

УДК 549.65

## О КРИСТАЛЛАХ ДЕЛЬХАЙЕЛИТА ИЗ РИСЧОРРИТОВ ПЛАТО РАСВУМЧОРР (ХИБИНСКИЙ МАССИВ)

М.Н. Соколова, Н.Н. Смольянинова, Т.И. Голованова

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, azarova@igem.ru

Н.В. Чуканов

Институт проблем химической физики РАН, п. Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru

М.Т. Дмитриева

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Мелкие (до 0.2x0.3x2 мм) хорошо образованные, иногда двухконечные, кристаллы дельхайелита найдены в Хибинском массиве в крупнокристаллических фенакситовых обособлениях среди рисчорритов на плато Расвумчорр. Кристаллы призматические, удлиненные по оси *c*, в разной степени уплощенные по оси *b*; установлено 10 простых форм (измерены впервые). Параметры ромбической ячейки:  $a = 6,52(1)$ ;  $b = 24,83(6)$ ;  $c = 7,07(1)\text{Å}$ ;  $V = 1144,95\text{Å}^3$ . Изученный дельхайелит характеризуется наиболее высоким из известных для дельхайелита содержанием щелочей; содержание  $\text{H}_2\text{O}$  (по данным ИК-спектроскопии и химических анализов) незначительно, особенно в серых, наиболее темных, кристаллах, представляющих собой неизмененный дельхайелит. Приведены проиндифференцированная дебаеграмма (наиболее интенсивные линии: 3,10 (10); 3,03 (9); 2,87 (9); 1,910 (10); 1,630 (10)) и ИК-спектр.

В статье 3 таблицы, 2 рисунка и список литературы из 14 названий.

Хорошо образованные мелкие (до 0.2x0.3x2 мм) кристаллы дельхайелита, иногда двухконечные, найдены в крупнокристаллических обособлениях ультраагпаитовых минералов среди рисчорритов на плато Расвумчорр (рудник Центральный). Дельхайелит, *Cl*- и *F*-содержащий алюмосиликат *Ca* и щелочей, впервые был найден М.Д. Дорфманом в 1952 году в пегматитах среди массивных уртитов штольни Материальная (гора Юкспор) и описан им под названием «минерал №3» (Дорфман, 1958). В 1959 году был описан (Sahama and Nytonen, 1959) новый минерал дельхайелит из кальсилитсодержащих меллит-нефелиновых лав вулкана Шахеру (ДР Конго). С этого времени для хибинского «минерала №3», близкого, хотя и не вполне идентичного дельхайелиту из Конго, было принято название дельхайелит (Дорфман, 1962). Минерал оказался довольно распространенным в массивных уртитах и рисчорритах, вмещающих апатито-нефелинитовые породы (Костылева-Лабунцова и др., 1978). Пластинчатые слюдоподобные выделения дельхайелита достигают 10 см в длину и образуют иногда крупные (до 30 см) мономинеральные скопления.

Найденные нами кристаллы дельхайелита приурочены к маломощным ветвящимся прожилковидным (до 4 см) и гнездообразным (до 7 см в поперечнике) крупнокристаллическим обособлениям с неровными и нечеткими границами. Они сложены фенакситом, среди которого отмечаются ломоносовит, виллиомит, джерфишерит, расвумит. Серые, светло-се-

рые и бесцветные кристаллы дельхайелита образуют включения в фенаксите (Соколова и др., 1993). Кроме того, в пустотах среди крупнокристаллических агрегатов фенаксита встречаются еще более мелкие (до 0.1x0.2x1 мм) кристаллы дельхайелита, нарастающие на призматические кристаллы фенаксита (размер их в среднем 4x5x8 мм) наиболее широкой гранью.

На двукружном гониометре Гольдшмидта измерено 5 бесцветных и серых полупрозрачных кристаллов (табл. 1). Символы граней определены методом двойных отношений косинусов (метод Вульфа), проверены вычислением по тригонометрическим формулам. В принятой установке отношение осей  $a:b:c = 0.8101:1:0.866$ . Они ближе всего к структурной установке Чирагова и Мамедова (1974) ( $a:b:c = 0.266:1:0.288$ ), отличаясь в 3 раза большими отрезками по осям *a* и *c*.

Таблица 1. Координаты граней кристаллов дельхайелита

Символы граней	Данные измерений (средние значения)		Вычисленные координаты	
	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
010	0°00'	90°00'	0°00'	90°00'
160	11 36	90 00	11 50	90 00
340	42 42	90 00	42 10	90 00
110	50 59	90 00	51 00	90 00
025*	0 00	20 30	0 00	19 06
011*	0 00	40 30	0 00	40 54
223*	50 54	41 10	51 00	42 30
111	50 59	53 59	51 00	54 00
443*	50 54	62 00	51 00	61 24
322*	60 40	58 56	61 42	61 18

\* Встречены только на одном кристалле

Как показали измерения, призматические кристаллы дельхайелита удлинены по оси  $c$  и уплощены в разной степени по оси  $b$  (рис. 1). В призматическом поясе наиболее развита грань (010), по которой отчетливо выражена спайность; остальные грани очень узкие.

Параметры ромбической ячейки исследуемого дельхайелита близки к определенным ранее для других образцов:  $a = 6.52(1)$ ;  $b = 24.83(6)$ ;  $c = 7.07(1)\text{Å}$ ;  $V = 1144.95\text{Å}^3$ . Дебаеграмма содержит более 50 линий (табл. 2).

Химические анализы четырех кристаллов дельхайелита (микронд, Самеса MS-46) приведены в таблице 3, где даны также анализы Хибинского пластинчатого дельхайелита, минерала из Конго и гидродельхайелита.

Как известно, дельхайелит легко гидратируется. Во всех известных анализах присутствует  $\text{H}_2\text{O}$  (до 2 мас.%), свидетельствующая о позднегидротермальном или о гипергенном изменении минерала, приводящем к образованию гидродельхайелита (Чирагов, 1978; Дорфман, Чирагов, 1979). При этом происходят вынос  $\text{Na}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$  и, частично,  $\text{K}$  (Чирагов, Мамедов, 1974; Рагимов и др., 1980; Canillo *et al.*, 1970).

В кристаллах дельхайелита вода не могла быть определена ввиду исключительно малого количества материала. В связи с этим произведено сравнительное изучение ИК-спектров исследуемых кристаллов и образцов крупнопластинчатого дельхайелита с известным содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  (ан. 6 в табл.

3), а также гидродельхайелита, отличающегося наиболее высоким содержанием воды (ан. 8 в табл. 3).

ИК-спектры (рис. 2) регистрировали на спектрофотометре Specord 75-IR в диапазоне  $400 - 4000\text{ см}^{-1}$ . В качестве эталонов использовали аммиак и полистирол. Образцы готовили по стандартной методике таблетирования с KBr. Спектр KBr автоматически вычитался. В области  $500 - 800\text{ см}^{-1}$  (наиболее чувствительной к тонким структурным особенностям силикатов) все образцы дельхайелита дают один и тот же набор узких полос с максимумами поглощения при  $590, 607 - 608, 635 - 636, 662 - 665$  и  $701 - 703\text{ см}^{-1}$ . В области колебаний воды ИК-спектры крупнопластинчатого дельхайелита и исследуемых кристаллов идентичны (рис. 2, спектр 1): присутствуют слабая широкая полоса валентных колебаний в диапазоне  $3300 - 3700\text{ см}^{-1}$  и две слабые полосы  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$  деформационных колебаний в частотных интервалах  $1560 - 1585$  и  $1625 - 1640\text{ см}^{-1}$ . Наличие двух типов валентных углов  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$  говорит о разнотипности воды в дельхайелите. Сравнимые образцы незначительно различаются лишь по положению максимума в интервале  $1070 - 1090\text{ см}^{-1}$  (соответственно  $1077$  и  $1086\text{ см}^{-1}$ ). В этом интервале проявляются валентные колебания мостика  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , а также валентные колебания групп  $\text{SO}_4$ . Возможно, данные образцы различаются по содержанию сульфатных анионов (в этих образцах сера не определялась).

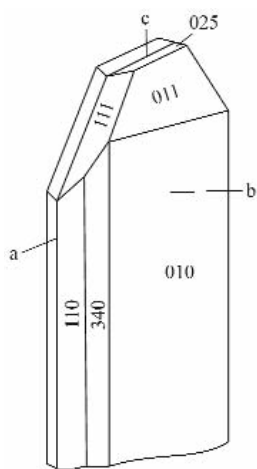
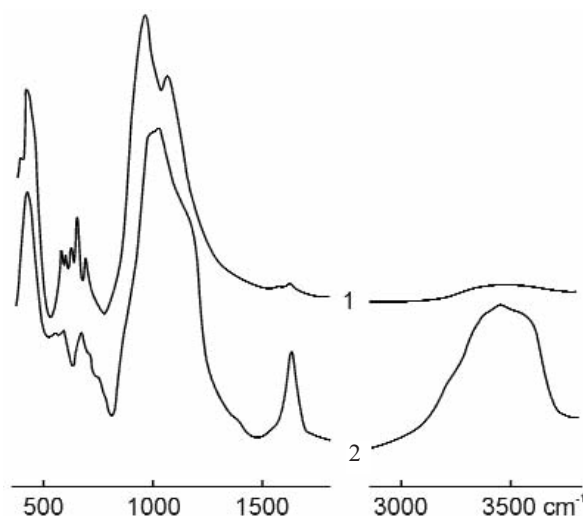


Рис. 1. Кристалл дельхайелита из включений в фенаксите

Рис. 2. ИК-спектры дельхайелита (1) и гидродельхайелита (2)



ИК-спектр гидродельхайелита резко отличается от спектра дельхайелита во всем диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о существенных изменениях дельхайелита в процессе образования гидродельхайелита, затрагивающих не только крупные катионы и воду, но и всю ковалентно-связанную систему (двойной слой). В частности, наряду с сериями слабозрешенных сильных полос валентных колебаний воды (3325–3520 см<sup>-1</sup>) и полосой деформационных колебаний воды (1640 см<sup>-1</sup>), в спектре гидродельхайелита присутствует хорошо выраженное плечо при 3210 см<sup>-1</sup>, а также очень слабо проявленные плечи при 3040 и 1715 см<sup>-1</sup>, которые могут свидетельствовать о существовании кислотно-основного равновесия типа: Si–O–H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O ↔ Si–O + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Наряду с дельхайелитом и гидродельхайелитом, в пегматитах Хибин существует ряд второстепенных минералов с промежуточной степенью гидратации, дающих индивидуальные наборы узких полос в диапазоне 500–800 см<sup>-1</sup>.

Как показали анализы, изученный дельхайелит характеризуется наиболее высоким из известных для дельхайелита содержанием калия (Дорфман, 1958; Костылева-Лабунцова и др., 1978; Агеева, 2002; Агеева, Боруцкий, 2004; Шарыгин, 2002; Пеков, Подлесный, 2004). Причем, содержания калия в рассматриваемом мелкокристаллическом дельхайелите, образуемом включения в фенаксите, выше по сравнению с акцессорным дельхайелитом из рисчорритов. В последнем, впервые проанализированном О.А. Агеевой (2002), установлено 17.32–18.87 мас.% K<sub>2</sub>O, или 3.35–3.65 К на формулу (микросондовые анализы, 16 образцов). Содержание K<sub>2</sub>O непостоянно и всегда превышает теоретическое значение в расчете на формулы: K<sub>7</sub>(Na<sub>3</sub>Ca)Ca<sub>4</sub>[AlSi<sub>7</sub>O<sub>19</sub>]<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (Canillo *et al.*, 1970) и K<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>[(AlSi)<sub>8</sub>O<sub>19</sub>](F,Cl)<sub>2</sub> (Чирагов, Мамедов, 1974). Такое несоответствие отмечалось и ранее (Агеева, 2002; Агеева, Боруцкий, 2004; Шарыгин, 2002), а для дельхайелита

**Примечания:** \* – в сумму анализа входят также (мас. %): BeO – 0.17; REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.11; S – 0.06. \*\* – в сумму анализа входит SO<sub>3</sub> – 1.31 мас. %. Ан. 1–4 – кристаллы дельхайелита из рисчорритов, плато Расвумчорр; аналитик Т.И. Голованова; 5, 6 – крупнопластинчатый дельхайелит: 5 – из пегматита в массивном уртите, гора Юкспор, аналитик Л.Д. Никитина (Дорфман, 1958), 6 – из пегматита в рисчоррите, Апатитовый цирк горы Расвумчорр; аналитик Г.М. Варшал (Костылева-Лабунцова и др., 1978); 7 – пластинчатый дельхайелит из кальсилитсодержащих меллилит-нефелинитовых лав вулкана Шахеру, ДР Конго (Sahata, Nytonen, 1959); 8 – гидродельхайелит из пегматита в рисчоррите, Апатитовый цирк горы Расвумчорр; аналитик Г.М. Варшал (Костылева-Лабунцова и др., 1978)

Таблица 2. Рентгенографические данные для дельхайелита из рисчорритов плато Расвумчорр (Fe-излучение, D=114.6 мм)

hkl	I	d (Å)	hkl	I	d (Å)	hkl	I	d (Å)
200	5	12.94	322	4	2.303	233	2	1.585
110	1	6.71	802	4	2.258	314	3	1.565
400	1	6.24	003	6	2.176	433	4	1.547
–	2	6.04	303	7	2.103	342	5	1.527
301	1	5.07	431	0.5	2.089	533	5	1.522
401	2	4.43	11.1.1	4	2.045	442	7	1.503
311	2	4.10	912	5	2.003	633	0.5	1.492
411	1	3.79	722	2	1.975	124	2	1.479
601	1	3.49	032	10	1.910	804	6	1.444
511	7	3.44	731	2	1.880	14.2.2	1	1.429
220	6	3.36	023	7	1.851	814	5	1.414
102	6	3.24	223	3	1.833	624	2	1.395
710	3	3.19	930	6	1.792	724	5	1.369
800	10	3.10	14.0.0	2	1.778	11.4.1	2	1.362
121	9	3.03	040	7	1.757	942	7	1.354
112	7	2.94	632	7	1.732	824	2	1.339
402	9	2.87	903	3	1.710	651	3	1.309
801	7	2.815	440	3	1.701	052	3	1.297
421	7	2.753	623	2	1.687	252	2	1.291
502	3	2.712	10.3.1	1	1.655	332	2	1.282
412	5	2.660	104	10	1.630	452	3	1.271
621	7	2.458	033	2	1.598			

Таблица 3. Химический состав дельхайелита и гидродельхайелита (мас.%)

№ обр.	1	2	3	4	5	6	7	8
компоненты								
Na <sub>2</sub> O	7.29	7.04	7.20	7.45	6.88	6.52	3.20	0.22
K <sub>2</sub> O	20.20	20.14	20.75	19.91	17.94	18.37	9.27	6.13
CaO	13.02	12.74	12.77	12.59	14.55	14.52	7.99	12.72
SrO	0.41	0.21	0.47	0.09	0.12	–	–	0.22
MgO	0.00	0.04	0.00	0.08	0.14	0.17	1.03	0.21
MnO	0.13	0.14	0.09	0.12	0.08	0.10	0.07	0.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69	0.55	0.53	0.57	0.67	0.54	2.72	0.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.76	5.52	5.99	6.26	6.48	6.59	9.22	8.46
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	Сл.	0.09	0.01
SiO <sub>2</sub>	47.42	47.02	46.67	48.11	46.36	46.34	52.60	55.53
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	1.23	1.49	5.93	5.58
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	1.06	0.42	3.35	9.62
F	2.31	2.41	2.49	2.59	2.81	2.80	0.33	–
Cl	3.69	3.89	3.99	3.83	3.47	3.42	3.91	0.15
-O=F <sub>2</sub>								
Cl <sub>2</sub> S	1.83	1.88	1.95	1.89	1.99	1.94	1.01	0.03
Сумма	99.09	97.85	99.20	99.71	100.21*	99.34	100.01**	99.65
Формульные коэффициенты (расчет на сумму Si + Al = 8)								
Na	2.09	2.04	2.08	2.08	1.98	1.87	0.78	0.05
K	3.80	3.84	3.94	3.66	3.39	3.46	1.49	0.96
Ca	2.06	2.04	2.04	1.94	2.31	2.30	1.08	1.66
Sr	0.04	0.02	0.04	0.01	0.01	0.00	–	0.02
Mg	0.00	0.01	0.00	0.02	0.03	0.04	0.19	0.04
Mn	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Fe	0.08	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.26	0.06
Al	1.00	0.97	1.05	1.06	1.15	1.13	1.37	1.22
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Si	7.00	7.03	6.95	6.94	6.87	6.85	6.63	6.78
F	1.08	1.14	1.17	1.18	1.32	1.31	0.13	–
Cl	0.92	0.99	1.01	0.94	0.87	0.86	0.84	0.03

изученных кристаллов оно еще больше (до 3.94 К на формулу). По-видимому, положение К в структуре требует уточнения.

Для изученного нами дельхайелита не характерны избыток Са и дефицит Na, отмечавшиеся для пластинчатого дельхайелита (Шарыгин, 2002).

Оригинальный материал дельхайелита из Конго (анал. 7, табл. 3) оказался частично измененным; он отличается более низким содержанием щелочей и высоким содержанием  $H_2O$ , занимая по составу промежуточное положение между собственно дельхайелитом и гидродельхайелитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-05-64139).

## Литература

- Агеева О.А. Типоморфизм акцессорных минералов и эволюция минералообразования в породах комплекса рихорритов (Хибинский массив). М., 2002. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. г.-м. н. 187 с.
- Агеева О.А., Боруцкий Б.Е. Кальсилит в породах Хибинского массива: морфология, парагенезис, условия образования // Новые данные о минералах. М.: Экост, 2004. Вып. 39. С. 40–50.
- Дорфман М.Д. Новые данные по минералогии Юкспора в Хибинских тундрах // Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1958. Вып. 1. С. 146–150.
- Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 167 с.
- Дорфман М.Д., Чирагов М.И. Гидродельхайелит — продукт гипергенного изменения дельхайелита // Новые данные о минералах СССР. 1979. Вып. 28. С. 172–175.
- Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дугкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978. Т. 2 (Минералы). С. 143–146.
- Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты) // Минералогический альманах. М.: Экост, 2004. Вып. 7. 176 с.
- Рагимов К.Г., Чирагов М.И., Мамегов Х.С., Дорфман М.Д. Кристаллическая структура гидродельхайелита // ДАН Азерб. ССР. 1980. Т. 36. №12. С. 49–51.
- Соколова М.Н., Сучкова Е.М., Власова Е.В., Голованова Т.И., Карташов П.М., Коваленко В.С. Новые данные о природном и синтетическом фенаксите // ДАН РАН. 1993. Т. 329. №2. С. 212–215.
- Чирагов М.И., Мамегов Х.С. Кристаллическая структура дельхайелита  $Ca_2Na_2K_3[(Si,Al)_8O_{19}](F,Cl)_2$  // Минер. сб. Львовского ГУ. 1974. №28. Вып. 1. С. 3–7.
- Чирагов М.И. Рентгенографическое исследование гидродельхайелита // Ученые записки Азерб. ССР. Сер. геол.-геогр. наук. 1978. №3. С. 26–28.
- Шарыгин В.В. Дельхайелит из пегматитов Хибинского массива и дельхайелитоподобный минерал из мелилитолитов вулкана Пиан ди Челле (Сан-Венанцо, Италия) // Геохимия магматических пород. Всероссийский семинар с участием стран СНГ. М. 2002. С. 105.
- Canillo E., Rossi G., Ungaretti L. The crystal structure of delhayelite // Rend. soc. Ital. miner. e petrol. 1970. Vol. 26. F. 1. P. 63–75.
- Sahama T.G., Hytonen M.A. Delhayelite, a new silicate from the Belgian Congo // Miner. Mag. 1959. Vol. 32. № 244. P. 6–9.