

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛОПАРИТА В ЩЕЛОЧНЫХ
ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ
(по экспериментальным и минералогическим данным)**

Н.И. Сук, А.Р. Котельников, А.А. Вирус

*Институт экспериментальной минералогии РАН,
142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Институтская, 4, Россия*

Исследован ряд образцов лопаритсодержащих пород (луявритов, ювитов, фойяит-ювитов и т.п.) Ловозерского щелочного массива, отобранных из дифференцированного комплекса и частично из комплекса эвдиалитовых луйавритов. С помощью микрозондового анализа изучены зональные кристаллы лопарита, в которых зональность выражается в вариации содержания титана, ниобия, редкоземельных элементов, стронция, тория.

Экспериментально исследовано образование лопарита в сложных силикатно-солевых системах, содержащих карбонат, хлорид, фторид или сульфат натрия, в широком диапазоне температур (400—1200 °С) и давлении 1—2 кбар. Выявлена зависимость состава лопаритов от физико-химических условий их образования (флюидного состава), а также показана возможность кристаллизации лопарита в природе в широком интервале температур. В кристаллах лопарита обнаруживается зональность, которая проявляется в изменении содержания Ti, Nb, La, Ce, Y, Ca, Sr и, вероятно, связана с кинетическими особенностями процесса кристаллизации. Полученная зональность сопоставима с зональностью лопаритов Ловозерского массива.

Лопарит, эксперимент, флюид, кристаллизация, Ловозерский щелочной массив.

**CRYSTALLIZATION OF LOPARITE IN ALKALINE FLUID-MAGMATIC SYSTEMS
(from experimental and mineralogical data)**

N.I. Suk, A.R. Kotel'nikov, and A.A. Viryus

We studied loparite-containing rocks (lujaurites, juvites, foyaite-juvites, etc.) sampled from a complex of differentiated rocks and, partly, from a complex of eudialytic lujaurites of the Lovozero alkaline massif. Zoned crystals of loparite (the zoning is due to variations in Ti, Nb, REE, Sr, and Th contents) were examined by microprobing. We also carried out experimental studies of loparite formation in complex silicate-salt systems including sodium carbonate, chloride, fluoride, or sulfate at 400–1200°C and 1–2 kbar. They show that the composition of loparites depends on the physicochemical conditions of their formation (fluid composition) and that natural loparite can crystallize in a broad range of temperatures. The produced loparite crystals are zoned as a result of variations in Ti, Nb, La, Ce, Y, Ca, and Sr contents, which is probably related to the kinetic specifics of crystallization. Their zoning is similar to that of loparites of the Lovozero massif.

Loparite, experiment, fluid, crystallization, Lovozero alkaline massif

ВВЕДЕНИЕ

Ловозерский щелочной массив на Кольском полуострове является одним из крупнейших расслоенных интрузивов, с которым связаны гигантские месторождения лопарита. В строении массива выделяют комплекс нефелиновых, нефелин-гидросодалитовых и пойкилитовых сиенитов, мощный дифференцированный комплекс с четко выраженной расслоенностью пород, комплекс эвдиалитовых луйавритов, характеризующийся более слабой расслоенностью, а также комплекс жильных щелочных пород [Елисеев, Федоров, 1953; Власов и др., 1959; Герасимовский и др., 1966; Буссен, Сахаров, 1967]. Лопаритовое оруденение приурочено главным образом к горизонтам уртитов, малиньитов, реже луйавритов дифференцированного комплекса. В масштабе всего массива различными исследователями отмечается закономерное изменение состава лопаритов [Власов и др., 1959; Ифантопуло, Осокин, 1979; Сухарев, 1990; Когарко и др., 1996]. По данным [Сухарев, 1990], снизу вверх в разрезе массива в составе лопаритов возрастают содержания (мас. %) Nb_2O_5 от 6.7 до 9 в пределах дифференцированного комплекса массива до 12.3—13.6 в комплексе эвдиалитовых луйавритов; Ta_2O_5 от 0.5—0.6 в дифференцированном комплексе до 0.9—1.0 в комплексе эвдиалитовых луйавритов; SrO от 0.65 до 3.1 в породах дифференцированного комплекса до 3.6—3.9 в породах комплекса эвдиалитовых луйавритов; ThO_2 от 0.4 до 0.7 в дифференци-

рованном комплексе до 1.0 в комплексе эвдиалитовых луавритов и падают содержания TiO_2 от 41.0 до 39.2 в пределах пород дифференцированного комплекса до 36.8—34.6 в породах комплекса эвдиалитовых луавритов; суммарного содержания редкоземельных элементов от 36.5 до 31.3 в породах дифференцированного комплекса до 30.4—28.0 в породах комплекса эвдиалитовых луавритов. По данным Л. Н. Когарко с соавторами [1996], в лопарите эвдиалитовых луавритов и некоторых пегматитов по сравнению с лопаритами дифференцированного комплекса отмечается увеличение лущитового ($NaNbO_3$) и таусонитового ($SrTiO_3$) компонентов. В вертикальном разрезе интрузива снизу вверх возрастает содержание (мас. %) SrO (от 0.84 до 7.68), Nb_2O_5 (от 7.40 до 13.35), Ta_2O_5 (от 0.54 до 0.77), ThO_2 (от 0.50 до 1.00), Na_2O (от 8.60 до 10.00) и падают концентрации CaO (4.35 до 3.08), FeO (от 0.56 до 0.09), TiO_2 (от 40.04 до 36.62), Ce_2O_3 (от 20.38 до 14.76), La_2O_3 (от 10.05 до 7.80), Nd_2O_3 (от 4.6 до 3.3), суммы редкоземельных элементов (от 36.6 до 27.6) [Когарко и др., 1996].

В статье приводятся результаты анализа природных образцов лопаритсодержащих пород Ловозерского щелочного массива, а также экспериментальных исследований по образованию лопарита в сложных силикатно-солевых системах, содержащих карбонат, хлорид, фторид или сульфат натрия, в широком диапазоне температур (400—1200 °C) и давлении 1—2 кбар.

Мы исследовали лопаритсодержащие породы (луавриты, ювиты, фойяит-ювиты, уртиты и т.п.), включая рудные горизонты, образцы которых были отобраны из скважин 447, 904 и 448, пересекающих породы дифференцированного комплекса и располагающихся соответственно в северной, южной и западной частях массива, из скв. 178, проходящей через породы комплекса эвдиалитовых луавритов. Породообразующие минералы изученных разностей пород представлены нефелином, полевым шпатом (альбитом, калиевым полевым шпатом), клинопироксенами (эгирином, эгирин-авгитом), щелочным амфиболом. Среди аксессуарных минералов выделяются эвдиалит, лоренценит, сфен, апатит, содалит, карбонаты, сульфиды железа (пирит и пирротин), марганец. Лопарит в зависимости от количества, содержащегося в породе, может быть как породообразующим (в рудных горизонтах), так и аксессуарным минералом. В качестве вторичных минералов присутствуют натролит и анальцит.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ минералов выполняли методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием следующих приборов.

1. Рентгеновский микроанализатор Camebax (Cameca, Франция) с энергодисперсионным спектрометром Link AN-10000 (Oxford Instruments, Англия). Диапазон определяемых элементов от Na до U. Условия анализа: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 2 нА, время анализа в точке 70 с.

2. Сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega TS5130MM (Tescan, Чехия), оснащенный системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 200 с энергодисперсионным спектрометром Link INCA Energy (Oxford Instruments, Англия). Диапазон определяемых элементов от Na до U. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 1 нА.

3. Сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Диапазон определяемых элементов от Be до U. Образцы изучали с помощью как энергодисперсионного, так и кристалл-дифракционного спектрометров. Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. При применении кристалл-дифракционного спектрометра совместно с энергодисперсионным ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co — 20 нА, общее время анализа в точке — 170 с.

Используемые при ЭЗРСА аналитические линии, стандарты, кристаллы-анализаторы (для кристалл-дифракционного спектрометра) приведены в табл. 1. Кристалл-дифракционным спектрометром фон измеряли симметрично с двух сторон от аналитической линии, время набора импульсов на пике аналитической линии 10 с, а в области фона 10 с.

Минералы исследовали в течение длительного времени на разных приборах, преимущественно на энергодисперсионном спектрометре. Точность количественного рентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионного спектрометра сопоставима с анализом, выполненным на кристалл-дифракционном спектрометре, при содержаниях элементов выше 1 мас. % [Рид, 2008]. Содержания определяемых элементов в образцах в большинстве случаев превышали 1 мас. %.

Для проверки правильности рентгеноспектрального анализа минералов на энергодисперсионном спектрометре 8 элементов (Na, Ca, Ti, Sr, Nb, La, Ce, Ta) определяли с помощью энергодисперсионного и кристалл-дифракционного спектрометров. Аналитические линии и стандарты, приведенные в табл. 1, использовали при анализе с помощью энергодисперсионного и кристалл-дифракционного спектрометров.

Таблица 1.

**Аналитические линии, стандарты, кристалл-анализаторы,
используемые при ЭЗРСА минералов**

| Определяемый элемент | Стандарт | Аналитическая линия | Кристалл-анализатор* |
|----------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------|
| Si | SiO ₂ | SiK | — |
| Al | Al ₂ O ₃ | AlK | — |
| Ti | Ti металл | TiK _{α1,2} | PET |
| Fe | Fe металл | FeK | — |
| Na | Альбит | NaK _{α1,2} | TAP |
| Ca | Волластонит | CaK _{α1,2} | PET |
| Ba | BaF ₂ | BaL | — |
| Sr | SrF ₂ | SrL _{α1,2} | PET |
| La | LaPO ₄ | LaL _{α1,2} | LiF |
| Ce | CePO ₄ | CeL _{α1,2} | » |
| Pr | PrPO ₄ | PrL | — |
| Nd | NdPO ₄ | NdL | — |
| Nb | Nb металл | NbL _{α1,2} | PET |
| Ta | Ta металл | TaL _{α1,2} | LiF |
| Th | ThO ₂ | ThM | — |

* Для кристалл-дифракционного спектрометра.

Таблица 2.

**Сравнение состава лопаритов, полученного методом ЭЗРСА с использованием
кристалл-дифракционного (волнового) спектрометра (ВДС)
и энергодисперсионного спектрометра (ЭДС), обр. 904-50**

| Компонент | ВДС (n = 4) | | | | ЭДС (n = 3) | | | |
|--------------------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| | Среднее | S _x | Вариация | E _x | Среднее | S _x | Вариация | E _x |
| Na ₂ O | 8.05 | 0.13 | 7.89—8.21 | 0.17 | 7.82 | 0.25 | 7.54—8.02 | 0.40 |
| CaO | 4.63 | 0.12 | 4.56—4.80 | 0.14 | 4.44 | 0.23 | 4.18—4.63 | 0.38 |
| TiO ₂ | 42.73 | 0.98 | 41.63—43.80 | 1.27 | 43.55 | 1.32 | 42.38—44.98 | 2.13 |
| SrO | 0.92 | 0.20 | 0.67—1.08 | 0.25 | 0.93 | 0.80 | 0.10—1.40 | 1.30 |
| Nb ₂ O ₅ | 6.96 | 0.50 | 6.62—7.71 | 0.65 | 7.16 | 0.14 | 7.00—7.26 | 0.23 |
| La ₂ O ₃ | 9.66 | 0.32 | 9.26—9.94 | 0.41 | 9.57 | 0.45 | 9.21—10.07 | 0.72 |
| Ce ₂ O ₃ | 19.50 | 0.55 | 18.79—19.94 | 0.71 | 18.88 | 0.43 | 18.39—19.19 | 0.70 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.60 | 0.10 | 0.52—0.66 | 0.10 | 1.08 | 0.21 | 0.83—1.20 | 0.35 |

Примечание. S_x — среднеквадратичное отклонение, E_x — погрешность анализа (на 95%-м уровне вероятности), E_x = t·S_x/(√n), где t — критерий Стьюдента, n — количество измерений.

В табл. 2 приведены результаты определения Na, Ca, Ti, Sr, Nb, La, Ce, Ta в минералах с использованием энергодисперсионного и кристалл-дифракционного спектрометров. По данным статистической обработки, значения содержаний оксидов, полученные на разных рентгеновских спектрометрах, совпадают на доверительном уровне 95 %.

Кристаллизация лопарита экспериментально изучалась в сложных силикатно-солевых системах [Сук и др., 2002, 2007а; Сук, Котельников, 2003, 2008], содержащих карбонат, хлорид, фторид или сульфат натрия. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором при T = 400 °C и T = 450 °C и P = 1 кбар в течение 30 сут, T = 840 °C и P = 1.5 кбар в течение 5—7 сут и на установке высокого газового давления при T = 1200 °C и P = 2 кбар при длительности 6 и 24 ч с последующей закалкой. Навеска состояла из гелевой смеси состава альбит-нефелиновой эвтектики Ab_{72.5}Ne_{27.5} (мас. %) (или смеси соответствующих минералов, иногда использовалось также стекло альбитового состава) с добавлением оксидов Nb, La, Ce, Y, карбонатов Ca и Sr и избытка оксида титана, который перемешивался с остальной навеской или в большей части опытов помещался на дно ампулы, а также с добавлением соответствующей соли (или комбинации солей). Условия опытов и количества солевых добавок в экспериментах приводятся в табл. 3. Опыты проводились в присутствии воды (10 или 20 мас. % от массы навески).

Таблица 3.

Условия проведения экспериментов

| Номер образца | Тр-параметры | Навеска (мг) | Раствор | Идентифицированные фазы после опыта |
|---------------|---------------------|--|--|--|
| L-9 | 1200 °С, 2 кбар | Ab – Ne ¹ (20) + REE ² (9) + TiO ₂ (6) | 25 мг Na ₂ CO ₃ + 6 мг H ₂ O | L, Lop, NC, REE-Carb |
| L-10 | » | » | 25 мг NaF + 6 мг H ₂ O | L, Lop, NTS, Sil, NaF |
| L-19 | » | » | 13 мг Na ₂ CO ₃ + 12 мг NaCl + 6 мг H ₂ O | L, Lop, NTS, Carb, NC, REE-Sil, NaCl |
| L-20 | » | » | 13 мг Na ₂ CO ₃ + 12 мг Na ₂ SO ₄ + 6 мг H ₂ O | L, Lop, REE-Sil, Carb, SN |
| 5394 | 840 °С, 1.5 кбар | Ab – Ne ¹ (60) + REE ³ (20) + TiO ₂ (20) | 80 мг Na ₂ CO ₃ + 20 мг H ₂ O | L, Lop, REE-Sil, Sdl, NC, REE-Carb |
| 5395 | » | » | 20 мг Na ₂ CO ₃ + 60 мг NaCl + 20 мг H ₂ O | L, Lop, REE-Sil, NC, Sph, NaCl |
| 5396 | » | » | 20 мг Na ₂ CO ₃ + 60 мг NaF + 20 мг H ₂ O | L, Lop, NaF, REE-Carb, REE-F |
| 5398 | » | » | 20 мг Na ₂ CO ₃ + 30 мг NaCl + 30 мг Na ₂ SO ₄ + + 20 мг H ₂ O | L, Lop, Sdl, REE-Sil |
| 5638 | 450 °С, 1 кбар | Ab – Ne ¹ (50) + REE ⁴ (22) + TiO ₂ (20) | 20 мг NaF + 20 мг NH ₄ F + 100 мкл 27 % NaOH | L, Lop, Lzt, NTS, Sil, REE-Sil, CSF |
| 5639 | » | » | 20 мг NaF + 20 мг NaCl + 100 мкл 27 % NaOH | Lop, Ccn, Sil, NaCl, NaF |
| 5640 | » | » | 40 мг NaF + 100 мкл 27 % NaOH | Lop, Sil, NaF |
| 5641 | » | » | 20 мг NaF + 20 мг Na ₂ SO ₄ + 100 мкл 27 % NaOH | Lop, SN, NTS, Sil |
| 5642 | » | » | 20 мг NaF + 20 мг Na ₂ CO ₃ + 100 мкл 27 % NaOH | L, Lop, NTS, NaF, NaOH |
| 5582 | 400 °С, 1 кбар | » | 20 мг NaF + 150 мкл 27 % NaOH | L, Lop, NTS, Sil, NaF, NaOH |
| 5583 | » | » | 20 мг NaCl + 150 мкл 27 % NaOH | Lop, Ccn, Sil, REE-Sil, NaCl |
| 5584 | » | » | 20 мг Na ₂ SO ₄ + 150 мкл 27 % NaOH | Lop, NTS, Ccn, Sil, SN |
| 5585 | » | » | 20 мг Na ₂ CO ₃ + 150 мкл 27 % NaOH | L, Lop, Ccn, Sil, NTS, NaOH |
| 5586 | » | » | 20 мг NaOH + 150 мкл 27 % NaOH | L, Lop, Ccn, Sil, NTS, NaOH |

Примечание. L — расплав; Lop — лопарит; Carb — карбонат Sr, Ca; SN — сульфат натрия; NTS — титаносиликат натрия; NC — карбонат натрия; REE-Carb — карбонаты редкоземельных элементов; Sil — силикат (Na, Ca, Y); Ccn — канкринит; REE-Sil — силикаты редкоземельных элементов; Lzt — лоренценит (рамзаит); Sdl — содалит; REE-F — фториды редкоземельных элементов; CSF — фториды Ca и Sr; Sph — сфен.

¹ Эвтектическая смесь альбит-нефелин (72.5:27.5).

² La₂O₃ (1 мг) + CeO₂ (1 мг) + Y₂O₃ (1 мг) + Nb₂O₅ (2 мг) + SrCO₃ (2 мг) + CaCO₃ (2 мг).

³ La₂O₃ (3 мг) + CeO₂ (3 мг) + Y₂O₃ (3 мг) + Nb₂O₅ (3 мг) + SrCO₃ (4 мг) + CaCO₃ (4 мг).

⁴ La₂O₃ (3 мг) + CeO₂ (3 мг) + Y₂O₃ (3 мг) + Nb₂O₅ (3 мг) + SrCO₃ (5 мг) + CaCO₃ (5 мг).

ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ И АКЦЕССОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ ИЗ ЛОПАРИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

Ранее нами были изучены составы породообразующих и акцессорных минералов лопаритсодержащих пород Ловозерского щелочного массива и выявлены их характерные особенности [Сук и др., 2002, 2003, 2005, 2007б, 2011; Suk et al., 2009].

Клинопироксены в лопаритсодержащих породах представляют собой твердые растворы эгирин-диопсид-геденбергитового состава с преобладанием эгириновой составляющей и с небольшим содержанием геденбергитового компонента. Тренд составов клинопироксенов из этих пород соответствует низкотемпературной ветви тренда для клинопироксенов щелочных пород (в том числе содалитовых сиенитов Ловозерского массива). Это, по-видимому, связано с повышенной щелочностью (о чем свидетельствует состав амфиболов), а также с повышенным содержанием флюидных компонентов (в том числе солевых) при их образовании. Полученный тренд отражает последовательность кристаллизации и характеризует изменение физико-химических условий в процессе формирования отдельной породы.

Амфиболы изученных пород имеют сложный состав, который хорошо иллюстрируется диаграммой в координатах $Ca/(Ca + Na + K) — Al/(Al + Fe + Mg + Mn + Ti + Si)$ [Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976]. В соответствии с диаграммой амфиболы в основном представляют собой твердый раствор от рихтерит-рибекитового до рихтерит-арфведсонит-рибекитового состава, причем амфиболы из ювитовых пород отличаются от амфиболов из люавритов большим содержанием рибекитовой составляющей. Показано, что щелочность амфиболов возрастает в ряду содалитовый сиенит—люаврит—эвдиалитовый люаврит—ювитовые породы [Suk et al., 2009; Сук и др., 2011].

В нефелине в этом же ряду пород возрастает средняя мольная доля кальсилита. По содержанию избыточного кремнезема в нефелине лопаритсодержащие породы разделяются на две группы: люавриты и ювитовые породы (ювиты, уртит-ювиты, фойяит-ювиты и т.п.). На основе нефелинового геотермометра, предложенного Д.Л. Гамильтоном [Hamilton, McKenzie, 1960; Дир и др., 1966], делается вывод о более высокотемпературных условиях образования нефелинов из люавритов.

Среди ряда аксессуарных минералов были проанализированы эвдиалит, содалит, апатит, сфен, обнаружены единичные зерна пирохлора, лампрофиллита, ринколита, стенструпина, селадонита. В эвдиалитах летучие компоненты представлены хлором и иногда SO_3 . Содалит представляет собой хлорсодалит с невысокими содержаниями SO_3 , чем он резко отличается от содалитов из содалитовых сиенитов, изученных ранее [Сук и др., 2007б], в которых он представлен главным образом нозеаном (сульфат-содалитом). Апатит представляет собой стронциевый фторапатит. В качестве вторичных минералов присутствуют натролит и анальцим.

Таким образом, составы породообразующих и аксессуарных минералов свидетельствуют о повышенной щелочности при формировании исследуемых пород, а также о присутствии флюидных компонентов, содержащих воду, фтор, хлор и в меньших количествах серу. Это принималось во внимание при проведении экспериментов по изучению образования лопарита и рассматривается ниже.

СОСТАВЫ ПРИРОДНЫХ ЛОПАРИТОВ ИЗ ПОРОД ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

Лопариты представляют собой твердые растворы нескольких минералов (лопарита, перовскита, луешита и таусонита). Как отмечалось ранее, в составах лопаритов в вертикальном разрезе массива снизу вверх возрастает содержание Sr, Nb, Ta, Th, Na и падают концентрации Ca, Fe, Ti, Ce, La, Nd [Сухарев, 1990; Когарко и др., 1996]. В табл. 4 представлены составы лопаритов изученных нами пород. Y, Sm, Gd и Lu в исследованных лопаритах микронзондовым анализом не обнаружены. В некоторых образцах присутствуют лопариты разного состава (см. табл. 4, Lop1 и Lop2). На рис. 1, а составы изученных лопаритов отображены в виде треугольной диаграммы лопарит ($NaREETi_2O_6$) — перовскит ($Ca_2Ti_2O_6$) + таусонит ($Sr_2Ti_2O_6$) — луешит ($Na_2(Nb,Ta)_2O_6$). Такие формулы конечных минералов выбраны на основе данных [Зубкова и др., 2000], которые свидетельствуют о том, что структура лопарита относится к типу перовскита с удвоенным периодом кубической ячейки. Аналогичные диаграммы использовались многими авторами при изучении составов природных лопаритов [Когарко и др., 1996; Mitchell, Chakhmouradian,

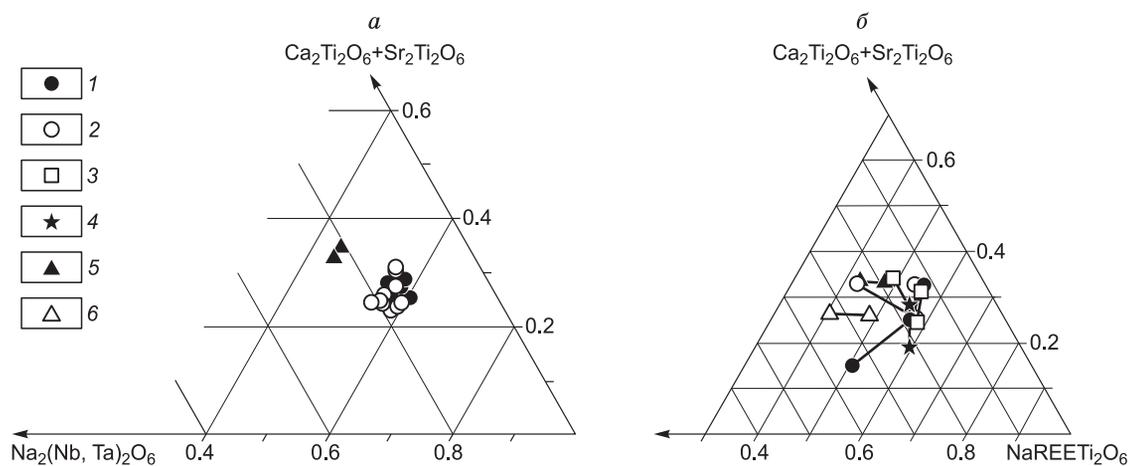


Рис. 1. Составы лопаритов из лопаритсодержащих пород Ловозерского щелочного массива.

а — составы незональных кристаллов лопарита (см. табл. 4): кружочки — лопариты из пород дифференцированного комплекса, треугольники — лопариты из пород комплекса эвдиалитовых люавритов; б — примеры составов зональных кристаллов лопарита (см. табл. 5): 1 — обр. 904-34, 2 — обр. 904-50, 3 — обр. 904-49, 4 — обр. 904-26, 5 — обр. С-79, 6 — обр. ВК-23. Одинаковыми знаками показаны составы зон одного кристалла.

Таблица 4. Химические составы лопаритов из пород Ловозерского щелочного массива

| Компонент | С-79 | | С-102 (n = 15) | 447-7 (n = 7) | 904-46 (n = 3) | 904-50* (n = 3) | 447-31 (n = 5) | ВК-54 (n = 5) | С-74 | |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | Lop1 (n = 2) | Lop2 (n = 3) | | | | | | | Lop1 (n = 3) | Lop2 (n = 1) |
| TiO ₂ , мас. % | 42.12 | 39.33 | 41.01 | 41.84 | 44.18 | 43.55 | 42.92 | 37.98 | 40.86 | 42.07 |
| FeO | 0.65 | 0.52 | 0.50 | 0.58 | 0.15 | 0.51 | 0.56 | — | 0.44 | 0.67 |
| Na ₂ O | 8.33 | 8.94 | 8.73 | 8.76 | 7.90 | 7.82 | 7.94 | 10.25 | 9.19 | 8.05 |
| CaO | 4.92 | 5.50 | 4.45 | 4.15 | 4.59 | 4.44 | 4.61 | 4.21 | 3.98 | 5.17 |
| SrO | 1.57 | 3.18 | 1.04 | 1.45 | 1.35 | 0.93 | 0.90 | 4.68 | 1.57 | 1.51 |
| La ₂ O ₃ | 10.00 | 8.08 | 10.22 | 9.79 | 9.87 | 9.57 | 10.66 | 8.38 | 9.06 | 9.25 |
| Ce ₂ O ₃ | 18.50 | 16.06 | 19.30 | 18.27 | 19.27 | 18.88 | 19.18 | 15.52 | 19.49 | 19.30 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.91 | 1.22 | 1.57 | 1.49 | 0.93 | 1.37 | 1.17 | 1.37 | 1.53 | 2.07 |
| Nd ₂ O ₃ | 4.27 | 4.80 | 4.56 | 4.37 | 3.95 | 3.88 | 4.50 | 4.21 | 4.47 | 4.80 |
| Nb ₂ O ₅ | 8.06 | 11.42 | 7.44 | 8.18 | 7.33 | 7.16 | 6.92 | 12.35 | 8.93 | 6.69 |
| Ta ₂ O ₅ | Не опр. | Не опр. | 0.61 | 0.56 | — | 1.08 | — | Не опр. | Не опр. | Не опр. |
| ThO ₂ | 0.67 | 0.95 | 0.57 | 0.56 | 0.48 | 0.81 | 0.64 | 1.05 | 0.48 | 0.42 |

Коэффициенты кристаллохимических формул из расчета на 6 атомов O

| | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ti, ф.ед. | 1.792 | 1.676 | 1.770 | 1.786 | 1.861 | 1.845 | 1.831 | 1.634 | 1.753 | 1.804 |
| Fe | 0.031 | 0.025 | 0.024 | 0.028 | 0.007 | 0.024 | 0.027 | — | 0.021 | 0.032 |
| Na | 0.914 | 0.982 | 0.971 | 0.964 | 0.858 | 0.854 | 0.873 | 1.137 | 1.017 | 0.890 |
| Ca | 0.298 | 0.334 | 0.274 | 0.252 | 0.276 | 0.268 | 0.280 | 0.258 | 0.243 | 0.316 |
| Sr | 0.052 | 0.105 | 0.035 | 0.048 | 0.044 | 0.030 | 0.030 | 0.155 | 0.052 | 0.050 |
| La | 0.209 | 0.169 | 0.216 | 0.205 | 0.204 | 0.199 | 0.223 | 0.177 | 0.191 | 0.195 |
| Ce | 0.383 | 0.333 | 0.405 | 0.380 | 0.395 | 0.389 | 0.398 | 0.325 | 0.407 | 0.403 |
| Pr | 0.019 | 0.025 | 0.033 | 0.031 | 0.019 | 0.028 | 0.024 | 0.029 | 0.032 | 0.043 |
| Nd | 0.086 | 0.097 | 0.093 | 0.089 | 0.079 | 0.078 | 0.091 | 0.086 | 0.091 | 0.098 |
| Nb | 0.206 | 0.293 | 0.193 | 0.210 | 0.186 | 0.182 | 0.177 | 0.319 | 0.230 | 0.172 |
| Ta | — | — | 0.01 | 0.01 | — | 0.017 | — | — | — | — |
| Th | 0.009 | 0.012 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.010 | 0.008 | 0.014 | 0.006 | 0.005 |
| Lop | 0.556 | 0.461 | 0.594 | 0.576 | 0.580 | 0.583 | 0.602 | 0.457 | 0.578 | 0.578 |
| Lu | 0.165 | 0.216 | 0.161 | 0.179 | 0.154 | 0.167 | 0.145 | 0.237 | 0.185 | 0.135 |
| Prv | 0.238 | 0.246 | 0.217 | 0.206 | 0.229 | 0.225 | 0.229 | 0.191 | 0.195 | 0.248 |
| Tas | 0.041 | 0.077 | 0.028 | 0.039 | 0.037 | 0.025 | 0.024 | 0.115 | 0.042 | 0.039 |

| Компонент | С-103 (n = 4) | 447-8 (n = 22) | 904-26 (n = 7) | 904-42 (n = 2) | 904-31* | | 447-16 (n = 12) | 904-34 (n = 4) | 904-49 (n = 3) |
|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | | | | | Lop1 (n = 3) | Lop2 (n = 2) | | | |
| TiO ₂ , мас. % | 40.37 | 41.89 | 43.30 | 42.73 | 42.44 | 45.21 | 42.36 | 42.16 | 43.68 |
| FeO | 0.63 | 0.49 | — | 0.23 | — | — | 0.62 | — | 0.29 |
| Na ₂ O | 9.28 | 8.76 | 8.40 | 8.12 | 8.40 | 8.20 | 8.12 | 8.15 | 7.84 |
| CaO | 3.90 | 4.03 | 3.89 | 4.36 | 3.99 | 5.19 | 4.22 | 3.98 | 4.82 |
| SrO | 1.45 | 1.35 | 1.75 | 1.70 | 1.83 | 1.82 | 1.34 | 1.83 | 1.33 |
| La ₂ O ₃ | 10.09 | 9.91 | 9.21 | 8.80 | 9.21 | 9.04 | 10.15 | 9.57 | 9.50 |
| Ce ₂ O ₃ | 18.50 | 18.70 | 18.16 | 18.63 | 18.81 | 18.37 | 18.84 | 18.02 | 18.88 |
| Pr ₂ O ₃ | 1.50 | 1.60 | 1.10 | 1.71 | 1.28 | 1.24 | 1.37 | 1.18 | 1.25 |
| Nd ₂ O ₃ | 4.62 | 4.47 | 4.25 | 4.27 | 3.88 | 3.80 | 4.49 | 3.81 | 3.94 |
| Nb ₂ O ₅ | 8.90 | 8.14 | 8.68 | 7.86 | 8.81 | 6.55 | 7.81 | 8.86 | 6.92 |
| Ta ₂ O ₅ | Не опр. | Не опр. | 0.59 | 1.32 | 0.90 | — | Не опр. | 1.67 | 0.91 |
| ThO ₂ | 0.76 | 0.66 | 0.67 | 0.27 | 0.45 | 0.58 | 0.68 | 0.77 | 0.64 |

Коэффициенты кристаллохимических формул из расчета на 6 атомов O

| | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ti, ф.ед. | 1.740 | 1.791 | 1.827 | 1.815 | 1.802 | 1.888 | 1.801 | 1.794 | 1.848 |
| Fe | 0.030 | 0.023 | — | 0.011 | — | — | 0.029 | — | 0.014 |
| Na | 1.031 | 0.966 | 0.914 | 0.889 | 0.919 | 0.883 | 0.894 | 0.894 | 0.855 |
| Ca | 0.239 | 0.246 | 0.234 | 0.264 | 0.241 | 0.309 | 0.257 | 0.241 | 0.291 |
| Sr | 0.048 | 0.045 | 0.057 | 0.056 | 0.060 | 0.059 | 0.044 | 0.060 | 0.043 |
| La | 0.213 | 0.208 | 0.191 | 0.183 | 0.192 | 0.185 | 0.213 | 0.200 | 0.197 |
| Ce | 0.388 | 0.389 | 0.373 | 0.385 | 0.389 | 0.374 | 0.392 | 0.373 | 0.389 |
| Pr | 0.031 | 0.033 | 0.022 | 0.035 | 0.026 | 0.025 | 0.028 | 0.024 | 0.026 |
| Nd | 0.095 | 0.091 | 0.085 | 0.086 | 0.078 | 0.075 | 0.091 | 0.077 | 0.079 |
| Nb | 0.231 | 0.209 | 0.220 | 0.201 | 0.225 | 0.164 | 0.201 | 0.227 | 0.176 |
| Ta | — | — | 0.009 | 0.020 | 0.014 | — | — | 0.026 | 0.014 |
| Th | 0.010 | 0.009 | 0.009 | 0.003 | 0.006 | 0.007 | 0.009 | 0.010 | 0.008 |
| Lop | 0.584 | 0.591 | 0.564 | 0.560 | 0.559 | 0.553 | 0.591 | 0.549 | 0.569 |
| Lu | 0.185 | 0.171 | 0.192 | 0.180 | 0.195 | 0.138 | 0.164 | 0.206 | 0.156 |
| Prv | 0.192 | 0.201 | 0.196 | 0.215 | 0.197 | 0.259 | 0.209 | 0.196 | 0.239 |
| Tas | 0.039 | 0.037 | 0.048 | 0.045 | 0.049 | 0.049 | 0.036 | 0.049 | 0.036 |

Примечание. Анализы нормированы на сумму 100 %. *n* — количество замеров. Прочерки здесь и далее означают отсутствие компонента в образце или его содержание в количестве, меньшем предела обнаружения микросондом. Lop — лопарит, Lu — луешит, Prv — перовскит, Tas — таусонит. Породы образцов: С-79 — лопаритсодержащий луаврит, 1048 м; С-102 — лопаритсодержащий луаврит, 1021 м; ВК-54 — лопаритсодержащий луаврит, 450 м; 447-7 — лопаритовый луаврит, 955 м; 904-46 — лопаритовый луаврит, 739.5 м; 904-50 — лопаритсодержащий лейкократовый луаврит, 822.6 м; 447-31 — лопаритовый трахитоидный луаврит, 1208 м; С-74 — лопаритсодержащий луаврит-ювит, 885 м; С-103 — лопаритсодержащий ювит, 788 м; 447-8 — лопаритсодержащий ювит, 959 м; 904-26 — лопаритсодержащий ювит, 465 м; 904-42 — лопаритовый ювит, 711 м; 904-31 — лопаритсодержащий уртит, 537 м; 447-16 — лопаритовый уртит-ювит, 981 м; 904-34 — лопаритовый фойяит-ювит, 580.5 м; 904-49 — лопаритовый фойяит-ювит, 815 м.

* В единичных анализах обнаружено присутствие ВаО в количестве: 0.42—2.88 мас. % (обр. 904-50) и 0.71—1.32 (обр. 904-31).

1996; Mitchell et al., 1996; Chakhmouradian, Mitchell, 1998]. Наиболее значимо лопариты изученных пород дифференцированного комплекса и комплекса эвдиалитовых луавритов различаются по содержанию Sr и Nb (более высокому в породах комплекса эвдиалитовых луавритов) и по содержанию Ti, Ce, La (более высокому в породах дифференцированного комплекса).

В образцах обнаружены зональные кристаллы лопарита (рис. 2), при этом составы зон различаются по содержанию редких земель, титана, кальция, ниобия, стронция (табл. 5), иногда значительно. Наблюдается как прямая зональность (с увеличением содержания ниобия, стронция и в меньшей степени натрия и уменьшением содержания титана и редких земель от центра к краю кристалла), так и обратная. Такую зональность можно назвать ритмичной или кольцевой (см. рис. 2, б). Встречается и так называемая «пятнистая» зональность, при которой отдельные зоны имеют неправильную форму (см. рис. 2, а). В пределах одного образца могут присутствовать как зональные кристаллы лопарита, так и лопариты разного состава (см. табл. 4, 5), по содержанию основных компонентов соответствующие выделенным зонам. Составы зон варьируют по содержанию титана, ниобия, редкоземельных элементов, стронция, тория (см. табл. 5). При этом содержания титана, редкоземельных элементов и тория находятся в прямой зависимости друг от друга и в обратной от содержания ниобия и стронция. Для примера составы зон некоторых кристаллов нанесены на треугольную диаграмму (см. рис. 1, б). Аналогичные типы зональности в кристаллах лопарита наблюдались Л.Н. Когарко с соавторами [Kogarko et al., 2002]. Возникновение прямой кольцевой зональности авторы связывали с кристаллизацией в условиях понижения температуры, а обратной — с одновременной кристаллизацией лопарита и таких минералов, как лампрофиллит, Sr-апатит, пироклор и других, имеющих коэффициенты разделения Sr, Nb и Na между кристаллами и расплавом большие, чем лопарит. «Пятнистая» зональность могла быть связана с частичной перекристаллизацией лопарита после его образования.

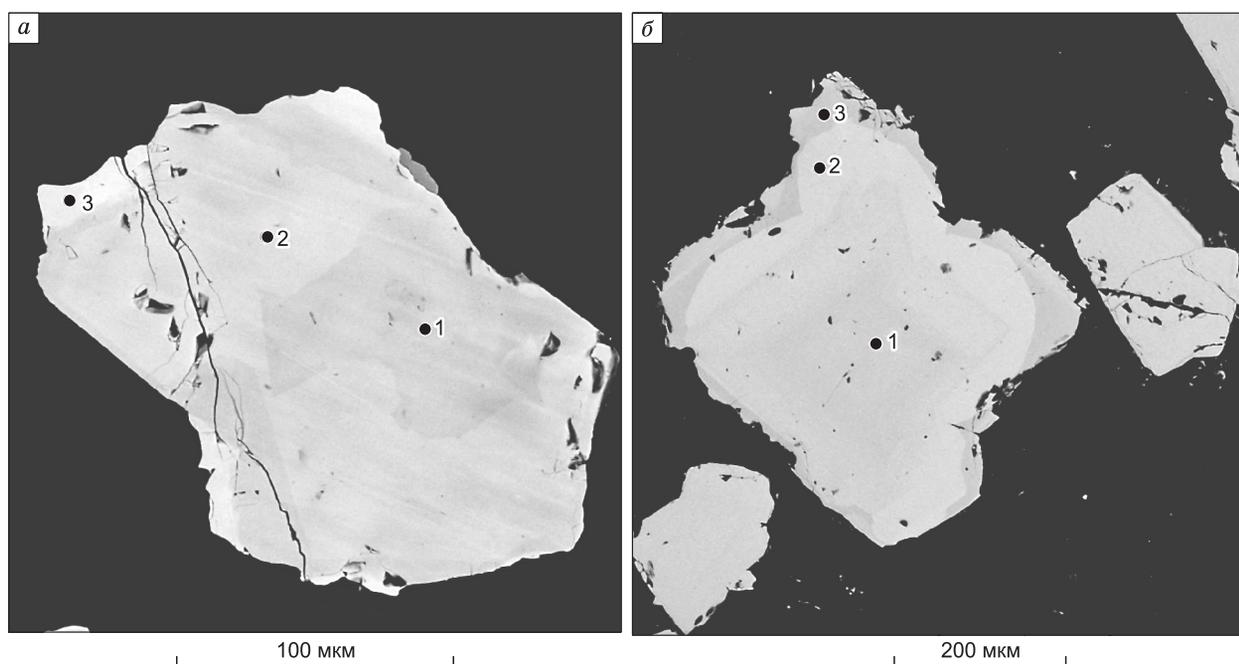


Рис. 2. Зональные кристаллы лопарита из лопаритсодержащих пород Ловозерского щелочного массива.

a — обр. 904-34, *б* — обр. 904-49. Цифры у точек соответствуют номерам зон в табл. 5. Фотографии сделаны в отраженных электронах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛОПАРИТА

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе лопарит—нефелин [Когарко и др., 1983; Векслер и др., 1983, 1985], а также в системе лопарит—луавритовый расплав—лопарит [Векслер и др., 1989] показали широкие поля кристаллизации лопарита в агпаитовом расплаве. Однако опыты проводились в «сухих» условиях, в то время как флюидный режим является важным фактором развития магматического процесса и связанного с ним рудогенеза [Когарко, 1977; Летников и др., 1977; Маракушев и др., 1983]. Под давлением воды были проведены лишь единичные опыты при $T = 850$ и 750 °C и $P = 1$ кбар [Векслер и др., 1989].

Наши эксперименты были приближены к природным условиям развития магматизма и рудообразования, неразрывно связанных с флюидным воздействием на магматические системы. Поэтому кристаллизация лопарита изучалась в сложных силикатно-солевых системах [Сук и др., 2002, 2007а; Сук, Котельников, 2003, 2008], содержащих карбонат, хлорид, фторид или сульфат натрия, в широком диапазоне температур и давлений: при $T = 400, 450$ °C и $P = 1$ кбар, $T = 840$ °C и $P = 1.5$ кбар и при $T = 1200$ °C и $P = 2$ кбар.

Во всех силикатно-солевых системах при всех изученных параметрах наблюдалось образование лопарита. В образцах присутствовала также обособившаяся солевая фаза, при $T = 840$ °C иногда содалит (хлор-, сульфат- или ОН-содержащий, в зависимости от состава системы), а при более низких температурах (450 и 400 °C), вероятно, канкринит соответствующего состава. Кроме того, в полученных образцах отмечалось присутствие других фаз, концентрирующих титан и редкоземельные элементы: карбонаты и фториды редких земель, стронция и кальция, образующие мелкие выделения, лоренценит, титаносиликаты, а также силикаты редких земель.

При высоких температурах (840 и 1200 °C) наблюдалось образование кристаллов лопарита, приуроченных к границе слоя из оксида титана и силикатного расплава. Наиболее крупные кристаллы наблюдались в системах, содержащих фторид натрия (рис. 3). Во многих кристаллах лопарита обнаруживается зональность, проявляющаяся главным образом в изменении содержания Ti, Nb, La, Ce, Y, Ca, Sr. Наблюдается как ритмичная (кольцевая), так и «пятнистая» зональность. На рис. 4 представлены примеры полученной зональности в кристаллах лопаритов, а в табл. 6 приведены соответствующие составы отдельных зон. Рис. 5 и 6 также иллюстрируют вариации составов отдельных зон в кристаллах лопари-

Таблица 5. Химические составы зональных кристаллов лопарита из пород Ловозерского щелочного массива

| Компонент | С-79 | | С-102 | | 904-46 | | | |
|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | центр (n = 1) | край (n = 1) | центр (n = 1) | край (n = 1) | край (n = 1) | центр* (n = 1) | зона 1 (n = 1) | зона 2 (n = 1) |
| TiO ₂ , мас. % | 40.07 | 38.58 | 40.17 | 42.89 | 43.02 | 41.47 | 44.08 | 45.45 |
| FeO | 0.55 | 0.75 | 0.39 | 0.41 | — | 0.63 | — | 0.48 |
| Na ₂ O | 8.49 | 9.14 | 9.12 | 8.42 | 8.29 | 7.20 | 8.16 | 7.57 |
| CaO | 5.95 | 5.69 | 4.32 | 5.73 | 5.27 | 4.24 | 4.76 | 5.79 |
| SrO | 2.73 | 3.57 | 1.35 | 0.82 | 2.51 | 1.89 | 1.41 | 1.59 |
| La ₂ O ₃ | 7.97 | 8.10 | 10.61 | 10.69 | 8.30 | 10.05 | 8.66 | 8.44 |
| Ce ₂ O ₃ | 16.74 | 15.27 | 19.57 | 19.84 | 16.47 | 18.13 | 18.47 | 18.07 |
| Pr ₂ O ₃ | 1.90 | 1.19 | 1.68 | 1.06 | 1.61 | 1.77 | 1.66 | 1.88 |
| Nd ₂ O ₃ | 4.79 | 4.12 | 4.63 | 4.18 | 4.82 | 4.73 | 4.29 | 4.39 |
| Nb ₂ O ₅ | 10.15 | 12.83 | 7.54 | 5.96 | 8.70 | 7.84 | 6.83 | 6.34 |
| Ta ₂ O ₅ | He опр. | He опр. | He опр. | He опр. | — | 1.01 | 1.07 | — |
| ThO ₂ | 0.66 | 0.76 | 0.62 | — | 1.01 | — | 0.61 | — |

Коэффициенты кристаллохимических формул из расчета на 6 атомов O

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ti, ф.ед. | 1.707 | 1.638 | 1.746 | 1.826 | 1.810 | 1.798 | 1.859 | 1.892 |
| Fe | 0.026 | 0.035 | 0.019 | 0.019 | — | 0.030 | — | 0.022 |
| Na | 0.933 | 1.001 | 1.022 | 0.924 | 0.899 | 0.805 | 0.887 | 0.813 |
| Ca | 0.361 | 0.344 | 0.268 | 0.348 | 0.316 | 0.262 | 0.286 | 0.343 |
| Sr | 0.090 | 0.117 | 0.045 | 0.027 | 0.081 | 0.063 | 0.046 | 0.051 |
| La | 0.166 | 0.169 | 0.226 | 0.223 | 0.171 | 0.214 | 0.179 | 0.172 |
| Ce | 0.347 | 0.316 | 0.414 | 0.411 | 0.337 | 0.383 | 0.379 | 0.366 |
| Pr | 0.039 | 0.024 | 0.035 | 0.022 | 0.033 | 0.037 | 0.034 | 0.038 |
| Nd | 0.097 | 0.083 | 0.096 | 0.085 | 0.096 | 0.097 | 0.086 | 0.087 |
| Nb | 0.260 | 0.328 | 0.197 | 0.153 | 0.220 | 0.204 | 0.173 | 0.159 |
| Ta | — | — | — | — | — | 0.016 | 0.016 | — |
| Th | 0.009 | 0.010 | 0.008 | — | 0.013 | — | 0.008 | — |
| Lop | 0.478 | 0.429 | 0.602 | 0.584 | 0.508 | 0.573 | 0.565 | 0.545 |
| Lu | 0.191 | 0.273 | 0.154 | 0.121 | 0.175 | 0.173 | 0.158 | 0.131 |
| Prv | 0.265 | 0.249 | 0.209 | 0.274 | 0.252 | 0.205 | 0.239 | 0.282 |
| Tas | 0.066 | 0.085 | 0.035 | 0.021 | 0.065 | 0.049 | 0.038 | 0.042 |

| Компонент | 904-50 | | | БК-23 | | | | 904-26 | |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | зона 1 (n = 3) | зона 2 (n = 5) | зона 3 (n = 2) | крупный кристалл | | мелкий кристалл | | зона 1 (n = 4) | зона 2 (n = 2) |
| | | | | зона 1 (n = 10) | зона 2 (n = 4) | зона 1 (n = 3) | зона 2 (n = 1) | | |
| TiO ₂ , мас. % | 44.76 | 42.47 | 41.33 | 39.72 | 37.64 | 39.55 | 36.83 | 43.86 | 41.70 |
| FeO | 0.80 | 0.53 | — | — | — | — | — | — | — |
| Na ₂ O | 7.89 | 8.07 | 8.46 | 9.17 | 9.26 | 9.14 | 9.90 | 8.26 | 9.30 |
| CaO | 5.63 | 4.33 | 3.45 | 2.87 | 2.94 | 2.89 | 2.91 | 4.84 | 2.44 |
| SrO | 1.76 | 1.46 | 6.49 | 4.66 | 5.11 | 4.70 | 5.49 | 1.62 | 2.19 |
| La ₂ O ₃ | 8.92 | 9.70 | 8.82 | 8.85 | 8.32 | 8.77 | 8.18 | 9.21 | 9.39 |
| Ce ₂ O ₃ | 17.85 | 18.78 | 14.84 | 15.77 | 14.36 | 15.79 | 13.52 | 18.43 | 18.10 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.69 | 1.39 | — | 1.25 | 1.10 | 1.30 | 1.25 | 0.94 | 1.44 |
| Nd ₂ O ₃ | 4.20 | 4.17 | 2.79 | 3.97 | 3.61 | 3.96 | 3.73 | 3.88 | 4.57 |
| Nb ₂ O ₅ | 6.04 | 7.55 | 12.27 | 12.60 | 16.78 | 12.75 | 17.56 | 7.42 | 9.80 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.78 | 0.88 | — | He опр. | He опр. | He опр. | He опр. | 0.99 | — |
| ThO ₂ | 0.68 | 0.67 | 1.55 | 1.14 | 0.88 | 1.15 | 0.63 | 0.55 | 1.07 |

Коэффициенты кристаллохимических формул из расчета на 6 атомов O

| | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ti, ф.ед. | 1.875 | 1.812 | 1.744 | 1.698 | 1.601 | 1.692 | 1.557 | 1.846 | 1.783 |
| Fe | 0.037 | 0.025 | — | — | — | — | — | — | — |
| Na | 0.852 | 0.888 | 0.920 | 1.011 | 1.015 | 1.008 | 1.086 | 0.896 | 1.025 |
| Ca | 0.336 | 0.263 | 0.207 | 0.175 | 0.178 | 0.176 | 0.176 | 0.290 | 0.149 |
| Sr | 0.057 | 0.048 | 0.211 | 0.154 | 0.168 | 0.155 | 0.180 | 0.526 | 0.072 |
| La | 0.183 | 0.203 | 0.183 | 0.186 | 0.174 | 0.184 | 0.171 | 0.190 | 0.197 |
| Ce | 0.364 | 0.390 | 0.305 | 0.328 | 0.297 | 0.329 | 0.280 | 0.378 | 0.377 |
| Pr | 0.014 | 0.029 | — | 0.026 | 0.023 | 0.027 | 0.026 | 0.019 | 0.030 |
| Nd | 0.084 | 0.085 | 0.056 | 0.081 | 0.073 | 0.080 | 0.075 | 0.078 | 0.093 |
| Nb | 0.152 | 0.194 | 0.311 | 0.324 | 0.429 | 0.328 | 0.449 | 0.188 | 0.252 |
| Ta | 0.012 | 0.014 | — | — | — | — | — | 0.015 | — |
| Th | 0.009 | 0.009 | 0.020 | 0.015 | 0.011 | 0.015 | 0.008 | 0.007 | 0.014 |
| Lop | 0.537 | 0.577 | 0.427 | 0.488 | 0.422 | 0.485 | 0.406 | 0.549 | 0.596 |
| Lu | 0.136 | 0.169 | 0.244 | 0.254 | 0.320 | 0.256 | 0.331 | 0.168 | 0.215 |
| Prv | 0.280 | 0.215 | 0.163 | 0.137 | 0.133 | 0.138 | 0.130 | 0.240 | 0.127 |
| Tas | 0.047 | 0.039 | 0.166 | 0.121 | 0.125 | 0.121 | 0.133 | 0.043 | 0.062 |

| Компонент | 447-8 | | | | 904-42 | | | | 904-31 | |
|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | центр (n = 1) | край (n = 2) | центр (n = 1) | край (n = 1) | центр (n = 1) | край (n = 1) | зона 1 (n = 1) | зона 2 (n = 1) | зона 1 (n = 3) | зона 2 (n = 3) |
| TiO ₂ , мас. % | 41.08 | 41.61 | 44.00 | 42.52 | 42.85 | 43.21 | 42.50 | 42.38 | 42.48 | 44.75 |
| FeO | 0.44 | 0.61 | 0.61 | 0.48 | 0.70 | — | 0.46 | 0.51 | — | — |
| Na ₂ O | 8.59 | 9.01 | 8.45 | 8.69 | 7.92 | 8.12 | 7.69 | 7.84 | 8.27 | 8.18 |
| CaO | 3.94 | 4.04 | 4.63 | 4.08 | 4.43 | 4.90 | 4.74 | 4.35 | 4.07 | 5.31 |
| SrO | 1.39 | 1.33 | 1.67 | 1.28 | 1.84 | 1.81 | 1.75 | 1.54 | 1.91 | 1.75 |
| La ₂ O ₃ | 10.19 | 9.86 | 10.31 | 9.68 | 9.36 | 8.91 | 9.53 | 9.89 | 9.68 | 8.80 |
| Ce ₂ O ₃ | 18.96 | 18.11 | 19.42 | 18.85 | 18.73 | 18.45 | 18.17 | 18.36 | 18.73 | 18.33 |
| Pr ₂ O ₃ | 1.20 | 1.71 | — | 1.62 | 1.96 | 1.08 | 2.12 | 1.32 | 1.39 | 1.51 |
| Nd ₂ O ₃ | 4.10 | 4.58 | 3.84 | 4.07 | 3.96 | 3.84 | 4.96 | 4.10 | 3.85 | 4.12 |
| Nb ₂ O ₅ | 9.15 | 8.40 | 7.07 | 7.76 | 7.25 | 8.15 | 7.16 | 7.92 | 8.11 | 6.45 |
| Ta ₂ O ₅ | He опр. | He опр. | He опр. | He опр. | 1.00 | 1.53 | 0.92 | 1.07 | 0.91 | — |
| ThO ₂ | 0.96 | 0.74 | — | 0.97 | — | — | — | 0.72 | 0.60 | 0.80 |

Коэффициенты кристаллохимических формул из расчета на 6 атомов O

| | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ti, ф.ед. | 1.762 | 1.778 | 1.852 | 1.812 | 1.827 | 1.820 | 1.815 | 1.807 | 1.810 | 1.877 |
| Fe | 0.021 | 0.029 | 0.029 | 0.023 | 0.033 | — | 0.022 | 0.024 | — | — |
| Na | 0.950 | 0.993 | 0.917 | 0.955 | 0.871 | 0.882 | 0.847 | 0.862 | 0.908 | 0.885 |
| Ca | 0.241 | 0.246 | 0.278 | 0.248 | 0.269 | 0.294 | 0.288 | 0.264 | 0.247 | 0.317 |
| Sr | 0.046 | 0.044 | 0.054 | 0.042 | 0.060 | 0.059 | 0.058 | 0.051 | 0.063 | 0.057 |
| La | 0.214 | 0.207 | 0.213 | 0.202 | 0.196 | 0.184 | 0.200 | 0.207 | 0.202 | 0.181 |
| Ce | 0.396 | 0.377 | 0.398 | 0.391 | 0.389 | 0.378 | 0.378 | 0.381 | 0.389 | 0.374 |
| Pr | 0.025 | 0.035 | — | 0.033 | 0.040 | 0.022 | 0.044 | 0.027 | 0.029 | 0.031 |
| Nd | 0.084 | 0.093 | 0.077 | 0.082 | 0.080 | 0.077 | 0.101 | 0.083 | 0.078 | 0.082 |
| Nb | 0.236 | 0.216 | 0.179 | 0.199 | 0.186 | 0.206 | 0.184 | 0.203 | 0.208 | 0.163 |
| Ta | — | — | — | — | 0.015 | 0.023 | 0.014 | 0.017 | 0.014 | — |
| Th | 0.012 | 0.010 | — | 0.013 | — | — | — | 0.009 | 0.008 | 0.010 |
| Lop | 0.579 | 0.585 | 0.574 | 0.592 | 0.570 | 0.532 | 0.570 | 0.567 | 0.568 | 0.555 |
| Lu | 0.190 | 0.177 | 0.149 | 0.166 | 0.163 | 0.185 | 0.156 | 0.178 | 0.180 | 0.135 |
| Prv | 0.194 | 0.202 | 0.232 | 0.207 | 0.218 | 0.236 | 0.228 | 0.214 | 0.201 | 0.263 |
| Tas | 0.037 | 0.036 | 0.045 | 0.035 | 0.049 | 0.047 | 0.046 | 0.041 | 0.051 | 0.047 |

| Компонент | 904-34 | | | 904-49 | | | | |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | зона 1 (<i>n</i> = 1) | зона 2 (<i>n</i> = 4) | зона 3 (<i>n</i> = 2) | центр (<i>n</i> = 1) | край (<i>n</i> = 2) | зона 1 (<i>n</i> = 3) | зона 2 (<i>n</i> = 1) | зона 3 (<i>n</i> = 1) |
| TiO ₂ , мас. % | 44.46 | 43.10 | 38.33 | 41.66 | 44.34 | 44.66 | 43.09 | 44.22 |
| FeO | 0.45 | 0.35 | — | 0.46 | 0.57 | 0.50 | — | 0.58 |
| Na ₂ O | 7.55 | 8.45 | 10.10 | 7.76 | 8.04 | 7.82 | 7.96 | 7.57 |
| CaO | 5.68 | 4.19 | 1.94 | 4.33 | 4.79 | 5.58 | 4.07 | 6.30 |
| SrO | 1.82 | 1.52 | 1.91 | 1.20 | 1.22 | 1.42 | 1.49 | 1.74 |
| La ₂ O ₃ | 8.81 | 9.95 | 8.91 | 9.99 | 8.80 | 9.58 | 9.51 | 9.64 |
| Ce ₂ O ₃ | 18.12 | 18.54 | 16.36 | 18.12 | 18.57 | 18.74 | 18.74 | 16.67 |
| Pr ₂ O ₃ | 1.89 | 0.70 | 0.50 | 1.56 | 1.37 | 1.21 | 1.62 | — |
| Nd ₂ O ₃ | 4.55 | 4.03 | 3.54 | 4.10 | 4.00 | 3.72 | 4.24 | 4.26 |
| Nb ₂ O ₅ | 5.71 | 8.50 | 15.80 | 8.50 | 6.67 | 6.25 | 7.38 | 7.86 |
| Ta ₂ O ₅ | — | 0.28 | 0.56 | 0.86 | 1.13 | — | 1.12 | 1.16 |
| ThO ₂ | 0.96 | 0.39 | 2.05 | — | 0.50 | 0.52 | 0.78 | — |
| Коэффициенты кристаллохимических формул из расчета на 6 атомов O | | | | | | | | |
| Ti, ф.ед. | 1.877 | 1.819 | 1.633 | 1.797 | 1.865 | 1.874 | 1.836 | 1.838 |
| Fe | 0.021 | 0.016 | — | 0.022 | 0.027 | 0.023 | — | 0.027 |
| Na | 0.822 | 0.920 | 1.109 | 0.863 | 0.872 | 0.846 | 0.874 | 0.811 |
| Ca | 0.342 | 0.252 | 0.118 | 0.266 | 0.287 | 0.334 | 0.247 | 0.373 |
| Sr | 0.059 | 0.049 | 0.063 | 0.040 | 0.040 | 0.046 | 0.049 | 0.056 |
| La | 0.182 | 0.206 | 0.186 | 0.211 | 0.182 | 0.197 | 0.199 | 0.197 |
| Ce | 0.372 | 0.381 | 0.339 | 0.380 | 0.380 | 0.383 | 0.389 | 0.337 |
| Pr | 0.039 | 0.014 | 0.010 | 0.033 | 0.028 | 0.025 | 0.033 | — |
| Nd | 0.091 | 0.081 | 0.072 | 0.084 | 0.080 | 0.074 | 0.086 | 0.084 |
| Nb | 0.145 | 0.216 | 0.405 | 0.220 | 0.169 | 0.158 | 0.189 | 0.196 |
| Ta | — | 0.004 | 0.009 | 0.013 | 0.017 | — | 0.017 | 0.017 |
| Th | 0.012 | 0.005 | 0.026 | — | 0.006 | 0.007 | 0.010 | — |
| Lop | 0.556 | 0.567 | 0.506 | 0.568 | 0.566 | 0.558 | 0.585 | 0.490 |
| Lu | 0.118 | 0.183 | 0.344 | 0.187 | 0.157 | 0.130 | 0.171 | 0.170 |
| Prv | 0.278 | 0.209 | 0.098 | 0.213 | 0.243 | 0.274 | 0.204 | 0.296 |
| Tas | 0.048 | 0.041 | 0.052 | 0.032 | 0.034 | 0.038 | 0.040 | 0.044 |

Примечание. Анализы нормированы на сумму 100 %.

* В анализе отмечается содержание Gd₂O₃ = 1.04 мас. %.

тов, полученных экспериментально. Возникновение полученной зональности, вероятно, связано с кинетическими особенностями процесса кристаллизации, поскольку *TP*-условия в ходе опыта оставались неизменными. Ранее было показано [Векслер и др., 1985], что составы лопаритов, кристаллизующихся при различных температурах, отличаются друг от друга. При этом при более низкой температуре в составе лопаритов уменьшается содержание редкоземельных элементов и увеличивается содержание стронция и ниобия. В наших экспериментах при одной и той же температуре составы лопаритов в различных системах различны и коррелируют с составом флюида (солевой добавки). Так, например, при $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1.5$ кбар наибольшее количество ниобия (до 15 мас. % Nb₂O₅) в составе лопарита отмечается в опытах с добавлением карбонатно-фторидного флюида, при этом наблюдается отчетливая зональность по ниобию и обедненность лопарита иттрием. Средние содержания ниобия (6.5—7.5 мас. % Nb₂O₅) наблюдаются в опытах с флюидом, содержащим карбонат и хлорид или карбонат, сульфат и хлорид. Наименьшее содержание ниобия (1.5—2.5 мас. % Nb₂O₅) в лопарите выявляется в опытах с чисто карбонатным составом флюида, при этом зональность по ниобию слабая, зато резкая зональность отмечается по содержанию REE и Y, общее содержание которого значительно возрастает. Отмечается также присутствие фазы (очевидно, пироклора) с повышенным содержанием ниобия (от 37.5 до 54.8 мас. % Nb₂O₅). При температуре 1200 °C по ниобию наблюдается в целом более резкая зональность, а также его

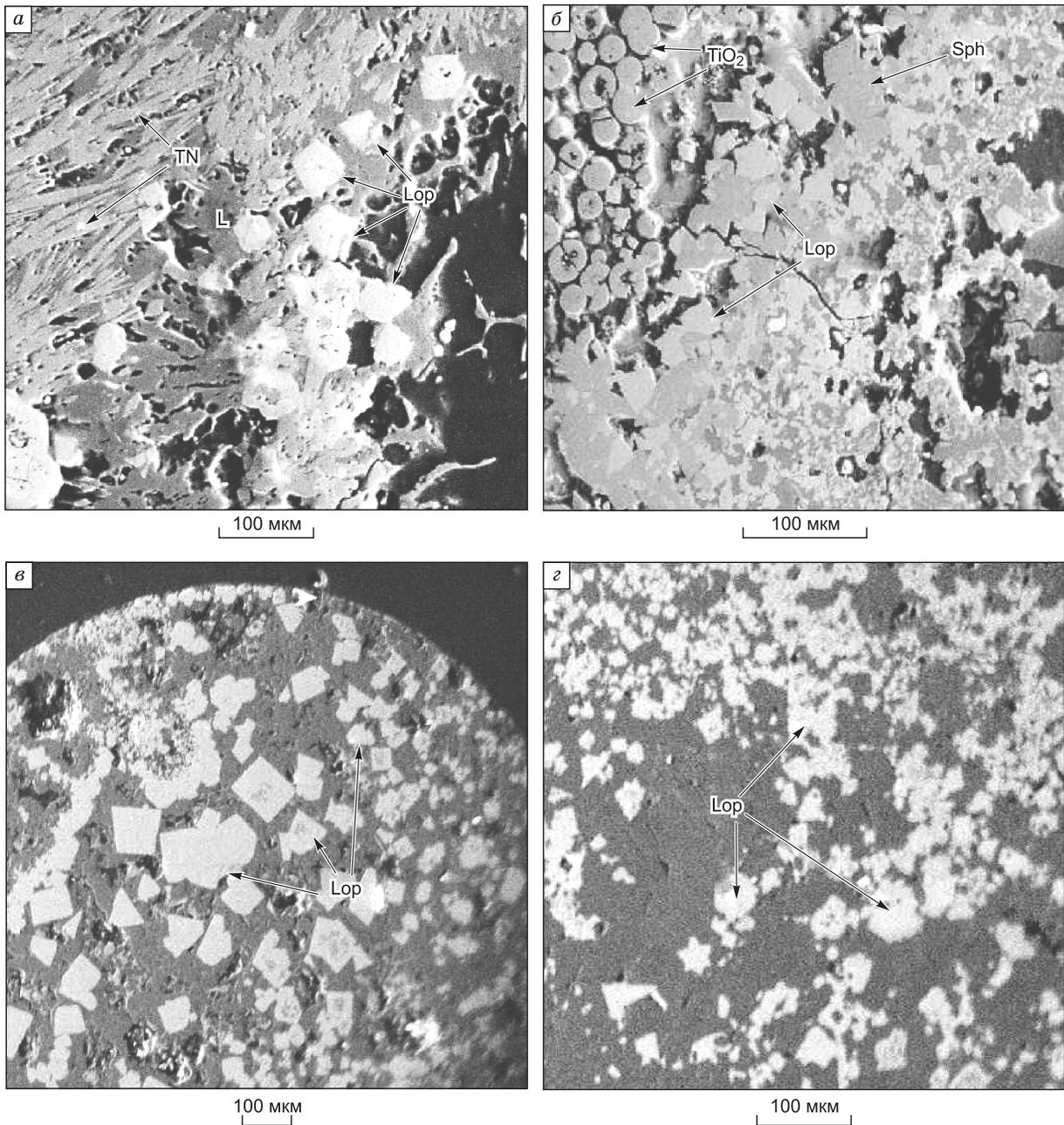


Рис. 3. Кристаллы лопарита, полученные экспериментально при $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1.5$ кбар в системах, содержащих солевой компонент.

a — Na_2CO_3 ; б — $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$; в — $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaF}$; г — $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Фотографии сделаны в отраженных электронах. Lop — лопарит, Sph — сфен, TN — титанат натрия, L — расплав.

более высокие содержания в образующихся лопаритах, чем при $840\text{ }^{\circ}\text{C}$, что, вероятно, можно объяснить кинетическими факторами.

При низкой температуре ($400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$) кристаллизация лопарита проводилась в щелочной среде (с добавлением раствора NaOH). Получены мелкие выделения лопарита (рис. 7), резко обедненного в отношении иттрия, который концентрируется в отдельной фазе (иттрово́м силикате натрия и кальция), характерной для этих PT -условий. В составе лопаритов отмечается увеличение таусонитовой составляющей. При $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ прослеживается аналогичная отмеченной выше закономерность по содержанию ниобия в кристаллах лопарита (табл. 7): наибольшее количество ниобия (до 19 мас. % Nb_2O_5) в составе лопарита отмечается в опытах с наибольшим содержанием фтора во флюиде. Это свидетельствует о

Рис. 4. Зональные кристаллы лопарита, полученные экспериментально при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 2\text{ кбар}$ (обр. L-20).

Цифры у точек соответствуют номерам зон в табл. 6 и на рис. 5. Фотография сделана в отраженных электронах.

важной роли фторидных комплексов для транспорта ниобия в щелочных системах. Кроме того, установлено, что присутствие ниобия стабилизирует образование лопарита: в его отсутствие наблюдается кристаллизация титанатов кальция и стронция.

В табл. 8 представлены составы силикатной фазы, равновесной с кристаллами лопарита в экспериментах. Следует отметить, что при низких температурах ($400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$) также получены алюмосиликатные стекла, сосуществующие с различными минеральными фазами. Наличие низкотемпературных расплавов (в условиях повышенной щелочности и обогащения летучими компонентами) отмечалось ранее [Коротаев, Кравчук, 1985], а также в работе Л.Н. Когарко [2002] на основе изучения природных парагенезисов Ловозерского массива. Пересчеты полученных расплавов по методу CIPW показали, что составы стекол при $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{Ab}_{75}\text{Ne}_{25}$) близки к составу исходной смеси (альбит-нефелиновой эвтектике $\text{Ab}_{72.5}\text{Ne}_{27.5}$), при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается отклонение от состава эвтектики в сторону увеличения нефелинового компонента

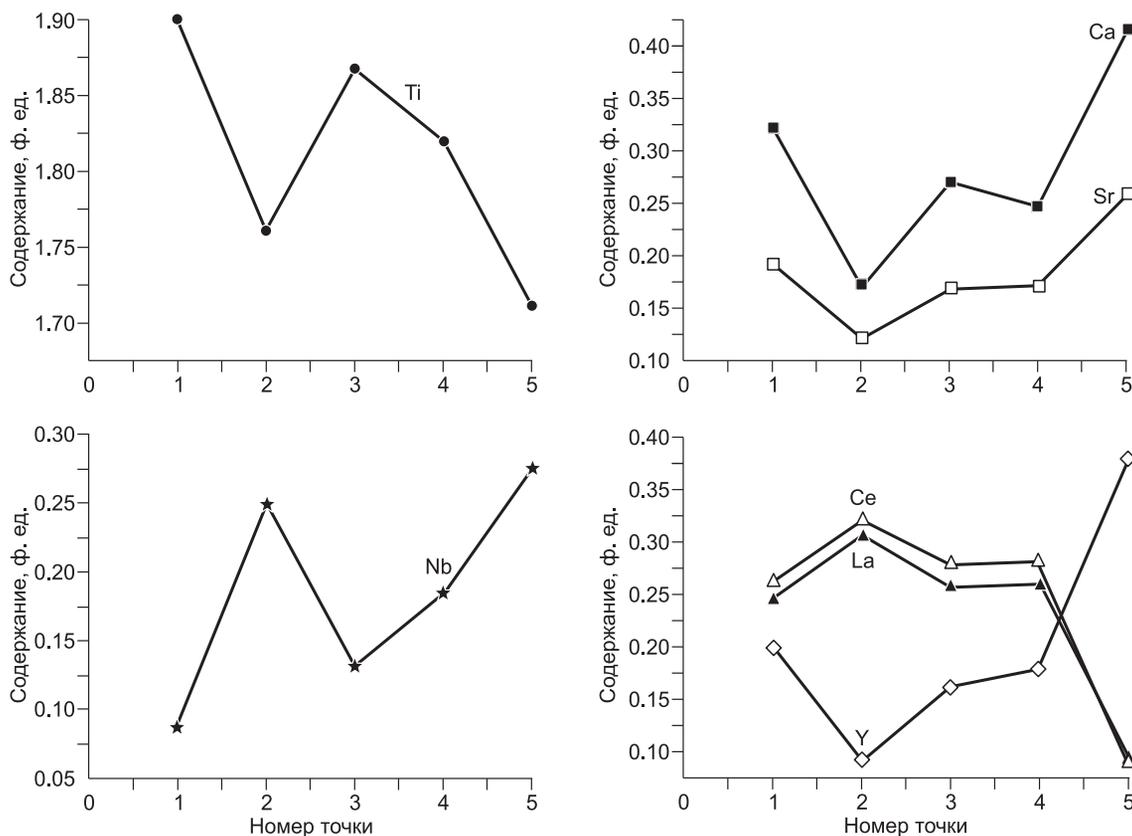
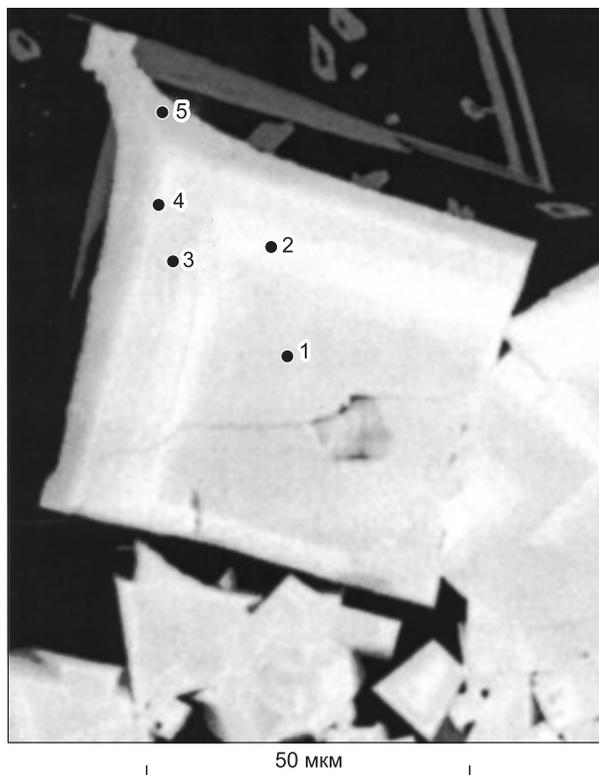


Рис. 5. Составы зон из зональных кристаллов лопарита (обр. L-20), полученных экспериментально (см. табл. 6, рис. 4).

Таблица 6. Составы зональных кристаллов лопарита, полученных экспериментально при $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1.5\text{ кбар}$ и $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2\text{ кбар}$

| Компонент | 5394 | | 5395 | | 5396 | | 5398 | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | центр | край | центр | край | центр | край | центр | край |
| SiO ₂ , мас. % | 1.64 | — | — | — | — | — | — | 0.77 |
| TiO ₂ | 46.98 | 51.98 | 42.83 | 44.04 | 39.57 | 41.87 | 42.33 | 45.95 |
| Na ₂ O | 9.76 | 6.88 | 5.37 | 3.85 | 12.30 | 11.47 | 9.25 | 8.70 |
| CaO | 4.23 | 10.84 | 5.08 | 9.92 | 1.68 | 1.97 | 3.61 | 7.08 |
| SrO | 5.59 | 6.41 | 25.25 | 28.13 | 5.07 | 5.04 | 4.05 | 4.19 |
| La ₂ O ₃ | 14.65 | 1.52 | 6.05 | 0.69 | 11.27 | 12.44 | 14.98 | 6.84 |
| Ce ₂ O ₃ | 8.07 | 0.62 | 5.21 | 1.01 | 13.85 | 13.95 | 16.20 | 4.60 |
| Y ₂ O ₃ | 6.62 | 20.05 | 3.67 | 5.02 | 1.05 | — | 2.21 | 15.44 |
| Nb ₂ O ₅ | 2.46 | 1.70 | 6.54 | 7.54 | 15.21 | 12.81 | 7.37 | 6.84 |

Коэффициенты кристаллохимических формул в расчете на 6 атомов O

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si, ф.ед. | 0.088 | — | — | — | — | — | — | 0.040 |
| Ti | 1.896 | 1.966 | 1.819 | 1.800 | 1.652 | 1.747 | 1.800 | 1.796 |
| Na | 1.016 | 0.671 | 0.588 | 0.406 | 1.324 | 1.234 | 1.014 | 0.877 |
| Ca | 0.243 | 0.584 | 0.307 | 0.578 | 0.100 | 0.117 | 0.219 | 0.394 |
| Sr | 0.174 | 0.190 | 0.827 | 0.887 | 0.163 | 0.162 | 0.133 | 0.126 |
| La | 0.290 | 0.028 | 0.126 | 0.014 | 0.231 | 0.255 | 0.312 | 0.131 |
| Ce | 0.159 | 0.011 | 0.108 | 0.020 | 0.282 | 0.283 | 0.335 | 0.088 |
| Y | 0.189 | 0.537 | 0.110 | 0.145 | 0.031 | — | 0.066 | 0.427 |
| Nb | 0.060 | 0.039 | 0.167 | 0.185 | 0.382 | 0.321 | 0.188 | 0.161 |
| Lop | 0.572 | 0.416 | 0.209 | 0.098 | 0.457 | 0.472 | 0.570 | 0.487 |
| Lu | 0.054 | 0.028 | 0.101 | 0.101 | 0.321 | 0.282 | 0.150 | 0.121 |
| Prv | 0.218 | 0.421 | 0.187 | 0.316 | 0.084 | 0.103 | 0.174 | 0.297 |
| Tas | 0.156 | 0.135 | 0.503 | 0.485 | 0.138 | 0.143 | 0.106 | 0.095 |

| Компонент | L-9 | | L-10 | | | L-19 | | |
|--------------------------------|-------|-------|----------------|--------|---------------|----------------|--------|---------------|
| | центр | край | зона 1 (центр) | зона 2 | зона 3 (край) | зона 1 (центр) | зона 2 | зона 3 (край) |
| SiO ₂ , мас. % | — | — | — | — | 1.04 | — | — | — |
| TiO ₂ | 36.59 | 38.27 | 30.49 | 36.52 | 38.53 | 38.67 | 45.64 | 43.76 |
| Na ₂ O | 9.87 | 12.93 | 13.26 | 15.32 | 17.10 | 7.83 | 6.75 | 8.24 |
| CaO | 5.89 | 6.46 | 1.32 | 1.68 | 1.46 | 5.84 | 7.10 | 5.28 |
| SrO | 8.15 | 9.24 | 5.84 | 7.46 | 7.69 | 9.85 | 8.00 | 5.82 |
| La ₂ O ₃ | 8.18 | 7.92 | 9.30 | 7.27 | 5.78 | 9.49 | 10.18 | 12.46 |
| Ce ₂ O ₃ | 9.81 | 9.02 | 9.35 | 6.83 | 5.05 | 9.05 | 9.71 | 11.24 |
| Y ₂ O ₃ | 4.03 | 4.87 | 1.53 | 1.52 | 1.00 | 3.17 | 7.34 | 5.91 |
| Nb ₂ O ₅ | 17.48 | 11.29 | 28.91 | 23.40 | 22.35 | 16.10 | 5.28 | 7.29 |

Коэффициенты кристаллохимических формул в расчете на 6 атомов O

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si, ф.ед. | — | — | — | — | 0.054 | — | — | — |
| Ti | 1.521 | 1.594 | 1.277 | 1.480 | 1.516 | 1.606 | 1.868 | 1.814 |
| Na | 1.058 | 1.388 | 1.432 | 1.601 | 1.735 | 0.838 | 0.712 | 0.881 |
| Ca | 0.349 | 0.383 | 0.079 | 0.097 | 0.082 | 0.345 | 0.414 | 0.312 |
| Sr | 0.261 | 0.297 | 0.189 | 0.233 | 0.233 | 0.315 | 0.253 | 0.186 |
| La | 0.167 | 0.162 | 0.191 | 0.144 | 0.112 | 0.193 | 0.204 | 0.253 |
| Ce | 0.199 | 0.183 | 0.191 | 0.135 | 0.097 | 0.183 | 0.194 | 0.227 |
| Y | 0.119 | 0.144 | 0.045 | 0.044 | 0.028 | 0.093 | 0.213 | 0.173 |
| Nb | 0.437 | 0.283 | 0.728 | 0.570 | 0.529 | 0.402 | 0.130 | 0.182 |
| Lop | 0.316 | 0.336 | 0.300 | 0.264 | 0.219 | 0.306 | 0.434 | 0.490 |
| Lu | 0.285 | 0.195 | 0.512 | 0.466 | 0.489 | 0.262 | 0.092 | 0.136 |
| Prv | 0.228 | 0.264 | 0.055 | 0.079 | 0.076 | 0.226 | 0.294 | 0.234 |
| Tas | 0.171 | 0.205 | 0.133 | 0.191 | 0.216 | 0.206 | 0.180 | 0.140 |

| Компонент | L-19 | | | | L-20 | | | | |
|--|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------|-------|-------|-------|----------|
| | центр ($n = 2$) | край ($n = 2$) | центр ($n = 2$) | край ($n = 2$) | 1 (центр) | 2 | 3 | 4 | 5 (край) |
| SiO ₂ , мас. % | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| TiO ₂ | 41.18 | 39.84 | 45.30 | 45.15 | 45.73 | 41.52 | 44.80 | 43.41 | 42.85 |
| Na ₂ O | 6.56 | 7.17 | 5.30 | 6.97 | 7.61 | 8.87 | 8.39 | 7.46 | 7.25 |
| CaO | 3.65 | 8.00 | 11.08 | 5.72 | 5.43 | 2.84 | 4.54 | 4.12 | 7.30 |
| SrO | 4.86 | 9.34 | 15.14 | 6.39 | 5.98 | 3.71 | 5.25 | 5.28 | 8.44 |
| La ₂ O ₃ | 14.81 | 2.26 | 4.02 | 12.87 | 12.05 | 14.73 | 12.57 | 12.64 | 4.78 |
| Ce ₂ O ₃ | 15.27 | 2.44 | 3.71 | 12.48 | 12.91 | 15.50 | 13.72 | 13.76 | 4.55 |
| Y ₂ O ₃ | 3.56 | 13.39 | 5.57 | 4.38 | 6.78 | 3.08 | 5.51 | 6.01 | 13.40 |
| Nb ₂ O ₅ | 10.11 | 17.56 | 9.88 | 6.06 | 3.51 | 9.75 | 5.22 | 7.32 | 11.43 |
| Коэффициенты кристаллохимических формул в расчете на 6 атомов O | | | | | | | | | |
| Si, ф.ед. | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Ti | 1.755 | 1.577 | 1.796 | 1.872 | 1.900 | 1.761 | 1.868 | 1.820 | 1.712 |
| Na | 0.721 | 0.732 | 0.542 | 0.745 | 0.815 | 0.970 | 0.902 | 0.806 | 0.747 |
| Ca | 0.222 | 0.451 | 0.626 | 0.338 | 0.321 | 0.172 | 0.270 | 0.246 | 0.415 |
| Sr | 0.160 | 0.285 | 0.463 | 0.204 | 0.192 | 0.121 | 0.169 | 0.171 | 0.260 |
| La | 0.310 | 0.044 | 0.078 | 0.262 | 0.246 | 0.306 | 0.257 | 0.260 | 0.094 |
| Ce | 0.317 | 0.047 | 0.072 | 0.252 | 0.261 | 0.320 | 0.279 | 0.281 | 0.088 |
| Y | 0.107 | 0.375 | 0.156 | 0.129 | 0.199 | 0.092 | 0.163 | 0.178 | 0.379 |
| Nb | 0.259 | 0.418 | 0.236 | 0.151 | 0.088 | 0.249 | 0.131 | 0.185 | 0.275 |
| Lop | 0.534 | 0.288 | 0.188 | 1.481 | 0.540 | 0.571 | 0.551 | 0.545 | 0.371 |
| Lu | 0.189 | 0.258 | 0.144 | 0.113 | 0.067 | 0.197 | 0.103 | 0.140 | 0.182 |
| Prv | 0.161 | 0.278 | 0.384 | 0.253 | 0.246 | 0.136 | 0.213 | 0.186 | 0.275 |
| Tas | 0.116 | 0.176 | 0.284 | 0.153 | 0.147 | 0.096 | 0.133 | 0.129 | 0.172 |

Примечание. Анализы нормированы на сумму 100 %. Условия проведения экспериментов (*PT*-параметры) см. в табл. 3.

(Ab₆₁Ne₃₉). Аналогичный (еще более ярко выраженный) эффект отмечается при снижении температуры опытов до 400—450 °C и увеличении щелочности: содержание нефелинового компонента приближается к 93 % (Ab_{7,4}Ne_{92,6}). В то же время агпаитность стекол максимальна при 1200 °C ($K_{\text{агп}} = 1.73$), а в опытах при 840 и 400-450 °C она составляет 1.21—1.24. Следует отметить, что более низкотемпературные (оцененные по составам нефелинов) лопаритсодержащие парагенезисы (уртитовые и ювитовые разности пород) Ловозерского массива также показывают тенденцию к повышению щелочности процесса минерал-петрогенеза.

Была предпринята попытка сопоставления составов пород дифференцированного комплекса Ловозерского массива (луявритов, фойяитов и уртитов) [Герасимовский и др., 1966] с составами экспериментальных стекол, полученных нами при 400—1200 °C. Естественно, к такому сравнению надо подходить с осторожностью, впрочем как всегда, когда результаты модельных экспериментов сопоставляются с природными объектами. Конечно, в наших опытах отсутствуют такие элементы, как Mg, K, Mn, Fe, обычные для Ловозерского массива. Однако и по другим 10 (не считая летучих компонентов) элементам (Na, Al, Si, Ca, Ti, Sr, Y, Nb, La, Ce, F, Cl) можно провести сравнение. Для сопоставления составы стекол и пород Ловозерского массива пересчитывали на 50 атомов (O), кроме того, рассчитывались коэффициенты агпаитности, соотношение между нормативными минералами (полученными по методу CIPW) и параметры, предложенные Дж.Д. Вебстером [Webster, 1992] для описания составов магматических расплавов. В общем сравнение пород дифференцированного комплекса и стекол, полученных при 400, 450, 840 и 1200 °C, проводили по 14—24 параметрам. Оказалось, что наиболее высокие коэффициенты корреляции характеризуют составы стекол из обр. 5638 и составы уртитов Ловозерского массива ($r = 0.93$, $n = 17$, где r — коэффициент корреляции, n — число сравниваемых параметров), а составы стекол в опытах при 840 °C лучше отвечают составам фойяитов ($r = 0.97$, $n = 16$). По-видимому, это связано с близостью составов стекол опытов, проведенных при 840 °C, к составу альбит-нефелиновой эвтектики (стартовая смесь). По соотношению лейкократовых минералов составы фойяитов также близки к данной эвтектике. При снижении температуры опытов и увеличении щелочности системы, как отмечалось

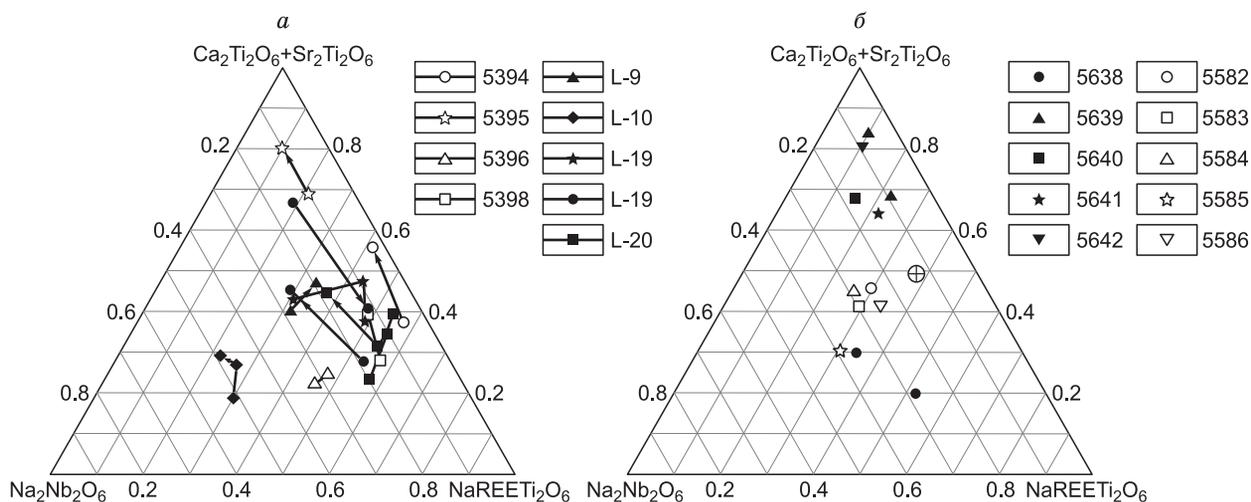


Рис. 6. Составы зон из зональных кристаллов лопарита, полученных экспериментально.

a — при $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1.5$ кбар (незалитые значки) и $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ кбар (залитые значки); *б* — при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар (залитые значки) и $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар (незалитые значки). Крестик в кружке — состав исходной лопаритовой смеси.

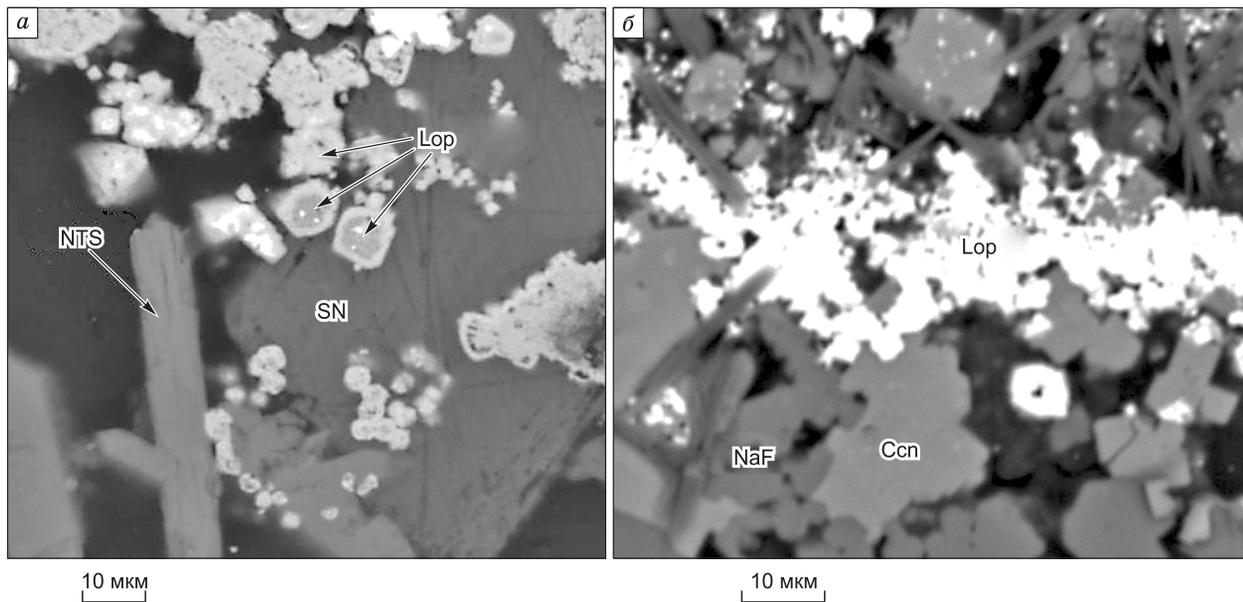


Рис. 7. Кристаллы лопарита, полученные экспериментально при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1$ кбар в сложных силикатно-солевых системах.

a — обр. 5641; *б* — обр. 5639. Lop — лопарит, SN — сульфат натрия, NTS — титаносиликат натрия, Ccn — канкринит. Фотографии сделаны в отраженных электронах.

выше, состав экспериментально полученных стекол обогащается нормативной нефелиновой компонентой и приближается к составам уртитов.

Исследование распределения петрогенных и рудных элементов между лопаритом и силикатным стеклом показывает, что Nb, Ti, Ca, Sr и REE преимущественно концентрируются в кристаллах лопарита, а Na — в силикатном расплаве. Наиболее полно между лопаритом и расплавом разделяются редкоземельные элементы: минимальный коэффициент разделения лопарит/расплав при $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1.5$ кбар для лантана составляет 75—83, а для церия — 98—100. Коэффициенты разделения оценивались с использованием составов стекол и контактирующих с ними составов лопаритов (для незональных кристаллов) или соответствующих зон (в зональных кристаллах). Это соответствует значениям коэффициен-

Таблица 7. Составы лопаритов, полученных экспериментально при $T = 400$ и 450 °C и $P = 1$ кбар

| Компонент | 5638 ($n = 2$) | 5638 ($n = 2$) | 5639 ($n = 3$) | 5639 ($n = 1$) | 5640 ($n = 4$) | 5641 ($n = 2$) | 5642 ($n = 3$) | 5582 ($n = 2$) | 5583 ($n = 3$) | 5584 ($n = 2$) | 5585 ($n = 2$) | 5586 ($n = 4$) |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| SiO ₂ , мас. % | 1.87 | 1.14 | 3.08 | 3.70 | — | 1.86 | 1.65 | — | 1.60 | 5.52 | 2.16 | 3.34 |
| TiO ₂ | 34.16 | 35.81 | 42.50 | 42.16 | 37.75 | 44.17 | 41.32 | 38.03 | 31.32 | 32.02 | 28.51 | 36.67 |
| Na ₂ O | 12.26 | 11.08 | 9.38 | 6.44 | 5.02 | 8.69 | 7.23 | 9.21 | 8.10 | 14.23 | 15.63 | 11.60 |
| CaO | 1.29 | 1.65 | 9.02 | 10.09 | 1.51 | 12.52 | 9.50 | 4.39 | 0.86 | 3.88 | 1.37 | 3.77 |
| SrO | 5.21 | 9.40 | 15.66 | 26.11 | 32.44 | 8.84 | 25.99 | 13.08 | 12.34 | 11.80 | 10.58 | 10.11 |
| La ₂ O ₃ | 9.21 | 10.95 | 4.43 | 2.14 | 5.42 | 4.92 | 2.58 | 8.26 | 9.47 | 7.84 | 8.51 | 8.74 |
| Ce ₂ O ₃ | 20.86 | 9.38 | 6.17 | 2.36 | 4.67 | 4.51 | 3.41 | 9.95 | 10.75 | 7.20 | 10.09 | 10.69 |
| Y ₂ O ₃ | 1.22 | 1.41 | 4.29 | 2.59 | 1.64 | 5.38 | 1.90 | 2.30 | 0.88 | 1.71 | 1.55 | 1.80 |
| Nb ₂ O ₅ | 13.92 | 19.18 | 5.47 | 4.41 | 11.55 | 9.11 | 6.42 | 14.78 | 24.68 | 15.80 | 21.60 | 13.28 |
| Коэффициенты кристаллохимических формул в расчете на 6 атомов O | | | | | | | | | | | | |
| Si, ф.ед. | 0.107 | 0.063 | 0.163 | 0.197 | — | 0.095 | 0.090 | — | 0.091 | 0.297 | 0.122 | 0.182 |
| Ti | 1.473 | 1.495 | 1.692 | 1.690 | 1.670 | 1.705 | 1.698 | 1.604 | 1.333 | 1.296 | 1.215 | 1.502 |
| Na | 1.363 | 1.192 | 0.963 | 0.666 | 0.573 | 0.865 | 0.766 | 1.001 | 0.889 | 1.485 | 1.718 | 1.225 |
| Ca | 0.079 | 0.098 | 0.511 | 0.576 | 0.095 | 0.688 | 0.556 | 0.264 | 0.052 | 0.224 | 0.083 | 0.220 |
| Sr | 0.173 | 0.303 | 0.481 | 0.807 | 1.107 | 0.263 | 0.824 | 0.425 | 0.405 | 0.368 | 0.348 | 0.319 |
| La | 0.195 | 0.224 | 0.086 | 0.042 | 0.118 | 0.093 | 0.052 | 0.171 | 0.198 | 0.156 | 0.178 | 0.176 |
| Ce | 0.438 | 0.191 | 0.120 | 0.046 | 0.101 | 0.085 | 0.068 | 0.204 | 0.223 | 0.142 | 0.209 | 0.213 |
| Y | 0.037 | 0.042 | 0.121 | 0.073 | 0.051 | 0.147 | 0.055 | 0.069 | 0.027 | 0.049 | 0.047 | 0.052 |
| Nb | 0.361 | 0.781 | 0.131 | 0.106 | 0.307 | 0.211 | 0.159 | 0.375 | 0.632 | 0.384 | 0.554 | 0.327 |
| Lop | 0.522 | 0.341 | 0.225 | 0.098 | 0.152 | 0.218 | 0.102 | 0.294 | 0.291 | 0.262 | 0.306 | 0.338 |
| Lu | 0.281 | 0.360 | 0.090 | 0.064 | 0.173 | 0.142 | 0.093 | 0.249 | 0.411 | 0.291 | 0.390 | 0.250 |
| Prv | 0.062 | 0.073 | 0.353 | 0.349 | 0.053 | 0.463 | 0.325 | 0.175 | 0.034 | 0.169 | 0.059 | 0.168 |
| Tas | 0.135 | 0.226 | 0.332 | 0.489 | 0.622 | 0.177 | 0.480 | 0.282 | 0.264 | 0.278 | 0.245 | 0.244 |

Примечание. Анализы нормированы на сумму 100 %. Условия проведения экспериментов (PT -параметры) см. в табл. 3.

та разделения лопарит/расплав для этих элементов, приводимых в работе [Kogarko et al., 2002], — 80—135 и 100—157.

Предшествующими исследователями изучалась растворимость ниобия и кристаллизация ниобиевых минералов из гаплогарбонатитовых расплавов [Watkinson, 1970; Beckett, 1987; Jago, Gittins, 1993; Mitchell, Kjarsgaard, 2002, 2004]. Эти данные предполагают, что кристаллизация пироклора и (или) минералов структурной группы перовскита из гаплогарбонатитовой жидкости зависит от отношения F/OH в расплаве: во фторсодержащей безводной системе кристаллизуется пироклор в противоположность водным расплавам без фтора, из которых кристаллизуются минералы структурной группы перовскита [Jago, Gittins, 1993; Mitchell, Kjarsgaard, 2002, 2004]. По данным Шарыгина с соавторами [Sharygin et al., 2009], основанным на изучении составов пироклоров из кимберлитов Венесуэлы, показано, что увеличение содержания ниобия в зональных кристаллах связано с повышением фтористости и щелочности среды. Во всех наших экспериментальных силикатно-солевых водных системах наблюдалась кристаллизация лопарита, пироклор появлялся лишь эпизодически, при этом состав лопаритов также зависел от состава среды: присутствие во флюиде фтора приводило к увеличению содержания ниобия в составе лопаритов. Опыты показывают, что, вероятно, присутствие расплава стабилизирует образование лопарита. Это соответствует природным наблюдениям, в частности, на примере дифференцированных пород Ловозерского щелочного массива, в которых лопарит является характерным минералом.

Проведенные исследования выявляют зависимость состава лопаритов от физико-химических условий их образования, а также показывают возможность кристаллизации лопарита в природе в широком интервале температур. Кроме того, по содержанию ниобия (до 15 мас. % Nb₂O₅) составы лопаритов, полученные при $T = 840$ °C и $P = 1.5$ кбар с добавлением карбонатно-фторидного флюида, подобны составам лопаритов, типичных для верхней части разреза Ловозерского массива — эвдиалитового комплекса. Лопариты, полученные при этих же параметрах в опытах с добавлением флюидов, содержащих карбонат и хлорид или карбонат, сульфат и хлорид, по содержанию ниобия близки лопаритам из дифференциро-

Таблица 8.

Составы силикатных стекол экспериментальных образцов

| Компонент | 5582 (n = 2) | 5585 (n = 2) | 5586 (n = 1) | 5638 (n = 6) | 5642 (n = 1) | 5398 (n = 6) | 5396 (n = 7) | 5395 (n = 5) | 5394 (n = 4) | L-9 (n = 10) | L-10 (n = 1) | L-19 (n = 4) | L-20 (n = 5) |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO ₂ , мас. % | 43.11 | 42.20 | 42.62 | 42.38 | 54.70 | 52.67 | 49.36 | 56.75 | 48.19 | 46.94 | 45.99 | 48.90 | 48.03 |
| TiO ₂ | — | 1.10 | 0.93 | 0.77 | 0.92 | 5.95 | 3.66 | 1.30 | 3.63 | 2.51 | 4.27 | 5.78 | 5.61 |
| Al ₂ O ₃ | 1.73 | 33.43 | 29.63 | 28.45 | 23.04 | 17.86 | 18.29 | 20.47 | 18.61 | 17.75 | 12.57 | 19.02 | 19.02 |
| Na ₂ O | 53.55 | 19.50 | 25.46 | 22.26 | 18.30 | 12.70 | 12.61 | 10.88 | 21.36 | 16.63 | 12.43 | 21.26 | 22.87 |
| K ₂ O | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.48 | — |
| CaO | — | 0.58 | 0.23 | 1.23 | 0.58 | 0.27 | 0.16 | 0.61 | 0.70 | 0.47 | 0.35 | — | — |
| SrO | — | — | — | 2.03 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| La ₂ O ₃ | — | 0.94 | — | 0.36 | — | — | 0.15 | — | — | — | — | — | — |
| Ce ₂ O ₃ | — | 0.52 | — | 0.29 | — | — | 0.14 | — | — | — | — | — | — |
| Y ₂ O ₃ | — | 0.43 | — | 0.89 | — | — | 0.69 | 0.67 | 0.48 | 0.74 | — | 1.85 | 1.24 |
| Nb ₂ O ₅ | — | 0.27 | — | 0.59 | — | — | 0.63 | 0.54 | — | 1.33 | 0.75 | 1.13 | — |
| Cl | — | — | — | — | — | 0.55 | — | 2.10 | — | — | — | — | 2.33 |
| SO ₃ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| F | 0.60 | — | — | 0.53 | 0.78 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Сумма | 98.99 | 98.97 | 98.87 | 99.78 | 98.32 | 90.00 | 85.69 | 93.32 | 92.97 | 86.37 | 76.36 | 98.42 | 99.10 |

ванного комплекса Ловозерского массива. В целом это может свидетельствовать о фторидной специфике флюидного режима при образовании пород комплекса эвдиалитовых лувяритов Ловозерского массива. Это хорошо согласуется с данными [Власов и др., 1959] о среднем содержании фтора в различных комплексах массива: в дифференцированном комплексе среднее его содержание составляет 0.14 мас. %, а в комплексе эвдиалитовых лувяритов — 0.22 мас. %. В комплексе эвдиалитовых лувяритов отмечается повышение концентрации натрия, фтора и воды, что привело к более широкому развитию виллиомита, а также процессов натролитизации и гидромусковитизации [Власов и др., 1959].

Кроме того, в присутствии водно-солевого флюида получена зональность кристаллов, которая сопоставима с зональностью природных кристаллов лопарита. По аналогии с экспериментальными результатами можно предположить, что составы и зональность лопаритов Ловозерского массива наряду с другими факторами также могли быть обусловлены влиянием флюида сложного состава на кристаллизацию лопарита из расплава.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследовано образование лопарита в сложных силикатно-солевых системах, содержащих карбонат, хлорид, фторид или сульфат натрия, в широком диапазоне температур (400—1200 °С) и давления 1—2 кбар. Установлена зависимость состава лопаритов от физико-химических условий их формирования. При этом наблюдается увеличение содержания ниобия в составе лопарита, образующегося в присутствии фторсодержащего флюида.

2. Получены зональные кристаллы лопарита, образование которых, вероятно, связано с кинетическими особенностями процесса кристаллизации в присутствии флюида сложного состава. Кроме того, полученная зональность сопоставима с зональностью природных кристаллов лопарита и может быть обусловлена влиянием флюида сложного состава на кристаллизацию лопарита из расплава.

3. Показано, что составы алюмосиликатных стекол, полученных в опытах по синтезу лопаритов при 840 °С, близки по составу к фойяитам и отвечают составу альбит-нефелиновой эвтектики; при снижении температуры опытов до 400—450 °С и увеличении щелочности составы стекол приближаются к составам уртитовых пород Ловозерского массива.

Авторы благодарны рецензенту В.В. Шарыгину за конструктивные критические замечания, позволившие существенно улучшить статью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 01-05-64839, 06-05-64904, 07-05-00217) и НШ-3634.2010.5.

ЛИТЕРАТУРА

- Буссен И.В., Сахаров А.С. Геология Ловозерских тундр. Л., Наука, 1967, 125 с.
 Векслер И.В., Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фазовые равновесия в системе лопарит—нефелин // Геохимия, 1983, № 8, с. 1203—1208.

Векслер И.В., Когарко Л.Н., Сенин В.Г. Состав равновесных фаз в системе лопарит—нефелин // Геохимия, 1985, № 5, с. 599—607.

Векслер И.В., Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Сенин В.Г. Кристаллизация лопарита из луавритового расплава в сухих и водонасыщенных условиях // Геохимия, 1989, № 2, с. 181—191.

Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. М., Изд-во АН СССР, 1959, 623 с.

Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М., Наука, 1966, 396 с.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 4. М., Мир, 1966, 482 с.

Елисеев Н.А., Федоров Э.Е. Ловозерский плутон и его месторождения // Тр. ЛАГЕД АН СССР, 1953, вып. 1.

Зубкова Н.В., Аракчеева А.В., Пушаровский Д.Ю., Семенов Е.И., Атенцио Д. Кристаллическая структура лопарита // Кристаллография, 2000, т. 45, № 2, с. 242—246.

Ифантопуло Т.Н., Осокин Е.Д. Акцессорный лопарит из стратифицированной щелочной интрузии // Новые данные по минералогии месторождений щелочных формаций. М., ИМГРЭ, 1979, с. 20—28.

Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агапитовых магм. М., Наука, 1977, 294 с.

Когарко Л.Н. Проблемы генезиса гигантских редкометалльных месторождений Кольского полуострова // Российская Арктика: геологическая история, минерагения, геоэкология. СПб., ВНИИОкеангеология, 2002, с. 773—787.

Когарко Л.Н., Векслер И.В., Кригман Л.Д. Магматическая кристаллизация лопарита в системе лопарит—нефелин // Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 5, с. 1213—1215.

Когарко Л.Н., Вильямс Т., Осокин Е.Д. Эволюция составов лопарита Ловозерского массива // Геохимия, 1996, № 4, с. 294—297.

Коротаев М.Ю., Кравчук К.Г. Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования. Черноголовка, 1985, 62 с. (Препринт, ИЭМ АН СССР, № 297-9957).

Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.И., Шкандрий Б.О. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М., Наука, 1977, 216 с.

Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудных месторождений, 1983, № 1, с. 3—20.

Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., Наука, 1970, 391 с.

Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М., Недра, 1976, 287 с.

Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М., Техносфера, 2008, 230 с.

Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование образования лопаритов в связи с проблемой рудообразования Ловозерского массива // Тез. докл. XXI Всероссийского семинара «Геохимия магматических пород» и школы «Щелочной магматизм Земли» 3—5 сент. 2003 г. Апатиты, Изд-во Кольского НЦ РАН, 2003, с. 149—150.

Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование образования лопарита в сложных флюидно-магматических системах // ДАН, 2008, т. 419, № 4, с. 543—546.

Сук Н.И., Котельников А.Р., Ковальский А.М. Условия минералогенеза Ловозерского щелочного массива (анализ минералов и экспериментальные данные) // Тез. докл. Всероссийского семинара «Геохимия магматических пород» и школы «Щелочной магматизм Земли» 20—21 марта 2002 г. М., ГЕОХИ РАН, 2002, с. 88—89.

Сук Н.И., Котельников А.Р., Чевычелов В.Ю., Ковальский А.М. Условия образования пород Ловозерского щелочного массива по данным геотермометрии // Тез. докл. XXI Всероссийского семинара «Геохимия магматических пород» и школы «Щелочной магматизм Земли» 3—5 сент. 2003 г. Апатиты, Изд-во Кольского НЦ РАН, 2003, с. 148.

Сук Н.И., Котельников А.Р., Ковальский А.М. Условия образования пород расслоенных щелочных комплексов (анализ минералов) // Происхождение магматических пород. Материалы международного (X Всероссийского) петрографического совещания «Петрография XXI века», г. Апатиты 20—22 июня 2005 г. Апатиты, Изд-во Кольского НЦ РАН, 2005, т. 2, с. 245—247.

Сук Н.И., Котельников А.Р., Ковальский А.М. Лопариты в породах Ловозерского щелочного массива // Минералогия Урала-2007. V Всероссийское совещание (Миасс, 20—25 августа 2007 г.). Сборник научных статей. Миасс, Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 2007а, с. 285—288.

Сук Н.И., Котельников А.Р., Ковальский А.М. Минеральная термометрия и состав флюидов содалитовых сиенитов Ловозерского щелочного массива // Петрология, 2007б, т. 15, № 5, с. 474—492.

Сук Н.И., Котельников А.Р., Ковальский А.М. Железо-магнезиальные минералы Ловозерского щелочного массива как индикаторы процессов минералогенеза // Сборник докладов V Международного симпозиума «Минеральное разнообразие — исследование и сохранение», 9—12 октября 2009. София, Болгария. Национальный музей «Земля и люди». Фонд «Земля и люди», София, МУЛТИПРИНТ ООД, 2011, с. 165—171.

Сухарев В.Н. О доразведке горизонтов III и IV серий Умбозерского участка Ловозерского месторождения в 1984—1990 г. Апатиты, Изд-во Кольского НИЦ, 1990, 350 с.

Beckett M.F. Phase relations of synthetic alkali-bearing dolomite carbonates and the effect of alkalinity and fluorine content on the solubility of pyrochlore and the formation of niobium deposits in carbonatites // MSc Thesis, University of Toronto, 1987.

Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. Compositional variation of perovskite-group minerals from the Khibina Complex, Kola Peninsula, Russia // *Canad. Miner.*, 1998, v. 36, № 4, p. 953—969.

Hamilton D.L., McKenzie W.S. Nepheline solid solutions in the system $\text{NaAlSiO}_4\text{—KAlSiO}_4\text{—SiO}_2$ // *J. Petrol.*, 1960, v. 1, № 1, p. 56—72.

Jago B.C., Gittins J. Pyrochlore crystallization in carbonatites: the role of fluorine // *S. Afr. J. Geol.*, 1993, v. 96, p. 149—159.

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 // *Miner. Petrol.*, 2002, v. 74, p. 1—24.

Mitchell R.H., Chakhmouradian A.R. Compositional variation of loparite from Lovozero alkaline complex, Russia // *Canad. Miner.*, 1996, v. 34, p. 977—990.

Mitchell R.H., Kjarsgaard B.A. Solubility of niobium in the system $\text{CaCO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—NaNbO}_3$ at 0.1 GPa pressure // *Contr. Miner. Petrol.*, 2002, v. 144, p. 93—97.

Mitchell R.H., Kjarsgaard B.A. Solubility of niobium in the system $\text{CaCO}_3\text{—CaF}_2\text{—NaNbO}_3$ at 0.1 GPa pressure: implications for the crystallization of pyrochlore from carbonatite magma // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 148, № 3, p. 281—287.

Mitchell R.H., Chakhmouradian A.R., Yakovenchuk V.N. «Nioboloparite»; a re-investigation and discreditation // *Canad. Miner.*, 1996, v. 34, p. 991—999.

Sharygin V.V., Sobolev N.V., Channer Dominic M.De R. Oscillatory-zoned crystals of pyrochlore-group minerals from the Guaniamo kimberlites, Venezuela // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 976—985.

Suk N.I., Kotelnikov A.R., Kovalsky A.M. Iron-magnesium minerals from differentiated rocks of Lovozersky alkaline massif // *Geochem., Miner. Petrol.*, 2009, v. 47, p. 97—107.

Watkinson D.H. Experimental studies bearing on the origin of alkalic rock—carbonatite complexes and niobium mineralization at Oka // *Canad. Miner.*, 1970, v. 10, p. 350—361.

Webster J.D. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: effects of melt composition at 2 kbar and 800 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, p. 679—687.

*Рекомендована к печати 18 октября 2012 г.
В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию 1 февраля 2011 г.,
после доработки — 15 октября 2012 г.*