

## О ПОЗДНЕЙ БАРИЕВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ИЙОЛИТ-УРТИТАХ ГОРЫ ПОАЧВУМЧОРР ХИБИНСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ) И ПРОЦЕССАХ ЕЕ ФОРМИРОВАНИЯ

Ю.В. Азарова, Д.И. Кринов

ОАО «Вегущий научно-исследовательский институт химических технологий», Москва,  
azarova\_yu@mail.ru, krinov67@mail.ru

Для некоторых щелочно-ультраосновных пород Хибинского массива — ийолит-уртитов, локализованных у подножья г. Поачвумчорр на глубине примерно 250–280 м, обнаружена ассоциация высокобариевых минералов. Среди них установлен ряд редких минералов: арктит  $\text{Na}_3\text{BaCa}_7(\text{PO}_4)_6\text{F}_3$ , ханнешит  $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ba,Sr,REE,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ , буссенит  $\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{FeTi}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{CO}_3)(\text{OH})_3\text{F}$  и фаза, близкая по составу к буссениту. Дополнительное изучение показало предположительное отсутствие в ней углерода ( $\text{CO}_3$ -группировок) и, вероятно, более высокое содержание фтора. Возможно, эта фаза является высокофтористым безкарбонатным аналогом буссенита. Анализ состава, формы проявлений, морфологии перечисленных минералов и их соотношений с более ранними фазами позволило предположить их формирование на поздних стадиях минералообразования.

В статье 1 таблица, 5 рисунков, список литературы из 21 наименования.

Ключевые слова: ийолит-уртиты, бариевая минерализация, гидротермальные низкотемпературные процессы, Хибинский массив, арктит, ханнешит, буссенит.

### Введение

Породы ряда мельтейгит-уртитов широко распространены в щелочных (Хибинский и Ловозерский, Кольский п-ов) и щелочно-ультраосновных (Ковдор, Африканда, Озерная Варака, Вуориярви и др., Карелия; массив Арбарастах, Алданский щит, массивы Турьего мыса) массивах в России и за рубежом. Породообразующие минералы мельтейгит-уртитов представлены нефелином и диопсидом, эгирин-диопсидом, типичные акцессорные минералы — апатит, титанит, эвдиалит, лампрофиллит, иногда — шорломит, ильменит, пирротин, другие минералы отмечаются реже.

В Хибинском массиве щелочно-ультраосновные породы ряда мельтейгит-уртитов пространственно связаны с «Центральной дугой массива», расположенной между зонами распространения нефелиновых сиенитов различного состава — хибинитами (периферия массива) и лывочорритами с фойяитами (центр массива). Мельтейгит-ийолит-уртиты входят в состав двух комплексов пород: массивные разности относятся к комплексу массивных уртитов-рисчорритов-ювитов, а трахитоидные — к дифференцированному комплексу ритмично чередующихся мельтейгитов, уртитов и ийолитов (Арзамасцев и др., 1987). Как и в других щелочных и щелочно-ультраосновных массивах, породообразующие минералы в мельтейгит-уртитовых Хибинского массива представлены нефелином и эгирин-диопсидом, типичные акцессорные

минералы — титанит, эвдиалит, лампрофиллит, апатит. В ряду от мельтейгитов до уртитов состав пород различается соотношением нефелина и пироксенов.

Нами были исследованы образцы ийолит-уртитов Хибинского массива, собранные З.В. Шлюковой из керна скважины № 545 (интервал примерно 250–280 м), локализованной у подножья южного склона горы Поачвумчорр, близ восточного окончания оз. Малый Вудъявр, Шлюкова, 1986). Согласно рисунку 1, здесь могут проследиваться ийолиты из дифференцированного комплекса и полевошпатовые ийолиты. По соотношению породообразующих минералов — нефелина и пироксенов эти породы можно охарактеризовать как ийолит-уртиты. Пироксены представлены эгирин-геденбергитом (средний состав, мас. %:  $\text{SiO}_2$  50.49;  $\text{Na}_2\text{O}$  12.28;  $\text{FeO}$  25.24;  $\text{MgO}$  3.22;  $\text{CaO}$  6.23;  $\text{TiO}_2$  1.84;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.23), эгирин-диопсидом ( $\text{SiO}_2$  51.47;  $\text{Na}_2\text{O}$  7.03;  $\text{FeO}$  14.84;  $\text{MgO}$  15.79;  $\text{CaO}$  8.19;  $\text{MnO}$  1.07;  $\text{TiO}_2$  0.08;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.03), реже эгирином. Средний состав нефелина —  $\text{SiO}_2$  42.44;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  31.66;  $\text{Na}_2\text{O}$  16.31;  $\text{K}_2\text{O}$  6.39;  $\text{CaO}$  0.47;  $\text{FeO}$  1.34;  $\text{TiO}_2$  0.07. Акцессорные минералы — титанит, лампрофиллит, апатит, ильменит, пирротин, другие минералы редки. Полевой шпат в изученных образцах практически не отмечается. В данных ийолит-уртитовых массивах установлен целый ряд бариевых минералов, в том числе редких, ранее не описывавшихся в этих породах. Это такие минералы, как арктит, ханнешит, фаза близкая по составу к буссениту и собственно буссенит. Также нами обнаружен высокоба-

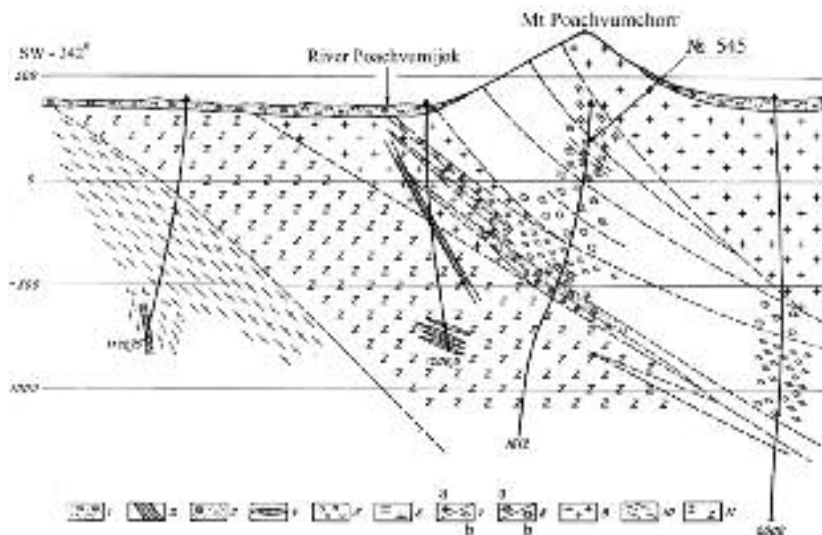


Рис. 1. Схематический разрез через толщу пород, включающую останец горы Поачвумчорр, включающую останец горы Поачвумчорр, вмещающих Хибинский массив, район горы Поачвумчорр, по Ф.В. Минакову (Шлюкова, 1986), дополненный авторами: 1 – четвертичные отложения, 2 – мончикит, 3 – уртит сфен-апатитовый трахитоидный, 4 – апатитовая минерализация, 5 – уртит массивный, 6 – малиновый трахитоидный, 7 – ийолит полевошпатовый трахитоидный (а), ийолит трахитоидный (b), 8 – уртит полевошпатовый трахитоидный (а), уртит трахитоидный (b), 9 – рихоррит массивный, 10 – хибинит трахитоидный, 11 – роговик.

риевый лампрофиллит, образующий мелкие пластинчатые зерна среди породообразующих минералов.

Для арктита  $\text{Na}_3\text{BaCa}_7(\text{PO}_4)_6\text{F}_3$  до настоящего момента были известны две его находки в Хибинском массиве – в пегматоидном прожилке, секущем мельтейгит-уртиты и рихорриты в долине реки Вуоннемийок (Хомяков и др., 1981) и в нефелин-содалит-микроклин-эгириновом прожилке в урритах на горе Коашва (Yakovenchuk *et al.*, 2005).

Для ханнешита  $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{REE}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ , группа бурбанкита, было известно четыре находки. Все они были связаны с карбонатитами. Первая его находка была в мелкозернистом карбонатите массива Ханнешин, Афганистан (Еременко, Белько, 1982), остальные три – на Кольском п-ове: в кальцит-биотитовом прожилке из керна скважины с побережья залива Тульйлухт в районе карбонатитового штока Хибинского массива (Пеков и др., 1998), в полостях кальцит-шортитовых карбонатитов Ковдора (Иванюк и др., 2002) и в виде включений в апатите из кальцит-амфибол-клинопироксеновой породы, массива Африканда (Zaitsev, Chakmouradian, 2002).

Бурбанкит из пород Хибинского массива в ранее опубликованных работах описывался неоднократно, но в большинстве случаев в метасоматитах и гидротермальных прожилках пород и менее бариевый (Минералогия Хибинского массива, 1978; Yakovenchuk *et al.*, 2005). Высокобариевые минералы ряда бурбанкит-ханнешит отмечены в нескольких других массивах Кольского п-ова, преимущественно в связи с карбонатитами (массивы Вуориярви и Африканда), и в карбонатито-

вых породах массива Ханнешин (Беловицкая, Пеков, 2004; Пеков и др., 1998; Zaitsev, Chakmouradian, 2002).

Буссенит  $\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{FeTiSi}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)(\text{OH})_3\text{F}$  – крайне редкий титаносиликат, внешне напоминающий лампрофиллит. До последнего времени он считался эндемиком месторождения Кукисвумчорр Хибинского массива и был описан лишь один раз, в центральной зоне содалит-натролит-кальцитового прожилка, секущего уртиты близ контакта с апатитовой породой (Хомяков и др., 2001). Его слоистая бафетиситоподобная структура с межпакетным слоем  $(\text{NaBaCO}_3\text{F})$  имеет специфический компонент – группу  $\text{CO}_3$  – не установленный более ни в одном из слоистых силикатов. Этот компонент приурочен к границе между центральной (NaF) и периферическими (Ba) частями межпакетного слоя.

Установленный в изученных ийолит-урритах буссенитоподобный минерал из-за неполных данных в более ранних публикациях нами был идентифицирован как собственно буссенит (Азарова, Кринов, 2009). Однако предпринятое дополнительное изучение показало, что здесь, возможно, наблюдается другой минерал, очень близкий по составу к буссениту, но, вероятно, без углерода ( $\text{CO}_3$  группировок) и с несколько более высоким содержанием фтора, чем в собственно буссените (Хомяков и др., 2001). Его состав примерно отвечает упрощенной формуле  $\text{Na}_2(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{FeTi}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_4\text{F}_2$ . В охарактеризованной ассоциации отмечается также идентичная ему, в целом, но стронций-доминантная фаза.

Таблица 1. Химические составы арктита, ханнешита, бурбанкита, буссенита и высокофтористого безкарбонатного аналога буссенита в ийолит-уртитах г. Поачвумчорр Хибинского массива, по результатам энерго-дисперсионного анализа (данные авторов) и литературным данным, мас. %

Фазы	Ханнешит	Бурбанкит	Арктит	Арктит	Буссенит	Буссенит(?)	Высоко-фтористый аналог буссенита	Sr-аналог буссенитоподобной фазы
	Сред. <sup>1</sup> Пределы	Сред. <sup>2</sup> Пределы	Сред. Сред. <sup>3</sup> Пределы	Сред. Сред. <sup>4</sup> Пределы	Сред. Сред. <sup>5</sup> Пределы	Сред. <sup>5</sup> Пределы	Сред. <sup>5</sup> Пределы	Сред. <sup>5</sup> Пределы
Na <sub>2</sub> O	<b>10.32</b> 9.14-11.36	<b>11.04</b> 10.80-11.28	<b>13.73 13.71</b> 12.52-14.25	<b>8.98 12.32</b> 11.05-13.27	<b>11.60</b> 10.60-12.59	<b>11.05</b> 10.21-12.16		
K <sub>2</sub> O	<b>0.66</b> 0.41-1.03	<b>0.92</b> 0.89-0.95	— — —	<b>0.65 0.15</b> 0.00-0.32	<b>0.20</b> 0.01-0.03	<b>0.10</b> 0.00-0.22		
CaO	<b>5.36</b> 4.28-6.24	<b>5.48</b> 5.11-5.84	<b>32.98 31.99</b> 30.05-33.91	<b>1.56 2.51</b> 2.08-2.64	<b>2.82</b> 2.81-2.83	<b>2.18</b> 2.03-2.26		
SrO	<b>5.57</b> 4.03-7.38	<b>23.65</b> 21.45-21.84	<b>0.62</b> — —	<b>6.78 11.96</b> 10.10-12.93	<b>13.43</b> 13.23-13.62	<b>14.53</b> 13.58-15.66		
BaO	<b>31.61</b> 29.17-33.23	<b>13.74</b> 13.41-14.07	<b>13.33 12.87</b> 12.25-13.44	<b>28.79 19.47</b> 16.52-21.78	<b>20.07</b> 19.64-20.50	<b>16.63</b> 16.01-17.63		
MgO	— — —	— — —	— — —	— <b>0.22</b> 0.00-0.83	<b>0.64</b> 0.00-1.28	<b>0.04</b> 0.00-0.12		
FeO*	— — —	<b>0.54</b> 0.64—0.43	— — —	<b>6.77 11.50</b> 10.73-12.51	<b>10.82</b> 10.63-11.00	<b>10.68</b> 10.26-10.72		
MnO	— — —	— — —	— — —	<b>4.68 2.30</b> 1.91-3.00	<b>1.71</b> 1.55-1.86	<b>2.27</b> 1.95-2.64		
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>7.86</b> 7.32-8.53	<b>6.32</b> 6.20-6.43	— — —	— — —	— — —	— — —		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>4.56</b> 4.00-5.30	<b>3.44</b> 3.67-3.21	— — —	— — —	— — —	— — —		
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>1.11</b> 0.79-1.56	<b>1.87</b> 1.79-1.94	— — —	— — —	— — —	— — —		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— — —	— — —	— — —	— <b>0.13</b> 0.00-0.29	— — —	— — —		
SiO <sub>2</sub>	— — —	— — —	— — —	<b>18.01 19.54</b> 18.27-22.27	<b>20.03</b> 19.90-20.16	<b>18.64</b> 17.79-18.99		
TiO <sub>2</sub>	— — —	— — —	— — —	<b>11.57 11.72</b> 10.83-12.26	<b>12.76</b> 12.19-13.33	<b>12.22</b> 11.52-13.00		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	— — —	— — —	— — —	<b>1.04</b> — —	<b>0.40</b> 0.39-0.40	— — —		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	— — —	— — —	<b>36.48 35.46</b> 34.22-36.59	— — —	— — —	— — —		
F	— — —	— — —	<b>5.27</b> — —	<b>2.79</b> Н.о. Н.о.	<b>5.51</b> 4.70-6.31	<b>Н.о. Н.о.</b>		
Σ**	<b>67.06</b> —	<b>64.98</b> —	<b>102.41 94.03</b> —	<b>89.28 91.82</b> —	<b>99.96</b> —	<b>88.36</b> —		

Примечания: \* — все железо было определено как FeO; \*\* — количества H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> прямым методом не определялись, в сумме не учитывались; для ханнешита и бурбанкита средние содержания CO<sub>2</sub> = 28.61 и 30.68%, соответственно — рассчитаны по формулам минералов, исходя из суммы зарядов, равной 10; для буссенита, по данным Хомякова и соавторов (2001), содержание CO<sub>2</sub> = 5.76, содержание H<sub>2</sub>O = 3.90. Проверк — содержание элемента ниже порога определения данным методом. Н.о. — элемент не определяется.

<sup>1</sup> — из 6 определений; <sup>2</sup> — из 5 определений; <sup>3</sup> — из 7 определений; <sup>4</sup> — из 13 определений; <sup>5</sup> — из 5 определений.

## Высокобариевые минералы в ийолит-уртитах г. Поачвумчорр Хибинского массива

Арктит в ийолит-уртите установлен в виде агрегатов пластинчатых кристаллов, приуроченных к трещинам в зернах нефелина, размер агрегатов не превышает 100 – 120 мкм (рис. 2). Минерал ассоциирует с баритолампрофиллитом, высоко-стронциевым апатитом, ханнешитом, катаплеитом и вадеитом. При его первой находке в пегматоидном прожилке, секущем ийолит-уртиты и рисчорриты, была отмечена сходная ассоциация минералов (Хомяков и др., 1981). В нашем случае арктит наблюдается на стыке зерен нефелина. Иногда арктит приурочен к мелким трещинкам в зернах нефелина, в ряде случаев развивается даже по их поверхности, следов

реакционного взаимодействия с нефелином не отмечено.

Химический состав арктита и всех других высокобариевых минералов, установленных в ийолит-уртитах горы Поачвумчорр, изучен с использованием сканирующего микроскопа CamScan с энерго-дисперсионным спектрометром Link и анализатором AN 10000, HV 25 кВ, ток зонда (пучка) 2 нА. Состав приведен в таблице. Он, в среднем, отвечает следующей эмпирической формуле: Na<sub>5,16</sub>(Ca<sub>6,85</sub>Na<sub>0,15</sub>)<sub>7,00</sub>Ba<sub>1,01</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>3,03</sub> (расчет формулы произведен на P = 6, количество фтора вычислено по баланс зарядов в формуле). Формула голотипного арктита, рассчитанная таким же способом, очень близка к нашим результатам: Na<sub>5,17</sub>(Ca<sub>6,87</sub>Sr<sub>0,07</sub>)<sub>6,94</sub>Ba<sub>1,01</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2,94</sub>. Таким образом, средний состав изученного арктита (см. табл. 1) практически идентичен составу

голотипного образца арктиита, определенному с использованием метода мокрой химии (Хомьяков и др., 1981).

Ханнешит в уртитах образует крайне мелкие изометричные выделения (8–10 мкм) на стыке зерен акцессорного катаплеита с редкими вростками вадеита (рис. 3). Каких-либо следов взаимодействия с окружающими минералами не наблюдается. Ассоциирующий с ханнешитом высокобариевый бурбанкит здесь образует более крупные выделения – 30–50 мкм. Он ассоциирует с другими поздними REE-карбонатами ряда анкилит-(Се) – кальциоанкилит-(Се), карбоцернаитом и близким к ремондиту-(Се) минералом, которые нарастают на игольчатые кристаллы ринкитоподобного минерала, локализованного в интерстициях между зернами эгирин-геденбергита и нефелина (рис. 4).

Ханнешит, установленный в ийолит-уртитах г. Поачвумчорр, по содержанию ВаО (в среднем 29–33 мас.%, табл.) более близок к ханнешиту, описанному в карбонатитах массива Ханнешин (Еременко, Белько, 1982) и массива Ковдор (Иванюк и др., 2002), который содержит 30–36 и 32 мас.% ВаО соответственно, чем к ханнешиту из карбонатитов Африканды (24 мас.% ВаО) и Хибин (23 мас.%

ВаО) (Zaitsev, Chakhmouradian, 2002; Пеков и др., 1998). Однако от находок в массиве Ковдор изученный минерал отличается более низкими концентрациями стронция (табл. 1). Средний состав ханнешита из уртитов отвечает эмпирической формуле:  $(\text{Na}_{2.55}\text{Ca}_{0.35}\text{K}_{0.11})_{3.01}(\text{Ba}_{1.58}\text{Sr}_{0.41}\text{Ca}_{0.38}\text{Ce}_{0.37}\text{La}_{0.21}\text{Nd}_{0.05})_{3.00}(\text{CO}_3)_{5.00}$  (формула рассчитана на сумму зарядов, равную 10). Подобные составы ханнешита ранее отмечались в литературе (Беловицкая, Пеков, 2004), при пересчете аналогичным образом на формулу они дают сходные формулы.

В бурбанките, установленном в тех же образцах, что и ханнешит, содержание ВаО – около 13–14 мас.%, SrO – 21–22 мас.% (Sr/Ba = 2–3). Его средний состав отвечает формуле:  $(\text{Na}_{2.55}\text{Ca}_{0.30}\text{K}_{0.14}\text{Fe}_{0.05})_{3.05}(\text{Sr}_{1.50}\text{Ba}_{0.64}\text{Ce}_{0.26}\text{La}_{0.15}\text{Nd}_{0.08}\text{Ca}_{0.40})_{3.05}(\text{CO}_3)_{5.00}$  (формула рассчитана на сумму зарядов, равную 10, аналогично формуле ханнешита). Подобные составы также ранее отмечались для бурбанкитов (Беловицкая, Пеков, 2004).

Видно, что бурбанкит, установленный в ийолит-уртитах, характеризуется относительно высоким содержанием бария, в то время как для большинства более ранних находок бурбанкита в метасоматитах и гидротермалитах Хибинского массива concentra-

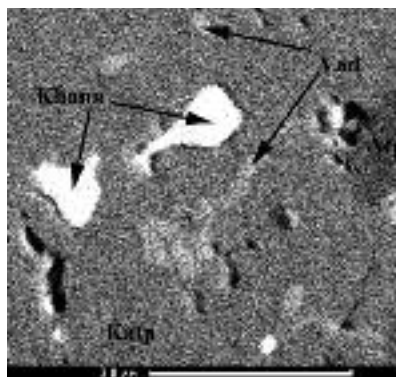
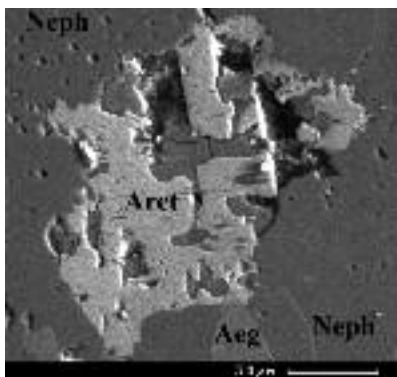


Рис. 2. Выделения арктиита в ийолит-уртитах, г. Поачвумчорр, Хибинский массив. Arct – арктиит, Aeg – эгирин, Neph – нефелин. В отраженных электронах.

Рис. 3. Выделения ханнешита в ийолит-уртитах (там же). Khann – ханнешит, Vad – вадеит, Katr – катаплеит, Aeg – эгирин. В отраженных электронах.

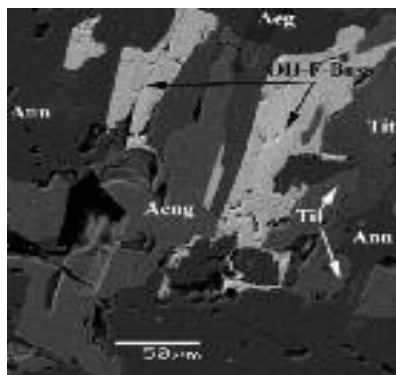
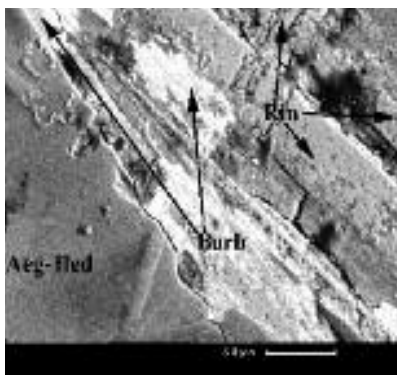


Рис. 4. Проявления бурбанкита в ийолит-уртитах. Rin – ринкит, Burb – бурбанкит, Aeg-Hed – эгирин-геденбергит. В отраженных электронах.

Рис. 5. Высокофтористый безкарбонатный аналог буссенита в ийолит-уртитах среди зерен эгирина, титанима и энigmatита (г. Поачвумчорр, Хибинский массив). OH-F-Buss – высокофтористый аналог буссенита, Ann – аннит, Aeg – энigmatит, Tit – титаним, Aeg – эгирин. В отраженных электронах.

ция ВаО составляет всего лишь 2–8 мас.% (Минералогия Хибинского массива, 1989; Yakovenchuk *et al.*, 2005)). Подобные изученным высокобариевые разности отмечены в карбонатах массива Вуориярви. Они содержат 12–16 мас.% ВаО (Беловицкая, Пекков, 2004; Бородин, Капустин, 1962; Субботин и др., 1999).

*Буссенитоподобный высокофтористый (?) минерал* установлен в виде тонко-пластинчатых кристаллов от 60–70 мкм до 100–200 мкм с совершенной спайностью, хорошо различимой под сканирующим микроскопом при больших увеличениях. Он формируется в интерстициях между зернами аннита, в ассоциации с титанитом, энигматитом, эгирином и эгирин-геденбергитом, а также на контактах зерен титанита и энигматита с эгирин-геденбергитом и аннитом (рис. 5). Соотношения с минералами ийолит-уртитов указывают на более позднее образование этого минерала и по отношению к пироксенам и нефелину, и по отношению к титаносиликатам.

*Буссенит* идентифицирован нами ориентировочно. Морфология его зерен и химический состав (см. ниже) близки к таковым для ранее описывавшегося буссенита (Хомяков и др., 2001). Кроме того, исходя из некоторых вариаций состава, нам представляется правомерным предположить, что в изученных образцах может присутствовать как описанная выше буссенитоподобная фаза, так и собственно буссенит.

Состав буссенитоподобного минерала определяется на сканирующем микроскопе CamScan, ЭДС Link и анализатором AN 10000, а также сканирующем микроскопе JSM-5610LV, анализатор INCA-450, HV 25 кВ, ток зонда порядка 0.1 пА. Эталоны для последнего: Na – накафит, Mg – MgO, Si – Si<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, K – KCl, Ca – накафит, Ti – TiO<sub>2</sub>, Mn – Mn(met), Fe – FeS<sub>2</sub>, Sr – SrSO<sub>4</sub>, Nb – Nb(met), Ba – BaSO<sub>4</sub>. Из-за того, что изучаемая фаза формирует, в большинстве случаев, довольно мелкие и всегда тонкие пластинчатые выделения, весьма сходные по внешнему облику с лампрофиллитом, нам пока не удалось выделить его чистую монофракцию, пригодную для изучения методом ИК-спектроскопии. Поэтому присутствие или отсутствие CO<sub>3</sub>-групп нами определялось косвенно, с использованием сканирующего микроскопа JSM-5610LV. Полученные данные позволили предположить либо отсутствие, либо низкое содержание углерода. Однако этот вопрос остается открытым до ИК-спектроскопического исследования.

Содержание фтора было определено также на JSM-5610LV, анализатор INCA-450, при тех же параметрах съемки, детектор с ультратонким окном, с использованием в качестве эталона BaF<sub>2</sub>.

Основная особенность состава данного минерала – несколько более высокое содержание фтора – примерно 5–6%, а не 2–3%, как в собственно буссените (конечно, следует учитывать отсутствие точного анализа на присутствие CO<sub>3</sub>-групп). Главным образом, именно эта особенность позволяет считать этот минерал высокофтористым, возможно, безкарбонатным аналогом буссенита.

Отличительной чертой безкарбонатного аналога буссенита (как и собственно буссенита, ассоциирующего с ним) является также более значительное содержание Na<sub>2</sub>O, чем в буссените А.П. Хомякова (2001): 11–12 мас.% (в собственно буссените 12.34 мас.%), а не 8–9 мас.%, (см. табл. 1). Возможно, это обусловлено локальными особенностями условий формирования этих минералов – ийолит-уртиты, в целом, высоконатриевые породы, буссенит и его аналог находятся в тесной ассоциации с высоконатриевыми минералами (энигматитом, эгирином и эгирин-геденбергитом, иногда нефелином). Учитывая, что было проведено два независимых определения составов буссенитоподобных минералов на двух различных приборах, и они дали практически совпадающие содержания натрия, можно говорить о действительно значительном содержании натрия, а не об артефакте из-за ошибки измерения. Для высокофтористого аналога буссенита установлено также более значительное, чем в буссените А.П. Хомякова, содержание SrO (13–14 мас.% вместо 6–7 мас.%) и более низкое – ВаО (19–20 мас.% и 28 мас.% соответственно) (см. табл. 1).

При пересчете на сумму катионов 8 состав высокофтористого буссенитоподобного минерала, в среднем, отвечает эмпирической формуле: (Na<sub>1.98</sub>K<sub>0.02</sub>)<sub>2.00</sub>(Ba<sub>0.76</sub>Sr<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.29</sub>Na<sub>0.20</sub>)<sub>2.00</sub>(Fe<sub>0.83</sub>Mn<sub>0.14</sub>Mg<sub>0.09</sub>)<sub>1.06</sub>(Ti<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.06</sub>Nb<sub>0.02</sub>)<sub>1.00</sub>[Si<sub>1.94</sub>O<sub>7</sub>](OH)<sub>3.94</sub>F<sub>1.69</sub>. Соотношение Sr/Ba ≈ 1.

Кальций помещен нами в позицию к Ва и Sr, а не к более близкому ему по радиусу Na (что характерно для многих титаносиликатов) ввиду «переполненности» натриевой позиции последним, и часть натрия даже «перенесена» нами также в позицию бария и стронция; вхождение сюда еще каких-либо элементов представляется маловероятными. Сразу заметим, что до расшифровки структуры этого минерала распределение элементов по позициям носит, конечно, предположительный характер.

Можно предположить, что высокофтористый безкарбонатный аналог буссенита формируется при замещении в структуре буссенита группировок  $\text{CO}_3$  на  $\text{OH}$  группы и  $\text{F}$  по схеме  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{F}^-$ .

В самых крупных зернах этой фазы при изучении под сканирующим микроскопом на значительных увеличениях отмечается неоднородность зерен, обусловленная колебаниями содержаний стронция и бария. Кроме того, в этом же образце нами отмечены зерна минерала практически того же состава, но при пересчете на формулу стронций в них преобладает над барием —  $\text{Sr}/\text{Ba} = 1.3-1.5$ . Возможно, это стронциевый аналог буссенитоподобной фазы, содержащей фтор вместо  $\text{CO}_3$ -групп, или собственно буссенит, но  $\text{Sr}$ -доминантный. В отдельных точках зерен перечисленных буссенитоподобных минералов отмечаются и колебания в содержаниях фтора. Такие же колебания в содержаниях бария, стронция и фтора позволяют допустить изоморфизм по двум схемам:  $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr}$  и  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{F}^-$ . Соответственно, можно предположить существование изоморфных рядов как среди буссенита и буссенитоподобных фаз, так и среди их стронциевых аналогов, а также между стронциевыми и бариевыми буссенитовыми минералами.

## Обсуждение результатов

Бариевые и барийсодержащие минералы по многочисленным литературным данным характерны для всех комплексов пород Хибинского массива: породообразующий полевой шпат с изоморфной примесью бария, акцессорные — лампрофиллит, баритолампрофиллит, более поздние — доннейит, маккелейнит, Ва-леммлейнит, набафит и более редкие минералы (Боруцкий, 1988; Минералогия Хибинского массива, 1978; Пеков, Подлесный, 2004; Yakovenchuk *et al.*, 2005 и др.). Для поздних этапов формирования пород Хибинского массива отмечалось явление повышения содержания бария в минералах. В настоящее время оно выявлено для нефелиновых сиенитов, метасоматически переработанных пород (комплекс рисчорритов-ювитов), а также для пегматитов и гидротермалитов. Для нефелиновых сиенитов неоднократно указывалось на повышение содержания бария в минералах-концентра-

торах этого элемента (полевой шпат, лампрофиллит и др.) от ранних дифференциатов (хибиниты — разности, приуроченные к периферии массива) к поздним (фойяиты — центр массива), и, особенно, в самых поздних, локализованных близ «Центральной дуги», пород — ляхворритов и, предположительно, ляхвритов (Азарова, 2004; Минералогия Хибинского массива, 1978; Yakovenchuk *et al.*, 2005). В ляхвритах, сформировавшихся, по предположению авторов, из поздних порций нефелин-сиенитового расплава<sup>1</sup> и при относительно невысоких температурах (Азарова, 2004), барием обогащены и породообразующие, и акцессорные минералы. В ранних дифференциатах (хибинитах) содержание ВаО в калиево-натриевых полевых шпатах не превышает сотых, максимум первых десятых долей процента, в лампрофиллите, как правило, 2–6 мас.% (Минералогия Хибинского массива, 1978; Yakovenchuk *et al.*, 2005), а в калиевом полевом шпате ляхвритов среднее содержание ВаО 2.5–3 мас.% (Азарова, 2004), в высокобариевом лампрофиллите и баритолампрофиллите (типичных акцессорных минералах ляхвритов) — до 10–15 и 20–22 мас.% ВаО соответственно. Наиболее вероятно, что здесь имеет место накопление бария в эволюционирующей во времени нефелин-сиенитовой магме.

Для минеральных ассоциаций пегматитов пород, сформированных из поздних порций нефелин-сиенитового расплава, например, ляхворритов, характерны крупные скопления высокобариевого лампрофиллита и баритолампрофиллита, в то время как в пегматитах ранних дифференциатов — хибинитов — эти минералы менее распространены и являются, согласно некоторым авторам (Минералогия Хибинского массива, 1978), продуктом автометасоматических процессов.

Исходя из этих фактов, представляется правомерным предположить, что барием обогащены флюиды, инициируемые именно поздними дифференциатами пород нефелин-сиенитового расплава. По представлению ряда исследователей (Агеева, 2002; Зотов, 1989; Титов, Кузнецов, 1985; и др.) эти же флюиды являются агентами щелочного К,Si-метасоматоза. Их воздействием, возможно, вызвано формирование высокобариевых и барийсодержащих минералов в поздних нефелин-сиенитовых дифференциатах, а

<sup>1</sup> — о происхождении многих пород Хибинского массива (рисчорриты, ляхвриты, массивные уртиты, мельтейгит-уртиты, ювиты, полевошпатовые ийолит-уртиты и др.) в настоящее время высказано много гипотез (Боруцкий, 1988; Серебрицкий и др., 1992; Титов, Кузнецов, 1985 и др.), но данная проблема не относится к предмету обсуждения в представленной статье и авторами она в данном случае не разбирается в целях предотвращения «раздувания» объема. Все генетические характеристики пород носят здесь предположительный характер и представляются авторам наиболее вероятными на данном этапе исследований, подробное же их обсуждение целесообразно сделать в отдельной статье.

также переработанных в ходе K,Si-метасоматоза щелочно-ультраосновных породах — рихсчорритах, ювитах, полевошпатовых уртитов, малиньитах (см. сноску).

В неизмененных ийолит-уртитовых массивах наиболее значимым концентратором бария является акцессорный лампрофиллит. Однако весьма разнообразные, иногда присутствующие в значительных количествах, бариевые минералы характерны для многих пегматитов ийолит-уртитов, преимущественно для поздних ассоциаций: бурбанкит, баритокальцит, доннейит, маккельвиит, Ва-леммлейнит, набафит и другие более редкие минералы. Согласно литературным данным, все эти минералы являются гидротермальными (Пеков, Подлесный, 2004; и др.). Полученные нами данные свидетельствуют, что, по крайней мере, в отдельных случаях (как это имеет место в ийолит-уртитовых горах Поачвумчорр), и в собственно ийолит-уртитовых может формироваться бариевая акцессорная минерализация. На ее низкотемпературное образование указывают и развитие по трещинкам, и отсутствие какого-либо взаимодействия формирующихся минералов с окружающими их более ранними. Появление здесь такой акцессорной бариевой минерализации имеет, по-видимому, гидротермально-метасоматическую природу. Возможно, формирование этой минерализации обусловлено здесь близостью метасоматически преобразованных пород — рихсчорритов. Можно также предположить, что она была сформирована в результате «остаточного» уже низкотемпературного воздействия щелочных флюидов, формировавших рихсчорриты.

Надо также отметить, что бариевые минералы иногда формируют здесь значительные скопления — несколько образцов оказались буквально «пропитаны» буссенитоподобными минералами.

Установленные локальные проявления бариевой минерализации, возможно, могут свидетельствовать о том, что минералогия ийолит-уртитов несколько богаче, чем это считалось до сих пор. Вполне вероятно, что целый ряд минералов, в том числе и редких, присутствует в них в виде мелких, иногда микронных выделений, которые были пропущены в ходе предшествующих исследований ввиду отсутствия прецизионных методов.

## Благодарности

Авторы очень признательны З.В. Шлюковой за собранную ею и предоставленную для изучения коллекцию образцов, а также

П.М. Карташеву и А.В. Мохову за интересное обсуждение и помощь в аналитическом изучении материала.

## Литература

- Агеева О.А. Типоморфизм акцессорных минералов и эволюция минералообразования в породах комплекса рихсчорритов Хибинского массива. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. г.-м. наук. М.: ИГЕМ РАН, **2002**. 180 с.
- Азарова Ю.В. Типоморфизм минералов и эволюция минералообразования в породах «комплекса» луяврит-малиньитов Хибинского массива. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. г.-м. наук. М.: ИГЕМ РАН, **2004**. 177 с.
- Азарова Ю.В., Кринов Д.И. О некоторых представителях бариевой минерализации мельтейгит-уртитов Хибинского массива (Кольский п-ов) // Геология: история, наука, практика. Тезисы докл. Междунар. конф., посв. 250-летию Государственного геологического музея им. В.И. Вернадского. **2009**. С. 4–7.
- Арзамасцев А.А., Иванова Т.Е., Коробейников А.Н. Петрология ийолит-уртитов Хибин и закономерности размещения в них залежей апатита. Л.: Наука, **1987**. 110 с.
- Беловицкая Ю.В., Пеков И.В. Генетическая минералогия группы бербанкита // Новые данные о минералах. **2004**. Вып. 39. С. 51–65.
- Бородин Л.С., Капустин Ю.Л. Бербанкит — первая находка в СССР // ДАН СССР. **1962**. Т. 147. № 2. С. 462–465.
- Боруцкий Б.Е. Породообразующие минералы высокощелочных комплексов. М.: Наука, **1988**. 215 с.
- Еременко Г.Е., Белько В.А. Ханнешит,  $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ba,Sr,REE,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ , новый минерал группы бербанкита // Зап. ВМО. **1982**. Т. 111. Вып. 1. С. 321–324.
- Зотов И.А. Трансмагматические флюиды в магматизме и рудообразовании. М.: Наука, **1989**. 214 с.
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии, **2002**. 320 с.
- Минералогия Хибинского массива. Т. 2 / под ред. Ф.В. Чухрова. М.: Наука, **1978**. 586 с.
- Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). М.: Экост, **2004**. 176 с.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Беловицкая Ю.В. Ханнешит и петерсенит-(Ce) из Хибин // Зап. ВМО. **1998**. Ч. 127. № 2. С. 92–100.

- Серебрицкий В.П., Павлов В.П., Сергеев А.В. и др.* Петрохимическая эволюция пород Хибинского щелочного массива // Зап. ВМО. **1992**. Т. 121. № 1. С. 33–47.
- Субботин В.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю.* Кальциобурбанкит и бурбанкит из карбонатитового массива Вуориярви (новые данные) // Зап. ВМО. **1999**. Ч. 128. Вып. 1. С. 78–87.
- Титов В.Н., Кузнецов Ж.М.* К генезису пойкилитовых калиевых полевых шпатов в ийолит-уртитях Хибинского массива // Геология и разведка месторождений фосфатных руд. **1985**. Вып. 64. С. 68–74.
- Хомяков А.П., Быкова А.В., Курова Т.А.* Аркитит  $\text{Na}_5\text{BaCa}_7(\text{PO}_4)_6\text{F}_3$  – новый минерал // Зап. ВМО. **1981**. Ч. 110. Вып. 4. С. 506–508.
- Хомяков А.П., Меньшиков Ю.П., Нечелюстов Г.Н., Жу Хуюн.* Буссенит  $\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{Fe}^{2+}\text{TiSi}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)(\text{OH})_3\text{F}$  – новый слюдоподобный титаносиликат из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // Зап. ВМО. **2001**. Ч. 130. Вып. 3. С. 50–55.
- Шлюкова З.В.* Минералогия контактовых образований Хибинского массива. М.: Наука, **1986**. 96 с.
- Zaitsev A.N., Chakhmouradian F.R.* Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda Complex, Kola Peninsula, Russia: Mineralogy and a possible link to carbonatites. II. Oxysalt minerals // Canad. Miner. **2002**. V. 40. N 1. P. 103–120.
- Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P.* Khibiny. Apatity: Laplandia Minerals, **2005**. 467 с.