $\text{FeCl}_3$  в интервале концентраций 1.9-3.8 М и pH = -0.5 степень извлечения Co, Ni и Fe составляет (мас. %): 10-20, 80 и 80-99. Фазовый состав остатка представлен фазой  $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{S}_4$  и элементарной S. ОВП раствора в ходе выщелачивания снижается с 600 до 400мВ. В этих условиях Cu практически полностью переходит в раствор:



При обработке ОС газообразным Cl в интервале ОВП = 400-500 мВ Co концентрируется в остатке от выщелачивания в виде  $(\text{Ni,Co})_3\text{S}_4$ , а S окисляется до  $\text{SO}_4^{2-}$  и переходит в раствор только на 2.2-7.5 %. Увеличение ОВП до 600 мВ способствует извлечению всех цветных металлов и Fe в раствор вследствие окисления сульфидной S до сульфатной, которая составляет (мас. %): Cu 99; Fe 99; Ni 79; Co 56;  $\text{SO}_4^{2-}$  44. Фазовый состав остатков гидрохлорирования, как и в случае выщелачивания концентрированными растворами  $\text{FeCl}_3$ , представлен Ni-Co сульфидом и S. По химическому составу сульфид соответствует соединению  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ , которое является тиошпинелью. Рентгенофазовый анализ показал, что его следует отнести к группе линнеита [3]. Это соединение очень устойчиво при гидрохлоридной обработке, так как почти не разлагается концентрированными растворами HCl и  $\text{FeCl}_3$ , а также NaOH. Рентгенограмма остатков выщелачивания дана на Рис.2. В тоже время Ni-Co тиошпинель неустойчива при воздействии кислорода воздуха в присутствии влаги. При хранении на воздухе в течение 30-50 суток она почти полностью превращалась в сульфаты Ni и Co.

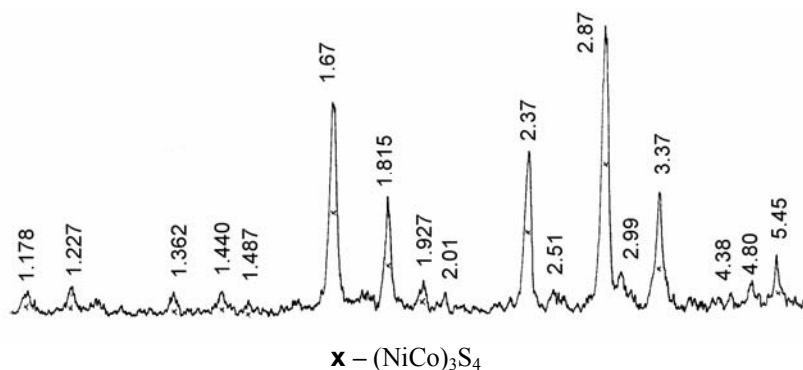


Рис. 2. Рентгенограмма остатка гидрохлоридного выщелачивания после обработки NaOH (2.5 моль/л) и концентрированной HCl (13 моль/л).

Окисление можно ускорить, если репульпировать остатки гидрохлорирования в воде при одновременной подаче в раствор воздуха или пероксида водорода. Это позволяет перевести в раствор большую часть цветных металлов и в несколько раз повысить содержание платиноидов в остатках. Интенсифицировать процесс разложения Ni-Co шпинели можно и увеличением ОВП при гидрохлорировании > 600 мВ, но тогда в раствор переходят и платиноиды, что делает невозможным их концентрирование в остатках.

С учетом сказанного авторами предложена схема получения концентрата платиноидов из ОС, которая включает выщелачивание материала раствором  $\text{FeCl}_3$  с извлечением в раствор Cu, обработку остатка гидрохлорирования раствором NaOH для извлечения S, гидротермальное окисление сульфидов Ni и Co кислородом с получением раствора сульфатов цветных металлов и концентрата, содержащего > 1 % Pd.

## Литература

1. Dutrizac J.E. The leaching of sulfide minerals in chloride media // Hydrometallurgy. 1992. V 29. P1-45.
2. Habashi F. The leaching of sulfide minerals in chloride media // Hydrometallurgy. 1995. V 38. P 219.
3. JCPDS-International Centre for Diffraction Data // 1998. V 2.
4. Кшуманева Е.С., Касиков А.Г., Нерадовский Ю.Н. // Журнал прикл. химии. 2005. Т. 78, № 2. С. 185-190.
5. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. Т. 3. – М.: Наука и технологии, 2003. – 608 с.

# ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА МЕЛИЛИТСОДЕРЖАЩИХ ВСКРЫШНЫХ ПОРОД КОВДОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФЛОГОПИТА НА КАЧЕСТВО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОГО ЩЕБНЯ

**В.Н. Макаров, В.В. Лащук, Т.Т. Усачева, И.С. Кожина**

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

Мелилитсодержащие породы приурочены к Ковдорскому щелочно-ультраосновного плутону, образовавшемуся на завершающей стадии палеозойского магматизма [2]. Они относятся к наиболее высокотемпературным образованиям постмагматического этапа формирования и представляют собой продукт метасоматической переработки турьяитов. Эти породы слагают широкую (до 1.8-2 км) полукольцевую зону в периферической части массива. Они являются плотными скальными породами, которые попутно добываются при разработке Ковдорского месторождения флогопита. Прочностные свойства и запасы благоприятны для использования их в качестве строительного щебня. Но неоднородность минерального состава и структуры, наличие мелилита и нефелина обуславливает необходимость специальных исследований. В Отделе технологии строительных материалов Института химии по заданию ОАО «Ковдорслюда» проведены комплексные исследования минерального состава и технологических свойств мелилититов и турьяитов по 43 пробам в соответствии с техническими условиями ГОСТ 8267-93 на щебень из плотных горных пород для строительных работ [4].

Опробованы северо-западный, северный и северо-восточный борты флогопитового рудника «Ковдор». По минеральному составу выделены две группы мелилитсодержащих пород: нефелинсодержащие (турьяиты) и почти не содержащие нефелина. Минералогическим анализом установлено, что изученные образцы подразделяются на собственно мелилититы; диопсид-мелилитовые породы, в которых мелилит преобладает, но существенную роль играет диопсид; мелилит-оливин-монтицеллитовые породы, в которых одним из главных минералов становится оливин; мелилит-диопсидовые породы с преобладанием диопсида; турьяиты, в которых заметную роль играет нефелин. Содержания минералов в них: мелилит в мелилититах 59.1-79.3 мас. %; мелилит и диопсид в диопсид-мелилитовых породах 45.4-55.7 и 0.1-17.7; оливин в мелилит-оливин-монтицеллитовых породах 10.0-33.0; диопсид в мелилит-диопсидовых породах 31.2-48.1; нефелин в турьяитах 16.1-35.8. Ролебания минерального состава отражаются на механических свойствах пород как сырья для производства щебня [3]. Содержания минералов в мелилититах и турьяитах охарактеризованы в Табл. 1 и 2.

Таблица 1. Содержания минералов в мелилититах, 29 проб, мас. %.

Статистический параметр	Мели-лит	Диоп-сид	Гранат	Карбо-наты	Оливин	Амфи-болы	Магне-тит*	Флого-пит	Прочие минералы и обломки пород
Среднее	54.5	14.3	5.1	5.1	4.7	4.1	1.8	0.8	8.1
Доверительный интервал**	46.2-62.8	9.5-19.0	4.3-5.9	3.8-6.5	2.8-6.7	1.4-6.7	1.3-2.2	0.3-1.3	4.1-12.1
Коэффициент вариации	0.39	0.86	0.39	0.70	1.07	1.67	0.62	1.57	1.26

Примечания: \* содержания магнетита распределяются по нормальному закону в соответствии с t-критерием Стьюдента, \*\* для надежности 0.95.

Таблица 2. Содержания минералов в турьяитах, 24 пробы, мас. %.

Статистический параметр	Мелилит	Нефелин	Диопсид	Флогопит	Магнетит	Апатит*	Гранат*	Карбонаты*	Перовскит*
Среднее	38.1	26.0	18.6	9.2	7.1	0.6	0.5	0.3	0.3
Доверительный интервал	31.2-45.0	21.8-30.2	13.5-23.7	7.3-11.1	5.8-8.5	0.4-0.8	0.1-0.8	0.1-0.5	0.2-0.4
Коэффициент вариации	0.27	0.24	0.42	0.31	0.29	0.57	1.12	0.94	0.53

Примечания: \* содержания апатита, граната, карбонатов и перовскита распределяются по нормальному закону в соответствии с t-критерием Стьюдента.

Как видно, турьяиты характеризуются меньшей, хотя и высокой изменчивостью состава. Коэффициент вариации содержания в турьяитах нефелина, мелилита, магнетита и флогопита менее 0.33. Это можно объяснить удаленностью турьяитов от промышленной залежи флогопитовых руд. В обоих случаях, как правило, большим содержаниям минералов соответствуют меньшие значения коэффициентов вариации. Но эта закономерность имеет исключения. Так, большими значениями вариации характеризуется диопсид – один из ведущих

компонентов мелилититов и турьитов. На основании требований, предъявляемых к заполнителям бетона [1], для мелилитсодержащих пород установлены следующие особенности: (а) отсутствие кварца и полевых шпатов как традиционных минералов-заполнителей, (б) по типу взаимодействия с активными компонентами портланд-цемента выделены следующие группы минералов:

- \* мелилит, пироксены, оливин – обеспечивают более высокую прочность контактной зоны, чем традиционные минералы, но имеют более высокую плотность, это может ограничивать применение заполнителя;
- \* нефелин – легко взаимодействует с активными компонентами цемента, а объемные эффекты определяются условиями протекания реакции; так как условия производства и эксплуатации бетона трудно прогнозировать, присутствие нефелина в строительном щебне целесообразно ограничить 10 %;
- \* апатит и магнетит – взаимодействие с цементом не обеспечивает необходимой прочности контактной зоны; их присутствие в составе строительного щебня не должно превышать 10 % каждого и 15 % в сумме;
- \* пирротин, пирит, халькопирит – при взаимодействии с продуктами гидратации цементного клинкера приводят к резкому увеличению объема твердой фазы, что вызывает опасные напряжения и разрушения бетона; их суммарное содержание в щебне не должно превышать 0.5 %;
- \* флогопит, биотит, карбонаты – не вызывают неблагоприятных эффектов, но снижают прочность щебня и бетона вследствие особенностей самих минералов – совершенной спайности и низкой твердости.

В связи с тем, что практически все нежелательные минералы содержатся в количествах ниже предельно допустимых, нет ограничений на применение мелилитсодержащих пород по минеральному составу в производстве строительного щебня. Результаты испытаний щебня на основе мелилитсодержащих пород даны в Табл. 3. Как видно, изменения минерального состава, структуры и текстуры обуславливают колебания характеристик самих пород и технологических свойств получаемого из них щебня.

Таблица 3. Физико-механические и технологические свойства щебня из мелилитсодержащих пород, 43 пробы, смесь фракций 5-10, 10-20, 20-40 мм.

Показатели *	Породы **				
	1	2	3	4	5
Дробимость, потеря массы, мас. %	2.9-16.6	9.7-17.9	13.2-21.0	13.3-31.7	18.4-24.0
Марка по дробимости	1400-1200	1400-1200	1400-1000	1400-600	1200-1000
Истираемость, потеря массы, мас. %	10.6-23.6	15.4-23.4	18.0-44.6	19.0-30.6	12.0-33.4
Марка по истираемости	И-1	И-1	И-1-И-III	И-1-И-II	И-1-И-II
Содержание слабых пород, мас. %	менее 5	менее 5	менее 10	менее 5	менее 10
Содержание лещадных зерен, %	15	15	35	35	35
Группа щебня	1	1	3	3	3
Форма зерен	кубовидная	кубовидная	обычная	обычная	обычная
Морозостойкость, марка МРЗ	F100-300	F100-300	F50-100	F100-300	F100-300
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1360-1490	1380-1430	1400-1490	1400-1480	1320-1530
Выход полезных фракций, %	85.8-94.4	84.0-91.7	85.4-91.4	77.2-92.0	84.8-90.9

Примечания: \* физико-механические и технологические свойства щебня определены по 43 пробам в соответствии с ГОСТ 8269.0-97 и 8267-93, \*\* 1 – мелилититы, 2 – диопсид-мелилитовые породы, 3 – мелилит-оливин-монтцеллитовые породы, 4 – мелилит-диопсидовые породы, 5 – турьиты.

Для оценки свойств пород как сырья для производства щебня исследованы керны из монолитов, отобранных в карьере. Последние не содержали прожилок, трещин и других дефектов. Результаты даны в Табл. 4.

Таблица 4. Плотность и прочность мелилититов, 18 проб.

Статистический параметр	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	
		в сухом состоянии	в водонасыщенном состоянии
Среднее	3.14	258	249
Доверительный интервал	3.10-3.18	207-309	183-315
Коэффициент вариации	0.03	0.43	0.57

Вследствие малой величины водопоглощения (0.1 мас. %) различия в прочности мелилититов в сухом и водонасыщенном состоянии невелики, а коэффициент размягчения составляет 0.99. Прочность мелилититов в сухом и водонасыщенном состоянии обратно зависит от плотности. Это обусловлено минералогическими и структурно-текстурными особенностями пород. Максимальная прочность при сжатии в сухом (до 409 МПа) и водонасыщенном (478 МПа) состоянии характерна для мономинеральных мелилититов с массивной текстурой. Метасоматическое замещение мелилита повышает плотность, но снижает прочность породы. Новообразования развиваются в виде гнезд, образуют крупнокристаллические агрегаты, в которых проявляется спайность диопсида и отдельность оливина.

Зависимость между механическими свойствами щебня и минеральным составом мелилитсодержащих пород проверялась статистической обработкой экспериментальных данных по двум важнейшим параметрам:

прочности при сжатии в цилиндре и истираемости в полочном барабане. На первой стадии анализа выявлялись минералы, оказывающие определяющее влияние на прочностные характеристики щебня. Оказалось, что рост содержаний мелилита и других силикатов, за исключением слюд, повышают прочность, слюды, апатит, магнетит и карбонаты снижают ее. Рост содержания мелилита влечет увеличение стойкости щебня к истиранию. С увеличением содержания слюды снижается прочность при раздавливании в цилиндре и растет истираемость. Другие минералы влияют на свойства щебня незначительно. На второй стадии выполнены расчеты по программе множественной корреляции и установлена зависимость потери массы щебня при раздавливании в цилиндре от минерального состава:

$$Y = 23.18 + 0.415 a - 0.178 b ,$$

где  $Y$  – потеря массы щебня, мас. %,  $a$  – содержание флогопита,  $b$  – содержание мелилита, коэффициент множественной корреляции  $r = 0.69$ . Результаты показывают, что содержание слюды в 10 % увеличивает  $Y$  на 4.2 мас. %. Это эквивалентно снижению марки щебня с 1400 до 1200 или с 1200 до 1000. Такие содержания слюд допустимы для пород с высоким содержанием мелилита (не менее 40 %). При более низких содержаниях мелилита и более высоких – слюд качество щебня может оказаться ниже установленных требований. Следовательно, целесообразно ограничить содержание слюд порогом 10 %. Зависимость потери массы щебня при истирании в полочном барабане от минерального состава аппроксимируется уравнением:

$$Y = 34.1 + 0.384 a - 0.254 b ,$$

где  $Y$  – потеря массы щебня, мас. %,  $a$  – содержание флогопита,  $b$  – содержание мелилита, коэффициент множественной корреляции  $r = 0.75$ . Результаты показывают, что для пород без слюды наивысшее качество щебня достигается при содержании мелилита не менее 35 %. Примесь слюды оказывает на истираемость меньшее влияние, чем на дробимость. Содержание даже 30 % этих минералов снижает истираемость лишь на одну марку. По-видимому, эта величина может рассматриваться как предельно допустимая при переработке вскрышных пород на щебень для оснований и покрытий автомобильных дорог.

Хотя насыпная и истинная плотность связаны между собой тесной корреляционной связью, колебания минерального состава слабо влияют на величину насыпной плотности. Для мелилитов значимые корреляционные связи установлены между этим параметром и содержаниями мелилита (-0.23), граната (-0.19) и амфибола (0.38). Коэффициент множественной корреляции  $r = 0.53$ ,  $F = 2.96$ . Выход непродуктивных фракций – песков отсева обнаруживает прямые корреляционные связи с содержанием магнетита (0.34) и карбоната (0.34). Коэффициент множественной корреляции  $r = 0.80$ ,  $F = 3.09$ .

Для турьяитов значимые корреляционные связи насыпной плотности с минеральным составом не установлены. Для них обнаружены прямые значимые корреляционные связи между выходом непродуктивных фракций (песков отсева) и содержанием в них мелилита (0.43) и граната (0.66). Коэффициент множественной корреляции  $r = 0.98$ ,  $F = 2.75$ . Ввиду низкого содержания в породе граната эта связь обусловлена не присутствием этого минерала непосредственно, а изменением структуры породы при его появлении.

Таким образом, по механическим характеристикам все вскрышные породы отвечают требованиям ГОСТ 25607-94 к нерудным материалам для смеси щебеночно-гравийно-песчаных покрытий, оснований автомобильных дорог и аэродромов, а большинство – требованиям ГОСТ 8267-93 к щебню из плотных горных пород. Не соответствует этим требованиям лишь средняя плотность: она несколько выше предусмотренного ГОСТ 8267-93 верхнего предела (3.0 г/см<sup>3</sup>).

### Список литературы

1. Гуревич Б.И., Макаров В.Н., Серегин Г.В. и др. Бетоны из вторичного сырья. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1997. – 160 с.
2. Кухаренко А.А. (Ред.) Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского п-ова и Северной Карелии. – М.: Недра, 1965. – 772 с.
3. Макаров В.Н. Горнопромышленные отходы и вопросы их утилизации // Химия и технология переработки комплексного сырья Кольского п-ова. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1996. – С. 22-27.
4. Макаров В.Н., Усачева Т.Т., Кожина И.С. Мелилитсодержащие вскрышные породы Ковдорского месторождения флогопита как сырье для производства строительного щебня / ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, 2004. – 22 с. (Рук. деп. в ВИНТИ, № 716-B2004).



## ИЗМЕНЕНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В УСЛОВИЯХ ГИПЕРГЕНЕЗА

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

Гипергенные процессы в сульфидсодержащих отходах привлекают исследователей в экологическом и технологическом аспектах. На скорость окислительных процессов влияют климат и гидрологические условия, соотношение сульфидов и нерудных минералов [1, 3, 4]. Для изучения влияния гипергенеза на технологические свойства отходов смоделировано изменение флотационной активности и сорбционной емкости сульфидных минералов, хранившихся в условиях гумидного и аридного климатов.

В исследованиях использована сплошная Cu-Ni руда Печенгского рудного поля: пирротин 53.89 мас. %, пентландит 29.25, халькопирит 2.81, магнетит 5.7, остальное – силикаты, главным образом, тальк и гидрохлориты. Микроскопические исследования показали, что пентландит содержится в раскрытых зернах и богатых сростках с пирротинном, реже в бедных сростках с пирротинном и халькопиритом и почти никогда с магнетитом и силикатами. Халькопирит представлен раскрытыми зернами и сростками с пирротинном. Везде присутствуют включения магнетита. Сростков халькопирита с силикатами не обнаружено. Большая часть силикатных минералов находится в виде раскрытых зерен. Руду измельчали до крупности -0.1 мм и квартованием делили на навески массой около 10 г.

Моделирование окисления сульфидов осуществляли в термостатируемых ячейках. Пробу периодически увлажняли (а) дистиллированной водой и (б) раствором  $K_2CO_3$  через равные промежутки времени с расчетом, чтобы к моменту увлажнения она высыхала за счет испарения (аридный) или фильтрации (гумидный режим). В третьей серии экспериментов увлажнению водой подвергали смесь сульфидной руды и карбоната в пропорции 1:1. Обработку проводили в течение 1-50 циклов, температуру в эксперименте поддерживали равной 45 °С. Пробы исходной и обработанной руды флотировали (Рис. 1). На всех стадиях концентраты межциклового, основной, контрольной флотации и камерный продукт анализировали химически и минералогически.

Кинетику сорбции бутилового ксантогената калия на поверхности минералов изучали на установке для вакуумного фильтрования с фильтром Шотта. Навеску минералов промывали несколько раз водой для обесшламливания, добавляли раствор реагента необходимой концентрации и объема, перемешивали в течение фиксированного времени и отфильтровывали. В фильтрате определяли остаточную концентрацию бутилового ксантогената калия, затем фильтрат снова приливали к минералу и процедуру повторяли. Определение содержания реагента проводили спектрофотометрическим методом.

На Рис. 2а представлены ИК-спектры диффузного отражения Cu-Ni руды, обработанной в течение 3, 7, 10 и 50 часов, снятые относительно смеси KBr с исходной рудой. Полосы 630, 800, 900, 1100, и 3200  $cm^{-1}$  соответствуют гетиту  $\alpha$ -FeOOH.

Полосы вблизи 612, 628, 845, 1050, 1185, 1690 и 3380  $cm^{-1}$  могут быть отнесены к  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ . Изменения спектров, связанные с продуктами окисления минералов, фиксируются уже после 3 час. обработки. На Рис. 2 б показаны КР-спектры руды, обработанной 7 и 50 час. Качественно они идентичны и говорят о наличии  $\alpha$ -FeOOH, серы и сульфат-иона.

**Аридный режим.** Кинетика флотации основных минералов исходной руды приведена на Рис. 3 а, из которого следует, что пентландит и халькопирит наиболее флотоактивны и поэтому в концентрат межциклового флотации переходят практически все и раскрытые зерна и богатые сростки. В то же время, в сростках с пентландитом и халькопиритом присутствует пирротин. Около 60 % талька также переходит в концентрат межциклового флотации. Флотоактивность сульфидов, обработанных водой или раствором  $K_2CO_3$ , в целом сходна. При малом числе циклов флотоактивность пентландита и халькопирита снижается, обработка руды в течение 20 циклов приводит к существенному увеличению флотоактивности пирротина (Рис. 4 а, б). Извлечение его в концентрат межциклового флотации соизмеримо с извлечением пентландита и халькопирита. При окислении на поверхности пирротина образуется элементарная сера, что способствует повышению его флотоактивности.

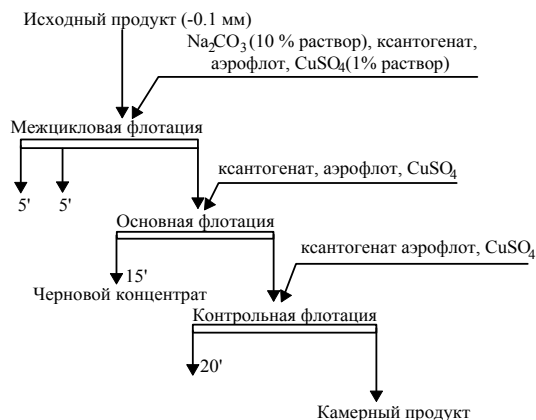


Рис. 1. Схема флотации.

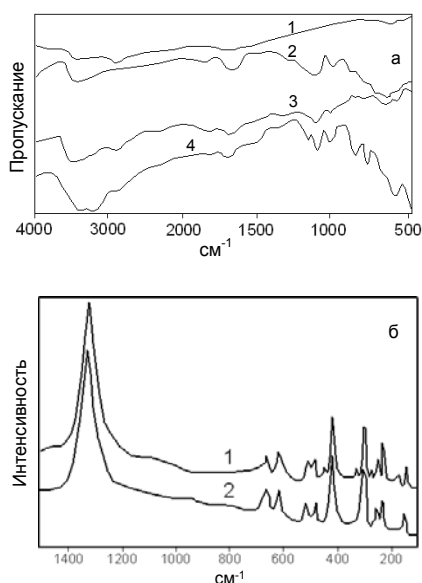


Рис. 2. ИК (а) и КР (б) спектры Cu-Ni руды относительно смеси КВг и необработанной руды. Время обработки: а) 3 (1), 7 (2), 10 (3) и 50 (4); б) 7 (1) и 30 (2) час.

Изменение флотоактивности силикатов соизмеримо с погрешностью анализа. Отмечено изменение скорости флотации магнетита (и гидроксидов Fe). В условиях первого эксперимента в концентрат межциклового флотации извлекается более 99 %, во втором случае – около 60 % магнетита. Вероятно, отличие вызвано различным pH среды. При 50 циклах обработки наблюдается дальнейшее снижение флотоактивности пентландита, более интенсивное в условиях первого эксперимента. Флотоактивность пирротина при этом сохраняется высокой (Рис. 4 в, г). С увеличением длительности эксперимента растет роль сульфатной серы и, следовательно, содержание водорастворимых солей, в которых преобладают Ni-сульфаты. Заметны отличия первого и второго опытов. В первом случае уже через 10 циклов обработки потери Ni и Cu в водорастворимой форме выше потерь в камерном продукте (Рис. 5 а). Во втором эксперименте превышение для Ni наблюдается с 15 циклов, для Cu – с 30 (Рис. 5 б). Таким образом, в случаях, когда нерудные минералы характеризуются низкой химической активностью, селективность флотации сульфидных минералов снижается. Пирротин становится наиболее флотоактивным. Потери Ni и Cu с временем хранения руды возрастают за счет образования водорастворимых продуктов.

Иные результаты получены в третьем эксперименте. Присутствие карбонатита заметно снижает флотоактивность пирротина и несколько меньше – пентландита, особенно в межциклового флотации (Рис. 3 б). После трех циклов обработки флотоактивность сульфидов цветных металлов существенно снижается при одновременном возрастании извлечения пирротина в основной и контрольной флотациях. По-видимому, это связано с образованием элементарной серы. Аналогичная картина наблюдается при обработке в течение 7 и 10 циклов. После более длительной обработки картина принципиально меняется. Частично депрессируются сульфиды Ni, Cu и пирротин. Флотоактивность нерудных минералов повышается и становится сопоставимой с таковой пирротина. Такие изменения обусловлены образованием гидроксидов Fe на поверхности сульфидных зерен при увеличении pH и окислении элементарной серы до сульфатной. Кроме того, в растворе заметно возрастает концентрация  $\text{Ca}^{2+}$ . Потери металлов в водорастворимой форме незначительны (Рис. 5 в). Это вызвано образованием основных сульфатов Cu и Ni вследствие повышения pH, а также сорбцией цветных металлов на гидроксидах Fe. В то же время, существенно возрастают потери в камерный продукт. Следовательно, при длительном хранении хвостов обогащения руд цветных металлов на поверхности сульфидов и сопутствующих нерудных минералов образуются новые фазы. Это нарушает селективность процесса флотации и снижает извлечение сульфидов. Экологическая опасность хранения техногенного сырья выше в случае, когда нерудные минералы обладают низкой химической активностью.

**Гумидный режим.** Изменения pH фильтратов и содержания в них тяжелых металлов отражено на Рис. 6 а. Если при обработке сплошной сульфидной руды на протяжении эксперимента фильтрат характеризовался кислой реакцией, то при обработке смеси руды с карбонатом картина более сложная. Содержание металлов и серы в фильтратах в этом случае невелико и мало меняется во времени (Рис. 6 б, в). Извлечение основных компонентов в раствор колеблется от 0.001 до 1.5 %. Наибольшее извлечение характерно для Ni, минимальное – для Fe и S. Так как при обработке сплошной сульфидной руды в промывном режиме устанавливалась кислая реакция порового раствора на протяжении всего эксперимента, изменение флотационных свойств аналогичны изменениям при обработке в испарительном режиме. В опытах с исходной смесью сплошной сульфидной руды и карбонатита наибольшей флотоактивностью обладали халькопирит и пентландит (Рис. 3 б). Их извлечение в концентрат превышало 90 %. Хуже флотировался пирротин (извлечение около 70 %). Магнетит, большая часть которого образует сростки с сульфидами, почти на 70 % извлекался в концентрат.

При кратковременной обработке (Рис. 7) заметно возрастала скорость флотации всех рудных минералов, особенно пирротина и магнетита (извлечение в концентрат 96.5-100 %). Наблюдалось небольшое увеличение извлечения в черновой концентрат и нерудных минералов. Потери Cu, Ni, Fe, S значительно снижались, достигая минимума после 3 циклов обработки (Рис. 8 а), но уменьшалась селективность флотации (Рис. 8 б). Повышение длительности обработки приводило к росту потерь полезных компонентов в хвостах, а затем и в жидкой фазе. По-видимому, это связано с тем, что в продуктах снижалось содержание элементарной серы и возрастало содержание сульфатов, которые взаимодействуют с карбонатом, образуя гидроксиды и основные сульфаты [2]. Их заметное количество, преимущественно гипса, зафиксировано уже после 20 циклов обработки (2.6-3.4 % от массы руды). Далее оно менялось мало, вероятно, из-за равновесия между новообразованным и выносимым сульфатом Ca. Содержание гидроксидов Fe после 20 циклов составляло 1.4 мас. %, после 30 – 1.7, после 50 – 2.0 мас. %. Ввиду того, что гидроксиды и основные сульфаты образуют пленки на поверхности карбонатных зерен,

процесс взаимодействия растворенных сульфатов с карбонатами замедляется и лимитируется скоростью диффузии растворов через слои минералов-новообразований. Поэтому после 50 циклов возрастают потери рудогенных компонентов, особенно Ni, в водорастворимой форме (Рис. 8 в). В целом, в результате длительного попеременного увлажнения-высыхания обогатимость руды ухудшается. Увеличиваются суммарные потери полезных компонентов в водорастворимой и твердой формах, снижается селективность процесса.

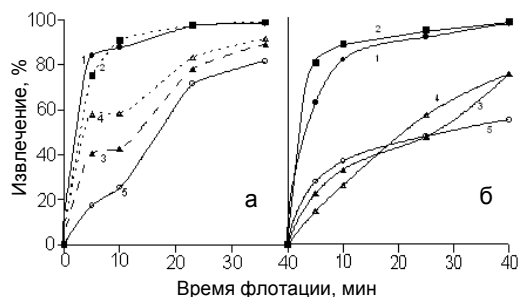


Рис. 3. Кинетика флотации основных минералов исходной Cu-Ni руды (а) и смеси руды с карбонатитом (б). 1 – пентландит, 2 – халькопирит, 3 – пирротин, 4 – магнетит, 5 – нерудные минералы.

Рис. 4. Кинетика флотации основных минералов Cu-Ni руды после 20 (а, б) и 50 (в, г) циклов обработки дистиллированной водой (а, в) и раствором  $K_2CO_3$  (б, г).

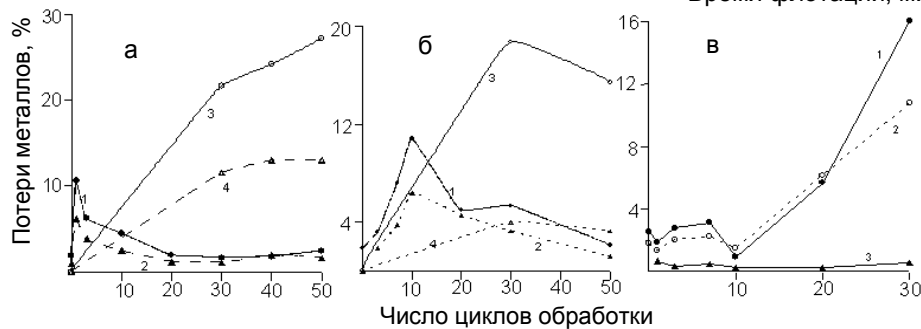
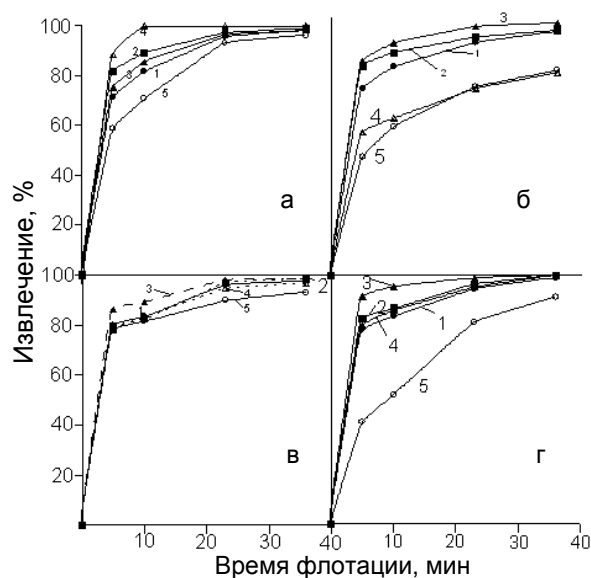


Рис. 5. Влияние времени (числа циклов) обработки сульфидов на величину потерь Ni (1, 3) и Cu (2, 4) с хвостами (1, 2) и водорастворимой фазой (3, 4) в первой (а), второй (б) и третьей (в) сериях опытов.

Сопоставление технологических свойств после длительной обработки смеси сульфидов с карбонатитом в условиях гумидного и аридного режимов показывает, что величины потерь полезных компонентов в хвостах флотации соизмеримы. Близки величины и суммарных потерь в твердой и жидкой фазах. Нет принципиальных различий и в селективности процесса. Извлечение в жидкую фазу в условиях промывного режима существенно выше, что создает опасность для окружающей среды даже при кратковременном хранении отходов, но при управлении миграционными потоками в пределах техногенного объекта позволяет инициировать геотехнологические процессы [1].

**Сорбционные свойства сульфидных минералов.** Исследовано изменение величины сорбции реагента – собирателя (бутилового ксантогената калия) и регулятора среды (сода). На Рис. 9 а приведены величины сорбции бутилового ксантогената калия сульфидными минералами в зависимости от длительности обработки в условиях попеременного увлажнения-высыхания. Для сульфидных минералов характерно возрастание сорбционной емкости. Ее наибольший рост характерен для пирротина, что обусловлено его интенсивным окислением (Рис. 9 б).

**Выводы.** Таким образом, модельные эксперименты показали, что флотационное доизвлечение сульфидов из техногенных руд малоэффективно. Вместе с тем, закономерности изменений свойств поверхности, флотационной активности и сорбционной емкости сульфидных минералов в различных режимах обработки могут быть использованы при совершенствовании методов флотационного обогащения.

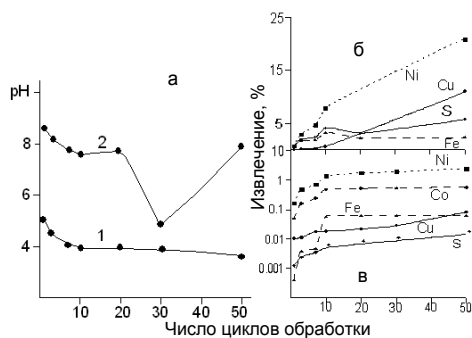


Рис. 6. а) Изменение величины рН фильтратов при обработке сплошной руды (1) и ее смеси с карбонатом кальция (2) в гумидном режиме; б) извлечение цветных металлов, Fe и S в раствор от исходного содержания в сульфидной руде; в) в смеси сульфидной руды и карбоната.

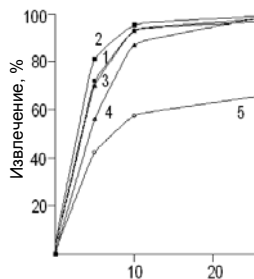


Рис. 7. Кинетика флотации основных минералов смеси исходной Cu-Ni руды с карбонатом после 3 циклов обработки в промывном режиме.

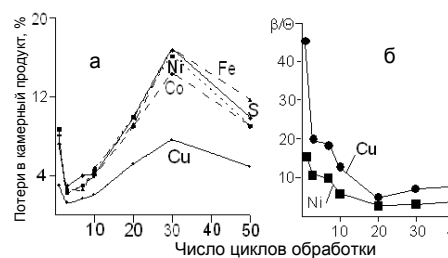


Рис. 8: а) потери компонентов в камерный продукт; б) влияние длительности обработки смеси сплошной руды с карбонатом (1:1) на селективность процесса флотации.

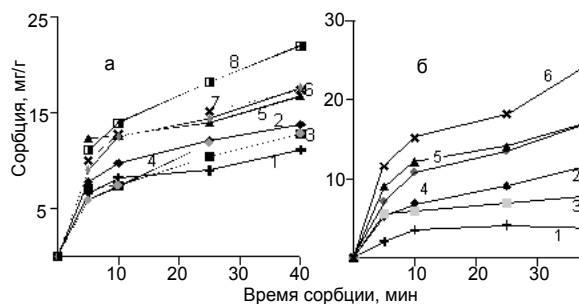


Рис. 9. Кинетика сорбции бутилового ксантогената калия сульфидными минералами Cu-Ni руды (а) и пирротина (б). Время обработки: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 7, 4 – 10, 5 – 20, 6 – 30, 7 – 40, 8 – 50 циклов.

Автор признателен В.Н. Макарову за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов, В.А. Чантурия за полезные консультации, Т.А. Трофименко за флотационные эксперименты и Т.Н. Васильевой за проведение химического анализа.

### Список литературы

1. Бортникова С.Б. Геохимия тяжелых металлов в техногенных системах (вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы). Автореф. дисс. уч. ст. д.т.н. Новосибирск, 2001. 48 с.
2. Макаров Д.В., Макаров В.Н. Взаимодействие нерудных минералов горнопромышленных отходов с водорастворимыми продуктами окисления сульфидов железа // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, № 6. С. 829-835.
3. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2005. – 218 с.
4. Doyle F.M. Acid mine drainage from sulphide ore deposits // Sulphide deposits – their origin and processing. London: Inst. Min. and Metall. 1990. P 301-310.

## ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЕВЫХ МЕЛИОРАНТОВ ИЗ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕФОЛИИРУЮЩИХ ЛЕСОВ

**\* Н.К. Манакова, Т.Н. Васильева, В.Н. Макаров, В.В. Никонов, Н.В. Лукина**  
**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН**  
**г. Апатиты**

В условиях загрязнения Cu-Ni комбинами дефолирующие леса Кольского п-ова нуждаются в оптимизации питательного режима путем компенсации утраченных Mg, Ca, Mn и др. элементов. Она может быть осуществлена их внесением в виде удобрений и мелиорантов, а также регулированием кислотности почв. Традиционные удобрения оказывают благоприятное влияние на растительность, но их использование не всегда оправдано. Они дороги, оказывают негативные эффекты и быстро вымываются из почвы. Внесение плавленных магниевых фосфатов пролонгированного действия даже в малых дозах снижает обменную и актуальную кислотности; преодолевает дисбаланс поглощения элементов деревьями, способствует активному поглощению ими Ca, Mg, Mn, Zn. Но плавленные магниевые фосфаты обладают большой себестоимостью. При известковании почвы поступление тяжелых металлов в растения уменьшается, т.к. образуются гидроксиды, карбонаты и фосфаты, а также комплексы органических веществ. Известь резко снижает кислотность почв, что вызывает полную перестройку микробиоты и развитие несвойственного для наших природных условий растительного покрова со слабой устойчивостью. К тому же, из-за интенсификации разложения органики выносятся Ca и другие элементы. Нужна такая система удобрений, которая скомпенсирует недостаток элементов питания, но не приведет к коренной смене напочвенного покрова.

Актуален поиск дешевых мелиорантов пролонгированного действия, позволяющих оптимизировать природные экосистемы в индустриально развитых регионах. В качестве сырья привлекательны горнопромышленные отходы, в которые входят силикаты и гидросиликаты магния. Серпентиновые минералы интересны тем, что при высоком содержании MgO после термообработки они легко разлагаются кислотами без образования кремнегеля. Они широко распространены в горнопромышленных отходах, в частности, хвостах обогащения Cu-Ni, хризотил-асбестовых, вермикулитовых и оливинитовых месторождений. Сырьем для получения мелиорантов на основе силикатов магния могут служить оливиниты вскрыши Ковдорского флогопитового месторождения, хвосты обогащения вермикулитовых руд и дуниты вскрыши хромитовых месторождений Мончегорского района. Для оценки эффективности были изготовлены опытные партии мелиорантов из (а) термоактивированного сунгулита и (б) хвостов обогащения вермикулитовых руд, обработанных серной кислотой. Они использовались для оптимизации питательного режима почв дефолирующих лесов, сформировавшихся в результате загрязнения выбросами комбината «Североникель». В ходе экспериментов оценивались кислотность и емкость катионного обмена почв, состав почвенных вод, доступность вводимых соединений для растений и питательный режим деревьев (Табл. 1, 2).

Таблица 1. Содержания питательных элементов в почвенном слое в доступной для растений форме до и после внесения мелиоранта на основе термоактивированного сунгулита.

	Межкрасовая парцелла		Подкрасовая парцелла	
	контроль	сунгулит	контроль	сунгулит
Ca	2538.13	1912.43	1420.21	1912.43
Mg	278.66	821.56	189.97	114.34
K	559.28	236.09	461.64	236.09
Mn	389.12	52.47	82.11	40.81
Na	20.69	24.78	26.69	24.78
Al	59.34	120.96	114.15	120.96
Fe	7.98	105.54	22.53	105.54
Zn	21.29	9.47	12.60	9.47
Ni	158.31	75.98	127.03	75.98
Cu	381.01	498.12	416.94	498.12
P	164.97	54.77	94.58	54.77
S	142.06	61.19	159.1	202.12
pH	-	-	3.78	3.83

\* Тезисы доклада, прочитанного на I Ферсмановской научной сессии Кольского отделения РМО (2004 г.) и не опубликованные в ее трудах по техническим причинам.

Таблица 2. Содержания питательных элементов в почвенном слое в доступной для растений форме до (1) и после внесения мелиоранта (2 – 2 кг/40м<sup>2</sup>; 3 – 7.5 кг/40м<sup>2</sup>).

	Межкроновая парцелла			Подкроновая парцелла		
	1	2	3	1	2	3
Ca	884.96	811.09	1681.38	572.14	760.60	714.66
Mg	113.02	127.46	549.17	66.83	139.24	633.46
K	288.15	369.79	281.64	174.36	170.38	138.76
Mn	101.76	169.86	107.03	34.75	65.01	15.11
Na	7.68	10.18	11.08	18.11	23.32	15.68
Al	83.12	43.92	84.34	92.78	43.96	43.90
Fe	10.92	8.24	5.54	25.94	3.44	9.64
Zn	11.78	15.90	10.21	7.47	5.53	4.63
Ni	54.60	65.95	66.48	65.54	49.51	49.44
Cu	120.7	43.39	46.65	212.71	63.69	144.56
P	202.30	182.18	97.23	57.51	75.09	47.13
S	112.41	146.03	93.83	103.66	144.56	206.92
pH	4.22	4.49	4.10	3.81	4.60	4.10

Таким образом, предварительные опытно-промышленные испытания показали, что мелиоранты способствуют иммобилизации соединений Al, мягко снижают кислотность почвы, обогащают ее дефицитными элементами (Mg, Ca, Mn). Поскольку в качестве сырья используются широко распространенные горнопромышленные отходы, они характеризуются относительно малой себестоимостью.

## ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В РЕАКЦИЯХ ФТОРИРОВАНИЯ

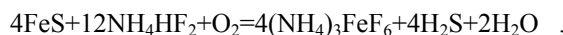
Д.П. Нестеров, Н.И. Прохорова, Д.В. Макаров

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

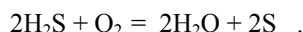
В настоящее время методы фторидной металлургии развиваются для переработки различных руд и концентратов. Разработаны технологии комплексной переработки руд редких и цветных металлов и снижения потерь ценных компонентов, в частности, Au, Ag, PGE [2]. Применение гидрофторида аммония в процессах фторирования оксидных руд и концентратов рассмотрено в [2], а взаимодействие сульфидных минералов с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в [1, 5]. Представляет интерес исследовать поведение в реакциях фторирования главных минералов сульфидных Cu-Ni руд: пирротина  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , пентландита  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$  и халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ .

**Методика эксперимента.** В качестве исходных использованы синтетические пирротин  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ , пентландит  $\text{Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5}\text{S}_8$  и халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , полученные по методике [4], а также дважды перекристаллизованный гидрофторид аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  марки “ч.д.а.” Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в керамических тиглях, масса навески 250 мг, эталон – прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Съемку вели в динамическом режиме со скоростью нагрева 2.5 °C/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов реакции проводили на дифрактометре ДРОН-2, излучение  $\text{Cu}_{K\alpha}$ . ИК-спектроскопические исследования выполнены на приборе UR-20.

**Результаты и обсуждение. Взаимодействие пирротина с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .** На Рис. 1 показана дериватограмма взаимодействия пирротина с гидрофторидом аммония в мольном отношении 1:3. Реакция начинается уже при растирании их смеси. На кривой ДТА есть ряд эндотермических эффектов. При 135 °C он отвечает плавлению  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , при 190 °C – образованию фтороферрата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ :



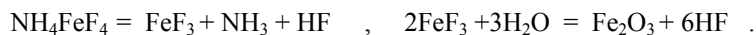
В области 190-235 °C наблюдается серия эндотермических эффектов, связанных с удалением S из газовой фазы [5]:



Дальнейшее повышение температуры приводит к эндоэффекту из-за разложения  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и образования при 280 °C  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$ :



Далее происходит разложение  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$  (эндотермический пик при 365 °C) до образования  $\text{FeF}_3$ , который окисляется на воздухе до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в результате пирогидролиза:



Для подтверждения образования продуктов реакции на разных этапах фторирования проводили эксперименты в муфельной печи (закрытый стеклоуглеродный тигель) при температурах 170, 270, 365, 450 °C и выдержке 5 час. Результаты РФА продуктов реакций даны на Рис. 2. При 170 °C (кривая 2) в продукте присутствуют  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ , S и исходный пирротин. При 270 °C (кривая 3) диагностируются  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$  и исходный пирротин. Соединение  $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученное при 365 °C, представлено на кривой 4. При 450 °C в осадке фиксируются  $\text{FeF}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (кривая 5).

**Взаимодействие пентландита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .** Дериватограмма взаимодействия пентландита и гидрофторида аммония в мольном соотношении 1:5 дана на Рис. 3. Первый эндотермический эффект соответствует плавлению  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Природа пиков в диапазоне 150-200 °C до конца не выявлена. Вероятно, происходит incongruentное растворение минерала в расплаве  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с выщелачиванием Fe из структуры пентландита, образованием  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и виоларита  $(\text{Ni,Fe})_3\text{S}_4$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению

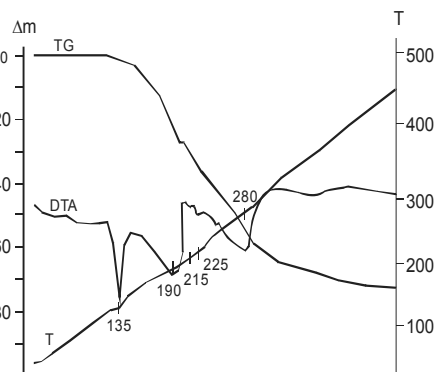


Рис. 1. Дериватограмма взаимодействия пирротина с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в м.о. 1:3,  $\Delta m$  – %,  $T$  – °C.

фтороаммонийного комплекса Fe, как и при фторировании пирротина. Окончание процесса взаимодействия наблюдалось выше 400 °С. РФА продукта зафиксировал  $\beta$ -NiS ( $\beta$ -миллерит),  $\text{FeF}_2$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит).

На Рис. 4 даны дифрактограммы продуктов взаимодействия пентландита с гидродифторидом аммония при температурах 170, 220, 270, 365 и 450 °С (выдержка 5 час.). При температуре 170 °С (кривая 2) в смеси присутствуют  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$ , а также исходные  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . При 270 °С (кривая 3) в осадке содержатся  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$ ,  $(\text{Ni},\text{Fe})_3\text{S}_4$  и исходный  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$ . При 365 °С (кривая 4) в состав продукта входят виоларит,  $\beta$ -NiS ( $\beta$ -миллерит),  $\text{FeF}_2$  и малая часть исходного пентландита. При 450 °С (кривая 5) смесь продуктов состоит из  $\beta$ -NiS,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$  и  $\text{NiSO}_4$ . Непрореагировавший  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  по достижении температуры кипения 235 °С разлагается с выделением в газовую фазу паров HF, что происходит и при разложении аммонийных фторокомплексов, которые участвуют в “дофторировании” исходного сульфида. Восстановительная атмосфера газообразного  $\text{H}_2\text{S}$  способствует образованию фторида железа (II).

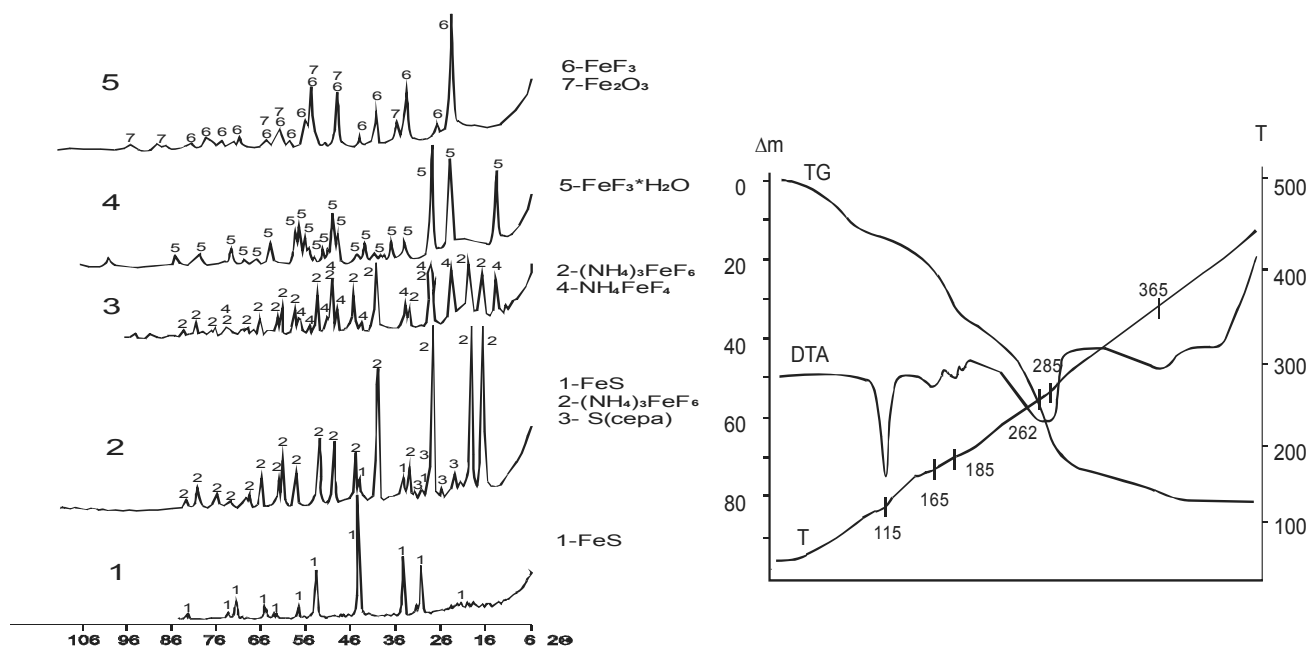


Рис.2. Рентгенограммы продуктов при взаимодействии пирротина с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (1 – исходный сульфид, 2 – 170, 3 – 270, 4 – 365, 5 – 450 °С).

**Взаимодействие халькопирита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .** На Рис. 5 дана дериватограмма смеси халькопирита с гидродифторидом аммония в соотношении 1:6. Следующий после плавления  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  глубокий минимум на кривой ДТА при 225 °С, вероятно, соответствует образованию  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  за счет инконгруэнтного растворения халькопирита в расплаве гидродифторида аммония. Серия эндотермических пиков в диапазоне от 235 до 300 °С отвечает кипению расплава  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , разложению фтороферрата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  до  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$ , образованию ковеллина  $\text{CuS}$  и дигенита  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , что подтверждается экспериментами.

Повышение температуры приводит к экзотермическому эффекту с максимумом при 350 °С. По-видимому, на этом этапе происходит окисление не вступившего в реакцию халькопирита до сульфатов [3], параллельно протекает пиролиз  $\text{FeF}_3\text{H}_2\text{O}$  с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит). Об этом говорит ряд экзотермических эффектов и увеличение массы образца при нагреве, что не связано с взаимодействием халькопирита и фторирующего реагента. РФА полученного продукта показал присутствие смеси фаз  $\text{FeF}_3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuSO}_4$ . Образование сульфат-иона подтверждено ИК-спектроскопией: полосы 600,  $\approx 1000$ , 1110 и 1180  $\text{cm}^{-1}$  (Рис. 6).

Рис. 7 показывает рентгенограммы продуктов взаимодействия синтетического халькопирита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при различных температурах изотермической выдержки в течение 5 час. (170, 220, 270, 365 и 450 °С). При 170 °С в продукт входят  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и исходные реагенты (кривая 2). При 270 °С (кривая 3) присутствуют  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ , халькопирит и новообразованный сульфид  $\text{CuS}$  (ковеллин). При температуре 270 °С смесь состоит из  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$ ,  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  (дигенит) и непрореагировавшего халькопирита (кривая 4). При 365 °С (кривая 5) выявлены  $\text{FeF}_3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$  (халькоцианит),  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (халькантит) и халькопирит. При 450 °С продукт состоял из  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и халькопирита (кривая 6).

**Выводы.** Эксперименты показали, что при взаимодействии сульфидов с гидродифторидом аммония происходит их разрушение, причем пирротин фторируется полностью, а пентландит и халькопирит теряют катионы Fe, которые связываются в аммонийные фторокомплексы. В результате образуются новые минеральные фазы Ni и Cu.



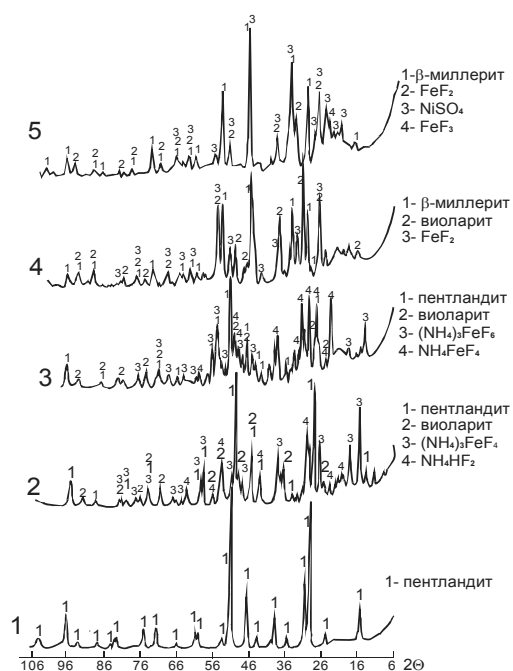


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов при взаимодействии пентландита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : 1 – исходный сульфид, 2 – 170, 3 – 270, 4 – 365, 5 – 450 °C.

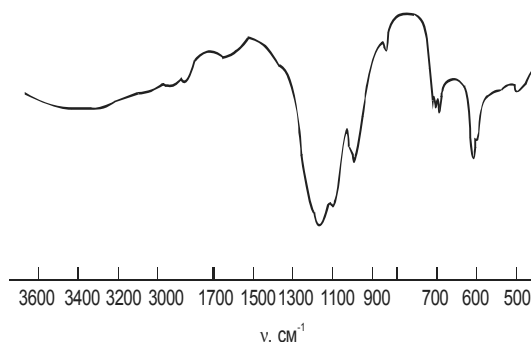


Рис. 6. ИК-спектр продуктов взаимодействия халькопирита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при 450 °C.

Рис. 7. Рентгенограммы продуктов взаимодействия халькопирита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : 1 – исходный сульфид, 2 – 170, 3 – 220, 4 – 270, 5 – 365, 6 – 450 °C.

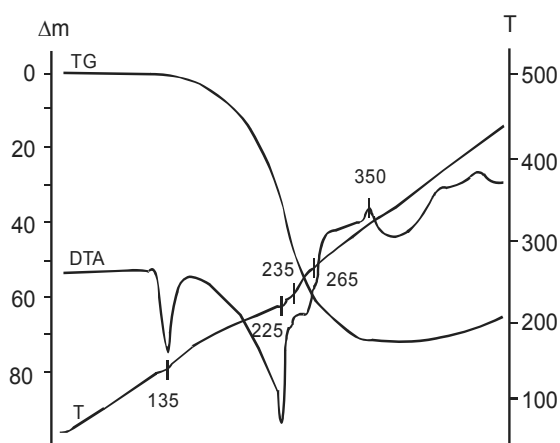
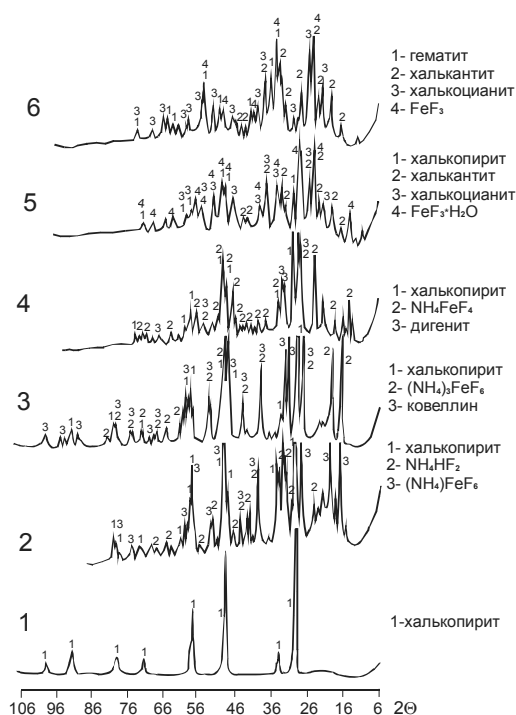


Рис. 5. Дериватограмма взаимодействия халькопирита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , м.о. 1:5,  $\Delta m$  – %,  $T$  – °C.



### Список литературы

1. Лапаш Н.М., Лукиячук Г.Д. Способ получения трифторида железа. Пат. 2034786. 10.05.95.
2. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 268 с.
3. Dunn J.G. The oxidation of sulphide minerals // *Thermochim. Acta*. 1997. V 300. P 127-139.
4. Kalinkin A.M., Forsling W., Makarov D.V., Makarov V.N. Surface oxidation of synthetic pyrrhotite during wetting-drying treatment // *Environmental Engineering Science*. 2000. V 17, N6. P 329-335.
5. Laptash N.M., Nikolenko Y.M., Kurilenko L.N. *et al.* Fluorination of sulphide minerals with ammonium hydrogen difluoride // *J. Fluor. Chem.* 2000. V 105. P 53-58.

## **СОВРЕМЕННЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ РУД ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Е.Г. Ожогина, А.А. Рогожин**

**Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, г. Москва**

Возрастающие потребности перерабатывающей промышленности в минеральном сырье и требования к оценке его качества ставят перед минералогией новые задачи, направленные на повышение эффективности геологоразведочных работ, рационального освоения и комплексного использования минерального сырья. В соответствии с этим в рамках прикладной минералогии А.И. Гинзбургом выделены самостоятельные научно-прикладные направления – поисковая и технологическая минералогия.

Минералогические исследования, находящиеся в компетенции поисковой минералогии, охватывают комплекс проблем, касающихся прогноза потенциальной рудоносности территорий, выделения в их пределах участков наиболее вероятной локализации оруденения, оценки ожидаемых масштабов выявленных рудопроявлений с отнесением их к определенным формационным и геолого-промышленным типам с предварительными выводами о качественных характеристиках минерального сырья. Цель поисковой минералогии – разработка и внедрение минералогических методов поисков месторождений полезных ископаемых.

Технологические аспекты минералогического изучения полезных ископаемых в последние годы существенно расширились и приобрели новое содержание, что обусловило интенсивное развитие технологической минералогии. Цель технологической минералогии – создание научно-методических основ рационального освоения минерального сырья, предусматривающего максимально возможное извлечение и комплексное использование входящих в его состав минералов, обоснование технологий переработки руд, расширение и укрепление минерально-сырьевой базы действующих и проектируемых горно-обогатительных предприятий.

Современные технологии изучения минерального состава, строения и свойств сырьевых объектов, в том числе руд цветных металлов, базируются на последних достижениях науки и техники (развитие информационных компьютерных технологий, создание новых поколений аналитической аппаратуры, развитие нанотехнологий и пр.), технической и информационной совместимости методов исследования. Постоянно возрастающая интеграция России в мировую экономическую систему делает необходимым соблюдение международных стандартов и норм при выполнении измерений.

Главными требованиями, предъявляемыми сегодня к минералого-аналитической информации о составе и строении руд являются полнота и комплексность, достоверность и точность, оперативность и своевременность получения результатов, объективность и сопоставимость, унификация и стандартизация, систематизация, непрерывность получения и сохраняемость информации, «конструктивность» (необходимая достаточность объема и видов исследований), соотношенная с конечными целями, экономическая целесообразность.

Руды цветных и благородных металлов, на протяжении многих лет являющиеся объектами минералогического и технологического изучения ВИМСа, нередко являются комплексными. Поэтому для получения необходимой информации об их составе и строении требуется применение комплекса современных минералого-аналитических методов исследования.

Современный комплекс минералого-аналитических исследований включает в себя высокоразрешающую оптическую (в том числе автоматический анализ изображений) и электронную микроскопию, рентгенографию, вычислительную рентгеномографию, магнитометрию, мессбауэровскую и инфракрасную спектроскопию, электронный парамагнитный резонанс, люминесценцию, термический и микрорентгеноспектральный анализы.

**Методы оптической микроскопии** являются одними из главных при изучении фазового состава и текстурно-структурных характеристик руд цветных и благородных металлов. Они используются на всех этапах изучения и освоения, в том числе технологической переработки руд. *Петрографическим и минераграфическим* методами определяются главные пороодо- и -рудобразующие минералы, характер их взаимоотношения и последовательность образования, на основании чего выделяются парагенетические минеральные ассоциации.

Наиболее перспективным из методов оптической микроскопии является *оптико-геометрический метод*. В настоящее время оптико-геометрический анализ с использованием систем анализа изображений широко применяется для решения прикладных минералогических задач. Морфоструктурные особенности руд являются не только наиболее информативной генетической характеристикой, отражающей условия и последовательность минералообразования, но и главным фактором, влияющим на технологические свойства минерального сырья. Текстурно-структурный рисунок в значительной степени определяет число стадий и крупность дробления руды, возможность получения отвальных хвостов и эффективность раскрытия рудообразующих минералов. Поэтому в технологической минералогии прогноз и изучение характера раскрытия ценных минералов является важнейшим и обязательным этапом исследования. Автоматический анализ изображений позволяет проводить количественную оценку морфоструктурных характеристик сырья для прогноза его обогатимости.

**Рентгенографический анализ** является ведущим среди количественных минералогических методов. Он обеспечивает выявление, диагностику и количественную оценку всех раскристаллизованных фаз, величина кристаллитов которых более 0,02 мкм, а содержание – выше 0,5-1 % в зависимости от элементного состава фазы и степени совершенства ее кристаллической структуры. Применимость метода к рудам любого состава для оценки содержаний и рудных, и породообразующих минералов делает его незаменимым при минералогических исследованиях. Так, в рудах Норильского района методами оптической микроскопии не всегда удается надежно диагностировать и количественно оценить вторичные минералы (хлорит, серпентин, пренит, тальк), влияющие на качество никелевого концентрата и определяющие показатели его дальнейшей переработки. Комплексирующие оптической микроскопии и рентгенографии полностью решает эту проблему. Рентгенографический анализ позволяет определять не только качество исходных руд, но и выявлять тонкие особенности строения минералов: изоморфные примеси, влияющие на размеры элементарной ячейки, степень гидратированности минералов, полиморфные и политипные модификации, степень упорядоченности кристаллической структуры, степень деформации кристаллической решетки, размер индивидов в ультрадисперсных образованиях. Нередко именно тонкие особенности строения минерала являются типоморфными и используются при разработке поисковых минералогических критериев. Они в значительной степени влияют на технологические свойства руды в целом. Так, рудным минералом медно-никелевых, колчеданно-полиметаллических руд является пирротин, модификации (гексагональная и моноклинная) которого надежно определяются лишь рентгенографически.

**Вычислительная рентгеновская микротомография** – относительно новый для минералогии метод, позволяющий получать информацию о фазовом составе и морфоструктурных особенностях руд. На основании анализа отснятых томограмм (оцифрованных изображений тонких плоских слоев), получаемых путем послойного сканирования объекта, выявляются особенности распределения минеральных фаз (форма и размеры, характер сростаний и др.). Метод хорошо зарекомендовал себя при определении и изучении форм нахождения и характера распределения сульфидов Cu, Ni и Fe в металлургических шлаках цветных металлов, Au в пирите и арсенопирите ряда месторождений. Комплексирующие рентгенотомографии и автоматического анализа изображений позволяет проводить экспрессную технологическую оценку руд цветных и благородных металлов, в том числе техногенного происхождения.

**Инфракрасная (молекулярная) спектроскопия** может быть отнесена к методам полного фазового анализа только при условии выполнения работ в дальней области ИК-спектра, обеспечивающей диагностику оксидов, сульфидов и т.п. Он используется для выявления, идентификации и количественной оценки ультрадисперсных и аморфных фаз, например, оксидов и гидроксидов железа, глинистых минералов и т.д. ИК-спектроскопия в сочетании с рентгенографическим и термическим анализами применяется не только для определения фазового состава минеральных и техногенных объектов, но и для выявления кристаллохимических особенностей минералов (определение координационного числа, валентностей ионов в структуре, степени кристалличности, степени упорядоченности, изоморфизма, полиморфизма, политипии и т.д.). Методы ИК-спектроскопии широко используются для определения флотуемости, электрических свойств, гидрофобности поверхности, изучения примеси в минерале (самостоятельная фаза, поверхностная пленка, микровключения и др.) при изучении, например, Cu-Ni металлургических шлаков.

**Ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия** успешно применяется для определения фазового состава Fe- и Sn-содержащих руд, тонких особенностей структуры рудных минералов (валентных состояний резонансных элементов и характера их химической связи, заселенности кристаллографических позиций, наличия изоморфных замещений), а также их магнитной структуры (фазовых магнитных переходов, магнитного упорядочения и явлений суперпарамагнетизма), нередко влияющих на технологические свойства. Метод успешно применяется, например, при исследовании сульфидов и оксидов железа, нередко являющихся главными минералами руд цветных и благородных металлов.

**Термический анализ** применяется для диагностики термоактивных фаз. Качественный и количественный фазовый анализ обычно используется для изучения вмещающих пород, сформированных термоактивными фазами (например, слоистыми алюмосиликатами и карбонатами). Комплексирующие термического, петрографического и рентгенографического анализов позволяет количественно определить содержания слоистых алюмосиликатов групп каолинита, монтмориллонита, иллита.

**Люминесцентный анализ** позволяет диагностировать минералы при ультрафиолетовом, рентгеновском и катодном облучении. В настоящее время люминесцентные свойства минералов широко используются в качестве разделительного признака, положенного в основу рентгенолюминесцентной сепарации, которая применяется в разрабатываемых в ВИМС технологиях обогащения.

**Аналитическая электронная микроскопия** (просвечивающая и растровая электронная микроскопия, электронная микроскопия-рентгеновский микроанализ) позволяет изучать недоступные другим методам тончайшие детали морфологии и структуры вещества, его элементного и электронного строения, выявлять и диагностировать микрофазы, образующие включения в рудных минералах. В тонких особенностях состава и микро-

строения минералов часто заключена ценнейшая информация о процессах и условиях образования руд цветных и благородных металлов. Так, установленные методами электронной микроскопии микрофазы минералов в пирите разных генераций золото-сульфидных руд Бодайбинского р-на (Иркутская обл.) позволили выявить минералого-геохимическую зональность, положенную в основу минералогических поисково-оценочных критериев.

**Микронзондовый анализ** активно привлекается для определения форм нахождения рассеянных элементов и их связи с матрицей минерала, что позволяет оценивать форму выделения фаз. Так, при изучении никельсодержащих шлаков микронзондовым анализом установлены техногенные фазы пентландита и хромшпинелида, имеющие размер менее 5 мкм. В последние годы микронзондовый анализ, позволяющий определять полный химический состав (от С до U) в частицах 3-5 мкм, используется для установления происхождения продукции, особенно в случае смешивания порошков микронной крупности. При этом выполняется анализ большого количества частиц порошка, что позволяет разделить на составляющие достаточно сложные смеси. Так, при проведении ВИМСом работ по установлению происхождения абразивных порошков удавалось совершенно однозначно устанавливать место производства порошка в Красноуральске, Карабаше или Реже, независимо от места приобретения абразивного порошка и содержания прилагаемых к нему сопроводительных документов.

**Определение физических свойств минералов** имеет важное значение в поисковой минералогии, так как свойства минералов (микротвердость, термоЭДС, плотность и др.) нередко являются типоморфными. Не менее важно знание физических и физико-химических (технологических) свойств минералов при выборе наиболее эффективных способов обогащения руд цветных и благородных металлов.

Для обеспечения достоверности и сопоставимости получаемых результатов анализов необходимо дальнейшее развитие и стабильное функционирование системы управления качеством минералогических исследований. Система управления качеством минералогических работ включает стандарты, регламентирующие контроль качества измерений на всех этапах, порядок разработки и аттестации методик количественного анализа, методики массовых анализов минералов, руд и горных пород, разработку средств метрологического контроля, в том числе стандартных образцов фазового состава и свойств минералов (СОФС).

Стандартные образцы фазового состава и свойств минералов, являясь фундаментом системы управления качеством минералогических исследований, предназначены для аттестации, апробации, освоения, внедрения методик количественного фазового анализа, оценки их применимости к новому типу минерального сырья, обеспечения правильности и надежности количественного фазового анализа минералогическими методами исследования, градуировки приборов, контроля работы аппаратуры, оценки погрешности измерения. Стандартный образец фазового состава и свойств представляет собой смоделированную руду или природный материал со строго определенным минеральным составом, доведенный до оптимальной крупности, однородный, аттестованный по количественному содержанию фаз и свойствам минералов, используемых при фазовом анализе.

Важный момент минералогических исследований – научно обоснованные нормативно-методические документы, обеспечивающие единство и точность измерений, достоверные результаты измерений при минимуме затрат. Все определения независимо от сложности объекта должны выполняться в соответствии с нормативными документами, излагающими методику выполнения анализа. Сегодня обеспеченность минералогических работ нормативно-методическими документами довольно высокая. Основными являются методики количественного минералогического анализа. Существующие методики позволяют диагностировать минерал, выявлять смешаннослойные фазы, рассеянную высокодисперсную минерализацию, особенности структурного состояния минералов, которые могут быть типоморфными и влиять на технологические свойства минералов и руд.

Как показывает опыт, конкретными требованиями к изучению вещественного состава руд цветных и благородных металлов на сегодняшний день являются:

- применение рационального комплекса методов минералого-аналитических исследований, оптимального для конкретных видов сырья, позволяющего получить необходимую и достаточную информацию об объектах исследования;
- системный подход к минералого-аналитическим исследованиям на разных стадиях геологоразведочных работ;
- метрологическое обеспечение всех видов минералого-аналитических работ, необходимое для контроля качества результатов анализов.

## ПРИРОДНАЯ САМООЧИСТКА КВАРЦА В ШУНГИТОВЫХ ПОРОДАХ

<sup>1</sup>Л.Т. Раков, <sup>1</sup>В.Т. Дубинчук, <sup>1</sup>Е.Г. Ожогина, <sup>1</sup>А.А. Рогожин, <sup>2</sup>В.И. Исаев  
<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья,  
<sup>2</sup>ООО “МКК-Инжиниринг”, г. Москва

Разнообразие вещественного состава шунгитовых пород, структурное состояние шунгита и его взаимоотношение с другими фазами определяют необычные физико-химические свойства и ценные качества этого полезного ископаемого. В настоящее время они используются в металлургии, химической и строительной промышленности, в процессах водоочистки от органических и неорганических веществ, тяжелых металлов и патогенных бактерий. Несомненно, их области применения будут расширяться. В связи с этим интерес представляет кварц, наряду с шунгитом являющийся главным породообразующим минералом.

Шунгитовые породы представляют собой трудный объект исследования, поскольку слагающие матрицу углеродистое вещество и кварц тонкодисперсны, присутствуют в переменном количестве, представлены несколькими разновидностями и часто характеризуются сложными границами срастания. Для получения объективной информации о составе и строении шунгитовых пород и слагающих их минералов обычно недостаточно традиционных методов исследования. Здесь требуется комплексирование рентгенографического, рентгеномографического, электронно-микроскопического и др. физических методов.

Кварц представлен несколькими разновидностями, тесно ассоциирующими с шунгитовым веществом. Он встречается в виде окатанных и полуокатанных обломков и образует прожилки. На томограмме (Рис. 1) видно распределение фаз в пределах зерна. В ходе технологической оценки обнаружены интересные особенности кварца. Методами аналитической электронной микроскопии и электронного парамагнитного резонанса выявлены особенности его строения, отсутствие Al, Ti, Ge и других примесей. Последний факт необычен, поскольку породы в целом обогащены примесями многих металлов.

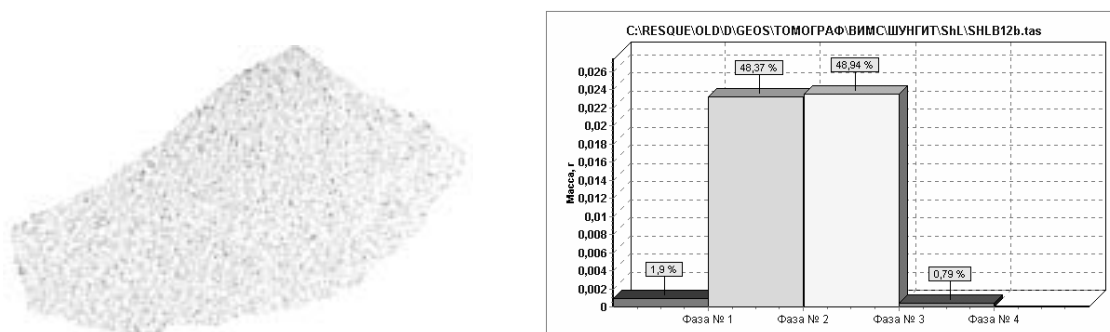


Рис. 1. Томограмма шунгитовой породы Зажогинского месторождения (фаза 1 – пустоты, 2 – углеродистое вещество, 3 – кварц, 4 – сульфиды железа).

Кварц из массивных и брекчиевидных шунгитовых пород класса -0,5 практически не содержит традиционных примесей на уровне чувствительности микрорентгеноспектрального метода. Поверхность зерен (Рис. 2) обладает большой сорбционной способностью и в эксперименте экстрагировала из растворов U, P, C и др. элементы. Практически всегда на ней отмечались как бы смазывающие тонкодисперсные частицы графитизированной органики. Длительное выдерживание породы в HF привело к растворению практически всех минеральных форм, кроме кварца, на поверхности которого появились ямки травления – выходы дислокаций (Рис 3). Их плотность составляет  $10^3$  на  $1 \text{ мкм}^2$ . Подобная устойчивость кварца из шунгитовой породы к воздействию HF вызвана совершенством структуры, что подтверждается микродифракционными исследованиями в просвечивающем электронном микроскопе. В деминерализованной фракции установлен кварц без примесей. Изучение образцов шунгитовой породы методом ЭПР проводилось после рентгеновского облучения дозой  $4.10^5$  рад, достаточной для перевода части изоморфных примесей Al, Ti и Ge в парамагнитное состояние и надежной регистрации. Но указанных примесей обнаружено не было. Весь спектр ЭПР состоял из одной линии, обусловленной свободными радикалами. Ее интенсивность практически не отличалась от таковой в необлученном образце, хотя полуширина уменьшилась с 20 до 10 Гс. Это говорит о перераспределении свободных радикалов в полиминеральном кварц-шунгитовом агрегате и уменьшении их общего количества под действием рентгеновского облучения.

Низкое содержание изоморфных примесей в кварце можно объяснить их выносом в процессе формирования шунгитовых пород. Диффузия примесей в кварце контролируется диффузией щелочных ионов и прежде

всего  $\text{Li}^+$  [1]. Она определяется градиентом концентрации  $\text{Li}^+$  в кварце и вмещающей породе. В зависимости от него может наблюдаться обеднение и обогащение кварца примесями. В шунгитовых породах, по-видимому, имеет место иная картина. Наличие высокой концентрации свободных радикалов приводит к захвату ими всех ионов  $\text{Li}^+$ , диффундирующих из кварца в окружающее пространство. Их поток в обратном направлении практически отсутствует, что вызывает постепенную откачку  $\text{Li}^+$  из кварца. Структурные примеси в кварце лишаются необходимых ионов-компенсаторов и минерал претерпевает природную самоочистку. Результаты дают основание полагать, что очистка кварца подобным путем может иметь широкое распространение в природе. Возможно, так могут образовываться месторождения кварца высокой чистоты.

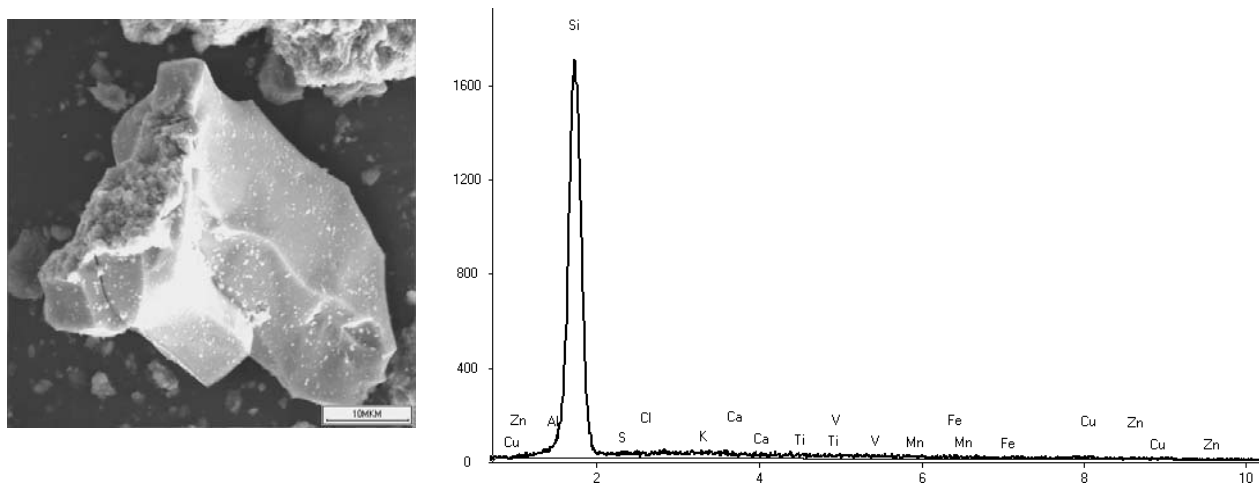


Рис. 2, слева. Зерно кварца с углеродистым веществом на поверхности, РЭМ-фото.

Рис. 2, справа. Рентгеновский характеристический спектр кварца.

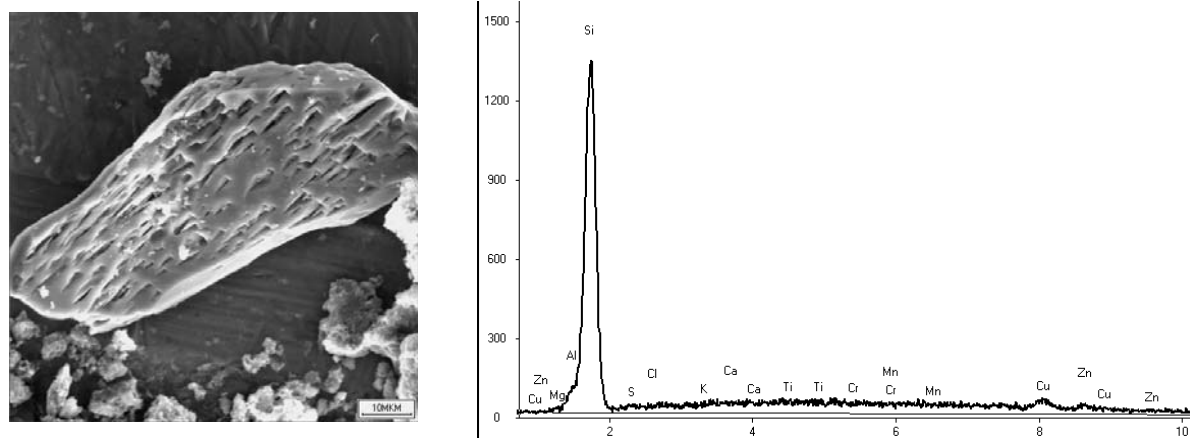


Рис. 3, слева. На поверхности кварца, почти не растворенного в  $\text{HF}$ , видны ямки травления, РЭМ-фото.

Рис. 3, справа. Рентгеновский характеристический спектр кварца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-05-64722).

### Список литературы

1. Раков Л.Т. Природная диффузия структурных примесей в кварце осадочных пород // Докл. АН СССР. 1992. Т. 323, № 4. С. 756-760.

# ВЛИЯНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ НА НАМАГНИЧЕННОСТЬ ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

\* В.А. Тюремнов, Геологический институт КНЦ РАН, г. Анапты

Техногенная намагниченность в горных породах является откликом на деформационные процессы в ходе бурения и других технологических воздействий [1, 2]. В этой связи автором проведены эксперименты, имитирующие колебательные воздействия, на образцах пород из разреза Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3). Опыты нацелены на изучение магнитоупругих явлений в природных материалах – породах и рудах.

Для генерирования упругих колебаний применялись стандартные пьезоэлектрические излучатели с рабочей частотой от десятков кГц до нескольких мГц. Определение магнитных характеристик образцов 25х25х25 мм выполнялась высокоточным аstaticеским магнитометром МАЛ-036. Для исследования отобраны наиболее типичные образцы с колчеданным оруденением (№ 10711-16203) из вулканитов заполярнинской свиты [3]. В них отмечены пирротин (1-7 %), замещаемый марказитом, халькопирит, пентландит, сфалерит, титанит и лейкоксен (до 10 %), но отсутствует магнетит – основной носитель намагниченности. Поэтому их магнитная восприимчивость (МВ) довольно низкая, а невысокие значения естественной остаточной намагниченности (ЕОН) обусловлены замещением пирротина марказитом. После акустического воздействия остаточная намагниченность (ОН) возрастает в десятки раз (Табл. 1).

Таблица 1. Изменение остаточной намагниченности пород при акустическом воздействии частотой в 1мГц.

NN образцов	Название пород	$\chi \cdot 10^3$ , СИ	$I_{no}$ , А/м /J°	$I_{n1}$ , А/м/J°	$I_{n1}/I_{no}$
10711	Метабазальт	1,55	0,75/31,0	0,97/1,0	1,3
11355*	–	3,3	0,14/33,5	4,23/51,5	30,2
14273*	–	4,3	0,17/66,2	4,57/67,2	26,9
16203*	–	2,4	0,04/32,0	1,71/40,3	42,8
18488	Сланец	168,0	5,8/13,5	27,3/29,0	4,7
18788*	–	107,0	0,65/37,0	8,65/37,9	13,3
18910*	–	179,0	0,30/90	9,45/47,4	31,5
19001	–	84,0	1,0/12,5	2,21/13,0	2,2
19043	–	104,0	3,16/47,2	8,5/34,1	2,7
19175	–	93,0	1,77/48,2	25,2/46,5	14,2
17/60	габбро-норит	26,5	4,72/19,3	15,1/51,5	3,2
17/60*	–	26,5	1,02/63,2	1,03/63,9	1,01
Ш-3	ферродолерит	21,0	1,06/57,7	9,61/37,6	9,1
Ш-3*	–	21,0	0,14/64,6	6,61/43,4	47,2
271/4	Серпентинит	29,0	0,75/8,7	58,9/70,2	78,5
274/4*	–	29,0	0,23/6,7	0,76/83,2	3,3
135	Песчаник	0,15	0,034/37,9	0,045/25,3	1,3
М-3	Эклогит	1,4	0,40/24,0	3,1/25,0	7,8
204/2	–	1,13	0,24/22,0	6,52/11,3	27,2
204/12	–	0,60	0,21/22,5	1,30/35,2	6,2
204/13	–	0,50	0,03/17,4	0,43/10,6	14,3

Примечания: в Табл. 1 и 2 приняты обозначения: \* образцы после размагничивания в переменных магнитных полях 4-40 кА/м. В знаменателе – изменения наклона вектора  $I_n$ .

Вулканиты пиритиярвинской свиты с оксидным оруденением (№ 18488-19175) относятся к зоне гематитовой минерализации, в которой содержание магнетита 5-15 %, гематита и ильменита 1-12 % и сфена до 5 %. Для пород характерно развитие позднего гематита по ильмениту с образованием рутила и брукита. Сульфиды (в основном халькопирит) встречаются редко. Породы сильно катаклазированы и превращены в разные по составу сланцы. После акустического воздействия отмечается прирост ОН, но суммарный эффект меньше, чем у пород заполярнинской свиты. Более магнитные породы – габбро-нориты (№ 17/60) дайки с возрастом 2.5 млрд. лет. В них магнетит и ильменит образуют самостоятельные кристаллы и сростки, похожие на пластинчатую структуру распада титаномagnetита. Магнетит присутствует в виде симплектитов, то есть в сростании с продуктами замещения оливина. Кроме того, отмечены пирит, халькопирит и сфалерит. Порода отличается повышенными значениями МВ, ЕОН и очень интенсивным изменением ОН при акустическом воздействии.

\* Доклад на минералогическом семинаре Кольского отделения РМО 20 октября 2004 г.

Размагниченные габбро-нориты реагируют на акустическое воздействие слабее, чем ферродолериты (№ Ш-3) из молодой дайки (210 млн. лет). Последние содержат титаномагнетит до 10 % и не метаморфизованы. При размагничивании в переменных магнитных полях ОН этих пород изменяется по-разному. Для габбро-норитов она не стабильна, после воздействия размагничивающего поля напряженностью 8 кА/м ОН аналогична ЕОН. Для ферродолеритов акустическая намагниченность столь же жёсткая, как и ЕОН (Табл. 1). Наибольшие изменения величины и наклона вектора ЕОН наблюдаются в серпентинитах с магнетит-хромитовым оруденением (№ 271/4). Содержания хромита, хроммагнетита и магнетита в них 7-15 %. Отмечены две формы магнетита. Первая – мелкая вкрапленность в сростках с хромитом, вытянутых по расщеплению. В этом магнетите имеется зональность – от центра к краю зерна повышается Fe и снижается Cr. Другая форма – новообразованный магнетит в виде сростков в зонах расщепления. Встречаются также реликтовые зерна изменённого хромита. Для них характерны высокие содержания Mn, Ni, V и Ti. Наименьшие изменения ОН при акустическом воздействии отмечаются в красноцветных песчаниках (№ 135), представляющих собой осадочные породы из плохо окатанных зерен кварца, плагиоклаза, мусковита, среди которых встречаются гранат, биотит, эпидот, магнетит и лимонит. Эти породы являются некоторым эталоном намагниченных осадочных пород.

Проведен цикл измерений на образцах эклогитов, предположительно слагающих земную кору на глубинах 25-45 км. Рудный минерал представлен сульфидами (пирит, халькопирит и др.). Для эклогитов, обладающих низкой магнитной восприимчивостью и относительно невысокой ЕОН, после акустического воздействия отмечено резкое увеличение ОН (№ М-3, 204). Акустическое воздействие неоднозначно (Табл. 2) – отмечаются уменьшение и увеличение ЕОН (для титаномагнетита). Остаточная намагниченность, как правило, увеличивается, особенно для железистых кварцитов и металлического Co. В искусственных образцах и продуктах технологического передела (окатыши, фэйнштейны и др.) изменения намагниченности после акустического воздействия не превышают первых процентов. Акустическое воздействие на остаточную намагниченность при низких частотах излучения (25, 70, 100 и 150 кГц) отмечается только у Ti. Максимум акустического эффекта наблюдается в мГц диапазоне.

Таблица 2. Влияние акустических колебаний на остаточную намагниченность руд и рудных минералов.

NN образцов	Металлы, руды и минералы	$X \cdot 10^3 \text{ СИ}$	$I_{n0}, \text{ A/m / J}^\circ$	$I_{n1}, \text{ A/m / J}^\circ$	$I_{n1}/I_{n0}$
1/93	железистый кварцит	418,0	83,6/23,4	56,4/37,9	0,67
1/93*	–	418,0	0,25/39,4	1,33/84,4	5,32
923/6	апатит-форстерит-магнетитовая руда	356,0	26,3/-	25,1/-	0,95
923/6*	–	356,0	5,5/-	7,5/-	1,36
1	титаномагнетит	75,0	15,4/62,4	30,1/19,3	1,95
1*	–	75,0	0,67/71,7	0,72/56,7	1,07

При динамической нагрузке на горную породу (удар, взрыв, электроимпульсные разряды и т.д.) деформации сопровождаются пара- и ферромагнитным резонансом. Его механизм определяется спин-фононным взаимодействием. Природные материалы проявляют гистерезисные свойства, остаточная намагниченность является наиболее информативной характеристикой релаксационных динамических процессов. Аномальные изменения магнитного поля, обусловленные остаточной намагниченностью пород, могут выступать как признак динамического воздействия на среду. Это важно учитывать при изучении аномальных магнитных полей импульсных структур и магнитных бурь с внезапным началом как предвестников природных катастроф.

Исследования проводятся в рамках Программы ОНЗ РАН «Глубинное строение Земли, геодинамика, магматизм и взаимодействие геосфер».

### Список литературы

1. Тюремнов В.А. О техногенной природе вторичной намагниченности горных пород. // Вопросы теории и практики комплексной геологической интерпретации гравитационных, магнитных и электрических полей. – М.: Изд-во ОИФЗ РАН, 2002. – С.85-87.
2. Тюремнов В.А. Обоснование палеомагнитных реконструкций по породам разреза СГ-3 и их гомологам // Результаты изучения глубинного вещества и физических процессов, проект МПГК-408. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2000. – С. 117-122.
3. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований / Ред. В.П. Орлов, Н.П. Лаверов. – М.: Изд-во «Технонефтегаз», 1998. – 260 с.



*МИНЕРАЛОГИЯ ВО ВСЕМ ПРОСТРАНСТВЕ СЕГО СЛОВА*

*Труды II Ферсмановской научной сессии  
Кольского отделения Российского минералогического общества,  
посвященной 140-летию со дня рождения В. Фамзая.  
Апатиты, 18-19 апреля 2005 г.*

*Печатается по решению  
Совета Кольского отделения Российского минералогического общества  
и Ученого совета Геологического института КНЦ РАН*

*Научное некоммерческое издание осуществлено на средства  
Кольского отделения Российского минералогического общества  
и Фонда содействия отечественной науке*

*Отпечатано в ЗАО "КЭМ"  
184209 г. Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, д. 17 а  
Тел. /факс: (81555) 77329*

*Тираж 100 экз.*