

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* Н. В. ЧУКАНОВ,** Ю. В. БЕЛОВИЦКАЯ*

ХАННЕШИТ И ПЕТЕРСЕНИТ-(Ce) ИЗ ХИБИН

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, Yu. V. BELOVITSKAYA. KHANNESHITE AND PETERSENITE-(Ce)
FROM Khibiny MASSIF

* Московский университет, 119899, Москва, Воробьевы Горы

** Институт химической физики в Черноголовке РАН, 142432, Черноголовка

For the first time in Russia, and the second time in the whole world, two minerals from the burbankite family — khanneshite and petersenite-(Ce) have been found in Khibiny alkaline massif. Khanneshite, with composition $(\text{Na}_{2.75}\text{Ca}_{0.23})_{2.98}(\text{Ba}_{1.08}\text{Sr}_{0.63}\text{Ca}_{0.46}\text{Ce}_{0.46}\text{La}_{0.18}\text{Nd}_{0.15}\text{Pr}_{0.04})_{3.00}(\text{CO}_3)_5$ has been picked up in a carbonate veinlet at the core of drill hole near the Tuliylukht Bay, together with calcite, magnetite and dawsonite. The study included the control analysis of the holotype khanneshite specimen from Khanneshin (Afghanistan) also. It has been revealed that this sample includes, besides khanneshite and barite, Ba-burbankite and mckelveyite also. Petersenite-(Ce) has been found in Khibiny massif at the mountain Koashva in the core of the large pegmatite body, in the later ultramylonite assemblage, where it associates with vitusite, nacaphite, pectolite, thermonatrite, aegirine, lomonosovite, a. o. Its composition corresponds to the formula $(\text{Na}_{3.70}\text{Ca}_{0.30})_{4.00}(\text{Ce}_{0.71}\text{La}_{0.48}\text{Ca}_{0.34}\text{Sr}_{0.25}\text{Nd}_{0.20}\text{Pr}_{0.06}\text{Th}_{0.02}\text{Ba}_{0.02}\text{Sm}_{0.01})_{2.09}(\text{CO}_3)_5$; X-ray diagrams confirm that it is exactly petersenite: $a_0 = 20.89$, $b_0 = 6.338$, $c_0 = 10.60$ Å, $\beta = 120.8^\circ$. The burbankite family minerals from Khibiny: burbankite, khanneshite, remondite-(Ce) and petersenite-(Ce), were examined by IR spectroscopy also.

Структурное семейство бербанкита объединяет в настоящее время пять минеральных видов — гексагональных и псевдогексагональных моноклинных карбонатов с общей формулой $(\text{A}_{3-4}\text{B}_{3-2})_n(\text{CO}_3)_5$, где $\text{A} = \text{Na}^+$ и частично Ca^{2+} , \square ; $\text{B} = \text{Sr}^{2+}$, Ca^{2+} , Ba^{2+} , REE^{3+} . Собственно бербанкит, впервые описанный в 1953 г. в щелочном массиве Роки-Бой в горах Берно, Монтана (Рескога, Кегг, 1953), почти 30 лет оставался единственным представителем семейства. Его кристаллическая структура расшифрована на образце из Вуориярви, Северная Карелия, в 1967 г. (Воронков, Шумяцкая, 1968), а позже уточнена на типовом материале из Монтаны (Effenberger e. a., 1985). За последние 15 лет были открыты четыре новых минерала, относящихся к тому же структурному типу. К представителям семейства бербанкита относятся: **бербанкит** $(\text{Na}, \text{Ca}, \square)_3(\text{Sr}, \text{REE}, \text{Ba}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$, гексагональный, широко распространен; **ханнешит** $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{REE}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$, гексагональный, установлен в 1982 г. в карбонатитовом комплексе Ханнешин в Афганистане (Еременко, Велько, 1982); **ремондит-(Ce)** $\text{Na}_3(\text{REE}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr})_3(\text{CO}_3)_5$, моноклинный, описан в 1988 г. в нефелиновых сиенитах Эбунджа в Камеруне (Cesbron e. a., 1988); вторая находка этого минерала, хотя и с несколько отличным химическим составом, сделана в Хибинском массиве на Кольском полуострове (Хомяков, 1990); упоминается он и для щелочного комплекса Сент-Илер в Канаде (Van Velthuizen e. a., 1995); **петерсенит-(Ce)** $(\text{Na}, \text{Ca})_4(\text{REE}, \text{Sr})_2(\text{CO}_3)_5$, моноклинный, открыт в 1994 г. в Сент-Илере (Grice e. a., 1994); **кальциобербанкит** $\text{Na}_3(\text{Ca}, \text{REE}, \text{Sr})_3(\text{CO}_3)_5$, гексагональный, описан в 1995 г. также в Сент-Илере (Van Velthuizen e. a., 1995).

Стоит отметить, что если записать в формулах минералов редкоземельные элементы не в виде суммы, а как отдельные компоненты, то оригинальный ремондит из Камеруна и кальциобербанкит предстанут модификациями (моноклинной и гексагональной соответственно) соединения $\text{Na}_3(\text{Ca}, \text{Ce} \dots)_3(\text{CO}_3)_5$, а ремондит А. П. Хомякова из Хибин будет отвечать формуле $\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{Ca} \dots)_3(\text{CO}_3)_5$.

Бербанкит оказался достаточно широко распространенным минералом, образующим иногда крупные скопления. Он даже рассматривается сейчас, вместе с продуктами гидротермального изменения, как главный компонент комплексных редкометаллических руд некоторых карбонатитовых месторождений. В то же время все его «родственники» исключительно редки. Так, ханнешит, петерсенит-(Ce) и кальциобербанкит до сих пор нигде, кроме места первой находки, встречены не были.

При изучении обширной коллекции минералов семейства бербанкита из различных месторождений авторами в образцах из Хибинского массива обнаружены ханнешит и петерсенит-(Ce). Данные находки являются вторыми в мире и первыми в России. Для этих минералов определены катионный состав (рентгеноспектральным методом, аналитики И. М. Куликова и А. Н. Некрасов — табл. 1 и 2), проведены порошковое рентгеновское (табл. 3 и 4) и ИК-спектроскопическое исследования.

Будучи крупнейшим щелочным плутоном мира, Хибинский массив знаменит и как объект, уникальный по своему минеральному богатству и разнообразию. Бербанкит встречен здесь во многих местах в различной обстановке: в карбонатах, щелочных пегматитах, метасоматитах разных типов, включая контактовые, а также как поздний минерал высокоапатитовых гидротермалитов. Сведения о хибинском бербанките, в том числе несколько химических анализов, можно найти в опубликованных монографиях (Минералогия..., 1978; Хомяков, 1990), а также в недавних диссертационных работах А. Н. Зайцева (1992) и В. Н. Яковенчука (1995). До сих пор из представителей семейства бербанкита в массиве были известны только бербанкит и ремондит-(Ce).

Ханнешит — существенно бариевый аналог бербанкита определен авторами в единственном образце. Он представляет собой фрагмент керна скважины с побережья залива Тульйлухт в восточной части Хибин,

Химический состав (мас. %) и кристаллохимические формулы ханнешита и бербанкита
 Chemical composition (wt. %) and formulae of khanneshite and associated burbankite

Компонент	Ханнешит, Афганистан			Бербанкит, Афганистан		Ханнешит, Хибины	Бербанкит, Хибины
	Ан. 1	Ан. 2	Ан. 3	Ан. 4	Ан. 5	Ан. 6	Ан. 7
Na ₂ O	8.63	8.39	10.15	11.67	9.39	11.86	11.47
K ₂ O	0.95	0.77	0.43	0.49	0.89	0.00	0.00
CaO	6.40	9.25	4.09	5.21	6.34	5.37	3.26
SrO	7.16	8.32	12.74	17.82	18.77	9.04	34.80
BaO	36.38	31.92	30.24	19.57	18.72	22.99	1.61
Y ₂ O ₃	He опр.	He опр.	0.06	0.05	0.27	0.00	0.72
La ₂ O ₃	" "	" "	5.94	7.61	4.42	4.07	7.12
Ce ₂ O ₃	" "	" "	4.43	4.49	7.20	10.46	7.39
Pr ₂ O ₃	" "	" "	0.36	0.00	0.92	1.01	0.63
Nd ₂ O ₃	" "	" "	0.54	0.61	1.57	3.60	1.20
ΣREE ₂ O ₃	10.41	11.18	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.
Co ₂	28.48	28.85	(29.04)	(30.90)	(30.29)	(30.59)	(33.02)
Сумма	100.00*	100.00*	98.02	98.42	98.78	98.99	101.22

Формульные коэффициенты

Na	2.13	2.02	2.48	2.68	2.20	2.75	2.46
K	0.15	0.12	0.07	0.07	0.14	0.00	0.00
Ca ^(A)	0.87	0.98	0.47	0.32	0.52	0.23	0.37
Ca ^(B)	0.00	0.25	0.08	0.34	0.30	0.46	0.02
Sr	0.53	0.60	0.92	1.23	1.31	0.63	2.24
Ba	1.82	1.55	1.49	0.88	0.77	1.08	0.07
Y	He опр.	He опр.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
La	" "	" "	0.27	0.33	0.19	0.18	0.29
Ce	" "	" "	0.21	0.19	0.32	0.46	0.30
Pr	" "	" "	0.01	0.00	0.04	0.04	0.03
Nd	" "	" "	0.02	0.03	0.07	0.15	0.05
ΣREE	0.49	0.51	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.
(CO ₂)	4.96	4.89	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

Примечание. Ан. 1 и 2 — данные весового химического анализа за вычетом примесей (Еременко, Велько, 1982); ан. 3—7 — средние результаты электроннозондовых анализов: ан. 3, 4 — обр. 81605 из коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН, ан. 5 — образец из коллекции А. П. Хомякова. *В сумму входит также H₂O: ан. 1 — 1.59, ан. 2—1.32 %.

из района Карбонатитового Штокверка. Образец сложен типичной для данного места породой — мелкозернистым (< 0.5 мм) темно-серым агрегатом биотита и кальцита в приблизительно равных количествах. Здесь присутствует также немного пироксена в виде мелких призматических зерен болотно-зеленого цвета. Такие образования могут рассматриваться как одна из фаций карбонатитов или, что кажется более вероятным, как продукт карбонатизации щелочных пород (фойяитов?). В штуфе наблюдаются два разновременных существенно карбонатных прожилка, различающихся и по минеральному составу (рис. 1). Более ранний прожилок мощностью 7—10 мм обладает отчетливой симметричной зональностью: его краевые зоны образованы практически только сероватым мелкозернистым кальцитом, напоминающим кальцит вмещающей породы, а центральная, темная зона, представлена более крупнокристаллическим (до 3 мм), бесцветным кальцитом с густой вкрапленностью мелких (до 0.2 мм) октаэдрических кристаллов магнетита. В осевой части прожилка находится цепочка снежно-белых линзовидных гнезд, сложенных спутанно-волоконистым агрегатом давсонита. В них попадают бесцветные прозрачные таблички полевого шпата размерами до 1 мм. Ханнешит образует неправильные по форме зерна до 2 мм в поперечнике, и их агрегаты, четко приуроченные к зальбандам центральной магнетито-кальцитовой зоны и находящиеся здесь в весьма существенном количестве, — до 5—10 % от общего объема прожилка (рис. 1). Цвет минерала яркий морковно-красный, необычный для хибинских бербанкитов. Ханнешит прозрачен, имеет жирный блеск, без спайности.

Химический состав (мас. %) и кристаллохимические формулы ремондита-(Ce) и петерсенита-(Ce)
 Chemical composition (wt. %) and formulae of remondite-(Ce) and petersenite-(Ce)

Компонент	Ремондит-(Ce)		Петерсенит-(Ce)	
	Камерун (Cesbron с. а., 1988)	Хибины (Хомьяков, 1990)	Канада (Grice с. а., 1994)	Хибины (данные авторов)
	ан. 1	ан. 2	ан. 3	ан. 4
Na ₂ O	17.16	15.3	17.38	17.51
CaO	10.54	4.9	1.32	5.52
SrO	3.98	7.8	1.70	4.10
BaO	—	3.1	0.32	0.42
La ₂ O ₃	11.60	11.3	14.49	11.97
Ce ₂ O ₃	14.99	17.8	23.66	17.80
Pr ₂ O ₃	1.49	1.4	2.00	1.54
Nd ₂ O ₃	3.34	3.7	5.82	5.20
Sm ₂ O ₃	0.50	0.2	0.60	0.39
CO ₂	(35.24)	(32.7)	(32.92)	(33.69)
Сумма	99.554*	98.2	100.21	98.96*
Формульные коэффициенты				
Na	3.46	3.32	3.75	3.70
Ca ^(A)	0.00	0.00	0.16	0.30
Ca ^(B)	1.17	0.59	0.00	0.34
Sr	0.24	0.51	0.11	0.25
Ba	—	0.14	0.01	0.02
La	0.44	0.47	0.59	0.48
Ce	0.57	0.73	0.96	0.71
Pr	0.06	0.06	0.08	0.06
Nd	0.12	0.15	0.23	0.20
Sm	0.02	0.01	0.02	0.01
(CO ₃)	5.00	5.00	5.00	5.00

Примечание. * В сумму входят также (мас. %, в скобках — формульные коэффициенты): ан. 1 — Eu₂O₃ 0.09, Gd₂O₃ 0.24 (0.01), Dy₂O₃ 0.07, Ho₂O₃ 0.01, Er₂O₃ 0.03, Yb₂O₃ 0.03, Lu₂O₃ 0.004, Y₂O₃ 0.24 (0.01); ан. 4 — Y₂O₃ 0.04, ThO₂ 0.78 (0.02).

Описанный прожилок рассечен со смещением более поздним тонким (мощность 0.5—1 мм) незональным прожилком (рис. 1), главный минерал которого — белый кальцит. В нем встречаются редкие листочки биотита до 1.5 мм. Магнетита нет, но присутствуют отдельные кубики пирита. Этот прожилок содержит желтоватые прозрачные зерна (до 1 мм) низкобариевого бербанкита.

Средние химические составы хибинского ханнешита и более позднего бербанкита из того же образца даны в табл. 1 (ан. 6—7). Содержание CO₂ вычислено по стехиометрии. Формулы рассчитаны на 5 CO₂-групп с учетом особенностей структуры бербанкита, описанных Г. Эффенбергером и соавторами (Effenberger с. а., 1985): при общей формуле A₃B₃(CO₃)₅ позиция В крупных катионов (Sr, Ba, LREE, часть Ca) внутри десятивершинных полиэдров всегда занята полностью (B₃), тогда как позиция А (Na, Ca) в восьмивершинниках может быть частично вакантной. Y³⁺ помещен в позицию А в соответствии с данными А. А. Воронкова и Н. Г. Шумяцкой (1968). Обращает на себя внимание резкое различие величины Ba/Sr отношения, а также соотношений между отдельными REE в этих соседствующих, но одновременных минералах, что может свидетельствовать наряду с самим минеральным составом о некоторой разнице в условиях формирования этих двух прожилков. Интересно, что минеральная ассоциация позднего тонкого прожилка в «упрощенном» виде повторяет наиболее характерные бербанкитсодержащие хибинские карбонаты, подробно описанные А. Н. Зайцевым (1992). Химический состав нашего желтоватого бербанкита (ан. 7) также близок к составу типичного бербанкита из них. Эти факты позволяют предположить, что, возможно, безводный высокобариевый карбонат — ханнешит — является здесь характерным минералом неких специфических ранних (видимо, довольно редких) карбонатитов, предшествующих по времени пространственным карбонатитам, обогащенным уже обычным бербанкитом.

Результаты расчета рентгенограмм и параметры элементарной ячейки бербанкита и ханнешита
X-ray powder data and unit cell parameters of burbankite and khanneshite

hkl	Бербанкит		Ханнешит			
	Кукисвумчорр		Тудьилухт		Ханнешин	
	1 (данные авторов)		2 (данные авторов)		3 (Еременко, Велько, 1982)	
	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å
100	31	9.07	41	9.12	23	9.25
101	59	5.26	80	5.31	30	5.34
200	34	4.55	56	4.59	15	4.62
201	62	3.72	100	3.85	50	3.78
210	27	3.44	16	3.46	15	3.50
002	15	3.24	49	3.27	30	3.29
211	90	3.04	84	3.06	62	3.08
301	25	2.751	27	2.771	25	2.80
202	—	—	43	2.667	30	2.69
220	100	2.637	100	2.644	100	2.66
311	28	2.353	15	2.368	—	—
400	14	2.279	10	2.292	5	2.30
302	9	2.217	9	2.233	15	2.27
401	55	2.149	60	2.161	55	2.19
103	14	2.101	15	2.117	10	2.11
222	15	2.045	23	2.056	42	2.09
410	19	1.989	14	2.002	30	2.02
203	19	1.953	32	1.969	25	1.998
402	12	1.863	12	1.877	15	1.904
213	5	1.828	6	1.841	—	—
322	20	1.755	12	1.764	25	1.783
Параметры элементарной ячейки (Å)						
a ₀	10.520(1)		10.579(2)		10.65(1)	
c ₀	6.743(1)		6.531(2)		6.58(1)	

Примечание. Ан. 1 — бербанкит состава $(\text{Na}_{2.22}\text{Ca}_{0.65}\text{Y}_{0.03})_{2.90}(\text{Sr}_{2.10}\text{Ba}_{0.33}\text{Ce}_{0.23}\text{Ca}_{0.15}\text{La}_{0.12}\text{Pr}_{0.02}\text{Nd}_{0.02})_{3.00}(\text{CO}_3)_5$, 1 и 2 — дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр.

Для сравнения с хибинским материалом были также изучены с помощью микроанализатора составы карбонатов в двух образцах из Ханнешина (Афганистан): типовом образце ханнешита, переданном Г. К. Еременко в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве (музейный № 81605), и макроскопически идентичном ему образце из коллекции А. П. Хомякова. Для обр. 81605 также сняты порошковая рентгенограмма и ИК-спектр. В первом и единственном описании ханнешита из Ханнешина (Еременко, Велько, 1982) приводятся два определения химического состава минерала (табл. 1, ан. 1, 2), выполненных «мокрым» методом из навесок, загрязненных баритом, и, что не исключено, другими минералами бария. Это обстоятельство долгое время вызывало у ряда исследователей, несмотря на убедительные рентгеновские данные, некоторые сомнения в реальности существования высокобариевого аналога бербанкита. Наши определения состава рентгеноспектральным методом (диаметр зонда 1.5—2 мкм), с одной стороны, однозначно подтвердили существование здесь ханнешита с $\text{Ba} > \text{Sr}$ (табл. 1, ан. 3), а с другой — показали, что состав изучаемого материала даже в карбонатной части крайне неоднороден. Помимо ханнешита в обоих образцах обнаружены внешне неотличимые от него зерна бариевой разновидности бербанкита с $\text{Sr} > \text{Ba}$ (табл. 1, ан. 4, 5), причем количественно они здесь преобладают над ханнешитом. Видимо, именно присутствие в препарате двух изоструктурных минералов с разным Sr/Ba отношением — ханнешита и бариевого бербанкита — приводит к заметному уширению пиков на порошковой дифрактограмме, вплоть до появления двойных максимумов. Кроме того, характерные наборы линий на рентгенограмме и в ИК-спектре обр. 81605 позволили четко идентифицировать в нем редкий водный карбонат Ba, REE, Na и Ca — маккельвинит, ранее для Ханнешина неизвестный. Здесь это поздний минерал, в значительном количестве растущий в обильных кавернах среди ханнешито-бербанкито-баритового агрегата. Нами обнаруже-

Результаты расчета рентгенограмм и параметры элементарной ячейки петерсенита-(Ce)
X-ray powder data and unit cell parameters of petersenite-(Ce)

hkl	Сент-Илер, Канада (Grice e. a., 1994)		Крашва, Хибины (данные авторов)	
	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)
001	3	9.13	8	9.20
101	2	6.84	2	6.90
-111	2	5.47	—	—
011	5	5.22	10	5.19
-3.11, 111	>1	4.62	7	4.65
-402	>1	4.54	—	—
-501	3	4.13	3	4.14
-112	>1	3.96	6	4.02
-412	4	3.71	8	3.72
-403	>1	3.46	6	3.48
-503	>1	3.28	4	3.29
020	2	3.18	3	3.16
-413	2	3.04	} 8ш	} 3.03
411	>1	2.99		
121	>1	2.889		
221	1	2.715		
-404	>1	2.649	—	—
402	10	2.607	10	2.601
321	>1	2.525	—	—
-423, -223	>1	2.343	} 4ш	} 2.321
523, 303	>1	2.283		
-913, 313	3	2.148	5	2.133
810	1	2.116	—	—
-10.02, -230	1	2.066	—	—
-424	>1	2.032	1	2.032
-822, 422	2	2.018	4	2.014
-430, -432	3	1.921	8	1.919

Параметры элементарной ячейки

a_0 (Å)	20.872(4)	20.89(5)
b_0 (Å)	6.367(1)	6.338(4)
c_0 (Å)	10.601(2)	10.60(3)
β (град)	120.50(3)	120.8(1)

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр.

ны зерна с составами несколько разными, но в обоих случаях хорошо рассчитывающимися на формулу маккельвинита, предложенную А. В. Волошиным и соавторами (1990). Их составы (при $\text{CO}_3 = 2$) таковы:

1) — $(\text{Ba}_{0.94}\text{Sr}_{0.09})_{1.03}(\text{Na}_{0.39}\text{Ca}_{0.21}\text{Y}_{0.18}\text{Ce}_{0.11}\text{K}_{0.07}\text{La}_{0.02}\text{U}_{0.02}\text{Pr}_{0.01})_{1.01}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

2) — $(\text{Ba}_{0.76}\text{Sr}_{0.32})_{1.08}(\text{Na}_{0.62}\text{Ce}_{0.31}\text{Ca}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.01})_{1.04}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Первый состав с иттриевым максимумом REE и с примесью U более типичен для маккельвинита, чем второй, однако известны и разновидности этого минерала с преобладанием LREE над Y (Волошин и др., 1990). Вполне возможно, что второй состав отвечает другому минералу, например эвальдиту, имеющему близкие к маккельвиниту химические и структурные характеристики.

Порошковая дифрактограмма хибинского ханнешита обладает высоким качеством и по набору линий практически идентична рентгенограммам низкобариевого бербанкита с г. Кукисвумчорр (Хибины) и афганского ханнешита (табл. 3), отличаясь от них величинами межплоскостных расстояний в силу разного содержания в минералах крупного катиона Ва. Вероятно, ханнешит и бербанкит изоструктурны, и логично предположить существование между ними изоморфного ряда с изменением в первую очередь величины

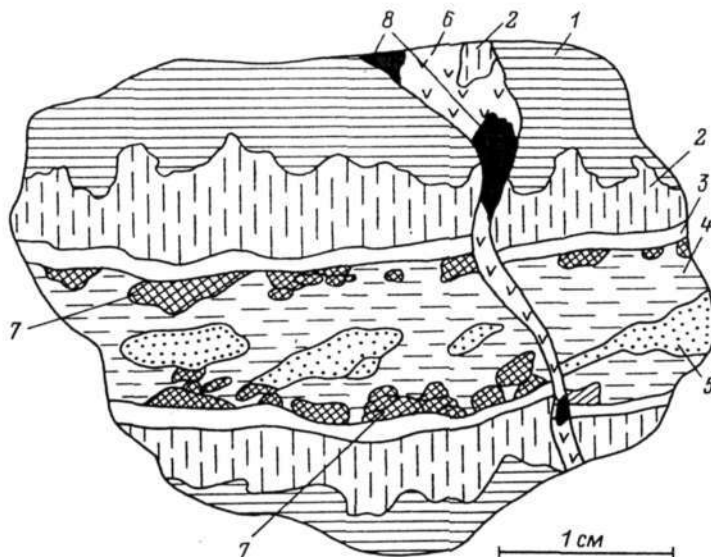


Рис. 1. Ханнешит и бербанкит в разновозрастных карбонатных прожилках (зарисовка штуфа); Тулылухт, Хибинны.

1 — биотито-кальцитовая порода, 2 — сходная порода, но с преобладанием биотита; 3 — зальбанды прожилка, сложенные кальцитом серого цвета; 4 — магнетито-кальцитовая зона прожилка; 5 — давсонит; 6 — белый кальцит позднего прожилка; 7 — морковно-красный ханнешит; 8 — желтоватый бербанкит.

Fig. 1. Khanneshite and later burbankite in two carbonate veinlets. Tuliylukht, Khibina massif.

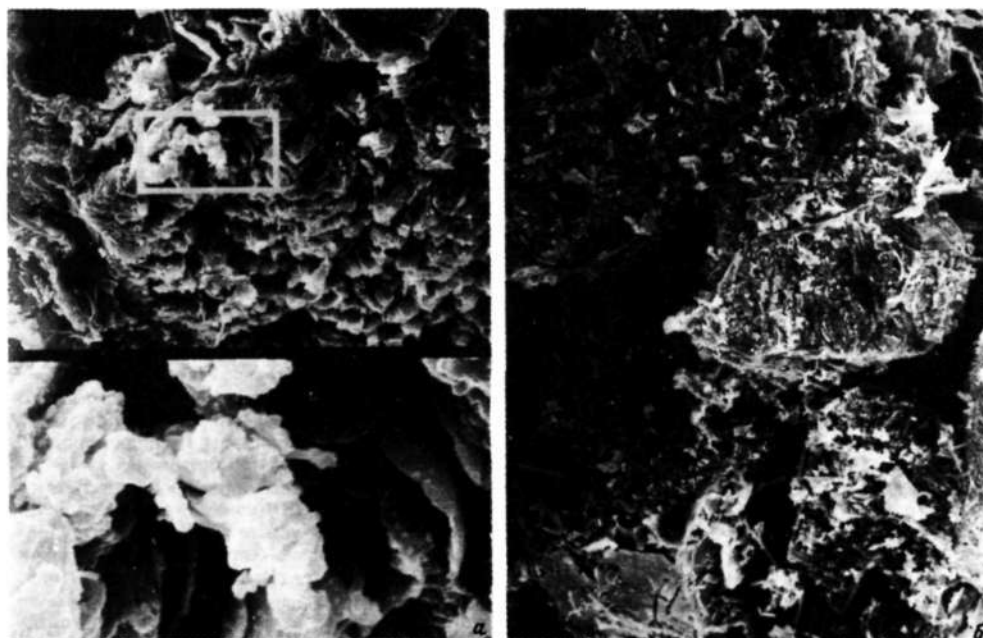


Рис. 2. Агрегаты петерсенита-(Ce), г. Коашва, Хибинны. Фото на сканирующем электронном микроскопе. а — ячеистые скопления в полости, увел. 4000/20 000, б — частичные псевдоморфозы по кристаллам витусита, увел. 800.

Fig. 2. Petersenite-(Ce) aggregates. Koashva, Khibina massif. SEM-photo.

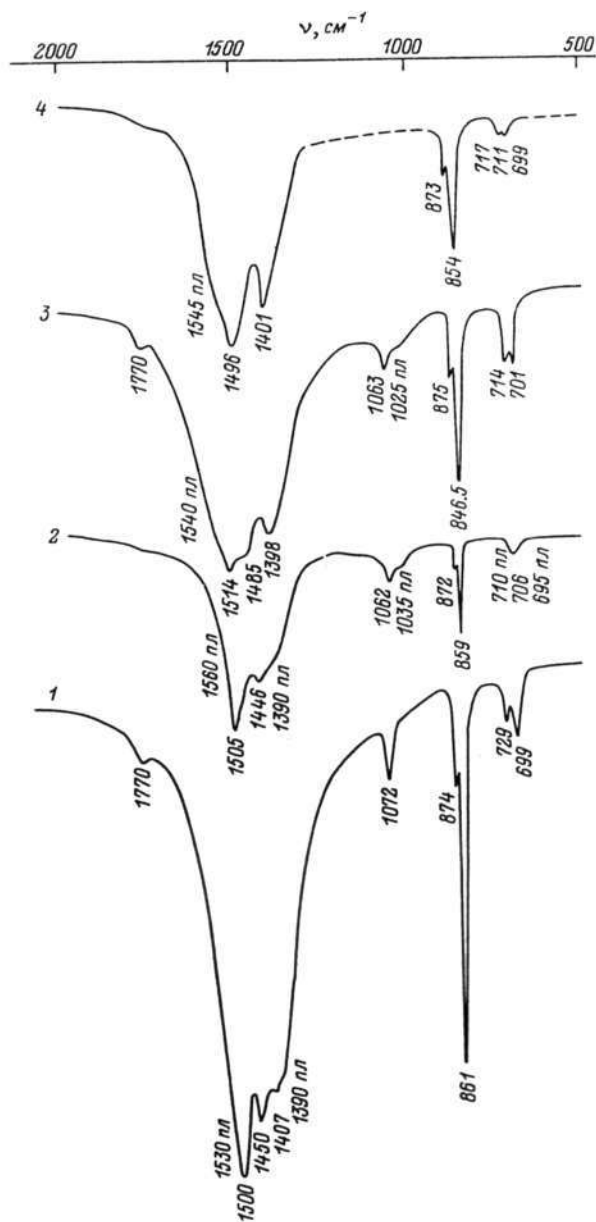


Рис. 3. ИК-спектры минералов семейства бербанкита из Хибинского массива.

1 — бербанкит, Кукисвумчорр (табл. 3, ан. 1); 2 — ханнешит, Тульилухт; 3 — ремондит-(Ce), Рестяньюн (табл. 2, ан. 2);
4 — петерсенит-(Ce), Коашва.

Fig. 3. IR-spectra of burbankite family minerals from Khibiny massif.

Sr/Ba отношения. Наиболее богатому барием из известных природных членов ряда отвечает анализ из Ханнешина (Еременко, Велько, 1982) — табл. 1, ан. 1, — где величина атомного отношения Ba/Sr = 3.43. Эта величина последовательно уменьшается в других анализах ханнешита из Ханнешина (табл. 1, ан. 2 — 2.58, ан. 3 — 1.62) и Хибин (ан. 6 — 1.71). В «бербанкитовой части» ряда (Sr > Ba) наиболее обогащены барием уже упоминавшийся бербанкит из Ханнешина (Ba/Sr = 0.72 — ан. 4, и 0.59 — ан. 5 в табл. 1) и изученный нами бербанкит из карбонатитов Вуориярви, Северная Карелия (образцы из Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН: № 65105 — Ba/Sr = 0.75, № 65111 — Ba/Sr = 0.60). Более низкие содержания Ba обычны для бербанкита из многих мест. Изоморфный ряд бербанкит—ханнешит иллюстрируется и закономерным увеличением обоих параметров элементарной ячейки с ростом содержания бария (табл. 3).

Петерсенит-(Ce) в Хибинах найден в крупном пегматитовом теле на горе Коашва. Как и в Сент-Илере (Grice *et al.*, 1994), здесь он кристаллизовался на позднегидротермальной стадии в условиях экстремально высокой щелочности.

Действующим карьером «Коашва» вскрыта серия сходных между собой по строению крупных пегматитовых тел, четко приуроченных к крутопадающему контакту апатитовой залежи с уртитам и несущих разнообразную редкоземельную минерализацию. Пегматит, в котором обнаружен петерсенит, представляет собой линзу с извилистыми границами, залегающую в урритах непосредственно на контакте с апатитовой рудой. Пегматит обнажен в стенке на площади приблизительно 3×2 м. Пегматитовое тело зонально: краевая зона мощностью до 0.3 м сложена ортоклазом и нефелином, содержит крупные кристаллы арфведсонита и пироксена, скопления эвдиалита, титанита, ринкита и лампрофилита. Ядро пегматита существенно эприновое, содержит гнезда содалита, микроклина, натролита, пектолита и обильную ультращелочную минерализацию: ломоносовит, умбит, сазыкиннит-(Y), накафит, витусит-(Ce), высокостроичный фторапатит, обособления виллиомита и термонатрита.

Петерсенит-(Ce) установлен в составе рыхлых полиминеральных скоплений, очевидно, псевдоморфоз по удлиненным зернам неизвестного минерала, находящихся обычно в непосредственном контакте с пектолитовыми обособлениями или же прямо внутри них. Эти псевдоморфозы встречаются здесь нередко и представляют собой гнезда до $5-6 \times 1.5$ см с резкими границами, отчетливо выделяющиеся на фоне окружающей породы светлой желтовато-коричневой окраской. Их главные компоненты — тесно срastaющиеся накафит и витусит примерно в равных количествах. Зерна витусита с наиболее «несвежей» поверхностью проявили необычное для этого минерала поведение — быстрое растворение с бурным вскипанием в разбавленной соляной кислоте, что и привело к обнаружению карбонатной составляющей псевдоморфоз, оказавшейся петерсенитом-(Ce). Его содержание в целом невелико, хотя в отдельных местах оно достигает 20 % и более. Изучение минерала тем не менее сильно затруднено ввиду малых размеров индивидов, агрегатности и ультраотонких срastаний с витуситом. Петерсенит — наиболее поздний минерал псевдоморфоз. Он может формироваться (например, одновременно с термонатритом) уже за счет витусита, имеющего очень близкий к нему катионный состав — $\text{Na}_2\text{REE}(\text{PO}_4)_2$. Вероятно, здесь существуют две морфологические разновидности петерсенита: одна из них непосредственно замещает витусит, другая дает собственные мелкие обособления причудливой формы (рис. 2). Что же касается исходного минерала псевдоморфоз, то по составу продуктов можно только предположить, что это был какой-либо ранний CaRE-фосфат, возможно, с Na (апатитоподобный?).

Химический состав минерала с Коашвы (анализ затруднен из-за крайней неустойчивости этого высоконаатриевого агрегатного карбоната под электронным зондом) является промежуточным между составами оригинального петерсенита-(Ce) из Сент-Илера и хибинского ремондита-(Ce) — (табл. 2). Однако уверенно отнести наш минерал именно к петерсениту, а не к ремондиту, позволяют две веские причины. Так, сопоставляя кристаллические структуры петерсенита и ремондита, Дж. Грайс указывает на их близкое сходство, а в качестве главного различия отмечает, что один из трех 10-вершинных В-полиэдров, занятых в ремондите крупными катионами, становится в петерсените восьмиконным за счет заселения его избыточным (относительно ремондита) натрием. Такое проявление катионной упорядоченности в структуре петерсенита приводит к удвоению его элементарной ячейки относительно ячейки ремондита (искаженной бербанкитовой) вдоль оси *a* и, как следствие, к возникновению на порошковой рентгенограмме петерсенита ряда отражений, не наблюдающихся у ремондита (Grice *et al.*, 1994). Присутствие на дифрактограмме карбоната с Коашвы (табл. 4) таких рефлексов, в частности 101 — 6.90 Å и 501 — 4.14 Å, хорошо индицирующихся в удвоенной ($a_0 \approx 20.9$ Å) ячейке, но не индицирующихся в малой, позволяет утверждать, что мы имеем дело с петерсенитом. Порошкограммы и параметры элементарной ячейки петерсенита-(Ce) из Сент-Илера и Хибин близки (табл. 4), а что касается состава, то по сравнению с канадским наш минерал несколько обеднен REE, зато обогащен Ca, Sr, Th (табл. 2).

Другой аргумент в пользу того, что минерал с Коашвы действительно петерсенит, — это сами особенности состава, и в первую очередь содержание натрия — $\text{Na}_{3.70}$ (табл. 2), что существенно ближе к петерсениту ($\text{Na}_{4...}$), чем к ремондиту ($\text{Na}_{3...}$). Если подходить к вопросу выделения границы между этими видами достаточно формально, опираясь только на состав и считая структурные особенности (распределение катионов) прямым следствием содержания натрия, то такую границу можно провести по значению ($\text{Na}_{3.50}$) на формулу. В таком случае петерсенитом следует называть минерал с содержанием $\text{Na} > 3.50$ ф. е. при условии, что в группе В один из REE будет преобладать над любым другим компонентом (Sr, Ca...).

Минералы семейства бербанкита из Хибин были также изучены с помощью ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры бербанкита с г. Кукисвумчорр (табл. 3, № 1), ханнешита из Тулилухта, ремондита-(Ce) с г. Рестинью (табл. 4, ан. 2 — образец из коллекции А. П. Хомякова) и петерсенита-(Ce) с г. Коашва, снятые с помощью спектрофотометра Specord 75-IR, приведены на рис. 3 (спектр петерсенита более низкокачественный, чем прочие, по причине загрязнения препарата витуситом). Отчетливо видно общее подобие спектров, однако существуют и серьезные различия. В области неплоских деформационных коле-

баний иона $(\text{CO}_3)^{2-}$ (840—880 см^{-1}) все четыре минерала имеют две полосы. Из того, что это колебание невырожденное и активное для треугольника AB_3 , а резонанса Ферми в данном случае нет, вытекает, что мы имеем дело с двумя сортами ионов $(\text{CO}_3)^{2-}$, различающимися силовыми постоянными K_{\perp} в направлении, перпендикулярном к их плоскости. Эти различия возрастают в ряду: бербанкит \approx ханнешит < петерсенит < ремондит. Анионов с более низкими K_{\perp} , которым отвечает низкочастотная компонента дублета, больше по количеству, чем анионов с высокими K_{\perp} .

Надо отметить, что CO_3 -треугольник вместе с его ближайшим окружением не имеет оси 3-го порядка, так как в спектре проявлены запрещенные в этом случае полосы симметричных С—О-валентных колебаний в области 1020—1080 см^{-1} . Дублет с наибольшим расщеплением (1025 и 1063 см^{-1}) наблюдается у ремондита, что говорит о существовании в его структуре двух различных в ИК-спектре типов искаженных CO_3 -треугольников с существенно разными силовыми постоянными взаимодействия в плоскости самого треугольника. Для бербанкита это расщепление наиболее слабое и проявляется в асимметрии полосы при 1072 см^{-1} . В спектре петерсенита область 1000—1200 см^{-1} , к сожалению, перекрыта полосами механической примеси витузита (на рис. 3 пропущена). Значительная разнотипность $(\text{CO}_3)^{2-}$ -ионов в структуре ремондита подтверждается также сильным расщеплением трижды вырожденной полосы С—О-валентных колебаний (1514—1398 см^{-1}), превосходящим расщепление аналогичных полос в ИК-спектрах бербанкита, ханнешита и петерсенита. Не исключено, что более четко проявленная разнотипность $(\text{CO}_3)^{2-}$ -ионов в ремондите по сравнению с петерсенитом может быть объяснена и тем, что в структуре последнего ближайшее окружение всех CO_3 -треугольников смешанное (Ne + REE), а в структуре ремондита можно видеть и $(\text{CO}_3)^{2-}$ -ионы, окруженные только крупными катионами (с преобладанием REE).

Таким образом, на сегодняшний день в Хибинском массиве найдено четыре из пяти известных членов структурного семейства бербанкита (кроме кальциобербанкита). Исключительное разнообразие условий формирования минералов в Хибино-Ловозерском щелочном комплексе, включая экстремальные геохимические обстановки, позволяет надеяться и на возможное пополнение этого интересного семейства новыми видами.

Авторы благодарны А. П. Хомякову, предоставившему для сравнительного изучения образцы ремондита из Хибин и бербанкита из Ханнешина, а также В. Г. Шлыкову и В. Н. Соколову за помощь. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 95-05-14390.

Список литературы

- Волошин А. В. и др. Маккельвинит из карбонатитов и гидротермалитов щелочных пород Кольского полуострова (первые находки в СССР) // ЗВМО. 1990. Вып. 6. С. 76—86.
- Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г. Рентгенографическое исследование структуры бербанкита $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ca,Sr,Ba,TR})_3(\text{CO}_3)_5$ // Кристаллография. 1968. Т. 13. Вып. 2. С. 246—252.
- Еременко Г. К., Велько В. А. Ханнешит $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ba,Sr,TR,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ — новый минерал группы бербанкита // ЗВМО. 1982. С. 321—324.
- Зайцев А. Н. Минералогия карбонатитов Хибинского массива и основные черты их генезиса. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб., 1992.
- Минералогия Хибинского массива. Т. 2. М.: Наука, 1978. 586 с.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
- Яковенчук В. Н. Минералогия и условия образования карбонатов в гидротермальных жилах Кукисвумчорского месторождения (Хибинский массив). Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Апатиты, 1995.
- Cesbron F., Gilles Chr., Pelisson P., Saugues J.-C. La remondite-(Ce), un nouveau carbonate de terres rares de la famille de la burbankite // C. R. Acad. Sci. Paris. 1988. Т. 307. Serie II. P. 915—920.
- Effenberger H., Kluger F., Paulus H., Wölfel E. R. Crystal structure refinement of burbankite // N. Jb. Miner. Mh. 1985. Н. 4. P. 161—170.
- Grice J. D., Van Velthuisen J., Gault R. A. Peteresenite-(Ce), a new mineral from Mont. Saint-Hilaire and its structural relationship to other REE carbonates // Canad. Miner. 1994. Vol. 32. P. 405—414.
- Pecora W. T., Kerr J. H. Burbankite and calkingsite, two new carbonate minerals from Montana // Amer. Miner. 1953. Vol. 38. N 11/12. P. 1169—1183.
- Van Velthuisen J., Gault R. A., Grice J. D. Calcioburbankite, $\text{Na}_3(\text{Ca,REE,Sr})_3(\text{CO}_3)_5$, a new mineral species from Mont Saint-Hilaire, Quebec, and its relationship to the burbankite group of minerals // Canad. Miner. 1995. Vol. 33. P. 1231—1235.

Поступила в редакцию
24 сентября 1996 г.