

Д. чл. А. А. КОНЕВ, д. чл. Е. И. ВОРОБЬЕВ, Л. Ф. ПИСКУНОВА,  
д. чл. З. Ф. УЩАПОВСКАЯ, Г. А. ТИХОНОВА

## ОЛЕКМИНСКИТ Sr (Sr, Ca, Ba) (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — НОВЫЙ МИНЕРАЛ И НОВЫЙ ИЗОМОРФНЫЙ РЯД ОЛЕКМИНСКИТ—ПАРАЛЬСТОНИТ<sup>1</sup>

В обобщающей монографии «Карбонаты. Минералогия и химия» (1987) приведена полная информация о минералах системы CaCO<sub>3</sub>—SrCO<sub>3</sub>—BaCO<sub>3</sub> по состоянию на 1983 г. Однако недавно были описаны представители изоморфного ряда стронцианит—витерит (Воробьев и др., 1985), а в настоящей работе охарактеризована установленная в мурунском щелочном комплексе новая непрерывная серия минералов ряда олекминскит—паральстонит гексагональной сингонии, первый член которого является новым минералом. Минерал назван в честь города Олекминска, недавно отметившего свое 350-летие и являющегося административным центром района мурунского комплекса.

**Условия нахождения.** Карбонаты Sr, Ca и Ba найдены в щелочном массиве Кедровом, расположенном в 10 км восточнее Маломурунского массива, известного по многим публикациям. Массив размером около 1.5×2 км слагает северные склоны гольца Кедрового. Рубидий-стронциевая изохрона определяет его возраст в 106 млн. лет. Вокруг центральной части интрузива, сложенной различными щелочными сиенитами, развиты довольно крупные тела эруптивных брекчий. Одно тело (размерами 0.25×1.5 км) имеет грорудитовый цемент, а второе (до 0.3×1.0 км) — щелочносиенитовый цемент. Брекчии содержат от 10 до 90 % обломков вмещающих архейских пород — гранитогнейсов, сланцев, а также верхнепротерозойских доломитов и кварцитов и более ранних фаз щелочных сиенитов. Брекчия с сиенитовым цементом рассечена жилами карбонатов кальциостронцианитового состава с апатитом, эгирином, магнизиоарфведсонитом, а брекчия с плотным грорудитовым цементом содержит мало-мощные (5—10 см) карбонатокварцевые жилы, в которых развиты олекминскит и другие карбонаты изоморфного ряда олекминскит—паральстонит.

**Парагенезис.** Жилы сложены крупнокристаллическим агрегатом серого кварца и белого баритокальцита примерно в равных пропорциях. В отдельных участках размерами до 3×5 мм по баритокальциту развивается агрегат более поздних минералов, тонкозернистый, рыхлый снежно-белого цвета, сложенный реликтами баритокальцита, кальцитом, баритом, анкилитом и карбонатами нового изоморфного ряда. В жильной породе установлены также нарсарсукиит, сфалерит и галенит. В других кварцево-карбонатных жилах находятся также лейкофенит, эпидимит, эльпидит, тайниолит, лоренценит, пироморфит, анатаз, борнит и диггенит. Баритокальцит ( $N_g=1.683-1.687$ , плотность около 3.72), химический состав его приведен в табл. 1, примесь SrO 0.5—1.1 мас %. Кальцит развит в подчиненных количествах, образовался, видимо, при замещении баритокальцита. Анкилит (плотность 3.8—4.0,  $N_p=1.637$ ) находится в тесных сростаниях с баритом, особенности его химического состава охарактеризованы в табл. 1. Барит имеет химический состав (табл. 1), близкий к теоретическому.

Карбонаты нового изоморфного ряда слагают мелкозернистую пористую массу снежно-белого цвета. В шлифах видно метельчатое строение агрегатов, а иногда и полные сферолиты (радиус 0.1—0.15 мм, ширина индивида, слагаю-

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 1 ноября 1989 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 декабря 1989 г.

Химический состав (мас. %) минералов ряда олекминскит—паральстонит и некоторых других минералов  
 Chemical content (mas.%) of minerals from the olekminskite—paralstonite series and some others

Анализ	SrO	CaO	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Сумма	Мол. %		
									SrCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
1	50.92	4.70	10.04	0.69	1.00	—	—	—	76.7	13.1	10.2
2	49.86	6.68	11.23	0.21	0.56	—	29.94	98.48	71.4	17.7	10.9
3	47.08	6.97	15.03	0.47	0.34	—	30.10	100.01	67.1	18.4	14.5
4	43.09	7.90	17.08	0.51	0.34	—	29.74	98.65	62.2	21.1	16.7
5	47.07	9.24	19.38	0.18	0.71	0.37	—	—	60.9	22.1	17.0
6	38.46	8.75	19.81	—	—	—	—	—	56.5	23.8	19.7
7	36.61	10.70	25.52	—	—	—	—	—	49.7	26.9	23.4
8	33.32	10.96	29.60	—	—	—	—	—	45.3	27.5	27.2
9	27.40	10.36	31.00	0.45	0.51	—	29.04	98.76	40.6	28.4	31.0
10	26.35	10.85	32.77	0.03	0.07	—	29.17	99.28	38.4	29.3	32.3
11	23.26	11.12	34.33	0.23	0.00	—	28.52	97.46	34.7	30.7	34.6
12	23.00	11.55	34.13	0.28	0.00	0.15	28.78	97.91	34.1	31.7	34.2
13	19.60	14.07	40.45	—	—	—	—	—	26.9	35.6	37.5
14	17.55	14.54	41.19	0.04	0.47	—	—	—	23.9	37.4	38.7
15	14.57	14.88	42.71	0.15	0.16	—	—	—	20.5	38.8	40.7
16	12.37	12.97	39.16	0.26	0.00	—	—	—	19.7	38.2	42.1
17	11.70	15.67	45.10	0.04	0.13	0.17	—	—	16.5	40.7	42.8
18	0.50	19.42	51.23	—	—	—	30.1	101.25	—	—	—
19	21.80	1.79	0.89	—	—	—	—	—	—	—	—
20	0.15	—	64.67	16.29	21.35	3.61	—	—	—	—	—
21	5.2	18.8	45.6	—	—	—	30.0	99.6	7.4	49.0	43.6

Примечание. Ан. 1—20 — микрозондовые анализы минералов обр. 8872: ан. 1—17 — карбонаты ряда олекминскит—паральстонит, ан. 18 — баритокальцит, ан. 19 — анклит, ан. 20 — барит, ан. 21 — паральстонит (Roberts, 1979). Условия анализов 1—20: микроанализатор Суперпроб-733. Аналитические линии: K<sub>α</sub>—Ca; L<sub>α</sub>—Sr, Ba, La и L<sub>β</sub>—Nd; ускоряющее напряжение 15 кВ, ток образца 10 нА, диаметр зонда 1 мкм; стандарты — кальцит (на Ca), барит (на Ba), целестин (на Sr), LaF<sub>3</sub> (на La), CeF<sub>3</sub> (на Ce), NdF<sub>3</sub> (на Nd); CO<sub>2</sub> вычислено по катионам.

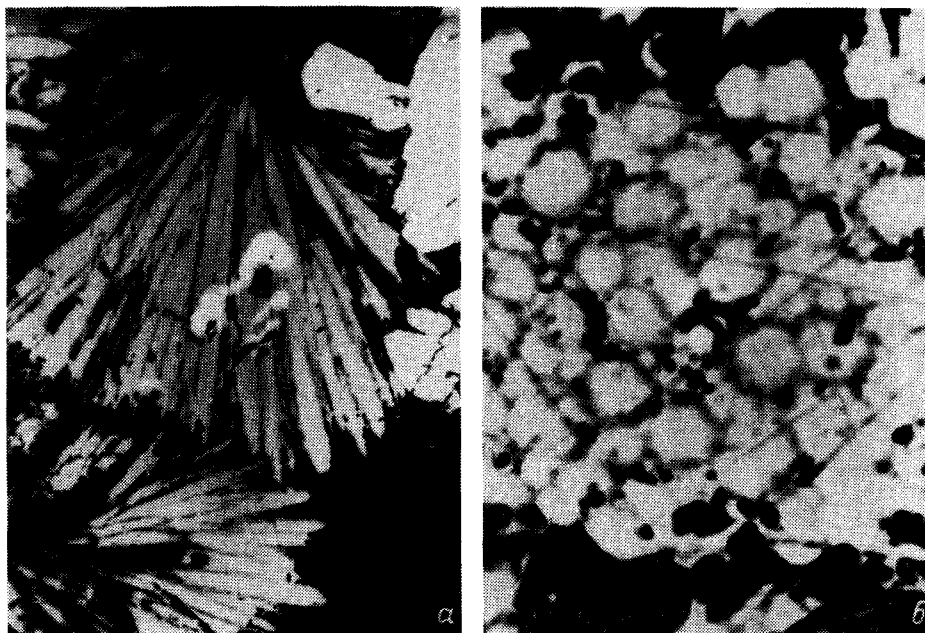


Рис. 1. Карбонаты изоморфного ряда олекминскит—паральстонит. Микрозонд, фото в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 1. Carbonates of olekminskite—paralstonite isomorphous serie.

Метельчатый агрегат, продольный срез, увел. 800 (а); то же, поперечный срез, увел. 1200 (б).

шего сферолит, 0.005—0.01 мм) (рис. 1). В поперечном срезе кристаллы округлые, иногда шестигранные. Гексагональные очертания кристаллов прекрасно видны и на фотографиях, выполненных на растровом электронном микроскопе (рис. 2). Выявляется сотовидная структура концов пучка — скопление как бы футляровидных кристаллов гексагональной формы, однако это лишь углубления на концах кристаллов, что ясно из продольных агрегатов (рис. 1). Минералы изученного ряда прозрачные, хрупкие. Твердость по шкале Мооса около 3 (оставляют следы царапин на гипсе). Блеск стеклянный. Плотность, измеренная в жидкости Клеричи путем ее разбавления и «подгонки» под плотность минерала,  $3.70 \pm 0.02$ . Это измерение — средняя плотность кристаллов, поскольку они зональны. Плотность, вычисленная для трех составов олекминскитов (ан. 2—4 в табл. 1) по размерам их элементарной ячейки и химическому составу соответственно 3.650, 3.685 и 3.682 г/см<sup>3</sup> (табл. 2).

Карбонаты Sr, Ca и Ba в шлифе прозрачны, с прямым погасением и отрицательным удлинением. Оптически одноосные, отрицательные.  $N_o=1.670$  (2),  $N_e=1.527$  (2).

Химический состав карбонатов ряда олекминскит — паральстонит. На микрозонде установлено, что кристаллы изученных карбонатов зональны по химическому составу (рис. 3). Центральные части каждого игольчатого кристалла богаче кальцием и барием, а краевые зоны обогащены стронцием. Концентрация бария и стронция, как видно на рис. 4 и рис. 5, б, меняется практически непрерывно. Об этом же свидетельствуют и данные табл. 1. Они получены при изучении пяти кристаллов. Часть анализов, в которых не указана сумма, следует считать лишь приближенно-количественными. Кроме приведенных в табл. 1 компонентов в карбонатах определялись также (мас.%) 0—0.27 FeO, 0.04—0.19 MnO и до 0.02 MgO. Подчеркнем

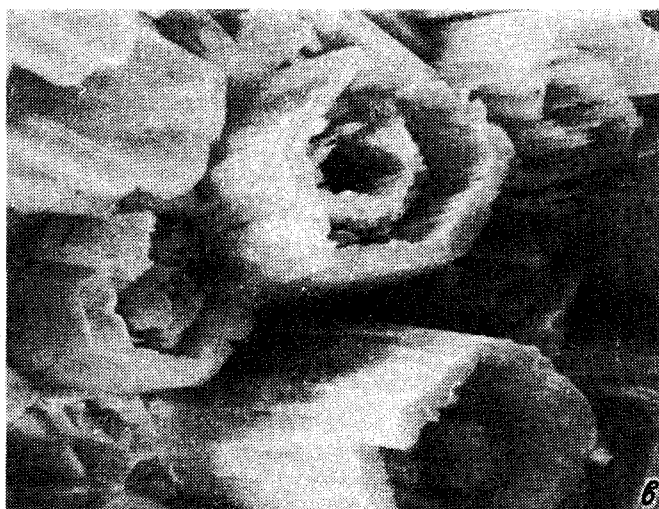


Рис. 2. Стрoение агрегатов карбонатов изоморфного ряда олекминскит—паральстонит. Фото на растровом электронном микроскопе BS-300.

Fig. 2. Structure of carbonate aggregates from the olekminskite—paralstonite isomorphous series. *a* — поверхность метельчатых пучков кристаллов, увел. 700, *б* — конец пучка, увел. 1700, *в* — увел. 4200, видны футляровидные окончания кристаллов гексагональной формы.

присутствие в изученных минералах редкоземельных элементов, особенно в обогащенных стронцием членах ряда.

На диаграмме  $\text{CaCO}_3\text{—SrCO}_3\text{—BaCO}_3$  (рис. 3) наглядно видно, что содержание стронциевого минала колеблется от 17 мол. % (для центральных зон кристаллов) до 77 мол. % (краевые зоны) — табл. 1. Соотношение Ca и Ba при этом остается относительно постоянным, близким к 1, что характерно для баритокальцита, альстонита и паральстонита. Следует отметить, что в карбонатах, в которых стронциевый минал преобладает над «баритокальцитовым», наблюдается небольшое преобладание кальция над барием, а в карбонатах, приближающихся к паральстониту, наоборот, — бария над кальцием. Эта особенность проявилась и на рис. 5, б.



Продолжение рисунка

Наблюдаемый ряд карбонатов Sr, Ca и Ba, очевидно, обусловлен изоморфизмом типа  $2 \text{Sr} \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{Ba}$ . Этот изоморфизм характеризуется тем, что суммарный ионный радиус двух атомов стронция составляет 2.62 Å, а для  $\text{Ca} + \text{Ba} = 2.65$  Å, т. е.  $\Delta r = 1.1\%$ . Правда, это справедливо лишь для ромбических карбонатов, в которых катионы характеризуются координационным числом 9 (Shanon, Prewit, 1969), тогда как для гексагональной структуры могут быть некоторые отклонения. Но сам факт существования непрерывного изученного ряда карбонатов красноречиво свидетельствует о благоприятных кристаллохимических предпосылках этого изоморфизма.

Отметим, что и плотность минералов ряда будет мало меняться, так как суммарный вес двух атомов стронция равен 174.24, а  $\text{Ca} + \text{Ba} = 177.48$ .

Олекминскит представлен шестью первыми анализами в табл. 1, из которых ан. 3 является наиболее высококачественным, поэтому он и пересчитан на формулу (табл. 2).

Рентгенометрические данные. Поскольку каждый мельчайший кристалл зонален, то рентгенограмма его дает усредненную картину дифракционных данных (изучался валовый состав порошка всего ряда). Этим, очевидно, и объясняется размытость некоторых линий на дебаеграмме (табл. 3). Однако ясно, что все члены ряда имеют близкие параметры ячейки. В табл. 3

Таблица 2

Результаты расчета формул олекминскита (O=6)  
The results of the olekminskite formula calculation  
(O=6)

Элемент	Коэффициенты в формуле		
	ан. 2	ан. 3	ан. 4
Sr	1.414	1.328	1.230
Ca	0.350	0.363	0.417
Ba	0.215	0.286	0.330
La	0.004	0.008	0.009
Ce	0.010	0.006	0.006
CO <sub>3</sub>	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}$	3.650	3.685	3.682

Примечание. Номера в таблице соответствуют номерам анализов в табл. 1.

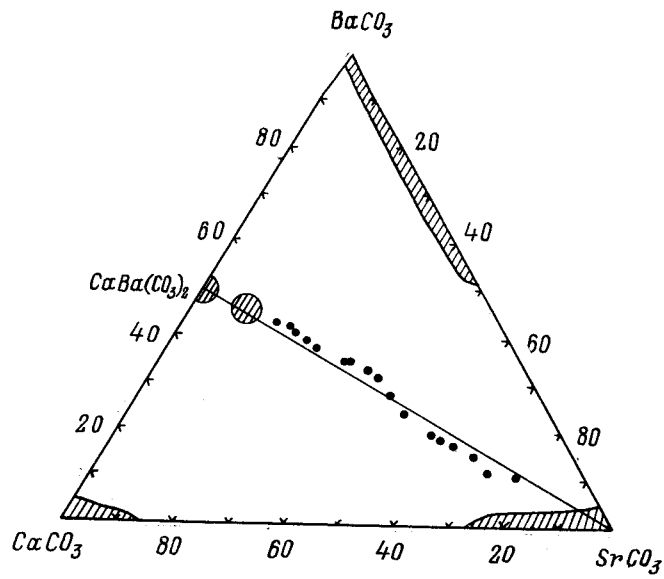


Рис. 3. Состав карбонатов ряда олекминскит—паральстонит на диаграмме  $\text{CaCO}_3$ — $\text{SrCO}_3$ — $\text{BaCO}_3$  (черные точки — данные табл. 1). Заштрихованы области, в которых, по литературным данным, были известны природные минералы.

Fig. 3. Content of farbonates from the olekminskite—paralstonite series (back points-data from the table 1), shade zones-already known natural minerals.

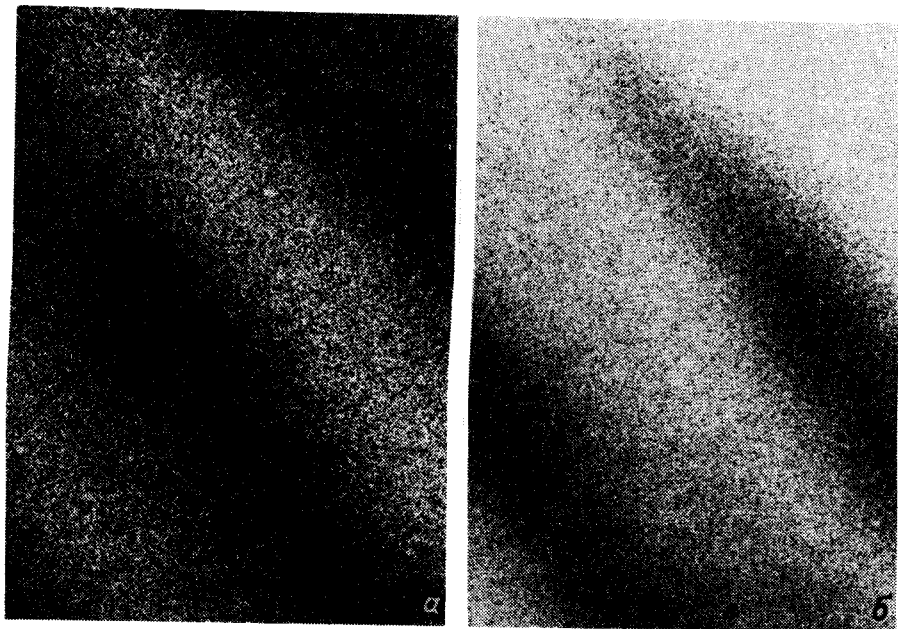


Рис. 4. Распределение стронция (а) и бария (б) в карбонатах изоморфного ряда олекминскит—паральстонит. Увел. 2400.

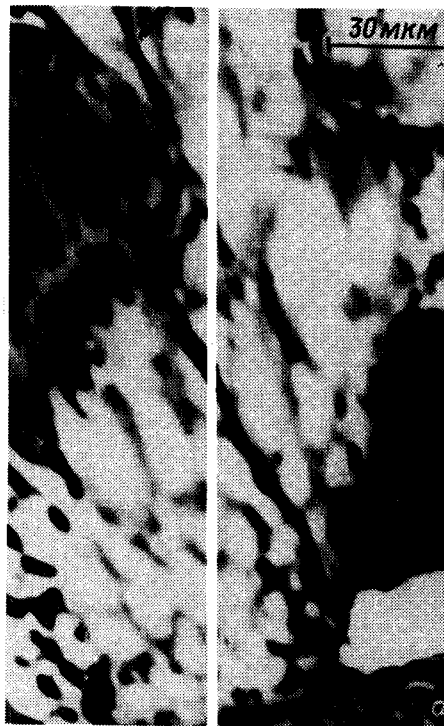
Fig. 4. Sr (a) and Ba (b) distribution in carbonates of olekminskite—paralstonite iswomorphous series ( $\times 2400$ ).

приведен расчет полученной дебаеграммы и рентгенографические характеристики паральстонита из США (Roberts, 1979). По аналогии с паральстонитом

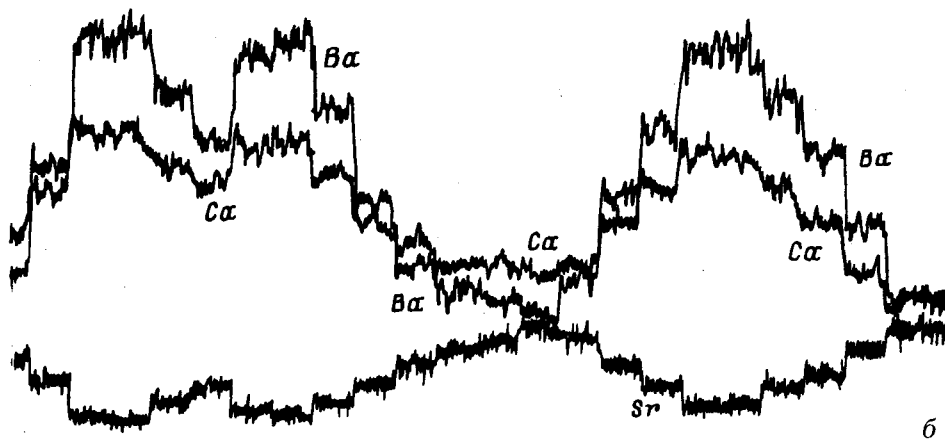
Рис. 5. Концентрационный профиль через косой срез пучка карбонатов Sr, Ca и Ba.

Fig. 5. Concentrational (Sr, Ca, Ba) profile across the slanting cut of carbonate bundle.

*a* — общий вид, увел. 1200; выделен участок 30 мкм, доля которого показаны уровни содержания элементов на следующем снимке; *b* — колебания уровней содержания кальция, бария и стронция (масштаб стронция относительно Ca и Ba изменен); на участке 30 мкм пересечены три кристалла.



полученная дебаеграмма проиндцирована в гексагональной сингонии. Не проиндцировалась в выбранной ячейке только линия 1.814 Å, принадлежащая, очевидно, примесному минералу. Не исключено, что этой примесью является карбоцернаит, хотя этот минерал и не зафиксирован другими методами. Показательно, что все четыре сильнейшие линии порошкограммы карбоцернаита (3.01, 2.02, 1.817 и 1.176) присутствуют на полученной порошкограмме (табл. 3), причем для линий 3.01 и 2.03 интенсивность



заметно усилена сравнительно с аналогичными линиями паральстонита, что могло быть вызвано примесью карбоцернаита. Расчет параметров усредненной ячейки по линиям 410, 330, 600, 004, 113, 223 дал следующие результаты:  $a=8.66$  (2) Å,  $c=6.08$  (2) Å,  $V=394.9$  Å<sup>3</sup>. Они близки к параметрам паральстонита:  $a=8.692$  (3) Å,  $c=6.148$  (4) Å,  $V=402.24$  Å<sup>3</sup>. Есть основания предполагать, что пространственная группа олекминскита та же, что и у паральстонита — *P321*. Хотя позиции Ca и Ba в паральстоните различны из-за существенной разницы в их ионных радиусах, а при замещении их стронцием необходимость в различных позициях отпадает, нельзя забывать, что и в паральстоните значительная часть Ca и Ba уже замещена стронцием и поэтому фактически олекминскит отличается от паральстонита лишь большей степенью такого замещения. Не случайно, видимо, и альстонит в отличие от баритокальцита всегда содержит заметное количество стронция. Только моно-

Таблица 3

Результаты расчета дебаеграмм олекминскита и паральстонита  
The results of the olekminskite and paralstonite debayegrams calculation

Олекминскит			Паральстонит			Олекминскит			Паральстонит		
<i>I</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>d</i> <sub>расч</sub>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>d</i> <sub>расч</sub>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
—	—	—	100	2	7.51	—	—	—	321	2	1.663
10	6.03	6.08	001	18	6.15	10	1.635	1.637	410	2	1.643
—	—	—	101	3	4.76	—	—	—	402	2	1.605
10	4.26	4.33	110	11	4.35	60p	1.581	1.581	411	11	1.587
100	3.50	3.53	111	100	3.55	10p	1.521	1.520	004	1	1.536
—	—	—	201	2	3.206	—	—	—	104	1	1.506
20	3.01	3.04	002	3	3.076	10p	1.481	1.480	223	6	1.491
20	2.81	2.82	102	11	2.851	—	—	—	501	2	1.463
—	—	—	211	5	2.581	60p	1.443	1.443	330	9	1.448
90	2.49	2.50	300	67	2.510	—	—	—	420	2	1.422
—	—	—	202	—1	2.370	—	—	—	331	2	1.410
—	—	—	301	6	2.323	—	—	—	403	1	1.385
30	2.16	2.16	220	9	2.175	—	—	—	510	1	1.352
—	—	—	310	8	2.085	—	—	—	323	2	1.321
90	2.03	2.04	221	21	2.048	70p	1.305	1.304	304	8	1.311
—	—	—	311	3	1.975	—	—	—	422	1	1.293
60	1.928	1.931	302	18	1.943	40p	1.277	1.273	413	6	1.282
60	1.837	1.836	113	15	1.853	40p	1.252	1.250	600	11	1.255
20	1.814	—	—	—	—	—	—	—	512	3	1.255
—	—	—	401	1	1.799	—	—	—	005	2	1.230
—	—	—	222	3	1.773	50p	1.178	—	—	—	—
—	—	—	320	2	1.727	—	—	—	—	—	—

Примечание. Олекминскит — обр. 8872. Условия съемки: FeK<sub>α</sub>-излучение, камера РКД 57.3 мм; образец приклеен на кончик стеклянного волоска, что объясняет отсутствие слабых линий. Паральстонит — данные А. Робертса (Roberts, 1979).

кристалльные исследования позволят окончательно решить этот вопрос.

Предлагается следующая формула олекминскита, учитывающая мнение членов КНМ ММА: Sr(Sr, Ca, Ba)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. К олекминскиту должны относиться те члены ряда, в которых мольная доля SrCO<sub>3</sub> преобладает над долей CaCO<sub>3</sub> + BaCO<sub>3</sub>.

В заключение коснемся некоторых аспектов генезиса карбонатов Sr, Ca и Ba. След за сравнительно высокотемпературными кальциево-бариевыми флюидами грорудитовой магмы, формировавшими баритокальцит в кварцевых жилах, поступали растворы с более высоким потенциалом стронция и редких земель. В результате баритокальцит замещался ассоциацией, содержащей олекминскит, анкилит (возможно, также карбоцернаит), барит и кальцит. Среди карбонатов вначале возникали разновидности, близкие по составу к паральстониту (стронцистые паральстониты), а затем собственно олекминскиты. Низкая температура, на что указывает кристаллизация гидроксил-карбоната типа анкилита, способствовала сохранению зональности в ничтожных по размеру кристаллах.

#### Список литературы

- Воробьев Е. И., Конев А. А., Афонина Г. Г., Сапожников А. Н., Малышонок Ю. В., Парадина Л. Ф., Лапидес И. Л. О новых разновидностях карбонатов изоморфного ряда BaCO<sub>3</sub>—SrCO<sub>3</sub> // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 953—957.
- Карбонаты. Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. 494 с.
- Roberts A. S. Paralstonites: a new mineral from the minerva no. 1 mine, cave-in-rock, illinois // Geol. Surv. Canada. Paper 79-1 C. 1979. P. 99—100.
- Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Crystallogr. 1969. Bd 25. P. 925—946.

Институт земной коры СО АН СССР  
Иркутск

Поступила в редакцию  
6 марта 1990 г.