

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ, РЕДКИЕ И ДРУГИЕ РУДОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
В МИНЕРАЛАХ ГРУПП КРИЧТОНИТА И ПЕРОВСКИТА ИЗ ФЕНИТИ-
ЗИРОВАННОГО МЕГА-КСЕНОЛИТА ХИБИНСКОГО КОМПЛЕКСА,
КОЛЬСКИЙ П-ОВ**

А. Ю. Барков

Череповецкий государственный университет

А. А. Никифоров

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 15 апреля 2015 г

Аннотация: охарактеризован поликомпонентный (Ti, Ce, La, Sm, Nd, Pr, Nb, Zr, Sr, Th, Cr и др.) существенный состав минерализации, с преобладанием фаз титанатов кричтонитового типа и ассоциирующих с ними перовскитового типа, в фенитизированном мега-ксенолите г. Каскаснюнчорр Хибинского комплекса (Кольский по-в). Данная ассоциация может являться нетрадиционным типом рудной минерализации, имеющим потенциальную экономическую значимость (особенно Ti-Nb-РЗЭ). Возможны находки аналогов этого типа оксидной минерализации в Хибинском и других щелочных комплексах, где вероятны сходные явления и процессы. Поисковый интерес представляют проявления крупных ксенолитов (вероятно, мафитового состава), подвергшиеся интенсивному щелочному метасоматическому воздействию и переработке, например, в процессе фенитизации.

Ключевые слова: титанаты, группа кричтонита, группа перовскита, оксидные минералы, редкоземельные элементы, редкие элементы, поликомпонентные составы, нетрадиционные типы рудных проявлений, ксенолиты, фенитизация, щелочные комплексы, Хибинский комплекс, Кольский по-в.

**RARE EARTHS, RARE ELEMENTS AND OTHER ORE-FORMING CONSTITUENTS IN
MEMBERS OF THE CRICHTONITE AND PEROVSKITE GROUPS FROM A FENITIZED
MEGAXENOLITH, Khibina Complex, Kola Peninsula**

ABSTRACT DESCRIBE A POLYCOMPONENT CHARACTER (TI, CE, LA, SM, ND, PR, NB, ZR, SR, TH, CR, AND V) OF OXIDE MINERALIZATION, DEVELOPED IN A FENITIZED MEGA-XENOLITHIC BODY (MOUNT KASKASNYUNCHORR COMPLEX, KOLA PENINSULA), WHICH IS COMPOSED OF ASSOCIATED PHASES OF CRICHTONITE TYPE (AS A PRINCIPAL CONSTITUENT) AND THOSE OF PEROVSKITE TYPE. IT APPEARS THAT THESE OCCURRENCES REPRESENT A NON-CONVENTIONAL TYPE OF ORE DEPOSIT, WITH A POTENTIAL ECONOMIC SIGNIFICANCE (ESPECIALLY TI-NB-REE). PRESUMABLY, ANALOGUES OF THIS TYPE OF DEPOSIT CAN BE RECOGNIZED NOT ONLY IN ASSOCIATION WITH OTHER BODIES OF MEGA-XENOLITHS IN A SUITE AT Khibina, BUT ALSO IN RELATED ALKALINE COMPLEXES WORLDWIDE, IN WHICH SIMILAR PHENOMENA AND PROCESSES TOOK PLACE. THEREFORE, THE LIKELY PROSPECTING TARGETS INVOLVE LARGE XENOLITHS (PROBABLY MAFIC ROCKS), INTENSELY AFFECTED AND REWORKED BY ALKALINE METASOMATISM, FENITIZATION.

KEYWORDS TITANATES, CRICHTONITE GROUP, PEROVSKITE GROUP, OXIDE MINERALS, RARE-EARTH ELEMENTS, RARE ELEMENTS, POLYCOMPONENT COMPOSITIONS, NONCONVENTIONAL TYPES OF ORE DEPOSITS, XENOLITHS, FENITIZED ALKALINE COMPLEXES, Khibina, KOLA PENINSULA.

Введение

Ранее первым автором и соавторами [1] описана новая, протяжённая серия твёрдых растворов сложных титанатов Sr-Na-РЗЭ (редкоземельные элементы), родственных кричтониту, ландауиту и давидиту- (Ce,

La), из фенитизированного мега-ксенолита Хибинского комплекса (рис. 1). Необычная характеристика состоит в том, что рудная минерализация в этих метасоматических образованиях преимущественно представлена титанатами, содержащими широкий ряд



Рис. 1. Схематическая геологическая карта, показывающая распределение тел фениitized мега-ксенолитов в центральной части Хибинского комплекса, Кольский по-в

(по данным [1, 2, 4-6]) 1 – массивный лавчоррит; 2 – массивный рисчоррит; 3 – трахитоидный рисчоррит; 4 – трахитоидный нефелиновый сиенит с признаками перекристаллизации; 5 – тонкозернистый нефелиновый сиенит; 6 – альбитизированный трахитоидный фойяит; 7 – тела мега-ксенолитов, фениitized в разной степени; 8 – жилы щелочных пегматитов (вне масштаба); 9 – местоположение мега-ксенолита, содержащего оруденение титанатов Sr-Na-PЗЭ, фаз группы перовскита и других оксидных минералов.

примесных компонентов: PЗЭ, Nb, Zr и др. Зёрна титанатов в оруденении образуют скопления полумассивной текстуры (рис. 2а), где развиты включения лопарита (рис. 2 б) и других рудных минералов, также с весьма значительными содержаниями редких и редкоземельных элементов. Локально обнаруживаются довольно значительные проявления этой нетрадиционной, поликомпонентной (Ti, Ce, La, Sm, Nd, Nb, Zr, Sr, Th, Cr, V и др.) и контрастной по составу оксидной минерализации. Тем самым ставятся задачи практического характера, включая определение всего спектра и уровней содержания полезных компонентов-примесей, как критерий оценки перспектив рудоносности. Именно этой прагматической задаче посвящена данная статья.

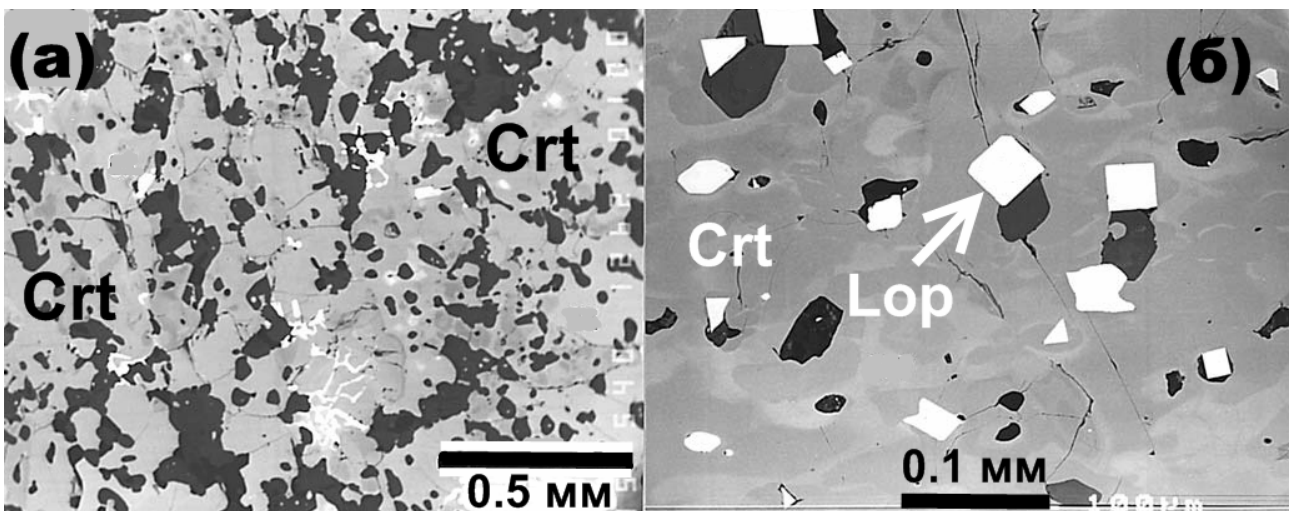


Рис. 2 (а, б). Изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие текстурные особенности оксидной минерализации в фениitized мега-ксенолите Хибинского комплекса. Зёрна минералов группы кричтонита (Crt) содержат субидоморфные включения лопарита и других минералов группы перовскита (Lop). Чёрное: нерудные (силикатные) минералы.

Содержащий столь нетрадиционную рудную минерализацию мега-ксенолит, размером ~0,1 км, располагается в пределах г. Каскаснюнчорр и является представителем множества ксеногенных тел, развитых в центральной части Хибинского комплекса [1, 2]. В работах [2, 3] тела охарактеризованы как «роговиковые» или «контактные» образования. Высоковосстановительная среда минералообразования, существовавшая на поздних стадиях их кристаллизации, привела к формированию новых и, без преувеличения, уникальных минеральных видов и разновидностей. К примеру, первого в природе сульфида Nb, первого проявления Ti-V-содержащего пирротина и пирита на Земле, зонального W-содержащего молибденита, в ассоциации с Fe-содержащим алабандином,

Mn-Fe-содержащим вуртцитом и графитоподобными обособлениями [4–6], а также недавно открытых Nb-Mo-содержащих минералов группы валлериита [7].

Как известно, длительное время минералы группы кричтонита классифицировались на основе «крупного» катиона, доминирующего в позиции А $[AM_{21}(O,OH)_{38}]$: кричтонит (Sr), ловерингит (Ca), ландгауит (Na), давидит-(Ce), давидит-(La), матиасит (K), линдслейит (Ba) и сенаит (Pb). Катионы, входящие в позицию М: Ti, Fe, Zr, V, Mn, Mg, Cr, U и Zn, упорядочено распределяются среди 19-ти октаэдрических и 2-х тетраэдрических позиций. В действительности же, позиция М включает несколько структурных позиций (M_1, M_2, M_3, M_4 и M_5). Таким образом, уточнённая кристаллохимическая формула группы

критчонита, к которой также относятся дессаунит $(\text{Sr,Pb})(\text{Y,U})(\text{Ti,Fe}^{3+})_{20}\text{O}_{38}$, клеусонит $(\text{Pb,Sr})(\text{U}^{4+},\text{U}^{6+})(\text{Fe}^{2+},\text{Zn})_2(\text{Ti,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_{18}(\text{O,OH})_{38}$, и грамачиолиит-(Y) $(\text{Pb,Sr})(\text{Y,Mn})\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe})_{18}\text{O}_{38}$, имеет вид: $\text{ABC}_{18}\text{T}_2\text{O}_{38}$ [8].

Составы минералов группы перовскита, ассоциирующие с титанатами в этом проявлении, в рудоносном фенитизированном ксенолите Хибинского комплекса, ранее не публиковались. Однако, в других типах минерализации, вариации составов фаз группы перовскита довольно полно охарактеризованы как в Хибинском, так и Ловозёрском комплексах [9–12].

Ассоциации и вариации составов минералов групп критчонита и перовскита в фенитизированном мега-ксенолите

Титанаты Sr-Na-P3Э и минералы Na-P3Э группы перовскита наиболее тесно ассоциируют с рутилом, титанитом, фройденбергитом (содержащим 0,45 мас.% Nb_2O_5), Mn-содержащим ильменитом, а также нерудными, силикатными минералами: щелочным полевым шпатом, образующим микропертитовые структуры, и альбитом; локально в этих фенитовых образованиях присутствует нефелин. Развито несколько типов зональности, наблюдаемой вследствие различий в т.н. «среднем атомном номере» и, прежде всего, обусловленной вариациями в содержаниях Na и Sr, и совариациями Ti и Fe (рис. 3а, б). *Неправильная зональность* (наиболее распространённая), выражена зонами варьирующего размера и состава, которые распределены довольно хаотично (рис. 2б). *Зональность роста* отмечается развитыми индивидуальными зонами, которые, в целом, суб-параллельны граням. *Концентрическая* и *скрытая* типы зональности формируются вокруг минеральных включений (титанита или силиката), расположенных в центре и являющихся центрами кристаллизации. Однако концентрическая зональность может развиваться и в отсутствие центрального включения. Присутствие *скрытой зональности*: закономерного изменения составов, устанавливается только по результатам детальных микрозондовых траверс [1].

Зональные сростания оксидов, с участием фаз титанатов Sr-Na-P3Э, наблюдаются довольно широко. Так титанаты формируют каймы по рутилу, частичные каймы вокруг зёрен фройденбергита и сами окружаются Mn-содержащим ильменитом. Эти наблюдения указывают на сравнительно позднюю кристаллизацию фаз титанатов, на среднепоздних стадиях процесса фенитизации.

Вариации составов в титанатах Sr-Na-P3Э группы критчонита из фенитизированного мега-ксенолита, в разных ассоциациях и текстурных формах, охарактеризованы методом волновой дисперсионной спектроскопии электронно-микронного анализа, на установке Jeol JXA-8900 (ун-т МакГилл, Монреаль, Канада). Подробное описание использованного аналитического метода дано в работе [1]. Представительные составы и формулы, рассчитанные на 38 атомов кислорода, представлены в табл. 1, 2. Весь массив ана-

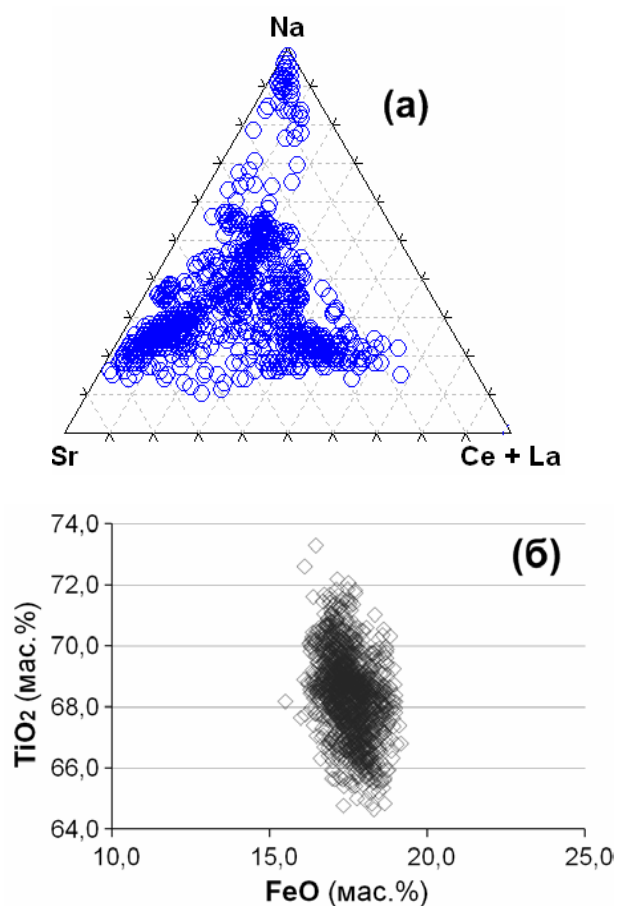


Рис. 3 (а, б). Вариации составов твёрдых растворов минералов группы критчонита из фенитизированного мега-ксенолита Хибинского комплекса на тройной диаграмме Sr – Na – (Ce+La) (рис. 3а), в значениях атомов на формульную единицу (а.ф.е.), а также на диаграмме FeO – TiO₂ (в мас.%; рис. 3б). Отражены результаты 1408 точечных электронно-микронных анализов, выполненных методом волновой дисперсионной спектроскопии.

литических данных, включающий 1408 точечных анализов фаз титанатов, отражён в вариациях на рис. 3(а, б) – 4 (а-е). В общей сложности, определены следующие средние значения и ряды составов фаз титанатов (в мас.%): TiO₂ 68,39 (64,66–73,28), ZrO₂ 2,55 (0,74–4,71), FeO 17,53 (15,49–19,15), MnO 1,43 (0,28–2,23), MgO 0,47 (0–0,78), ZnO 0,12 (0–0,36), Cr₂O₃ 0,52 (0,25–1,87), SrO 2,49 (0–4,28), CaO 1,58 (0,90–2,53), BaO не обн. (0–0,28), NiO не обн. (0–0,07), PbO 0,10 (0–0,47), K₂O 0,13 (0–0,31), Na₂O 0,53 (0–1,56), V₂O₃ 0,46 (0,32–0,60), Ce₂O₃ 0,98 (0–3,99), La₂O₃ 0,80 (0–3,22), Nd₂O₃ 0,16 (0–0,60), Sm₂O₃ не обн. (0–0,35), Pr₂O₃ не обн. (0–0,40), Y₂O₃ не обн., Nb₂O₅ 0,42 (0,12–1,06), ThO₂ 0,13 (0–0,99), сумма 98,89 мас.%.

Соответствующие ряды в значениях атомов на формульную единицу (а.ф.е. в расчёте на O=38): Ti 14,81–15,65, Zr 0,11–0,66, Fe 3,86–4,76, Mn 0,07–0,56, Mg 0–0,34, Zn 0–0,08, Cr 0,06–0,45, Sr 0–0,75, Ca 0,29–0,80, Ni 0–0,02, Pb 0–0,04, K 0–0,11, Na 0–0,87, V 0,08–0,14, Ce 0–0,43, La 0–0,36, Nd 0–0,06, Sm <0,05, Pr <0,05, Nb 0–0,14 и Th 0–0,07. Значения (Sr+Na+Ca+K+REE+Pb+Th), которые формально известны в качестве «катионы в позиции А», варьируют

от 1,12 до 1,85 а.ф.е., что не согласуется с идеальной стехиометрией обобщённого вида “ $AM_{21}O_{38}$ ”. Содержания “катионов в позиции M ”, т.е. (Ti+Fe+Zr+Mn+Mg+Cr+V+Nb+Zn+Ni), варьируют от 20,50 до 21,11 а.ф.е. Na, Sr и Ca являются здесь преобладающими “крупными катионами”. Если отнести Ca к структурной позиции A, то составы серии «нестехиометричны» по отношению к “ $AM_{21}O_{38}$ ”, с преобладанием Ca над Sr и Na в позиции A (табл. 1, 2). Таким образом, результаты анализов фаз титанатов из Хибин указывают на преимущественное вхождение Ca в позицию M_1 , а не позицию A (M_0). Этот вывод согласуется с корреляциями элементов, которые явно показывают, что кристаллохимическое поведение Ca в наблюдаемой серии сильно отличается от поведения других крупных катионов: Na, Sr и РЗЭ [1]. Следовательно, несмотря на высокие содержания Ca, лаврингит – несущественный компонент в этой серии. Такое поведение Ca является необычным для природных титанатов, хотя известно, что содержание Ca в титанатах лаврингитового типа может превышать идеальное значение 1 а.ф.е. в “ $AM_{21}O_{38}$ ”. Например, в синтетическом титанате “ $Ca_2Zn_4Ti_{16}O_{38}$ ”, изоструктурном с критонитом, один из двух атомов Ca занимает позицию A. Другие аспекты кристаллохимии этих фаз рассматриваются в работе [1], в рамках формулы

$ABC_{18}T_2O_{38}$, где T катионы в тетраэдрической координации в позиции M_2 , B и C катионы, имеющие октаэдрическую координацию; B катионы, расположенные в высоко-симметричной позиции M_1 , и C катионы, расположенные в позициях M_3 , M_4 , M_5 . Существование обширного замещения Na^+-Sr^{2+} (коэффициент корреляции $R = -0,75$) в позиции A (M_0) в титанатах из фенинов Хибинского комплекса явственно прослеживается на основе всего массива полученных данных (рис. 3а). Это замещение является частью «парного» механизма и сопровождается замещением $Ti^{4+} - Fe^{2+}$ в позициях $M_3-M_4-M_5$ для поддержания баланса зарядов, что согласуется с отрицательной корреляцией между Ti и Fe ($R = -0,90$). Ca, вероятно, входит в позицию M_1 посредством «парного» замещения типа: $(Ca^{2+}+Ti^{4+})=(Zr^{4+}+Fe^{2+})$ [1].

Особенно примечательны высокие содержания в титанатах «лёгких» РЗЭ, до 7,4 мас.% $\sum(РЗЭ)_2O_3$ (напр., рис. 4а, табл. 1, 2). Содержания (La+Ce) достигают 50 атом.% суммарного содержания «крупных катионов» (т.е. Na+Sr+Ca+K). РЗЭ позитивно интеркоррелируют; при этом, корреляция La-Ce особенно сильна ($R = 0,95$; рис. 4а), что свидетельствует о существовании кристаллохимических связей и упорядоченного распределения РЗЭ в структурной позиции A.

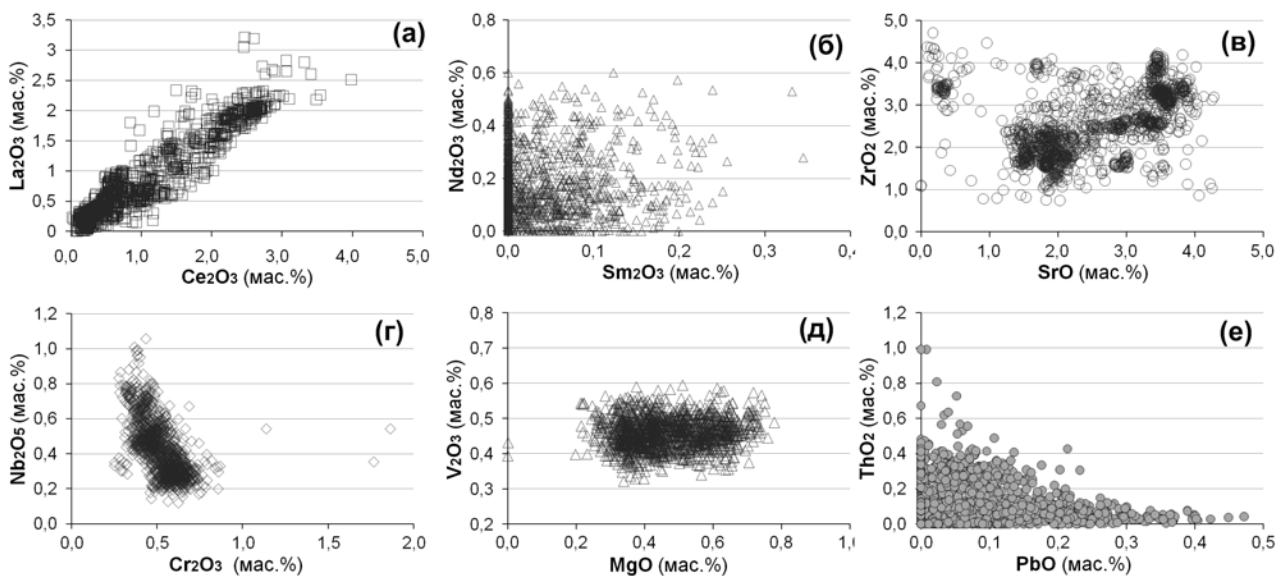


Рис. 4 (а-е). Вариации составов твёрдых растворов минералов группы критонита из фениitized мега-ксернолита Хибинского комплекса на бинарных диаграммах $Ce_2O_3 - La_2O_3$ (рис. 4а), $Sm_2O_3 - Nd_2O_3$ (рис. 4б), $SrO - ZrO_2$ (рис. 4в), $Cr_2O_3 - Nb_2O_5$ (рис. 4г), $MgO - V_2O_3$ (рис. 4д) и $PbO - ThO_2$ (рис. 4е), выраженные в мас. %.

Присутствие повышенных содержаний Sr и Mg в Хибинских титанатах также достойно особого внимания (табл. 1). Установленные уровни этих элементов сопоставимы с составами лаврингита из расслоенных мафит-ультрамафитовых комплексов, напр. интрузии Ласт-Явр, Кольский по-в [13].

Составы минералов группы перовскита, образующие субидиоморфные включения размером менее 0,1 мм в титанатах (рис. 2б), варьируют от собственно перовскита (ан. 2, 9, табл. 3, 4) до лопарита, обогащённого Na и содержащего высокие концентрации

РЗЭ, включая Nd (1,9–3,4 % Nd_2O_3) и Pr (до 1,6 % Pr_2O_3), а также Nb (табл. 3, 4). Интересно отметить, что уровни Nd и Pr в ассоциирующих титанатах типа критонита весьма низки (табл. 1, 2). Следовательно, при кристаллизации сосуществующих фаз типа критонита и перовскита, пара Nd и Pr предпочтительно и избирательно распределялась и накапливалась в оксидах перовскитового типа. Сопоставление с лопаритом из других рудопроявлений Кольского по-ва [9–12] показывает, что наши составы, по значениям $\sum РЗЭ$ (табл. 3, 4), сопоставимы с известными максимумами.

Таблица 1

Представительные составы титанатов SR-NAP3Э группы кривонита из фенитизированного мега-ксенолита Хибинского комплекса, Кольский п-ов

No.	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	ThO ₂	TiO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
1	0,30	4,15	0,10	68,30	0,02	0,56	0,47	0,33	0,32	0,08	–	–
2	0,38	3,84	0,09	69,14	–	0,28	0,46	0,83	0,70	0,20	0,12	–
3	0,49	4,00	0,10	68,07	0,03	0,44	0,51	0,71	0,72	0,08	–	–
4	0,30	2,52	0,13	69,30	–	0,70	0,45	0,58	0,57	0,09	0,04	0,01
5	0,22	3,36	0,05	68,64	0,01	0,56	0,47	0,32	0,28	0,09	0,09	0,12
6	0,23	2,46	0,38	67,21	0,03	0,56	0,50	2,26	1,83	0,28	0,12	0,08
7	0,43	3,89	–	71,02	0,04	0,51	0,54	0,87	0,16	0,12	–	0,07
8	0,21	2,53	0,15	67,95	0,03	0,54	0,45	1,99	1,57	0,31	0,28	0,02
9	0,34	3,98	0,07	68,64	0,02	0,57	0,51	0,28	0,31	0,05	–	0,02
10	0,43	3,91	0,03	71,41	–	0,52	0,52	0,33	0,14	–	0,01	0,02
11	0,25	1,99	0,37	67,07	–	0,59	0,43	3,02	2,24	0,46	0,21	–
12	0,33	1,97	0,56	66,88	–	0,60	0,44	2,86	2,68	0,45	0,02	0,05
13	0,53	3,65	–	71,54	0,01	0,50	0,49	0,18	0,02	–	–	–
14	0,72	2,37	0,02	72,18	0,02	0,41	0,35	0,46	0,17	–	–	–
15	0,54	3,20	0,08	67,06	–	1,14	0,53	0,11	0,26	0,05	–	0,11
16	0,49	1,63	0,02	69,77	0,07	0,42	0,56	0,27	0,16	0,11	0,12	0,24
17	1,01	1,66	0,08	69,32	0,01	0,37	0,39	1,90	0,94	0,12	0,09	–
18	0,76	1,03	0,02	70,29	–	0,35	0,43	0,16	0,15	0,09	–	0,02
19	0,32	2,61	0,26	68,39	0,01	0,72	0,46	1,61	1,57	0,21	0,06	–
20	0,28	3,04	0,04	69,76	0,07	0,56	0,48	0,21	0,22	0,11	–	–
21	0,49	2,11	0,10	69,94	–	0,31	0,50	0,99	0,69	0,21	–	–
22	0,54	0,88	0,99	67,56	0,08	0,50	0,50	2,46	3,05	0,44	0,12	0,08
23	0,37	2,33	0,33	66,62	–	0,56	0,43	2,61	1,92	0,37	–	–
24	0,53	4,37	–	71,82	0,01	0,49	0,47	0,09	–	0,07	–	–
25	0,81	0,78	0,38	67,30	0,03	0,38	0,38	3,99	2,51	0,60	0,15	0,12

Продолжение табл. 1

No.	FeO	MnO	MgO	CaO	SrO	PbO	ZnO	NiO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	18,45	0,55	0,74	1,39	3,47	0,25	–	0,01	–	0,34	0,15	99,97
2	18,21	0,55	0,71	1,36	1,68	0,12	–	0,01	0,08	0,70	0,19	99,65
3	18,64	0,92	0,49	1,27	1,83	0,05	–	0,01	–	0,66	0,18	99,19
4	17,29	1,27	0,61	1,75	2,86	0,19	0,02	0,01	–	0,50	0,18	99,37
5	17,82	1,36	0,66	1,46	3,49	0,13	0,07	0,02	–	0,38	0,15	99,75
6	17,76	1,67	0,45	1,41	2,00	0,01	0,11	–	–	0,36	0,08	99,77
7	18,32	0,53	0,38	1,31	0,70	0,02	0,01	0,01	–	1,27	0,03	100,23
8	18,83	0,49	0,50	1,31	2,77	0,15	–	0,02	–	0,30	0,06	100,45
9	18,81	0,34	0,73	1,29	3,45	0,27	–	0,01	–	0,41	0,15	100,25
10	16,88	1,28	0,49	1,39	0,25	0,04	0,02	–	–	1,47	0,02	99,18
11	18,09	1,28	0,58	1,43	1,64	–	0,05	–	–	0,36	0,06	100,10
12	17,95	0,85	0,63	1,36	1,34	0,07	0,02	0,01	–	0,37	0,05	99,49
13	17,31	1,58	0,40	1,51	0,11	0,04	0,11	–	–	1,53	0,02	99,53
14	17,13	1,61	0,34	2,00	1,24	0,09	0,17	0,02	–	1,04	0,15	100,47
15	18,09	1,75	0,31	0,99	4,13	0,07	0,21	–	0,05	0,29	0,08	99,04
16	16,81	1,69	0,34	2,46	3,01	0,11	0,20	–	–	0,53	0,13	99,12
17	17,49	1,74	0,49	1,83	1,38	–	0,16	0,03	–	0,75	0,12	99,87
18	16,75	2,02	0,33	1,88	4,25	0,14	0,15	0,03	–	0,34	0,09	99,29
19	17,94	1,36	0,59	1,38	2,06	0,01	0,05	–	–	0,51	0,07	100,18
20	17,68	1,39	0,59	1,48	3,75	0,47	0,05	0,05	–	0,32	0,15	100,72
21	16,98	1,41	0,45	1,79	2,53	0,02	0,16	–	–	0,55	0,12	99,35
22	17,21	1,68	0,40	1,59	1,46	0,01	0,26	0,04	–	0,43	0,06	100,31
23	18,46	1,25	0,55	1,47	1,43	0,03	0,05	–	–	0,52	0,07	99,36
24	17,70	1,37	0,52	1,57	0,09	–	0,08	0,01	–	1,44	0,02	100,63
25	18,22	1,66	0,38	1,57	0,91	–	0,22	–	–	0,43	0,05	100,85

Примечание: результаты электронно-микронных анализов, в мас.%, выполнены на установке JEOL JXA-8900; прочерк: не установлено (ниже пределов обнаружения).

Таблица 2

Соотношения атомов в формулах титанатов SR-NAP3Э группы критонита из фенитизированного мега-ксенолита Хибинского комплекса, Кольский по-в

No.	Fe	Mn	Cr	Ti	Nb	Mg	Zn	V	Zr	Ni	Th	ΣM
1	4,52	0,14	0,13	15,04	0,04	0,32	–	0,11	0,59	–	0,01	20,90
2	4,45	0,14	0,06	15,18	0,05	0,31	–	0,11	0,55	–	0,01	20,85
3	4,59	0,23	0,10	15,06	0,06	0,22	–	0,12	0,57	–	0,01	20,97
4	4,23	0,31	0,16	15,26	0,04	0,26	–	0,10	0,36	–	0,01	20,75
5	4,37	0,34	0,13	15,12	0,03	0,29	0,02	0,11	0,48	–	0,00	20,89
6	4,42	0,42	0,13	15,03	0,03	0,20	0,02	0,12	0,36	–	0,03	20,76
7	4,40	0,13	0,12	15,32	0,06	0,16	–	0,12	0,54	–	–	20,86
8	4,65	0,12	0,13	15,08	0,03	0,22	–	0,11	0,36	–	0,01	20,71
9	4,59	0,08	0,13	15,06	0,04	0,32	–	0,12	0,57	–	–	20,92
10	4,06	0,31	0,12	15,43	0,06	0,21	–	0,12	0,55	–	–	20,85
11	4,50	0,32	0,14	15,01	0,03	0,26	0,01	0,10	0,29	–	0,02	20,69
12	4,49	0,22	0,14	15,04	0,04	0,28	–	0,11	0,29	–	0,04	20,65
13	4,14	0,38	0,11	15,40	0,07	0,17	0,02	0,11	0,51	–	–	20,93
14	4,08	0,39	0,09	15,48	0,09	0,14	0,04	0,08	0,33	0,01	–	20,73
15	4,49	0,44	0,27	14,98	0,07	0,14	0,05	0,13	0,46	–	0,01	21,03
16	4,11	0,42	0,10	15,35	0,06	0,15	0,04	0,13	0,23	–	–	20,60
17	4,27	0,43	0,08	15,22	0,13	0,21	0,04	0,09	0,24	0,01	0,01	20,72
18	4,09	0,50	0,08	15,45	0,10	0,15	0,03	0,10	0,15	0,01	–	20,66
19	4,40	0,34	0,17	15,10	0,04	0,26	0,01	0,11	0,37	–	0,02	20,81
20	4,29	0,34	0,13	15,22	0,04	0,26	0,01	0,11	0,43	0,01	–	20,84
21	4,15	0,35	0,07	15,37	0,07	0,20	0,03	0,12	0,30	–	0,01	20,66
22	4,28	0,42	0,12	15,12	0,07	0,18	0,06	0,12	0,13	0,01	0,07	20,57
23	4,61	0,32	0,13	14,96	0,05	0,25	0,01	0,10	0,34	–	0,02	20,79
24	4,19	0,33	0,11	15,31	0,07	0,22	0,02	0,11	0,60	–	–	20,96
25	4,52	0,42	0,09	15,02	0,11	0,17	0,05	0,09	0,11	–	0,03	20,60

Продолжение табл. 2

No.	Na	Sr	Sm	Nd	Pr	K	Ca	Pb	Ce	La	ΣA
1	0,19	0,59	–	0,01	–	0,05	0,44	0,02	0,04	0,03	1,37
2	0,40	0,28	–	0,02	0,01	0,07	0,43	0,01	0,09	0,08	1,39
3	0,38	0,31	–	0,01	–	0,07	0,40	–	0,08	0,08	1,32
4	0,28	0,49	–	0,01	–	0,07	0,55	0,01	0,06	0,06	1,54
5	0,21	0,59	0,01	0,01	0,01	0,05	0,46	0,01	0,03	0,03	1,43
6	0,21	0,34	0,01	0,03	0,01	0,03	0,45	–	0,25	0,20	1,53
7	0,71	0,12	0,01	0,01	–	0,01	0,40	–	0,09	0,02	1,36
8	0,17	0,47	–	0,03	0,03	0,02	0,42	0,01	0,22	0,17	1,54
9	0,23	0,58	–	0,01	–	0,06	0,40	0,02	0,03	0,03	1,37
10	0,82	0,04	–	–	–	0,01	0,43	–	0,03	0,01	1,35
11	0,21	0,28	–	0,05	0,02	0,02	0,46	–	0,33	0,25	1,61
12	0,22	0,23	0,01	0,05	–	0,02	0,44	0,01	0,31	0,30	1,57
13	0,85	0,02	–	–	–	0,01	0,46	–	0,02	–	1,36
14	0,57	0,20	–	–	–	0,06	0,61	0,01	0,05	0,02	1,52
15	0,17	0,71	0,01	–	–	0,03	0,31	0,01	0,01	0,03	1,29
16	0,30	0,51	0,02	0,01	0,01	0,05	0,77	0,01	0,03	0,02	1,73
17	0,42	0,23	–	0,01	0,01	0,04	0,57	–	0,20	0,10	1,60
18	0,19	0,72	–	0,01	–	0,03	0,59	0,01	0,02	0,02	1,59
19	0,29	0,35	–	0,02	0,01	0,03	0,43	–	0,17	0,17	1,47
20	0,18	0,63	–	0,01	–	0,05	0,46	0,04	0,02	0,02	1,42
21	0,31	0,43	–	0,02	–	0,04	0,56	–	0,11	0,07	1,55
22	0,25	0,25	0,01	0,05	0,01	0,02	0,51	–	0,27	0,33	1,70
23	0,30	0,25	–	0,04	–	0,03	0,47	–	0,29	0,21	1,58
24	0,79	0,01	–	0,01	–	0,01	0,48	–	0,01	–	1,31
25	0,25	0,16	0,01	0,06	0,02	0,02	0,50	–	0,43	0,27	1,72

Примечание: соотношения атомов вычислены на основе 38 атомов кислорода. Результаты электронно-микронзондовых анализов (в мас.%) представлены в табл. 1.

Таблица 3

Составы минералов группы перовскита из фенитизированного мега-ксенолита Хибинского комплекса, Кольский по-в

№	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	TiO ₂	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
1	1,72	0,24	1,04	45,56	18,71	10,98	2,58	1,09	–
2	1,97	0,11	1,50	39,31	19,35	10,53	2,11	1,04	–
3	2,40	0,10	1,70	46,50	16,90	10,10	3,40	1,00	–
4	1,69	0,06	1,54	47,89	16,95	10,00	2,60	0,92	0,09
5	2,14	0,08	1,49	47,70	21,95	8,18	2,73	1,45	–
6	1,40	0,25	1,61	45,85	19,38	10,60	2,65	1,13	0,27
7	5,56	0,06	1,61	43,67	15,28	11,91	2,08	0,66	0,06
8	1,67	0,02	1,22	45,68	21,43	10,98	3,10	1,46	–
9	2,33	0,30	1,20	50,83	0,02	–	3,40	1,55	–
10	3,78	0,25	1,24	46,20	21,17	8,47	2,58	1,28	0,22
11	3,70	0,10	1,16	45,74	21,50	8,41	2,70	1,10	0,01
12	1,25	0,33	0,61	46,60	23,75	10,10	2,75	1,61	0,05
13	10,00	0,47	1,08	41,89	16,69	9,78	1,89	1,00	–
14	3,90	–	2,46	44,50	16,21	10,35	2,23	1,35	0,13
15	2,39	0,04	1,43	45,03	18,23	10,75	2,59	0,60	0,07
16	3,55	0,34	1,45	45,78	19,41	10,73	2,10	1,05	–
17	3,72	0,58	1,01	44,70	19,20	11,71	2,96	1,43	0,02
18	1,87	0,26	0,86	46,96	16,60	11,47	2,26	1,27	0,12
19	1,49	0,18	1,38	47,20	18,28	10,50	2,83	1,26	–
20	1,76	0,16	1,29	47,36	20,97	9,99	2,52	1,46	–

Продолжение табл. 3

№	CaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	4,40	6,64	6,98	0,09	100,03
2	21,28	2,77	–	0,03	100,00
3	12,90	4,60	–	–	99,60
4	14,14	3,35	0,75	0,04	100,02
5	10,40	1,67	2,18	0,03	100,00
6	5,60	3,89	7,30	0,11	100,04
7	3,08	8,12	7,86	0,04	99,99
8	4,25	2,25	7,89	0,05	100,00
9	32,18	1,44	6,71	0,02	99,98
10	4,40	2,20	8,10	0,12	100,01
11	5,21	2,22	7,91	0,10	99,86
12	3,55	1,49	7,80	0,11	100,00
13	3,45	4,80	8,83	0,13	100,01
14	3,70	7,61	7,44	0,12	100,00
15	6,29	5,01	7,47	0,11	100,01
16	3,89	3,83	7,75	0,12	100,00
17	3,08	3,64	7,84	0,11	100,00
18	3,11	8,09	7,01	0,12	100,00
19	6,20	3,31	7,00	0,10	99,73
20	3,72	2,84	7,82	0,10	99,99

Примечание: результаты электронно-микронных анализов, в мас.%, выполнены методом волновой спектроскопии на установке JEOL JXA-8900; прочерк: не установлено (ниже пределов обнаружения).

Таблица 4

Соотношения атомов в формулах минералов группы перовскита из фенитизированного мега-ксенолита Хибинского комплекса, Кольский по-в

№	Ti	Sr	Nb	Na	Sm	Nd	Pr
1	0,98	0,11	0,02	0,39	–	0,03	0,01
2	0,85	0,05	0,03	–	–	0,02	0,01
3	1,00	0,08	0,03	–	–	0,03	0,01
4	1,03	0,06	0,02	0,04	0,001	0,03	0,01
5	1,03	0,03	0,03	0,12	–	0,03	0,02
6	0,99	0,06	0,02	0,41	0,003	0,03	0,01
7	0,94	0,13	0,07	0,44	0,001	0,02	0,01
8	0,98	0,04	0,02	0,44	–	0,03	0,02
9	1,09	0,02	0,03	0,37	–	0,03	0,02
10	0,99	0,04	0,05	0,45	0,002	0,03	0,01
11	0,98	0,04	0,05	0,44	–	0,03	0,01
12	1,00	0,02	0,02	0,43	–	0,03	0,02
13	0,90	0,08	0,13	0,49	–	0,02	0,01
14	0,96	0,13	0,05	0,41	0,001	0,02	0,01
15	0,97	0,08	0,03	0,41	0,001	0,03	0,01
16	0,99	0,06	0,05	0,43	–	0,02	0,01
17	0,96	0,06	0,05	0,43	–	0,03	0,01
18	1,01	0,13	0,02	0,39	0,001	0,02	0,01
19	1,02	0,05	0,02	0,39	–	0,03	0,01
20	1,02	0,05	0,02	0,43	–	0,03	0,02

Продолжение табл. 4

№	K	Ce	La	Th	Ta	Ca	ΣА	ΣВ
1	0,003	0,20	0,12	0,01	0,002	0,13	0,99	1,00
2	0,001	0,20	0,11	0,01	0,001	0,65	1,06	0,87
3	–	0,18	0,11	0,01	0,001	0,40	0,81	1,03
4	0,001	0,18	0,11	0,01	0,000	0,43	0,86	1,05
5	0,001	0,23	0,09	0,01	0,001	0,32	0,84	1,06
6	0,004	0,20	0,11	0,01	0,002	0,17	1,01	1,01
7	0,001	0,16	0,13	0,01	0,000	0,09	0,99	1,01
8	0,002	0,22	0,12	0,01	0,000	0,13	1,00	1,01
9	0,001	–	–	0,01	0,002	0,99	1,44	1,13
10	0,004	0,22	0,09	0,01	0,002	0,13	0,99	1,05
11	0,004	0,23	0,09	0,01	0,001	0,16	1,00	1,03
12	0,004	0,25	0,11	–	0,003	0,11	0,98	1,02
13	0,005	0,17	0,10	0,01	0,004	0,11	0,99	1,03
14	0,004	0,17	0,11	0,02	–	0,11	0,99	1,01
15	0,004	0,19	0,11	0,01	0,000	0,19	1,04	1,00
16	0,004	0,20	0,11	0,01	0,003	0,12	0,98	1,03
17	0,004	0,20	0,12	0,01	0,005	0,09	0,97	1,01
18	0,004	0,17	0,12	0,01	0,002	0,10	0,96	1,04
19	0,004	0,19	0,11	0,01	0,001	0,19	0,99	1,04
20	0,004	0,22	0,11	0,01	0,001	0,11	0,97	1,04

Примечание. Соотношения атомов вычислены на основе трёх атомов кислорода. В значение ΣА включены: Na, K, Ca, Sr, Ce, La, Sm, Nd, Pr, Th. В значение ΣВ включены: Ti, Nb, Ta. Результаты электронно-микроскопических анализов (в мас.%) представлены в табл. 3.

Генетические особенности

Необычные фенитовые образования Хибинского комплекса, содержащие поликомпонентную оксидную минерализацию, по всей вероятности, развивались вследствие обрушения блоков и фрагментов прикровлевых пород комплекса, которые погружались в недосыщенную кремнезёмом фельзитовую магму, формируя тела мега-ксенолитов [1–5]. Впоследствии, натриевый метасоматоз оказал значительное воздействие, как на само тело (тела) минерализованного мега-ксенолита, так и на вмещающие «альбитизированные» породы этого структурного уровня. Окисляющие щелочные флюиды трансформировали

первоначальную породу в натрово-полевошпат-альбит-нефелиновую ассоциацию (типично с микропертитовой структурой) и контролировали формирование столь вещественно сложной и необычной оксидной минерализации. Обогащённые Na составы фаз группы кричтонита (рис. 3а, табл. 1), ассоциирующих с ними Na-РЗЭ-содержащих оксидов группы перовскита (табл. 3, 4), фройденбергита, и породообразующих силикатных минералов (альбит, натровый полевой шпат: микропертиты) генетически связаны с высокой активностью Na, обусловленной интенсивным Na-метасоматозом, проявившемся в этом т.н. «альбитизированном» районе Хибинского комплекса.

Как известно, минеральные ассоциации Хибинского комплекса, как правило, полностью лишены Сг. Наблюдаемая нами контрастная и устойчивая ассоциация в титанатах Сг и Nb (табл. 1, рис. 4г), которые различны по своей геохимической природе, согласуется с двумя различными первичными источниками этих элементов: мафитовым и щелочным. С этими представлениями согласуется и присутствие в титанатах значительных концентраций Mg (до 0,8 мас.% MgO), также как находки кристаллов (2–4 мм) высокомагнезиальной (без-Fe) слюды, фактически крайнего члена серии флогопита (26,1% MgO, ≤0,04% FeO, 6,3% F). В качестве вероятного протолита, может быть предложена исходная порода протерозойского возраста, входящая в Имандра-Варзугскую зону [1-5].

Таким образом, исходя из обогащённых Сг составов фаз типа кричтонита (до 1,9 мас.% Cr_2O_3), можно вполне уверенно полагать, что породы мафитового состава явились протолитом для тела минерализованного мега-ксеролита. Вероятно, эти мафиты явились первичным источником Сг, в то время как Nb был мобилизован и транспортирован метасоматическими флюидами из вмещающих щелочных пород Хибинского комплекса в процессе фенитизации.

Выводы

Оксидная минеральная ассоциация в фенитизированном мега-ксеролите Хибинского комплекса, в составе которой доминирующую роль играют фазы титанатов кричтонитового типа (до 7,4 мас.% $\Sigma(\text{PЗЭ})_2\text{O}_3$), может являться, фактически, новым (нетрадиционным) типом рудной минерализации Ti-Nb-PЗЭ, имеющим потенциальную экономическую значимость.

Установлен поликомпонентный характер этой оксидной минерализации, с преобладанием фаз титанатов кричтонитового типа и подчинёнными фазами типа перовскита: Ti, Ce, La, Sm, Nd, Pr, Nb, Zr, Sr, Th, Cr, V и др., что, в совокупности с ассоциирующими рудными минералами Mo, W и др. [1, 4–7], значительно расширяет экономическую перспективность как данного рудопроявления в Хибинах, так и его вероятных аналогов в этом и других щелочных комплексах, где возможны сходные явления и процессы.

Исходя из этого, очевидный поисковый интерес представляют проявления крупных ксеролитов (вероятно мафитового состава), подвергшиеся интенсивному щелочному метасоматическому воздействию и переработке.

Благодарности

Данная работа посвящается памяти Ю. П. Меньшикова (Геологический Институт КНЦ РАН, Апати-

ты) – одного из пионеров в исследовании минералогии и геологии Хибинского комплекса, и поистине замечательного человека. Мы благодарим Д.В. Афанасьева, ректора ЧГУ, за поддержку проектов НИР в сфере «Науки о Земле»; проф. Р. Ф. Мартина (университет МакГилл, Монреаль, Канада) за всестороннюю помощь и сотрудничество; а также проф. А. Д. Савко, главного редактора, редакцию и рецензентов журнала «Вестник Воронежского госуниверситета; серия геол.» за рассмотрение рукописи статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. BARKOV, A. Cr-Na-REE titanates of the crichtonite group from a fenitized megaxenolith, Khibina alkaline complex, Kola Peninsula, Russia: first occurrence and implications. / A. Y. Barkov [et al.] // *European Journal of Mineralogy*. – 2006. – V.18. – P. 493–502.
2. Меньшиков, Ю. П. Корундовая минерализация в Хибинском щелочном массиве. / Ю. П. Меньшиков // *Доклады АН СССР*. – 1978. – Т. 243(5) – С. 1247–1249.
3. Шлюкова, З. В. Минералогия контактных образований Хибинского массива / З. В. Шлюкова. – М.: Наука, 1986. – 144 с.
4. BARKOV, A. Y. First terrestrial occurrence of titanium-rich pyrrhotite, pyrite and marcasite in a fenitized xenolith from the Khibina alkaline complex, Russia / A. Y. Barkov [et al.] // *Canadian Mineralogist*. – 1997. – V. 35. – P. 875–885.
5. BARKOV, A. Edgarite, FeNb_2S_6 , first natural niobium-rich sulfide from the Khibina alkaline complex, Russian Far North: evidence for chalcophile behavior of Nb in a fenite / A. Y. Barkov [et al.] // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2000. – V.138 (3) – P. 229–236.
6. BARKOV, A. Y. Zoned tungstenian molybdenite from a fenitized megaxenolith in the Khibina alkaline complex, Kola Peninsula, Russia / A. Y. Barkov [et al.] // *Canadian Mineralogist*. – 2000. – V. 38 – P. 1377–1385.
7. PEKOV, I. V. Ekplexite $(\text{Nb}, \text{Mo})\text{S}_2 \cdot (\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$, kaskasite $(\text{Mo}, \text{Nb})\text{S}_2 \cdot (\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$ and manganokaskasite $(\text{Mo}, \text{Nb})\text{S}_2 \cdot (\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$, three new vallerite-group mineral species from the Khibina alkaline complex, Kola Peninsula, Russia / I. V. Pekov [et al.] // *Mineralogical Magazine*. – 2014. – V. 78 – P. 663–679.
8. ORLANDI, M. Dessauite, $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{Y}, \text{U})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{20}\text{O}_{38}$, a new mineral of the crichtonite group from Buca della Vena mine, Tuscany, Italy / P. Orlandi [et al.] // *American Mineralogist*. – 1997. – V. 82 – P. 807–811.
9. CHAKHMOURADIAN, A. R. Compositional variation of perovskite-group minerals from the Khibina complex, Kola Peninsula, Russia. / A. R. Chakhmouradian, R. H. Mitchell // *Canadian Mineralogist*. – 1998. – V. 36 – P. 953–969.
10. MITCHELL, R. H. Ti-rich loparite from the Khibina alkaline complex, Kola Peninsula: isomorphism and paragenesis / R. H. Mitchell, A. R. Chakhmouradian // *Mineralogical Magazine*. – 1998. – V. 62 – P. 341–353.
11. MITCHELL, R. H. Compositional variation of loparite from the Lovozero alkaline complex, Russia / R. H. Mitchell, A. R. Chakhmouradian // *Canadian Mineralogist*. – 1996. – V. 34 – P. 977–990.
12. MITCHELL, R. H. The crystal structures of loparite-(Ce) / R. H. Mitchell, P. C. Burns, A. R. Chakhmouradian // *Canadian Mineralogist*. – 2000. – V. 38 – P. 145–152.
13. BARKOV, A. Y. Loveringite from the Last-Yavr mafic-ultramafic intrusion, Kola Peninsula; a second occurrence in Russia / A. Y. Barkov [et al.] // *Norsk Geologisk Tidsskrift*. – 1996. – V. 76 – P. 115–120.

CHERPOVETS STATE UNIVERSITY

BARKOV A. Y., DR.SC., HEAD OF SCIENTIFIC LABORATORY OF INDUSTRIAL ORE MINERALOGY

E-MAIL: BARKOV@CHSU.RU; ORE-MINERALS@MAIL.RU

TEL.: +7 911 543 9575

VORONEZH STATE UNIVERSITY

NIKIFOROV A. A., MAGISTRATE STUDENT OF THE GEOLOGICAL DEPARTMENT (FACULTY)

E-MAIL: PORT-EXPRESS@MAIL.RU+7 951 733 0484

Череповецкий государственный университет

Барков Андрей Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук, заведующий научной лабораторией «Промышленная и рудная минералогия». E-MAIL: BARKOV@CHSU.RU

ORE-MINERALS@MAIL.RU+7 911 543 9575

Воронежский государственный университет

Никуфоров Андрей Александрович, магистрант геологического факультета.

E-MAIL: PORT-EXPRESS@MAIL.RU+7 951 733 0484