

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.74(470.21)

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,** Н. Н. КОНОНКОВА,***
А. Е. ЗАДОВ,**** д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ,*****

КУХАРЕНКОИТ-(La),Ba₂(La,Ce)(CO₃)₃F — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, N. N. KONONKOVA, A. E. ZADOV, S. V. KRIVOVICHEV.
KUKHARENKOITE-(La),Ba₂(La,Ce)(CO₃)₃F, A NEW MINERAL FROM Khibiny MASSIF,
KOLA PENINSULA

* Московский государственный университет, 119899, Москва, Воробьевы горы
** Институт Проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка
*** Институт геохимии и аналитической химии РАН, 117975, Москва, ул. Косыгина, 19
**** НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 6
***** Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9

A new mineral kukharenkoite-(La), lanthanum-dominant isostructural analogue of kukharenkoite-(Ce), was found in late-hydrothermal assemblage in cavities of two pegmatites at Kirovsky Mine, Kukisvumchorr Mt., Khibiny apatite massif, Kola peninsula, Russia. In Hilairitovoye pegmatite (holotype), it associates with microcline, albite, calcite, nenadkevichite, hilairite, catapleite, strontianite, donnayite-(Y), synchysite-(Ce), pyrite, etc.; in pectolite-aegirine-microcline vein — with natrolite, calcite, Nd-ewaldite, etc. Kukharenkoite-(La) forms flattened-prismatic to needle-shaped crystals 0.5 mm long, their snowflake-like interpenetration twins (trillings) with [-201] axis, open-worked intergrowths, brushes. Main crystal forms are {010} and {-201}; crystals are terminated by faces supposedly indexed as {100} and {001}. Transparent; colourless, white, pale-green. Streak white. Lustre vitreous. Brittle, cleavage not observed, fracture uneven. Mohs' hardness ~4. *D* (calc.) 4.63—4.65 g/cm³. Optically biaxial, negative, 2*V* = -5 ± 3°, α = 1.581(3), β ≈ γ = 1.715(5), orientation: *Y* = *b*, *Z*∧*c* ≈ 26°. Chemical composition (electron probe, 1 st value — holotype, 2nd — sample from another permatite; wt %) is: Na₂O 0.23, 0.00; K₂O 0.27, 0.00; CaO 0.99, 1.10; SrO 2.38, 1.68; BaO 44.10, 48.04; Y₂O₃ 0.00, 0.22; La₂O₃ 11.18, 12.19; Ce₂O₃ 5.36, 10.49; Pr₂O₃ 0.87, 0.83; Nd₂O₃ 0.76, 0.77; ThO₂ 9.41, 0.00; (CO₂) calc. 21.30, 21.43; F 3.38, 3.30; -O=F₂ 1.42, 1.39; total 98.81, 98.66. Empirical formulae: (Ba_{1.78} Sr_{0.14} K_{0.04})Σ_{1.96} (La_{0.43} Th_{0.22} Ce_{0.20} Ca_{0.11} Na_{0.05} Pr_{0.03} Nd_{0.03})Σ_{1.07} (CO₃)₃ F_{1.10} (holotype), and (Ba_{1.93} Sr_{0.10})Σ_{2.03} (La_{0.46} Ce_{0.39} Ca_{0.12} Pr_{0.03} Nd_{0.03} Y_{0.01})Σ_{1.04} (CO₃)₃ F_{1.07}. Idealized formula: Ba₂(La,Ce)(CO₃)₃F. Monoclinic, *P*2₁/*m*, *a* = 13.396(4), *b* = 5.111(1), *c* = 6.672(2), Å, β = 106.628(4)°, *V* = 437.7(3), Å³; *Z* = 2. Crystal structure was studied, *R* = 0.025. Strongest reflexes in X-ray powder pattern (*d*, Å—*I*[*hkl*]) are: 4.01—100[11—1, 201]; 3.27—100[310, 40—1, 20—2]; 2.54—50[020, 112]; 2.14—80[221, 51—2, 600], 1.998—80[42—1, 22—2, 511, 31—3]. IR spectrum is given. La-maximum in the REE spectrum in kukharenkoite is a result of the strong fractionation of REE between several simultaneously crystallized rare-earth carbonates. Type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

Введение. В щелочных пегматитах горы Кукисвумчорр в Хибинском массиве (Кольский полуостров) установлен новый редкоземельно-бариевый карбонат — лантан-доминантный аналог кухаренкоита-(Ce) Ba₂Ce(CO₃)₃F. В соответствии с правилами номенклатуры редкоземельных минералов он получил название **кухаренкоит-(La)**.

Кухаренкоит-(Ce), названный в память об известном минералоге и геологе профессоре Санкт-Петербургского университета А. А. Кухаренко, охарактеризован как новый минерал в 1996. г. одновременно в четырех щелочных массивах — Хибин-

¹ Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 17 апреля 2002 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 3 июля 2002 г.

ском и Вуориярви в Карело-Кольском регионе России, Сент-Илер и Сент-Амабль в Квебеке, Канада (Zaitsev e. a., 1996). Чуть позже была решена его кристаллическая структура (Krivovichev e. a., 1998). Кухаренкоит-(Ce) моноклинный, пр. гр. $P2_1/m$, изоструктурен ранее изученному синтетическому $Ba_2Ce(CO_3)_3F$ (Mercier, Leblanc, 1993). Отметим, что с формулой $Ba_2Ce(CO_3)_3F$ описан и другой минерал — тригональный жоньхуацерит-(Ce) из месторождения Баян-Обо в Китае (Zhang, Tao, 1981). Позже он интерпретировался теми же авторами как тригональный, но имеющий моноклинную сверхструктуру (Zhang, Tao, 1986). А. Н. Зайцев с соавторами указывают, что жоньхуацерит-(Ce) не проходил апробирования КНМНМ ММА, и, судя по опубликованным П. Чжанем и К. Тао данным, не исключено, что он идентичен кухаренкоиту-(Ce) (Zaitsev e. a., 1996).

Условия нахождения. Кухаренкоит-(La) установлен в двух гидротермально переработанных пегматитовых телах, вскрытых подземными выработками горизонта +252 м на Кировском руднике, эксплуатирующем Кукисвумчоррское апатитовое месторождение в южной части горы Кукисвумчорр. Образцы с кухаренкоитом-(La) собраны известным минералогом-любителем и коллекционером А. С. Подлесным и предоставлены авторам для исследования.

Голотипный материал, на котором изучены кристаллическая структура и свойства нового минерала, происходит из пегматитового тела, получившего название «Илеритовое» по находке прекрасных крупных кристаллов илерита. Этот линзовидный пегматит протяженностью более 10 м и мощностью не менее 1 м, с множеством апофиз, субгоризонтально залегает в ийолит-уртитях близ контакта с апатито-нефелиновыми породами. «Илеритовое» резко выделяется среди прочих пегматитов Кукисвумчорра разнообразием минерального состава — нами здесь установлено 50 (!) минералов. Главные его составляющие — микроклин, нефелин и эгирин, отдельные участки обогащены титанитом, пектолитом, эвдиалитом, ринкитом, астрофиллитом и апатитом. Пегматит подвергся интенсивному гидротермальному изменению с замещением нефелина агрегатами натролита и гидрослюды, а титанита — синим порошковатым анатазом. Практически по всему объему тела встречаются гнезда натролита, флюорита, давсонита и сульфидов. Наиболее разнообразная поздняя минерализация наблюдается в небольших (до 5 см), но многочисленных полостях внутри своеобразных «подушек», сложенных почти на 90 % сероватым блоковым микроклином и достигающих по мощности 0.5 м. Стенки полостей инкрустированы щетками микроклина, реже анкерита (с $Fe > Mg$), кальцита, кварца и апатита. На них нарастают кристаллы разнообразных минералов редких элементов — циркония (илерит, эльпидит, катаплеит, гейдоннеит), ниобия (ненадкевичит, вуориярвит-К, Nb-содержащий анатаз), бериллия (эпидимит, эвидимит). Стронциевая, бариевая и редкоземельная минерализация представлена баритом и многочисленными карбонатами — стронцианитом, доннейитом-(Y), маккельвиитом-(Y), высокоредкоземельными разновидностями карбоцернаита и бербанкита, анкилитом-(Ce), синхизитом-(Ce) и кухаренкоитом-(La). Кроме того, характерными минералами этих полостей являются лабунцовит-Mg, цепинит-К, гоббинсит, селадонит, мусковит, гизингерит, пирит, халькопирит, марказит и сфалерит.

Второе проявление кухаренкоита-(La) — маломощная (4—7 см) субвертикальная пектолитито-эгирино-микроклиновая жила, секущая крупнозернистые нефелиновые сиениты. Стенки небольших щелевидных полостей в ее осевой зоне инкрустированы щеточками микроклина, натролита, эгирина и виноградовита. На них нарастают карбонаты — кальцит, анкилит-(Ce), Nd-эвальдит и минералы ряда кухаренкоит-(Ce)—кухаренкоит-(La). В отличие от «Илеритового», где все изученные образцы кухаренкоита имеют резкий La-максимум, здесь встречены индивиды как с $La > Ce$ (преобладают), так и с $Ce \geq La$.

Кухаренкоит-(La), как и большинство других Ba- и REE-карбонатов в агапитовых массивах, является поздним гидротермальным минералом.

Морфология и свойства. В обоих пегматитах кухаренкоит-(La) находится в виде грубоограниченных уплощенно-призматических до почти игольчатых кристаллов дли-

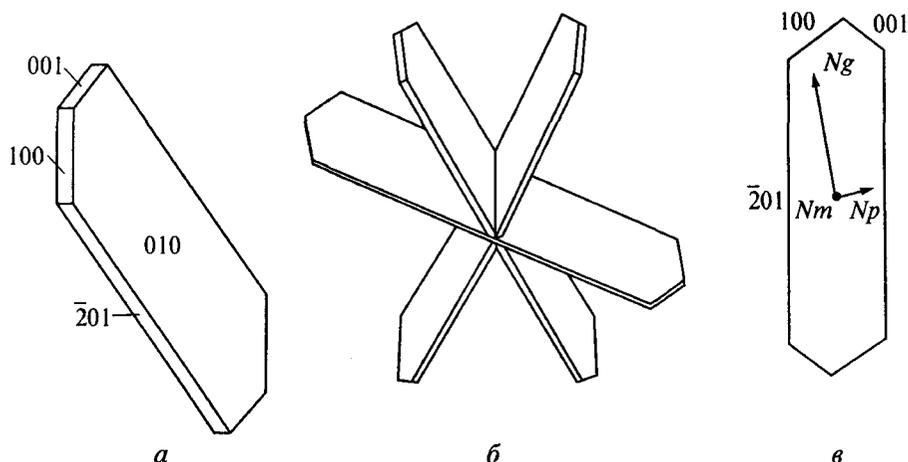


Рис. 1. Идеализированный кристалл (а) и тройник с осью $[-201]$ (б) кухаренкоита-(La); σ — ориентировка осей оптической индикатрисы в проекции на (010).

Fig. 1. Idealized crystal (a) and trilling with $[-201]$ axis (b) of kukharenkoite-(La); σ — optical orientation, projection on (010).

ной 0.05—0.2 мм, редко до 0.5 мм, и шириной не более 0.05 мм. Обычно они досковидные, часто с заостренными головками, образованными парой граней. В «Илеритовом», кроме того, встречаются шипообразные индивиды. Главной габитусной формой кристаллов кухаренкоита-(La) является пинакоид $\{010\}$, остальные грани относятся к поясу $\{h0l\}$. Исходя из структурных предпосылок (см. ниже при характеристике двойников) и принимая во внимание величины межгранных углов, оцененные под микроскопом, можно с достаточной уверенностью сказать, что боковые грани «дощечек» представлены пинакоидом $\{201\}$, а головки образованы гранями двух пинакоидов: $\{100\}$ и $\{001\}$ (рис. 1, а). Нередки «кустики» и ажурные скопления кристаллов, встречаются мелкие друзовые корочки.

В большинстве своем кристаллы кухаренкоита-(La) образуют характерные снежинковидные двойники (тройники) прорастания, в которых субиндивиды ориентированы под углами 60° друг к другу (рис. 1, б; 2). Такое явление, повышающее общую симметрию двойника до гексагональной, весьма характерно для многих ромбических минералов, имеющих в структуре элементы гексагональной или тригональной псевдосимметрии (карбонаты группы арагонита, хризоберилл, эпидидимит, витусит и др.), и называется арагонитовым законом двойникования. В структуре моноклинного минерала — кухаренкоита — тригональная псевдосимметрия проявлена очень сильно (Zaitsev e. a., 1996; Krivovichev e. a., 1998; Кривовичев и др., 2003). Это представляется для него совершенно естественным как для близкого родственника гексагональных и тригональных фторкарбонатов — членов полисоматической серии бастнезит—фатерит, и связано с мотивом расположения тяжелых атомов в структуре. Как и в случае с упомянутыми ромбическими минералами, такое двойникование является для кухаренкоита отражением стремления к повышению симметрии. Псевдоосью 6-го порядка в кухаренкоите, и соответственно осью его круговых тройников, по всей видимости, является направление $[201]$, перпендикулярно к которому в структуре располагаются плотноупакованные псевдогексагональные слои из атомов Ba и REE (Кривовичев и др., 2003). Нередко простые «арагонитовые» двойники кухаренкоита-(La) закономерно сростаются в ажурные решетки (площадь их достигает 2×2 мм), состоящие из трех систем параллельных субиндивидов, углы между которыми составляют 60° (рис. 2), и двойникование, таким образом, переходит в стадию полисинтетического. Такие же двойники характерны и для кухаренкоита-(Ce). А. Н. Зайцев с соавторами (Zaitsev e. a., 1996) называют их «дендритовыми сростками», с чем нельзя согласиться: в поляризованном свете

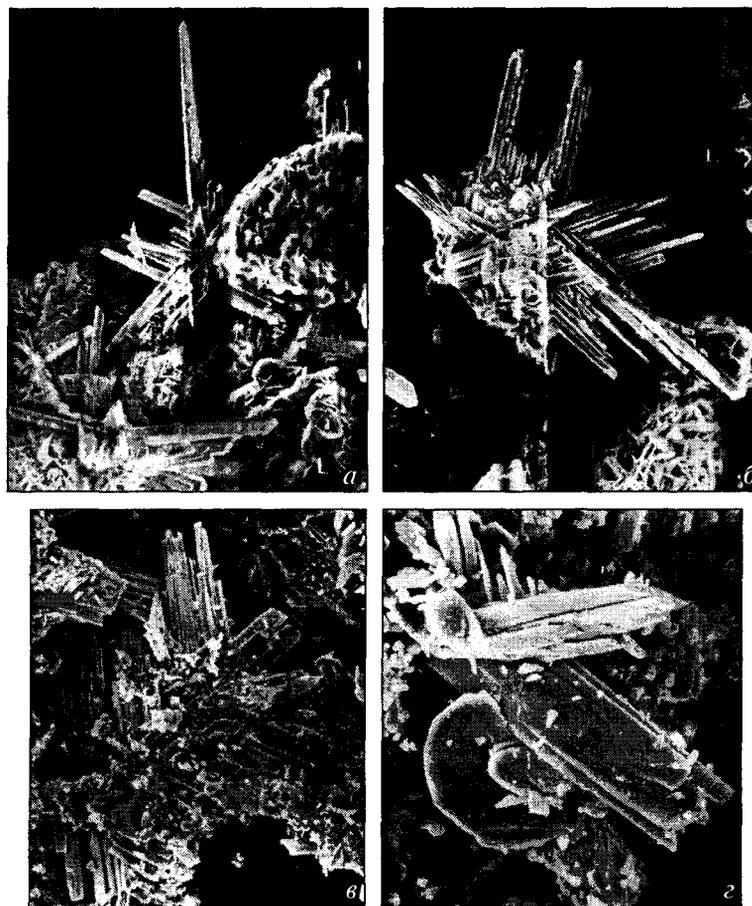


Рис. 2. Тройниковые сростания кухаренкоита-(La).

a, б — из пегматитового тела «Илеритовое»; *в, з* — из пектолитито-эгирино-микроклиновой жилы; *г* — сросток с дисковидным кристаллом Nd-эвальдита. РЭМ-фото. Увел.: *a* — 200, *б* — 250, *в* — 400, *г* — 600.

Fig. 2. Trillings of kukharenkoite-(La). Disc-shaped crystal of Nd-ewaldite intergrowing with kukharenkoite-(La) is shown at Fig. 2, *г*. SEM photo. Magnification: *a* — 200 \times , *б* — 250 \times , *в* — 400 \times , *г* — 600 \times .

хорошо видна различная и при этом строго закономерная ориентировка субиндивидов в таких двойниках.

Кухаренкоит-(La) из «Илеритового» имеет бледный луково-зеленый цвет до почти бесцветного, из пектолитито-эгирино-микроклиновой жилы — белый. Минерал прозрачный до полупрозрачного, черта белая, блеск стеклянный. В ультрафиолетовых и катодных лучах не люминесцирует. Хрупкий, спайность не наблюдалась, излом неровный. Твердость по Моосу ~ 4 . Измерить плотность не удалось из-за того, что индивиды очень тонки и сростаются в ажурные агрегаты. Вычисленная плотность кухаренкоита-(La) из «Илеритового» составляет 4.65 г/см^3 , из пектолитито-эгирино-микроклиновой жилы — 4.63 г/см^3 . Минерал растворяется в HCl при комнатной температуре с выделением CO_2 .

Оптические свойства кухаренкоита-(La) изучены на голотипном образце из «Илеритового». Новый минерал двусосный, отрицательный, $2V = -5 \pm 3^\circ$. Показатели преломления: $n_p = 1.581(3)$, $n_m \approx n_g = 1.715(5)$. Под микроскопом минерал бесцветный, не плеохроирует. Дисперсия оптических осей не наблюдалась. Ориентировка: $Y = b$, $Z \wedge c \approx 26^\circ$ в тупом углу β (N_g составляет угол $\sim 10^\circ$ с направлением удлинения кристаллов — рис. 1, *в*).

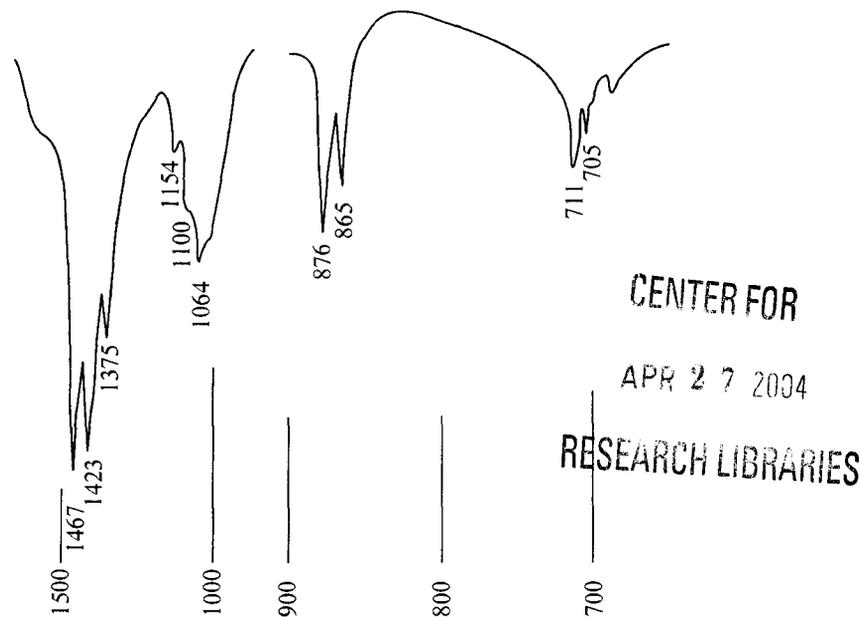


Рис. 3. ИК-спектр кухаренкоита-(La).
Fig. 3. IR spectrum of kuharenkoite-(La).

ИК-спектр кухаренкоита-(La) (рис. 3) близок к спектру кухаренкоита-(Ce) (Zaitsev e. a., 1996). Полосы поглощения (см^{-1} , наиболее интенсивные подчеркнуты): 705, 711, 865, 876, 1064, 1100, 1154, 1375, 1423, 1467. Отсутствие полос в области 3000—3800 см^{-1} показывает, что минерал не содержит ОН-групп и молекулярной воды.

Химический состав кухаренкоита-(La), изученный с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax SX-50 на кафедре минералогии МГУ, приведен в табл. 1. Эмпирические формулы, рассчитанные на $(\text{CO}_3)_3$, следующие:

1 — $(\text{Ba}_{1.78}\text{Sr}_{0.14}\text{K}_{0.4})_{\Sigma 1.96}(\text{La}_{0.43}\text{Th}_{0.22}\text{Ce}_{0.20}\text{Ca}_{0.11}\text{Na}_{0.05}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.03})_{\Sigma 1.07}(\text{CO}_3)_3\text{F}_{1.10}$ (голотип);

2 — $(\text{Ba}_{1.93}\text{Sr}_{0.10})_{\Sigma 2.03}(\text{La}_{0.46}\text{Ce}_{0.39}\text{Ca}_{0.12}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{0.01})_{\Sigma 1.04}(\text{CO}_3)_3\text{F}_{1.07}$.

Идеализированная формула $\text{Ba}_2(\text{La}, \text{Ce})(\text{CO}_3)_3\text{F}$. Теоретические содержания компонентов для $\text{Ba}_2\text{La}(\text{CO}_3)_3\text{F}$ (мас. %): BaO 50.07, La_2O_3 26.59, CO_2 21.55, F 3.10, $-\text{O}=\text{F}_2$ 1.31, сумма 100.00. Обращает на себя внимание высокое содержание тория (8—10 мас. % ThO_2) во всех анализах кухаренкоита-(La) из «Илеритового». Такое большое количество Th крайне редко встречается в редкоземельных фторкарбонатах, а для BaREE-фторкарбонатов зафиксировано впервые. В голотипном образце наблюдается значительное, более чем в два раза, преобладание La над Ce. Содержания фтора во всех точках анализов кухаренкоита-(La) из обоих пегматитов устойчиво высоки.

Рентгеновские данные. Исследование монокристалла кухаренкоита-(La) из «Илеритового» выполнено на трехкружном дифрактометре Bruker SMART, оснащенном плоским CCD детектором рентгеновского излучения. Кристаллическая структура уточнена до $R_1 = 0.025$ на основе анализа 925 независимых отражений с $|F_{hk\ell}| \geq 4\sigma |F_{hk\ell}|$. Кухаренкоит-(La) изоструктурен синтетическому $\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{CO}_3)_3\text{F}$ (Mercier, Leblanc, 1993) и кухаренкоиту-(Ce) (Krivovichev e. a., 1998). Минерал моноклинный, $P2_1/m$; параметры элементарной ячейки: $a = 13.396(4)$, $b = 5.111(1)$, $c = 6.672(2)$ Å, $\beta = 106.628(4)^\circ$, $V = 437.7(3)$ Å³; $Z = 2$. Структура кухаренкоита-(La) описана в работе (Кривовичев и др., 2003).

По порошковой рентгенограмме кухаренкоит-(La) очень близок к кухаренкоиту-(Ce). Самая полная из четырех приведенных А. Н. Зайцевым с соавторами (Zaitsev e. a.,

Таблица 1

Химический состав (мас. %) кухаренкоита-(La)
Chemical composition of kukharenkoite-(La)

	Компонент			Формульные коэффициенты, рассчитанные на (CO ₃) ₃	
	1	2		1	2
Na ₂ O	0.23 (± 0.05)	—	Na	0.05	—
K ₂ O	0.27 (± 0.1)	—	K	0.04	—
CaO	0.99 (± 0.1)	1.10 (± 0.1)	Ca	0.11	0.12
SrO	2.38 (± 0.1)	1.68 (± 0.3)	Sr	0.14	0.10
BaO	44.10 (± 0.3)	48.04 (± 1.0)	Ba	1.78	1.93
Y ₂ O ₃	—	0.22 (± 0.05)	Y	—	1.01
La ₂ O ₃	11.18 (± 0.6)	12.19 (± 0.4)	La	0.43	0.46
Ce ₂ O ₃	5.36 (± 0.6)	10.49 (± 0.3)	Ce	0.20	0.39
Pr ₂ O ₃	0.87 (± 0.2)	0.83 (± 0.3)	Pr	0.03	0.03
Nd ₂ O ₃	0.76 (± 0.2)	0.77 (± 0.3)	Nd	0.03	0.03
ThO ₂	9.41 (± 0.8)	—	Th	0.22	—
[CO ₂]*	[21.30]	[21.43]	F	1.10	1.07
F	3.38 (± 0.3)	3.30 (± 0.1)			
— O = F ₂	1.42	1.39			
Сумма	98.81	98.66			

Примечание. 1 — голотипный образец из пегматитового тела «Илеритовое», среднее по 9 точкам; 2 — образец из пектолит-эгирино-микроклиновой жилы, среднее по 4 точкам (в скобках даны стандартные отклонения). * Количество CO₂ рассчитано по стехиометрии. Содержания Cs, Pb, Mg, Mn, Fe, Zn, Al, Si, U, P, Cl, лантаноидов тяжелее Nd — ниже пределов обнаружения.

1996) порошкограмм кухаренкоита-(Ce) содержит 12 рефлексов. Нам удалось получить для кухаренкоита-(La) порошковые рентгеновские данные более высокого качества (табл. 2), которые можно рекомендовать в качестве эталонных как для La-, так и для Ce-доминантного минерала, учитывая их полную изоструктурность. Параметры элементарной ячейки бесториевого кухаренкоита-(La) из пектолит-эгирино-микроклиновой жилы, рассчитанные по порошкограмме: $a = 13.380(8)$, $b = 5.099(1)$, $c = 6.681(3)$ Å, $\beta = 106.86(4)^\circ$, $V = 436.2(5)$ Å³.

Таблица 2

Результаты расчета порошковых рентгенограмм кухаренкоита-(La)
X-ray powder data for kukharenkoite-(La)

1		2		3		hkl
$I_{изм}$	$d_{изм}$, Å	$I_{изм}$	$d_{изм}$, Å	$I_{выч}$	$d_{выч}$, Å	
100	4.01	90	4.02	76	4.021	11 $\bar{1}$
				35	3.994	201
100	3.27	100	3.27	100	3.281	310
				20	3.267	40 $\bar{1}$
				43	3.257	20 $\bar{2}$
		5	3.20	2	3.197	002
10	2.79	10	2.83	2	2.792	11 $\bar{2}$
		10	2.66	2	2.680	40 $\bar{2}$
				6	2.660	50 $\bar{1}$

Таблица 2 (продолжение)

1		2		3		hkl
$I_{изм}$	$d_{изм}, \text{Å}$	$I_{изм}$	$d_{изм}, \text{Å}$	$I_{выч}$	$d_{выч}, \text{Å}$	
50	2.54	60	2.55	22 36	2.556 2.531	020 112
20	2.38	20	2.37	1 1	2.379 2.373	121 021
10	2.20	10	2.22	2	2.222	203
80	2.14	70	2.15	31 29 16	2.152 2.141 2.139	221 512 600
		5	2.04	2	2.044	611
80	1.998	70	2.005	19 18 18 16	2.013 2.011 2.003 1.999	421 222 511 313
		5	1.867	3	1.872	113
10	1.788	15	1.785	11 5	1.792 1.787	711 603
5	1.732			1	1.733	522
20	1.636	20	1.643	9 6	1.648 1.640	131 620
20	1.591	15	1.581	7 2	1.583 1.580	330 314
		5	1.508	1	1.504	514
20	1.459	10	1.470	6	1.471	132
20	1.370	40	1.368	5 5 6 3	1.374 1.373 1.372 1.371	910 424 712 714
20	1.335	10	1.340	7 4	1.342 1.340	531 333
		10	1.324	2 2 1	1.329 1.327 1.325	205 314 405
10	1.255	20	1.261	5 6 3	1.268 1.265 1.262	821 224 515
		5	1.186	5 3 5	1.190 1.183 1.183	242 134 10.2.1
10	1.175	10	1.175	3 1 1	1.178 1.178 1.176	514 805 425
10	1.092	10	1.094	7 5 4 5	1.097 1.096 1.094 1.093	640 043 930 732

Примечание. 1 — голотип, соответствует ан. 1 в табл. 1; 2 — соответствует ан. 2 в табл. 1; 3 — теоретическая рентгенограмма, вычисленная по структурным данным для обр. 1; условия съемки: УРС-50, камера РКД-57.3, Fe-излучение.

О природе лантанового максимума REE в кухаренкоите. Обращает на себя внимание достаточно широкое распространение в пегматитах и особенно гидротермалитах Хибин редкоземельных минералов с La-доминантными составами: здесь обнаружен нордит-(La) (Хомяков, 1990), открыты беловит-(La) (Пеков и др., 1996), анкилит-(La) (Яковенчук и др., 1997), ремондит-(La) (Пеков и др., 2000), церит-(La) (Pakhomovsky e. a., 2002). Обогащение лантаном, вплоть до его преобладания в спектре REE, не является редкостью и для других минералов из Хибин (Пеков, 1998). Различные механизмы фракционирования легких лантаноидов в высокощелочных постмагматических системах обсуждались нами на целом ряде примеров (Пеков, 1998; Пеков и др., 1996, 2000, 2001). Полученные данные свидетельствуют о том, что соотношения REE в собственных минералах здесь зависят не от внешних условий (таких, например, как щелочность), а практически полностью определяются структурным сродством минералов к тем или иным редкоземельным элементам. Наиболее ярким подтверждением этого являются тесные ассоциации редкоземельных минералов с резко различными соотношениями REE, широко распространенные в пегматитах и гидротермалитах не только Хибин, но и других апаитовых массивов (Ловозеро, Сент-Илер). Таким образом, общий баланс REE в системе, заданный главным образом их кларковыми соотношениями, сохраняется, несмотря на аномальные с геохимической точки зрения спектры лантаноидов в составах отдельных минералов.

Появление La-максимума в кухаренкоите — результат интенсивного фракционирования REE между близкоодновременно кристаллизующимися минералами. В обоих описанных пегматитах собственные редкоземельные минералы представлены только карбонатами. Очень яркий пример — «Илеритовое», где в одних и тех же полостях найдено семь (!) редкоземельных карбонатов. Из табл. 3 хорошо видно, что распределение лантаноидов и иттрия между ними вполне закономерно. Три сосуществующих минерала с совершенно различными структурными типами — бербанкит, карбоцернаит и анкилит, имеют весьма близкие спектры REE с $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$. Общая их особенность — совместное заполнение 10-вершинных полиэдров атомами Sr и REE, что и сказалось на сходстве соотношений последних. Изоструктурные доннейит и маккельвинит выступают концентраторами Y. Парадоксальное, на первый взгляд, обогащение их Ce и La, скорее всего, объясняется нахождением этих элементов с самыми большими среди REE^{3+} ионными радиусами не вместе с (Na,Ca,Y) в позициях, характеризующихся координационными числами 6, 7 и 9, а в крупных 10-вершинниках совместно с (Sr,Ba) (Пеков, 1998). Структурно родственные между собой фторкарбонаты синхизит и кухаренкоит имеют очень сильно различающиеся спектры REE: $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La}$ у синхизита и $\text{La} > \text{Ce} \gg \text{Nd}$ у кухаренкоита. Это представляется закономерным: в структуре кухаренкоита 10-вершинники, занятые REE, крупные (расстояния $\langle \text{REE}-\text{O} \rangle$ варьируют от 2.5 до 2.75 Å) и окружены еще более крупными Ba-полиэдрами, тогда как в синхизите 8-вершинники REE имеют заметно меньший объем и соседствуют с еще более мелкими Ca-полиэдрами. Структура кухаренкоита обладает самой крупнообъемной позицией REE из всех встреченных здесь редкоземельных минералов, что и делает его главным концентратором La^{3+} , имеющего наибольший ионный радиус среди REE^{3+} . Среди карбонатов из пектолит-эгирино-микроклиновой жилы церием наиболее обогащен анкилит, а лантан и неодим резко разделились: в кухаренкоите мы видим $\text{La} > \text{Ce} \gg \text{Nd}$, а в эвальдите $\text{Nd} > \text{Ce} \gg \text{La}$ (табл. 3). Как и следовало ожидать, наиболее обогащены La индивиды кухаренкоита, сростающиеся с эвальдитом (рис. 2, z), а выросшие в отдалении от последнего кристаллы кухаренкоита характеризуются соотношением $\text{Ce} \geq \text{La}$. Интересно, что La и Nd выступают своеобразными «антагонистами», проявляя сильные тенденции к обособлению, а Pr при этом тяготеет скорее к La, чем к Nd; в кухаренкоите-(La) $\text{Pr} > \text{Nd}$ (табл. 1, 3), как и в большинстве анализов беловита-(La) и ферронордита-(La) (Пеков и др., 1996, 2001), а в Nd-эвальдите и богатом Nd синхизите $\text{Nd} \gg \text{Pr}$ (табл. 3).

Подобная ситуация, когда интенсивное фракционирование REE между несколькими близкоодновременно кристаллизующимися фазами приводит к формированию

Таблица 3

Соотношения лантаноидов (Ln) и иттрия в кухаренкоите-(La) и ассоциирующих с ним редкоземельных карбонатах
Lanthanides (Ln) and yttrium ratios in kukharenkoite-(La) and associated rare-earth carbonates

Минерал	Степень распространенности в пегматите	$\Sigma(\text{Ln} + \text{Y})_2\text{O}_3$, мас. %	Атомные % от суммы Ln + Y					
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y
Пегматитовое тело «Илеритовое»								
Кухаренкоит-(La)	Малораспространен	~18	62.3	29.0	4.6	4.1	—	—
Синхизит-(Ce)	Распространен	~38	20.2	49.2	5.7	22.0	2.9	—
Доннейит-(Y)	Широко распространен	~20	12.6	19.0	1.4	5.2	—	61.8
Маккельвиит-(Y)	Редок	~20	18.2	11.2	—	7.5	—	63.1
Анкилит-(Ce)	Распространен	~43	29.9	51.4	5.6	12.1	1.0	—
Карбоцернаит	Малораспространен	~30	30.8	52.0	4.1	12.5	0.6	—
Бербанкит	Распространен	~25	25.3	56.2	5.8	12.7	—	—
Пектолитово-эгирино-микроклиновое пегматитовое жила								
Кухаренкоит-(La)	Малораспространен	~24.5	50.0	42.4	3.4	3.1	—	1.1
Анкилит-(Ce)	»	~42	36.7	56.8	2.4	3.7	—	0.4
Nd-эвальдит*	»	~15	2.8	11.1	2.8	36.1	8.3	30.6

Примечание. Содержание лантаноидов тяжелее Sm во всех минералах, кроме Nd-эвальдита, ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом; * в Nd-эвальдите содержатся также [ат. % от $\Sigma(\text{Ln} + \text{Y})$]: Eu 0.6, Gd 5.1, Dy 2.6.

La-максимума в минерале с наиболее крупнообъемной позицией REE в структуре, ранее описывалась нами на другом, не менее ярком примере: в гидротермалитах г. Коашва (Хибины) в роли главного концентратора лантана выступает ремондит-(La) — карбонат семейства бербанкита, тесно ассоциирующий с тремя другими редкоземельными минералами, спектр REE каждого из которых также индивидуален и четко коррелирует со структурными особенностями (Пеков и др., 2000).

Таким образом, явление глубокого фракционирования внутри подгруппы легких лантаноидов оказалось достаточно типичным для поздних производных щелочных пород. Оно порождается локальными причинами и соответственно носит «точечный» характер. Можно предположить, что этот феномен вообще развит в природе весьма широко и что именно он ответствен за формирование многих аномальных составов REE в минералах, обширная информация о которых появилась за последние десятилетия в литературе.

Эталонный образец кухаренкоита-(La) передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве (рег. № 2847/1).

Авторы благодарны А. С. Подлесному за предоставленный материал и Л. А. Паутову за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при поддержке гранта ведущей научной школы № 00-15-98-497.

Список литературы

Кривовичев С. В., Армбрустер Т., Пеков И. В. Катионные каркасы в структурах природных фторкарбонатов бария и редкоземельных элементов: кристаллическая структура кухаренкоита-(La) $\text{Ba}_2(\text{La,Ce})(\text{CO}_3)_3\text{F}$ // ЗВМО. 2003. № 3. С. 65—72.

Пеков И. В. Иттриевая минерализация в Хибинно-Ловозерском щелочном комплексе (Кольский полуостров) // ЗВМО. 1998. № 5. С. 66—85.

Пеков И. В., Куликова И. М., Кабалов Ю. К. и др. Беловит-(La) $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{La,Ce})[\text{PO}_4]_3(\text{F,OH})$ — новый редкоземельный минерал из группы апатита // ЗВМО. 1996. № 3. С. 101—109.

- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Кононкова Н. Н. и др. Ремондит-(La) $\text{Na}_3(\text{La,Ce,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ — новый минерал семейства бербанкита из Хибинского массива, Кольский полуостров // ЗВМО. 2000. № 1. С. 53—60.
- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Турчкова А. Г., Гришин В. Г. Ферронордит-(La) $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{La,Ce})\text{FeSi}_6\text{O}_{17}$ — новый минерал группы нордита из Ловозерского массива, Кольский полуостров // ЗВМО. 2001. № 2. С. 53—58.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
- Яковенчук В. Н., Меньшиков Ю. П., Пахомовский Я. А., Иванюк Г. Ю. Анкилит-(La) $\text{SrLa}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ — новый карбонат из гидротермальной жилы г. Кукисвумчорр (Хибинский массив) и его соотношение с анкилитом-(Ce) // ЗВМО. 1997. № 1. С. 96—108.
- Krivovichev S. V., Filatov S. K., Zaitsev A. N. The crystal structure of kukharenkoite-(Ce), $\text{Ba}_2\text{REE}(\text{CO}_3)_3\text{F}$, and an interpretation based on cation-coordinated F tetrahedra // Canad. Miner. 1998. Vol. 36. P. 809—815.
- Mercier N., Leblanc M. Crystal growth and structures of rare earth fluorocarbonates. II. Structures of zhonghuacerite $\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{CO}_3)_3\text{F}$. Correlations between huanghoite, cebaite and zhonghuacerite type structures // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1993. Vol. 30. P. 207—216.
- Pakhomovsky Ya. A., Men'shikov Yu. P., Yakovenchuk V. N. e. a. Cerite-(La), $(\text{La,Ce,Ca})_9(\text{Fe,Ca,Mg})(\text{SiO}_4)_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_4(\text{OH})_3$, a new mineral species from the Khibiny alkaline massif: occurrence and crystal structure // Canad. Miner. 2002. Vol. 40. P. 1177—1184.
- Pekov I. V. Lanthanum-rich minerals in high-alkaline pegmatites and hydrothermalites of Khibiny massif, Kola peninsula. Abstract // 17th General Meeting of IMA. Toronto, 1998. P. 112.
- Zaitsev A. N., Yakovenchuk V. N., Chao G. Y. e. a. Kukharenkoite-(Ce), $\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{CO}_3)_3\text{F}$, a new mineral from Kola Peninsula, Russia, and Quebec, Canada // Eur. J. Miner. 1996. Vol. 8. P. 1327—1336.
- Zhang P., Tao K. Zhonghuacerite $\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{CO}_3)_3\text{F}$ — a new mineral // Scientia Geol. Sinica. 1981. Vol. 4. P. 195—196.
- Zhang P., Tao K. Mineralogy of Bayan Obo. Beijing, Science Press, 1986. 208 p.

Поступила в редакцию
27 ноября 2002 г.