

С. В. ЧЕРЕДНИЧЕНКО,* В. А. КОТЛЯРОВ**

**МИНЕРАЛОГИЯ ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ
В КАЛЬЦИТ-НЕФЕЛИН-ПОЛЕВОШПАТОВОМ ПЕГМАТИТЕ
ИЛЬМЕНО-ВИШНЕВОГОРСКОГО КОМПЛЕКСА
(ЮЖНЫЙ УРАЛ)**

* Ильменский государственный заповедник,
456317, Миасс, Челябинская обл.;
e-mail: svcheredn@mail.ru

** Институт минералогии УрО РАН,
456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник

Исследованы особенности состава минералов группы пироклора, колумбита-(Fe), Nb-содержащего рутила, циркона, бадделеита и цирконолита из кальцит-нефелин-полевошпатового пегматита. Выделены две генерации для минералов группы пироклора и бадделеита. Ранние генерации фторкальциопироклора и фторнатропироклора имеют высокие содержания Ti и PЗЭ (TiO_2 9—18 мас. %, $\Sigma\text{PЗЭ}$ до 12 мас. %), ранние генерации бадделеита — высокие содержания Nb (Nb_2O_5 6.2 мас. %). Цирконолит является новым для комплекса минералом. Он образовался в гидротермальную стадию в ассоциации с канкринитом, строэналситом и гоннардитом, имеет в составе повышенные содержания PЗЭ, Th и Mn.

Ключевые слова: минералы группы пироклора, колумбит-(Fe), Nb-содержащий рутил, циркон, бадделеит, цирконолит, кальцит-нефелин-полевошпатовый пегматит, ильмено-вишневогорский комплекс.

S. V. CHEREDNICHENKO,* V. A. KOTLYAROV MINERALOGY
OF ZIRCONIUM AND NIOBIUM IN CALCITE-NEPHELINE-FELDSPAR PEGMATITE
OF THE ILMENY-VISHNEVOGORSKY COMPLEX (THE SOUTH URALS)**

* Ilmen State Reserve, Miass, Russia

** Institute of Mineralogy, Ural Branch RAS, Miass, Russia

Composition of minerals of the pyrochlore group, columbite-(Fe), Nb-containing rutile, zircon, baddeleyite and zirconolite has been studied in the calcite-nepheline-feldspar pegmatite (12 × 2 m in size) located in the south-west endocontact of the Ilmenogorsky miaskite massif. There were identified two generations among the pyrochlore group minerals and for baddeleyite. Early generations of fluorcalciopyrochlore and fluornatropyrochlore have high contents of Ti and REE (TiO_2 9—18 wt %, ΣREE up to 12 wt %), the early generation baddeleyite contains Nb (Nb_2O_5 6.2 wt %). Minerals of the later generation have been found in the ilmenite crystal inside the coarse-grained nepheline. The later pyrochlore group minerals contain low quantities of Ti, REE (TiO_2 3—5 wt %, ΣREE up to 3 wt %), the later baddeleyite contains Hf and Y (up to 1 wt %) and it does not contain Nb. Zirconolite has been revealed as a new mineral for the complex. It was formed in the hydrothermal stage in association with cancrinite, stronalsite and gonnardite and it has the higher contents of REE, Th and Mn in its composition.

Keywords: pyrochlore group minerals, columbite-(Fe), Nb-bearing rutile, zircon, baddeleyite, zirconolite, calcite-nepheline-feldspar pegmatite, Ilmeny-Vishnevogorsky complex.

В нефелин-полевошпатовых пегматитах комплекса минералы Nb представлены минералами группы пироклора, эшинитом-(Ce), колумбитом-(Fe) и Nb-содержащим рутилом. Минералы Zr — цирконом и бадделеитом. Наши исследования выявили особенности состава пироклора, бадделеита и привели к открытию цирконолита — нового для комплекса минерала.

Известно, что для минералов группы пироклора характерно замещение Са редкими землями (РЗЭ), которое происходит в основном на поздних стадиях их образования или в результате изменения (гидратации) минералов. В первичном пироклоре сумма РЗЭ не превышает 4 % (Минералы, 1967). Фторкальциопироклор с повышенным содержанием РЗЭ в ильмено-вишневогорском комплексе отмечался ранее в полевошпатовых и нефелин-полевошпатовых пегматитах (Σ РЗЭ 6.2—7.8 мас. %, Попова, Баженова, 1986) и в карбонатитах (севитах II) (Σ РЗЭ 3.5—7.3 мас. %, Недосекова, Прибавкин, 2015). Кроме этого, в апикальной части Ильменогорского миаскитового массива минералы группы пироклора с высоким содержанием РЗЭ обнаружены в ассоциации с алланитом-(Ce), ильменитом и биотитом (Σ РЗЭ 8.4—20.4 мас. %, Макагонов и др., 2017). Бадделит впервые встречен в нефелин-полевошпатовых пегматитах Вишневогорского массива в парагенезисе с ильменитом, цирконом, пироклором и др. (Попов, Блинов, 2018). Содержание Nb_2O_5 в его составе — 2.45 мас. %. Установленный в комплексе цирконолит является аксессуарным минералом разных типов пород (карбонатитов, щелочных сиенитов, кимберлитов, метасоматических и метаморфических пород). За счет гетеровалентных изоморфных замещений состав минерала может сильно варьировать и отражать условия его образования.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА

Ильмено-вишневогорский щелочной комплекс, расположенный на Южном Урале, состоит из двух миаскитовых массивов — Ильменогорского (18×4.5 км) и Вишневогорского (25×5 км), которые окружены ореолом фенитов и кварц-полевошпатовых мигматитов (Левин и др., 1997). Проявления пегматитов кальцит-нефелин-полевошпатового состава приурочены к юго-западному (копи 3, 6, 125 и др.) и восточному (копи 16, 190, 154) эндоконтактам Ильменогорского массива и к северной, северо-западной части Вишневогорского массива. Объект данного исследования находится в юго-западном эндоконтакте Ильменогорского массива ($55^{\circ}01'56.5''\text{N}$, $60^{\circ}08'14.9''\text{E}$, копь 125). Первые выработки на пегматитовой жиле заложены в 1897 г.; в конце 20-х — начале 30-х гг. XX в. жила отрабатывалась на ильменит и в настоящее время в стенках копи можно видеть ее фрагменты.

Кальцит-нефелин-полевошпатовый пегматит (12×2 м) залегает согласно с простиранием вмещающих биотитовых миаскитов. Миаскит мелко-, среднезернистый с гнейсовидной строуктурой и пониженным содержанием нефелина (5 об. %). Простираение $310\text{—}320^{\circ}$, падение юго-западное под углом 60° . Полосчатую текстуру миаскиту придают прослои неравномернозернистого полевого шпата (криптопертита). Южнее пегматитовой жилы среди миаскитов отмечается зона милонитизации, представленная меланократовой тонкозернистой породой с очками полевого шпата. Миаскит на контакте с пегматитом метасоматически изменен с образованием лейкократовой мелко-, среднезернистой породы с параллельной текстурой, состоящей из ортоклаз-криптопертита. Аксессуарные минералы — циркон, апатит. Поздние образования — альбит, флогопит, кальцит с пироклор-ильменитовым агрегатом — расположены в экзоконтактной оторочке пегматитовой жилы.

Кальцит-нефелин-полевошпатовый пегматит имеет ассиметричное строение, его характерной особенностью является увеличение зернистости минера-

лов и последовательная смена относительного количества главных минералов от края к центру жилы. Со стороны висячего бока жила сложена мономинеральным нефелиновым агрегатом с ильменитом. Со стороны лежащего — мелкозернистым микроклином, который к центру жилы сменяется порфировидным кальцит-полевошпатовым агрегатом с незначительным количеством нефелина (2—3 %). Вкрапленники полевого шпата (криптопертита) содержат округлые включения кальцита, нефелина и рудного минерала. Иногда на периферии порфировых выделений отмечаются скопления крупных зерен кальцита и аннита. От края к центру жилы количество кальцита в порфировидном агрегате увеличивается вплоть до образования мономинерального агрегата (карбонатита). Со стороны лежащего бока между пегматитом и вмещающей породой наблюдаются трещины растворения с крупными кристаллами ортоклаз-криптопертита, ильменита, темной слюды и кальцита. Акцессорная минерализация пегматита — Mn-содержащий ильменит, фторапатит, минералы группы пирохлора, циркон, бадделит, бастнезит-(Ce), анкилит-(Ce), Nb-содержащий рутил, монацит-(Ce), алланит-(Ce), цирконолит, колумбит-(Fe), содалит, канкринит, строналсит, альбит, флюорит, пирит, пирротин, гематит, барит, стронцианит, мусковит, цеолиты (натролит, гоннардит, томсонит, анальцит), шамозит, гиббсит и бемит.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование химического состава минералов проведено методом рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) РЭММА-202М (аналитик В. А. Котляров, ИМин УрО РАН). Режим съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 3×10^{-10} А, диаметр зонда 2—3 мкм. Фтор определен с помощью СЭМ Tescan Vega 3 SBU с ЭДС (аналитик И. А. Блинов). Стандарты ASTIMEX Scientific Limited, MINM 25—53, Mineral Mount Serial № 01—044.

В названии минералов группы пирохлора авторы придерживаются номенклатуры Д. Атенцио с соавторами (Atencio et al., 2010). Согласно ей, фторкальциопирохлор или фторнатропирохлор содержит в составе F более 0.5 к. ф., а в позиции A преобладает Ca или Na. Установить доминирующий анион в позиции Y (ОН, H₂O, F, □) без точного определения содержания воды в структуре и при низком содержании F (или его отсутствии) можно только расчетным способом. Вследствие этого названия минералов группы пирохлора допускаются без «анионной» приставки (Atencio et al., 2010). Измененные (гидратированные) минералы группы пирохлора с дефицитом катионов в позиции A более 50 % названы в работе кенопирохлорами.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА Zr-Nb МИНЕРАЛОВ

В кальцит-нефелин-полевошпатовом пегматите изучены следующие акцессорные минералы: группы пирохлора, колумбит-(Fe), Nb-содержащий рутил, циркон, бадделит и цирконолит.

Минералы группы пирохлора выявлены во всех зонах кальцит-нефелин-полевошпатового пегматита (в друзовом кристалле полевого шпата из краевой зоны, порфировидном кальцит-полевошпатовом агрегате, в ильмени-

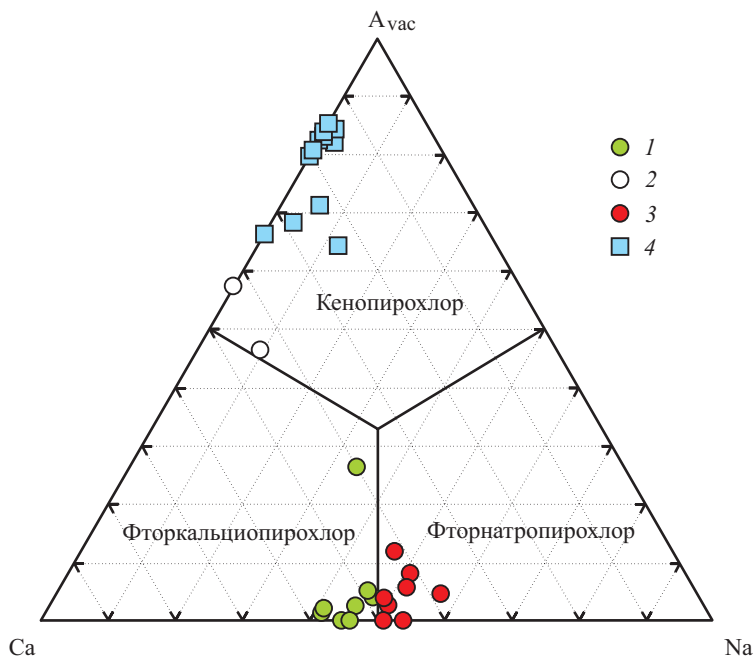


Рис. 1. Классификационная Ca—A_{vac}—Na (к. ф.) диаграмма состава минералов группы пироклора. 1 — фторкальциопироклор; 2 — гидроксикальциопироклор; 3 — фторнатропироклор; 4 — кенопироклор. A_{vac} — вакансии катионов в позиции A.

Fig. 1. Classification Ca—A_{vac}—Na (apfu) diagram of composition of the pyrochlore group minerals. 1 — fluorocalciopyrochlore; 2 — hydroxycalcipyrochlore; 3 — fluoronatropyrochlore; 4 — kenopyrochlore. A_{vac} — cation vacancies in A position.

те из крупнозернистого нефелинового агрегата, карбонатите) и в экзоконтактовой оторочке. Установлен парагенезис минералов группы пироклора с Mn-содержащим ильменитом (MnO 5—8 мас. %), аннитом, калиевым полевым шпатом и бадделейтом. Выделены фторкальциопироклор, гидроксикальциопироклор, фторнатропироклор и кенопироклор (рис. 1).

Фторкальциопироклор в экзоконтакте пегматита представлен округлыми включениями (0.04—0.14 мм) в ильмените; в кальцит-полевошпатовой зоне пегматита выделения минерала (0.5 мм) встречены с аннитом на краю ильменитового агрегата. В карбонатите фторкальциопироклор слагает идиоморфные кристаллы размером 0.2 мм. В составе минерала выявлено высокое содержание Ti (9—11 мас. %, 20—27 мол. % бетафита) и Σ PЗЭ, мас. %: в экзоконтакте 3—5, в пегматите 8—10 и карбонатите 11.6 (табл. 1, ан. 1—3). Кроме этого, фторкальциопироклор из карбонатита отличается повышенным содержанием UO₂ (2.8 мас. %) и SrO (1.8 мас. %).

В кристалле ильменита из крупнозернистого нефелинового агрегата установлено срастание фторкальциопироклора и фторнатропироклора с бадделейтом и аннитом Ba-содержащим (BaO 1.2 мас. %) (рис. 2). Минералы имеют близкие значения коэффициентов Ca и Na в формуле и низкие содержания примесей (Σ PЗЭ до 3 мас. %, TiO₂ 3.0—5.4 мас. %) (табл. 1, ан. 4).

Гидроксикальциопироклор образовался при гидратации фторкальциопироклора в друзовом ортоклаз-криптопертите из краевой зоны и в карбонатите. Минерал характеризуется повышенным содержанием UO₂ (4—13 мас. %),

Химический состав минералов группы пирохлора из кальцит-нефелин-полевошпатового пегматита
Chemical composition of minerals of the pyrochlore group from calcite-nepheline-feldspar pegmatite

Минерал	Фторкальцийпирохлор				Гидрокейкальцийпирохлор		Фторнатрийпирохлор		Кенопирохлор			
№ пробы	18314b	18201c	24177h	18240e	24355f	24177k	18243a	18240c	24286g	24177i	24355i	24355s
Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nb ₂ O ₅	52.85	55.44	49.97	64.98	42.22	50.71	55.73	67.52	51.13	48.51	35.94	27.34
Ta ₂ O ₅	2.78	1.09	1.64	3.09	3.26	2.02	—	1.92	4.38	4.41	1.73	2.29
TiO ₂	8.66	8.81	11.09	3.03	18.40	11.91	9.08	2.20	11.24	11.89	16.44	10.43
SiO ₂	0.67	0.36	—	—	—	—	0.35	0.45	6.71	—	6.96	11.73
UO ₂	1.34	0.76	2.82	—	13.00	4.30	—	—	1.33	2.31	7.63	2.73
Al ₂ O ₃	—	—	1.02	—	—	—	—	—	—	1.32	—	3.46
La ₂ O ₃	0.70	1.45	2.26	0.61	1.62	2.32	1.87	—	1.21	1.88	4.08	3.51
Ce ₂ O ₃	1.98	4.49	6.91	0.84	4.46	7.23	6.31	—	3.66	6.26	5.71	10.04
Pr ₂ O ₃	0	0.60	0.82	—	—	0.84	1.18	—	0.47	1.09	0.97	0.50
Nd ₂ O ₃	0.45	1.16	1.62	—	—	1.84	1.74	—	0.93	1.77	1.37	1.16
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	0.59	—	—	—	0.44	—	0.34	0.80
CaO	16.26	15.10	9.45	14.26	11.03	9.53	10.71	14.26	4.34	7.06	4.59	3.92
SrO	0.39	0.34	1.78	1.17	2.68	1.84	0.90	—	1.20	1.62	0.51	0.56
FeO	—	—	0.40	—	—	0.81	—	0.84	1.05	0.82	0.80	1.92
MnO	—	—	1.18	—	0.54	1.61	—	0.21	0.59	0.96	0.51	2.33
Na ₂ O	6.36	6.62	4.38	7.60	1.25	—	7.26	8.31	—	0.46	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	0.17	0.27	0.62	0.42
F	5.12	3.09	2.75	5.21	1.57	2.04	4.66	5.25	—	—	—	—
Сумма	97.56	99.99	98.10	100.79	100.62	97.00	99.79	100.96	95.54	90.64	89.93	85.17
-O=F ₂	2.16	1.30	1.16	2.19	0.66	0.86	1.96	2.21	—	—	—	—
Сумма	95.40	98.69	96.94	98.60	99.96	96.14	97.83	98.75	—	—	—	—
H ₂ O _{расч.}	0.40	0.99	2.78	0.42	4.08	3.53	1.05	0.51	9.83	6.54	8.34	9.28
ΣрЗЭ	3.13	7.70	11.61	1.45	6.08	12.23	11.10	—	6.27	11.00	12.13	15.21

Таблица 1 (продолжение)

Минерал	Фторкальцийфторохлор				Гидрокекальцийфторохлор		Фторнатрийфторохлор		Кенопирохлор			
	18314b	18201c	24177h	18240e	24355f	24177k	18243a	18240e	24286g	24177i	24355i	24355s
№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Коэффициенты в формуле (B = 2)												
U ⁴⁺	0.02	0.01	0.04	—	0.17	0.06	—	—	0.02	0.03	0.09	0.03
La ³⁺	0.02	0.03	0.05	0.01	0.04	0.05	0.04	—	0.02	0.04	0.08	0.07
Ce ³⁺	0.05	0.10	0.16	0.02	0.10	0.16	0.14	—	0.07	0.14	0.12	0.20
Pr ³⁺	—	0.01	0.02	—	—	0.02	0.03	—	0.01	0.02	0.02	0.01
Nd ³⁺	0.01	0.03	0.04	—	—	0.04	0.04	—	0.02	0.04	0.03	0.02
Y ³⁺	—	—	—	—	0.02	—	—	—	0.01	—	0.01	0.02
Ca ²⁺	1.09	1.00	0.62	0.94	0.70	0.63	0.71	0.92	0.24	0.45	0.27	0.23
Sr ²⁺	0.01	0.01	0.06	0.04	0.09	0.07	0.03	—	0.04	0.06	0.02	0.02
Fe ²⁺	—	—	0.02	—	—	0.04	—	0.04	0.04	0.04	0.04	0.09
Mn ²⁺	—	—	0.06	—	0.03	0.08	—	0.01	0.03	0.05	0.02	0.11
Na ⁺	0.77	0.79	0.52	0.91	0.14	—	0.87	0.97	—	0.05	—	—
Сумма A	1.97	2.00	1.59	1.92	1.28	1.16	1.86	1.95	0.63	0.92	0.73	0.84
Nb ⁵⁺	1.50	1.55	1.39	1.81	1.13	1.41	1.56	1.84	1.17	1.30	0.90	0.67
Ta ⁵⁺	0.05	0.02	0.03	0.05	0.05	0.03	—	0.03	0.06	0.07	0.03	0.03
Ti ⁴⁺	0.41	0.41	0.51	0.14	0.82	0.55	0.42	0.10	0.43	0.53	0.69	0.43
Si ⁴⁺	0.04	0.02	—	—	—	—	0.02	0.03	0.34	—	0.39	0.64
Al ³⁺	—	—	0.07	—	—	—	—	—	—	0.09	—	0.22
Сумма B	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
O ²⁻	5.83	5.99	5.33	5.83	5.10	5.15	5.66	5.79	3.67	4.38	3.87	3.59
OH ⁻	0.17	0.41	1.14	0.17	1.61	1.45	0.43	0.21	3.32	2.59	3.09	3.38
F ⁻	1.02	0.60	0.53	1.01	0.29	0.40	0.91	1.00	—	—	—	—
K ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.02	0.04	0.03

Примечание. 2 — ThO₂ 0,68 мас. %; 9 — (мас. %) Se₂O₃ 0,23, ZnO 0,40, BaO 6,06; 11 — PbO 1,74 мас. %; 12 — (мас. %) ThO₂ 0,09, Se₂O₃ 0,14, PbO 1,78. Прочерк (—) — содержание компонента ниже предела обнаружения.

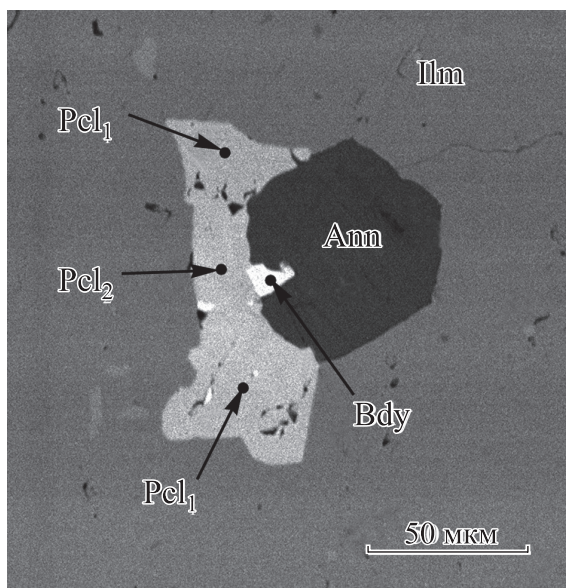


Рис. 2. Сrostок минералов группы пироклора, бадделеита и Ba-содержащего аннита в ильмените. Pcl₁ — фторкальциопироклор, Pcl₂ — фторнатропироклор, Bdy — бадделеит, Ann — аннит, Ilm — ильменит. Фото в отраженных электронах.

Fig. 2. Intergrowth of pyrochlore group minerals, baddeleyite and Ba-bearing annite in ilmenite. Pcl₁ — fluorocalciopyrochlore, Pcl₂ — fluoronathropyrochlore, Bdy — baddeleyite, Ann — annite, Ilm — ilmenite. BSE image.

Σ PЗЭ (6—12 мас. %), SrO₂ (до 2.7 мас. %) и низким содержанием F (1.6—2 мас. %) (табл. 1, ан. 5, 6). Дефицит катионов в позиции A (1.2—1.3 к. ф.) и особенности состава обусловили расположение гидроксикальциопироклора на диаграмме в поле кенопироклора (рис. 1).

Фторнатропироклор встречается в друзовом кристалле ортоклаз-криптопертита в ассоциации с гидроксикальциопироклором и в ильмените из нефелинового пегматита, где он является поздним минералом. В ильмените фторнатропироклор обнаружен в виде тонкозернистого агрегата (иногда с бадделеитом) по трещинам, в виде отдельных зерен в срастании с гематитом и колумбитом-(Fe), а также, как указано выше, в срастании с фторкальциопироклором, бадделеитом и аннитом. Фторнатропироклор в друзовом полевом шпате краевой зоны имеет высокие содержания PЗЭ и Ti (Σ PЗЭ 10—11 мас. %, TiO₂ 9—12 мас. %, 21—25 мол. % бетафита), в ильмените — низкие (Σ PЗЭ 0—2.9 мас. %, TiO₂ 2.2—6.4 мас. %, 5—16 мол. % бетафита) (табл. 1, ан. 7, 8). Развитый по трещинам минерал содержит W (до 1 мас. %) и As (до 2 мас. %).

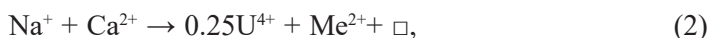
Во фторкальциопироклоре и фторнатропироклоре выявлена прямая зависимость между содержаниями Ti—PЗЭ, Ta—(Nb, Ca) и обратная — Ta—(Ti, PЗЭ), Ca—Sr.

Кенопироклор — катиондефицитный гидратированный минерал группы пироклора, образовался при замещении фторкальциопироклора, гидроксикальциопироклора или фторнатропироклора, имеет сумму катионов в позиции A менее 50 %. В его составе понижено содержание Ca, Na и Nb, повышено — PЗЭ, U, Ti, Ta, фиксируются примеси Si, Al, Pb, K, Fe и Mn. В кенопироклоре выявлены значимые корреляционные зависимости между содержаниями

Si—(Al, Pb, K, Fe, Mn) ($r = 60\text{—}80$), Si—(Nb, Ca, Na) ($r = -70\div-75$), Na—U ($r = -62$), Pb—(Ca, Na) ($r = -70$), PЗЭ—(Ca, Sr) ($r = -50\div-60$), Ca—(Fe, Mn) ($r = -63\div-77$) и Ti—U ($r = 68$).

В кенопирохлоре из экзоконтакта пегматита установлена следующая схема гетеровалентного изоморфного замещения: $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Si}^{4+} + \square$ (табл. 1, ан. 9). При гидратации фторкальциопирохлора в карбонатите в первую очередь выносятся Na и привносятся U по схеме: $\text{Na}^+ \rightarrow 0.25\text{U}^{4+} + \square$. Кроме этого, фторкальциопирохлор изменен в центре зерна с частичным замещением $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Ta}^{5+}$ и увеличением дефицита катионов в позиции A, $0.41 \rightarrow 1.08$ (табл. 1, ан. 10).

В друзовом кристалле полевого шпата при преобразовании гидроксикальциопирохлора (1) и фторнатропирохлора (2) в кенопирохлор привносятся Fe, Mn, Pb, PЗЭ, U, Si и Al. Схемы замещения в позиции A можно описать следующим образом:



где $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$.

Новообразованный кенопирохлор содержит (мас. %): Nb_2O_5 24—27, CaO 3—4, SiO_2 12, Al_2O_3 4, $\Sigma\text{PЗЭ}$ 15—18, $\text{H}_2\text{O}_{\text{расч.}}$ около 10. Сумма катионов в A-позиции 0.61—0.97 к. ф. (табл. 1, ан. 11, 12).

Изоморфное замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ в составе фторкальциопирохлора и фторнатропирохлора обуславливает обратную зависимость между содержаниями этих элементов; тогда как в гидратированном кенопирохлоре, где Ca и Sr выносятся, подобная корреляционная связь — отрицательная (рис. 3).

Колумбит-(Fe) встречается в ильмените из нефелинового пегматита совместно с Ti-содержащим гематитом (TiO_2 6—10 мас. %) и фторнатропирохлором. Одиночные зерна колумбита-(Fe) размером 6—10 мкм образовались на периферии зерен гематита. В составе минерала выявлено высокое содержание Ti (11.08 мас. %), возможно, из-за примеси ильменита.

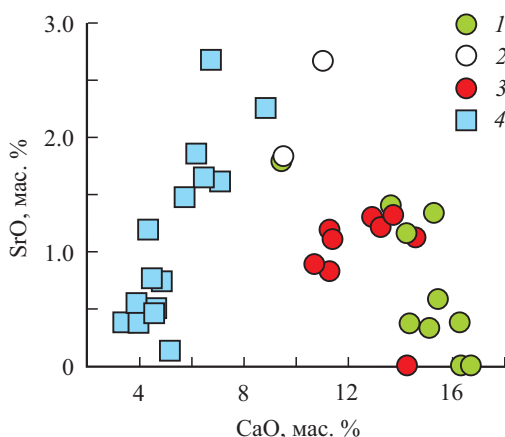


Рис. 3. Корреляционная диаграмма составов минералов группы пирохлора. Условные обозначения см. рис. 1.

Fig. 3. Correlation diagram of compositions of the pyrochlore group minerals. Symbols see on Fig. 1.

Химический состав цирконолита из кальцит-нефелин-полевошпатового пегматита
Chemical composition of zirconolite from calcite-nepheline-feldspar pegmatite

Компонент	1	2	Компонент	1	2
CaO	5.88	6.75	Ca ²⁺	0.42	0.50
Ce ₂ O ₃	5.80	4.72	Ce ³⁺	0.14	0.12
Pr ₂ O ₃	1.09	0.71	Pr ³⁺	0.03	0.02
Nd ₂ O ₃	4.39	3.20	Nd ³⁺	0.11	0.08
Y ₂ O ₃	—	1.14	Y ³⁺	—	0.04
ThO ₂	5.34	6.38	Th ⁴⁺	0.08	0.10
UO ₂	0.57	—	U ⁴⁺	0.01	—
ZrO ₂	25.64	27.16	Сумма А	0.79	0.86
TiO ₂	32.74	28.90	Zr ²⁺	0.84	0.92
FeO	7.82	7.78	Ti ⁴⁺	1.65	1.50
MnO	1.32	1.21	Fe ²⁺	0.44	0.45
Nb ₂ O ₅	5.78	7.10	Mn ²⁺	0.08	0.07
V ₂ O ₅	0.45	—	Nb ⁵⁺	0.18	0.22
Сумма	96.82	95.05	V ⁵⁺	0.02	—
ΣРЗЭ	11.28	8.63	Сумма В+С	3.20	3.16
			Сумма	3.99	4.02

Примечание. Коэффициенты в формулах рассчитаны на 7 атомов кислорода.

Nb-содержащий рутил (Nb₂O₅ 17.97 мас. %) в виде единичного идиоморфного зерна (0.02 мм) в парагенезисе с кенопирокслом включен в полевой шпат карбонатита. Кроме Nb содержит примесь Fe (FeO 7.86 мас. %). Эмпирическая формула (O = 2): (Ti_{0.81}Nb_{0.12}Fe_{0.10})_{1.02}O₂.

Циркон — акцессорный минерал, встреченный в экзоконтакте пегматита, в кальцит-полевошпатовой и карбонатитовой зонах пегматита. Включения циркона в полевом шпате представлены удлинёнными зёрнами со сглаженными границами (0.008—0.03 мм), в кальците циркон субизометричный (0.06—0.07 мм). В составе циркона из примесей определен только Hf. Его содержание незначительно варьирует (1.1—1.7 мас. %), отмечается увеличение Hf к периферии зёрен.

Бадделейт образует включения в крупнозернистом нефелине и в кристалле ильменита из него. В нефелине ксеноморфное зерно бадделейта 0.006 мм отмечено в виде включения в мусковите, который развился по анниту. В ильмените, как указано выше, наблюдались признаки совместной кристаллизации бадделейта с минералами группы пироксера и Ва-содержащим аннитом. Кроме этого, бадделейт встречен в виде микронного включения во фторнатропироксере, который развивается по трещине в ильмените. Бадделейт из нефелина отличается высокое содержание Nb (6.2 мас. %) и повышенное — Hf (1.4 мас. %), в бадделейте из ильменита содержание Hf и Y низкое, не более 1 мас. %.

Цирконолит установлен в крупнозернистом нефелиновом агрегате вишнего бока пегматита в виде одиночного зерна красно-коричневого цвета размером 0.01 мм в ассоциации с канкринитом и строалситом (табл. 2, ан. 1), а также с гоннардитом, где цирконолит замещает аннит (табл. 2, ан. 2) (рис. 4, 5). При микрозондовом исследовании минерала выявлены следующие

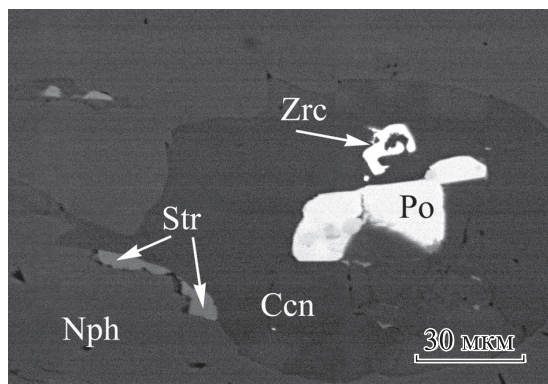


Рис. 4. Форма выделения цирконолита в ассоциации с канкринитом, строналситом и пирротином в крупнозернистом нефелине. Zrc — цирконолит, Ccn — канкринит, Po — пирротин, Str — строналсит, Nph — нефелин. Фото в отраженных электронах.

Fig. 4. Form of zirconolite segregation in association with cancrinite, stronalsite, and pyrrhotite in the coarse-grained nepheline. Zrc — zirconolite, Ccn — cancrinite, Po — pyrrhotite, Str — stronalsite, Nph — nepheline. BSE image.

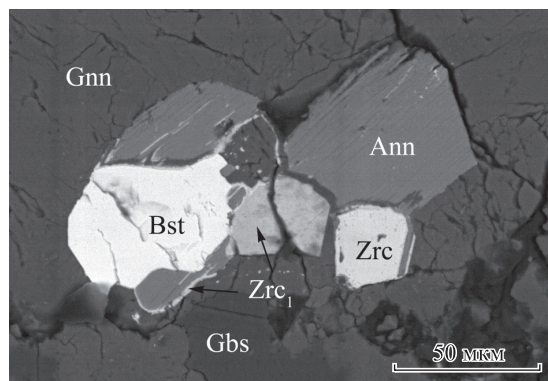


Рис. 5. Замещение аннита цирконолитом. Ann — аннит, Zrc — цирконолит, Zrc₁ — цирконолит с примесью аннита, Bst — бастнезит-(Ce), Gnn — гоннардит, Gbs — гиббсит. Фото в отраженных электронах.

Fig. 5. Replacement of annite by zirconolite. Ann — annite, Zrc — zirconolite, Zrc₁ — zirconolite with annite impurity, Bst — bastnaesite-(Ce), Gnn — gonnardite, Gbs — gibbsite. BSE image.

особенности его состава: повышенное содержание элементов-примесей РЗЭ, Th и Mn (REE₂O₃ 8.6—11.4 мас. %, ThO₂ 4.9—6.3 мас. %, MnO 1.3 мас. %) и низкое содержание Nb (5.7—7.1 мас. %). В составе цирконолита осуществляется следующая схема гетеровалентного изоморфного замещения:



На диаграмме точки составов цирконолита находятся в поле составов минерала из сиенитов и нефелиновых сиенитов (рис. 6). Тем не менее, в цирконолите из сиенитов отмечается повышенное содержание Nb (10—17 мас. %), в цирконолите из нефелиновых сиенитов — Y (1.8—3.8 мас. %) (Platt et al., 1987; McLaughlin, 1990; Santos et al., 2015).

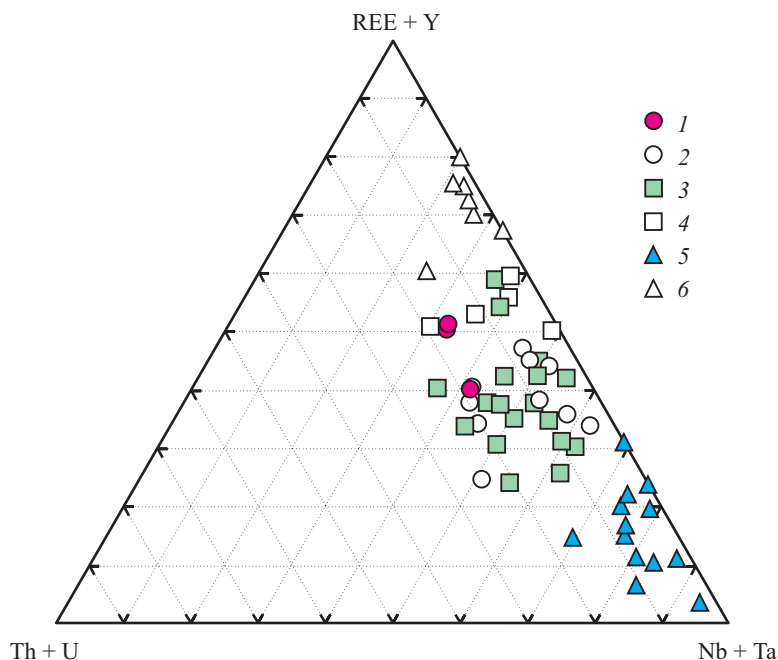


Рис. 6. Диаграмма (Th + U)—REE—(Nb + Ta) состава цирконолита из пород разного генезиса. 1 — кальцит-нефелин-полевошпатовый пегматит; 2 — сиенит (Santos et al., 2015); 3 — ферроавгитовый сиенит (McLaughlin, 1990); 4 — нефелиновый сиенит (Platt et al., 1987); 5 — фоскорит и карбонатит Кольской щелочной провинции (Zaitsev et al., 2014); 6 — фенит (Меньшиков и др., 2014).

Fig. 6. Diagram (Th + U)—REE—(Nb + Ta) of composition of zirconolite from rocks of different genesis. 1 — calcite-nepheline-feldspar pegmatite; 2 — syenite (Santos et al., 2015); 3 — ferroaugite syenite (McLaughlin, 1990); 4 — nepheline syenite (Platt et al., 1987); 5 — phoscorite and carbonate of the Kola Alkaline Province (Zaitsev et al., 2014); 6 — fenite (Menshikov et al., 2014).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований выявлено, что в кальцит-нефелин-полевошпатовом пегматите минералы группы пирохлора и бадделейт представлены двумя генерациями. Фторкальциопирохлор и фторнатропирохлор первой генерации встречаются во всех зонах пегматита, бадделейт отмечен в виде включений в крупнозернистом нефелине. Включения минералов второй генерации установлены в кристалле ильменита из крупнозернистого нефелина, где они образовались при поздних изменениях ильменита. Первая генерация минералов группы пирохлора отличается высокими содержаниями Ti, РЗЭ (TiO_2 9—18 мас. %, $\sum \text{РЗЭ}$ до 12 мас. %), вторая — низкими содержаниями этих компонентов (TiO_2 3—5 мас. %, $\sum \text{РЗЭ}$ до 3 мас. %). Отмечается тенденция увеличения содержаний РЗЭ, урана и стронция во фторкальциопирохлоре от кальцит-полевошпатовой к кальцитовой зоне пегматита ($\sum \text{РЗЭ}$ 7 → 12 мас. %, UO_2 0.5 → 2.8 мас. %, SrO_2 0.8 → 1.8 мас. %). В друзовой полости краевой зоны пегматита гидроксикальциопирохлор имеет максимальное содержание UO_2 13.0 мас. %, при содержании этого компонента не более 3.0 мас. % в остальных минералах группы пирохлора. В кенопирохлоре появление примесей Si, Al, K, Fe и Mn связано с разрушением сосуществующих алюмосиликатных минералов и ильменита.

Впервые обнаружен Nb-содержащий бадделейт (6.2 мас. % Nb₂O₅), являющийся ранней генерацией этого минерала. Бадделейт с высоким содержанием Nb₂O₅ ранее был выявлен в фоскоритах Сокли (6.6 мас. %), карбонатитах Якупиранга (4.0 мас. %) и Ковдорского массива (до 3.5 мас. %) (Lumpkin, 1999; Chakhmouradian, Williams, 2004; Иванюк и др., 2013). Поздняя генерация бадделейта не содержит Nb и отличается пониженными количествами примесей Hf и Y (не более 1 мас. %).

Цирконолит в кальцит-нефелин-полевошпатовом пегматите образовался в гидротермальную стадию при замещении нефелина канкринитом, строналситом и гоннардитом. Известно, что содержание Nb в цирконолите падает с уменьшением апаитности сиенитов (McLaughlin, 1990). Возможно, что изученный цирконолит с низким содержанием Nb образовался в условиях пониженной щелочности среды.

Список литературы

- Иванюк Г. Ю., Калашиников А. О., Сохареv В. А., Пахомовский Я. А., Базай А. В., Михайлова Ю. А., Коноплёва Н. Г., Яковенчук В. Н., Горьяинов П. М. Трёхмерное минералогическое картирование Ковдорского комплексного месторождения магнетита, апатита и бадделейта // Вестник Кольского НЦ РАН. **2013**. № 4. С. 44—57.
- Левин В. Я., Роненсон Б. М., Самков В. С., Левина И. А., Сергеев Н. С., Киселев А. П. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, **1997**. 272 с.
- Макагонов Е. П., Котляров В. А., Муфтахов В. А. Оксиды и силикаты редких и редкоземельных элементов в щелочных породах Ильменогорского массива (Южный Урал) // Минералогия. **2017**. № 3. С. 14—27.
- Меньшиков Ю. П., Михайлова Ю. А., Пахомовский Я. А., Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю. Минералы группы цирконолита из фенитизированных ксенолитов в нефелиновых сиенитах Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров) // ЗРМО. **2014**. № 4. С. 60—72.
- Минералы. Справочник / Ред. Ф. В. Чухров и Э. М. Бонштедт-Куплетская. М.: Наука, **1967**. Т. II. Вып. 3. 676 с.
- Недосекова И. Л., Прибавкин С. В. Рудная ниобиевая минерализация редкометалльных месторождений и рудопроявлений ильмено-вишневогорского щелочно-карбонатитового комплекса (Южный Урал) / Ежегодник—2014. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 162. **2015**. С. 175—183.
- Попов В. А., Блинов И. А. Первые находки бадделейта в щелочном комплексе Вишневых гор на Южном Урале // Минералогия. **2018**. № 1. С. 3—7.
- Попова В. И., Баженова Л. Ф. Новые анализы акцессорных минералов группы пироклора из пегматитов Ильменских гор / Материалы к топоминералогии Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, **1986**. С. 62—70.

References

- Atencio D., Andrade M. B., Christy A. G., Gieré R., Kartashov P. M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *Canad. Miner.* **2010**. Vol. 48. P. 673—698.
- Chakhmouradian A. R., Williams C. T. Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula, Russia. In: *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province*. Ed. by Wall F. and Zaitsev A. N. **2004**. P. 293—340.
- Ivanyuk G. Yu., Kalashnikov A. O., Sokharev V. A., Pakhomovsky Y. A., Bazai A. V., Mikhailova Yu. A., Konoplyova N. G., Yakovenchuk V. N., Goryainov P. M. Three-dimensional mineralogical mapping of the Kovdor complex deposit of magnetite, apatite and baddeleyite. *Bull. Kola Sci. Center RAS*. **2013**. N 4. P. 44—57 (in Russian).
- Levin V. Ya., Ronenson B. M., Samkov V. S., Levina I. A., Sergeev N. S., Kiselev A. P. Alkaline-carbonatite complexes of the Urals. Ekaterinburg: Uralgeolcom, **1997**. 272 p. (in Russian).
- Lumpkin G. R. Physical and chemical characteristics of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: an overview and case study. *J. Nucl. Mater.* **1999**. Vol. 274. P. 206—217.

Makagonov E. P., Kotlyarov V. A., Muftakhov V. A. Oxides and silicates of rare and rare-earth elements in alkaline rocks of the Ilmenogorsky massif (Southern Urals). *Mineralogy*. **2017**. N 3. P. 14—27 (in Russian).

McLaughlin R. M. Accessory rare metal mineralization in the Coldwell complex, northwestern Ontario. M. Sc. Thesis. Lakehead University, **1990**. 123 p.

Menshikov Yu. P., Mikhailova Yu. A., Pakhomovsky Y. A., Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu. Minerals of the zirconolite group from the fenitized xenoliths in nepheline syenites of the Khibiny and Lovozero massifs (Kola Peninsula). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2014**. N 4. P. 60—72 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2015. Vol. 57. No. 7. P. 591—599).

Minerals. Reference. Ed. by Chukhrov F. V. and Bonstedt-Kupletskaya E. M. Moscow: Nauka, **1967**. Vol. II. N 3. 676 p. (in Russian).

Nedosekova I. L., Pribavkin S. V. Ore-bearing niobium mineralization of rare metal deposits and ore occurrences of the Ilmenogorsky-Vishnevogorsky alkaline-carbonatite complex (Southern Urals). In: *Yearbook—2014. Proc. IGG UrB RAS*. N 162. **2015**. P. 175—183 (in Russian).

Popov V. A., Blinov I. A. The first finds of baddeleyite in the alkaline complex of the Vishnevyy mountains in the Southern Urals. *Mineralogy*. **2018**. N 1. P. 3—7 (in Russian).

Popova V. I., Bazhenova L. F. New analyzes of accessory minerals of the pyrochlore group from the pegmatites of the Ilmensky mountains. In: *Materials for the topomineralogy of the Urals*. Sverdlovsk: USC AS USSR, **1986**. P. 62—70 (in Russian).

Platt R. G., Wall F., Williams C. T., Woolley A. R. Zirconolite, chevkinite and other rare earth minerals from nepheline syenites and peralkaline granites and syenites of the Chilwa Alkaline Province, Malawi. *Mineral Mag.* **1987**. Vol. 51. P. 253—263.

Santos J. J. A., Pimenta A. C. S., Rosa M. L. S., Conceição H. First occurrence of zirconolite in the South Bahia Alkaline Province: syenite intrusion of Floresta Azul Alkali Complex, Bahia, NE Brazil. *Scientia Plena*. **2015**. Vol. 11. N 9. P. 1—8.

Zaitsev A. N., Williams C. T., Jeffries T. E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O. V., Spratt J., Petrov S. V., Wall F., Seltnann R., Borozdin A. P. Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turij Mys complexes. *Ore Geology Rev.* **2014**. Vol. 61. P. 204—225.

Поступила в редакцию
13 апреля 2018 г.