
**МИНЕРАЛЫ
И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ**

**МЕЛИФАНИТ И ЛЕЙКОФАНИТ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА САХАРЙОК
(КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)**

© 2020 г. Д. чл. Л. М. Лялина¹, *, д. чл. Е. Э. Савченко¹,
Г. И. Кадырова², Е. А. Селиванова¹

¹Геологический институт Кольского научного центра РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, ул. Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия
*e-mail: lialina@geoksc.apatity.ru

Поступила в редакцию 21.05.2019 г.

После доработки 27.09.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Мелифанит является широко распространенным минералом в крупном нефелин-сиенитовом пегматите и окружающих его метасоматитах щелочного массива Сахарйок (Кольский полуостров). В пегматите он образует идиоморфные кристаллы поздних стадий пегматитообразования с высоким содержанием алюминия, в метасоматитах – пойкилитовые кристаллы, существенно обедненные алюминием при более высоком содержании ОН-групп. По сравнению с мелифанитом из месторождений Норвегии, мелифанит Сахарйока отличается высоким содержанием натрия и присутствием ОН-групп. Лейкофанит в Сахарйоке относится к числу редких минералов. Он установлен в метасоматитах в виде сростаний с мелифанитом. Его химический состав выдержан по большинству компонентов (кроме фтора) и близок к идеальной формуле. Причиной уникального парагенезиса мелифанита и лейкофанита, ранее считавшегося невозможным, является их метасоматическое происхождение.

Ключевые слова: бериллосиликаты, мелифанит, лейкофанит, микронзондовый анализ, инфракрасная спектроскопия, термический анализ, электронная микроскопия, метод Пенфильда, нефелинсиенитовый пегматит, метасоматиты, Сахарйок, Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0869605520010074

ВВЕДЕНИЕ

Мелифанит и лейкофанит – два близких по составу бериллосиликата – были открыты в нефелинсиенитовых пегматитах Южной Норвегии (Erdmann, 1840; Scheerer, 1852). Долгое время считалось, что эти редкие минералы образуются исключительно в щелочных пегматитах. Позже мелифанит и лейкофанит были обнаружены также в гидротермальных жилах и метасоматитах, связанных со щелочными породами, и во флюорит-фенакит–бертрандитовых метасоматитах (Grew, 2002). Интересно, что эти два минерала, даже если они присутствуют на одном объекте, пространственно всегда разобщены. Дж. Грайс и Ф. Хоторн (Grice, Hawthorne, 2002) в данной связи отмечают: “... хотя эти два минерала тесно связаны, они не сосуществуют. Это взаимное исключение является, скорее всего, геохимическим, а не кристаллохимическим, поскольку различие в активности алюминия в среде образования этих минералов оказывается критическими для их парагенезиса”.

Различие в химическом составе минералов определяется главным образом алюминием: $\text{Ca}_4(\text{Na}, \text{Ca})_4\text{Be}_4\text{AlSi}_7\text{O}_{24}(\text{F}, \text{O})_4$ и $\text{NaCaBeSi}_2\text{O}_6\text{F}$ – формулы мелифанита и лейкофанита соответственно. Аналитических данных для этих минералов немного и получены они разными методами, что затрудняет их сравнение (Портнов, 1964; Шацкая, Жданов, 1969; Капустин, 1973; Зубков, Галаджева, 1974; Новикова и др., 1975; Новикова, 1976, 1984; Батиева, Бельков, 1984; Chao, 1967; Grice, Hawthorne, 2002; Friis et al., 2007, 2011 и др.). Анализируя данные химического состава мелифанита и лейкофанита, Е.С. Грю (Grew, 2002) указывает на более широкий изоморфизм между кальцием и натрием в составе мелифанита по сравнению с лейкофанитом и отмечает соответствие отдельных образцов лейкофанита идеальной формуле. Он также приводит максимальные содержания $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ в минералах (в мелифаните – 0.55 мас. %, в лейкофаните – 8 мас. %) и обсуждает присутствие в них ОН-групп и молекул H_2O . По данным (Barton, Young, 2002), мелифанит и лейкофанит из непегматитовых месторождений отличаются большими вариациями химического состава по сравнению с пегматитами.

Структура мелифанита была впервые определена Дал Негро с соавторами (Dal Negro et al., 1967) и детализирована в работе (Grice, Hawthorne, 2002). Определению и уточнению структуры лейкофанита посвящены работы (Cannillo et al., 1967, 1969; Grice, Hawthorne, 1989). Мелифанит и лейкофанит – структурно близкие минералы, основное отличие их структур состоит в упорядоченности слоя из SiO_4 , AlO_4 и BeF_4 ($\text{F} = \text{O}, \text{F}$) тетраэдров (Grice, Hawthorne, 2002; Лялина и др., 2018). Резкое увеличение содержания алюминия при переходе от лейкофанита к мелифаниту сопровождается выделением позиции для Al в мелифаните и изменением симметрии кристаллической решетки с ромбической на тетрагональную. Существование триклинной полиморфной модификации для лейкофанита, содержащего около 3 мас. % REE_2O_3 (Cannillo et al., 1992), не подтвердилось исследованиями образцов с еще большим (до 7 мас. % REE_2O_3) содержанием лантаноидов (Grice, Hawthorne, 2002; Friis et al., 2007).

Мелифанит и лейкофанит являются не только красивыми коллекционными минералами, но и обладают специфическими свойствами (Friis et al., 2011; El Mkami et al., 2010). Мелифанит проявляет интенсивную флюоресценцию и пьезоэлектрический эффект, что позволяет рассматривать его как потенциальный материал для различных областей применения сегнетоэлектриков. Природные образцы лейкофанита обладают интенсивной люминесценцией голубого, белого или оранжевого цветов. Этот сравнительно “простой” минерал является превосходным материалом для изучения и интерпретации природы люминесценции.

МЕЛИФАНИТ И ЛЕЙКОФАНИТ В МАССИВЕ САХАРЙОК

Геологическая обстановка. Мелифанит широко развит в крупном нефелинсиенитовом пегматите, строение, структурно-текстурные характеристики и минеральные ассоциации которого отражены в ряде публикаций (Батиева, Бельков, 1984; Лялина и др., 2009; Lyalina et al., 2016). Пегматит приурочен к контакту нефелиновых сиенитов и эссекситов; его воздействие на последние привело к образованию зоны метасоматитов шириной до 0.8–1.0 м. Метасоматиты на 80–90, а участками и на все 100% состоят из темноокрашенного биотита. В слюдитах между разноориентированными пластинками слюды размером до 10–15 мм располагаются второстепенные и акцессорные минералы (цеолиты, минералы групп апатита и бритолита, мелифанит, флюорит, циркон, геденбергит). Светлоокрашенные минералы, главным образом цеолиты и мелифанит, в виде прожилков и гнезд хорошо выделяются на фоне темной породы. Слюдиты с подобными прожилками развиты на контакте с пегматитом и отличаются наибольшей прочностью (в отличие от рыхлых мономинеральных биотитовых метасоматитов).

Морфология и физические свойства. В пегматите мелифанит представлен отдельными пластинчатыми кристаллами и зернами, их разноориентированными скоплениями

Таблица 1. Кристаллографические данные мелифанита и лейкофанита
Table 1. Crystallographic data of meliphanite and leucophanite

Данные	Мелифанит			Лейкофанит	
	1	2	3	4	5
Пр. гр.		<i>I</i> -4		$P2_12_12_1$	
<i>a</i> , Å	10.5257(3)	10.530(2)	10.49(1)	7.401(2)	7.40(1)
<i>b</i> , Å	10.5257(3)	10.530(2)	10.49(1)	7.412(2)	7.42(1)
<i>c</i> , Å	9.8868(4)	9.895(2)	9.87(1)	9.990(2)	9.94(1)
<i>V</i> , Å ³	1095.37(8)	1097.3(5)	1086.4(3)	548.014	545.9(3)

Примечание. 1, 2, 4 – по монокристалльным данным; 3, 5 – МНК, порошковая рентгенограмма (камера РКУ 114,6 мм, Fe-излучение). 1 – по данным работы (Grice, Hawthorne, 2002); 2 – мелифанит из пегматита, Сахарйок (Лялина и др., 2018); 3 – мелифанит из метасоматитов, Сахарйок (данная работа); 4 – по данным работы (Grice, Hawthorne, 1989); 5 – лейкофанит из метасоматитов, Сахарйок (данная работа).

и радиально-лучистыми сростками. Размеры кристаллов достигают 2–3 см при толщине до 0,5 см (рис. 1, *a*). Крупные индивиды мелифанита прозрачны и ярко окрашены в лимонно-желтый или зеленовато-желтый цвет, реже наблюдается молочно-белая окраска. Для хорошо образованных кристаллов характерен интенсивный стеклянный блеск на гранях и плоскостях отчетливо проявленной по {001} спайности. Кристаллы содержат минеральные и газово-жидкие включения. Среди минеральных включений диагностированы слюды, пироксены (наиболее часто встречаемые), амфиболы, апатит, бритоцит, флюорит (рис. 1, *b*, *в*). Подобные наблюдения позволяют считать, что кристаллизация мелифанита происходила на поздних стадиях пегматитообразования.

В метасоматитах мелифанит образует пойкилитовые кристаллы и зерна с сильно изрезанными границами размером до 5 см (рис. 1, *з*). Здесь мелифанит непрозрачный до полупрозрачного, серовато-зеленоватый с тусклым блеском и содержит многочисленные включения различных минеральных фаз, среди которых преобладает биотит. При изучении подобных индивидов с помощью сканирующего электронного микроскопа были выявлены участки, в составе которых отсутствует алюминий (рис. 1, *д*, *e*). Рентгенофазовый анализ этих участков позволил определить слагающее их минеральное вещество как лейкофанит.

Сравнительные кристаллографические данные мелифанита и лейкофанита приведены в табл. 1.

Срастания лейкофанита и мелифанита наблюдались в метасоматитах. Лейкофанит образует здесь участки различной формы и размера (до 4 мм) внутри пойкилитовых кристаллов мелифанита (рис. 1, *д*, *e*). Характер границ между минералами меняется от ровного, местами прямойлинейного (рис. 1, *д*) до сильно изрезанного, заливообразного (рис. 1, *e*). Примечательно, что в пределах лейкофанитовых участков включения других минеральных фаз крайне редки.

Таким образом, мелифанит является характерным второстепенным минералом в нефелинсиенитовом пегматите и окружающих его метасоматитах, в то время как лейкофанит установлен только в метасоматитах, где самостоятельных индивидов не образует и наблюдается в только срастании с мелифанитом.

Химический состав. Химический состав мелифанита из нефелинсиенитового пегматита исследовался комплексом методов, что позволило установить присутствие в минерале ОН-групп (Лялина и др., 2018). В настоящей работе ранее полученные результаты дополнены новыми данными микрозондовых исследований мелифанита из пегматита, лейкофанита из метасоматитов, а также данными комплексного изучения мелифанита из слюдитов (химический, микрозондовый, термический анализы, ИКС).

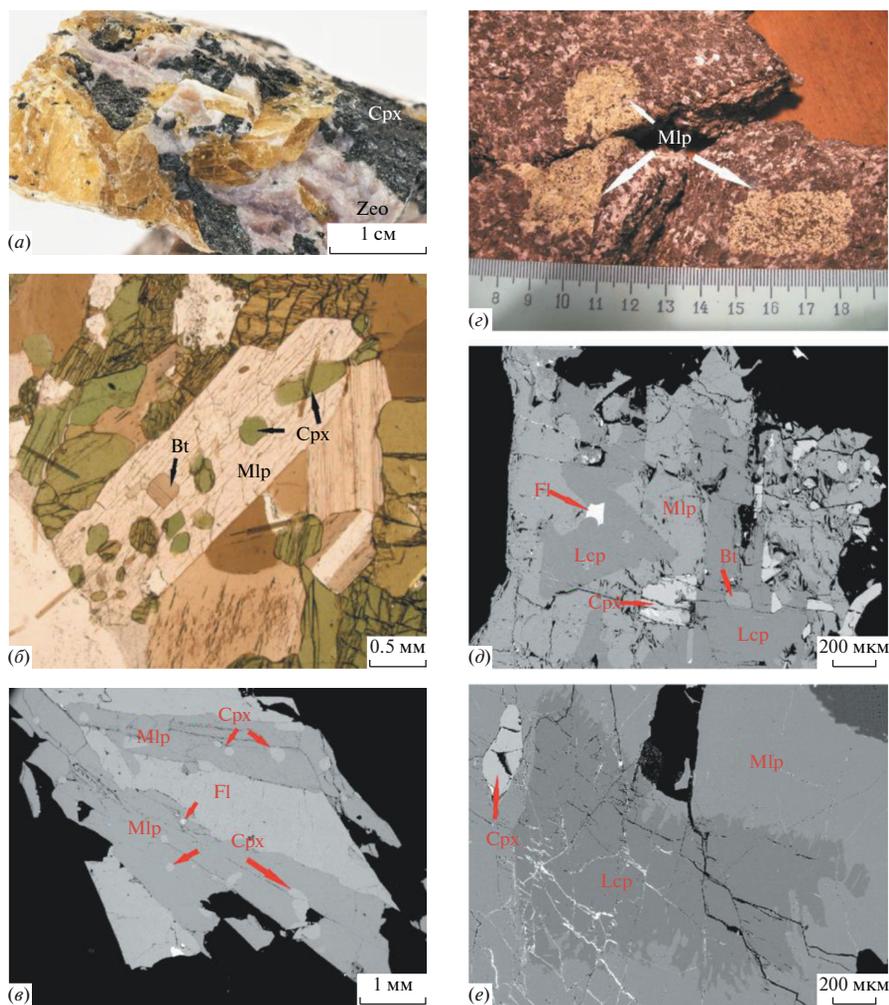


Рис. 1. Мелифанит и лейкофанит в породах массива Сахарьок. *a* – пластинчатые кристаллы мелифанита желтого цвета в нефелинсиенитовом пегматите; *b* – пластинчатый кристалл мелифанита с включениями эгирин-авгита и слюды (проходящий свет); *в* – пластинчатые кристаллы мелифанита с включениями эгирин-авгита и флюорита (РЭМ, изображение в обратно-отраженных электронах); *г* – пойкилитовые кристаллы мелифанита в метасоматите; *д*, *е* – фрагменты пойкилитовых кристаллов мелифанита с участками лейкофанита и включениями других минералов (РЭМ, изображение в обратно-отраженных электронах). Zeo – цеолиты, Cpx – клинопироксен, Mlp – мелифанит, Bt – биотит, Lcp – лейкофанит, Fl – флюорит.

Fig. 1. Meliphanite and leucophanite from the Sakharjok massif.

Микронзондовый анализ. Анализы минералов (табл. 2, 3) выполнены на микронзондовом анализаторе Cameca MS-46 при ускоряющем напряжении 22 кВ, токе электронного зонда 20–40 нА с использованием следующих веществ сравнения (в скобках – аналитические линии): волластонит ($\text{SiK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{AlK}\alpha$), лоренценит ($\text{NaK}\alpha$), гематит ($\text{FeK}\alpha_1$), MnCO_3 ($\text{MnK}\alpha_1$). Определение содержания фтора проведено с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash-5010, установленном на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450.

Химический состав мелифанита довольно выдержанный как для пегматита, так и для слюдитов. На корреляционных диаграммах (рис. 2) составы мелифанита из Сахарйока показаны вместе с данными микрозондовых анализов минерала из месторождений Норвегии, в том числе анализов эталонного образца (*type locality*; Friis et al., 2011; Grice, Hawthorne, 2002). Образцы из Сахарйока демонстрируют более широкие вариации кремния и алюминия, при этом мелифанит из пегматитов Норвегии по соотношению Si/Al ближе к образцам из метасоматитов, нежели из нефелинсиенитового пегматита Сахарйока (рис. 2, а). По величине отношения Na/Ca составы мелифанита из пород Сахарйока практически не различаются (Na 2.70–2.85 и 2.66–2.80 к. ф., Ca 5.02–5.13 и 5.03–5.18 к. ф. для мелифанита из пегматита и метасоматита соответственно), но являются менее кальциевыми по сравнению составом мелифанита из Норвегии (рис. 2, б). Для мелифанита из месторождений Норвегии довольно отчетливо проявлен изоморфизм по схеме $\text{Si}^{4+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$ (рис. 2, в), в то время как для минерала из Сахарйока этой зависимости нет и даже, наоборот, можно отметить слабый рост натрия при одновременном росте алюминия (рис. 2, г).

Химический состав лейкофанита отличается постоянством в катионной части (табл. 3), наибольшие вариации содержания проявлены для фтора.

ИК-спектроскопия и термический анализ. Для выполнения ИКС исследований отбиралось вещество из концентратов мелифанита двух проб: пегматита и метасоматитов. Обломки кристаллов промывали спиртом, сушили на воздухе, растирали в агатовой ступке и запрессовывали в таблетки с KBr. ИК-спектры записывали на спектрометре FTIR Nicolet 6700 в области 4000–400 см^{-1} (рис. 3).

В области 1400–400 см^{-1} спектры обеих проб мелифанита совпадают между собой и со спектром мелифанита, приведенным в монографии Н.В. Чуканова (Chukanov, 2014). Но если на спектре 1 проявляются полосы валентных (3432 см^{-1}) и деформационных (1626 см^{-1}) колебаний воды (Nakamoto, 2008), то на спектре 2 помимо широкой размытой полосы с максимумом 3448 см^{-1} проявляются также слабоинтенсивные полосы валентных колебаний ОН-групп при 3640 и 3589 см^{-1} . Полоса $\delta(\text{H}_2\text{O})$ около $\approx 1630 \text{ см}^{-1}$ отсутствует.

Ранее мы отмечали, что различный характер спектров проб мелифанита из нефелинсиенитового пегматита, растертых на воздухе и под слоем абсолютного спирта [спектры 1 и 3 соответственно, на рис. 1 в работе (Лялина и др., 2018)], в области валентных колебаний ОН-групп объясняется, по-видимому, физической адсорбцией воды, которая происходит при растирании кристаллов на воздухе за счет образования водородной связи между гидроксильными группами минерала и кислородом адсорбированных молекул воды (Киселев, Лыгин, 1962). В данной работе пробы мелифанита в обоих случаях растирали на воздухе. Поэтому различие в спектрах 1 и 2 на рис. 3 можно объяснить различиями в составах минерала из пегматита и метасоматитов, а именно, входением в мелифанит из метасоматитов большего количества гидроксильных групп по сравнению с мелифанитом из пегматита, так как полосы ОН-групп на спектре 2 не перекрываются широкой полосой валентных колебаний воды, как на спектре 1. Для проверки этого предположения были проведены дополнительные исследования мелифанита из метасоматитов – термический анализ (Лялина и др., 2018) и определение содержания воды методом Пенфильда (Анализ..., 1959).

Сопоставление результатов термического анализа мелифанита из нефелинсиенитового пегматита и из метасоматитов массива Сахарйок (рис. 4) показывает, что на термограмме на кривых ДСК в обоих случаях (кривые 1 и 1') до температуры 1000 °С отсутствуют эндозффекты, которые свидетельствовали бы об удалении воды. Кривые ТГ (кривые 2 и 2') имеют монотонный характер, однако потеря массы при нагреве до 1000 °С составляет для мелифанита из пегматита 0.46% (Лялина и др., 2018), а для ме-

Таблица 2. Химический состав (мас. %) мелифанита из пород массива Сахарьок
Table 2. Chemical composition (wt %) of meliphanite from the Sakharjok massif

Компонент		Нефелинситовый пегматит								
		ан. 569	ан. 570	ан. 571	ан. 572	ан. 590	ан. 605	ан. 318-324*		
SiO ₂		42.84	42.21	43.40	42.51	42.10	43.32	43.30		
Al ₂ O ₃		4.77	4.90	4.71	4.54	4.91	4.43	4.95		
FeO		0.04	0.03	0.06	0.13	0.04	0.00	0.05		
MnO		0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00		
CaO		28.52	28.63	28.69	28.42	28.69	28.87	28.83		
BeO _{расч.}		10.09	9.99	10.19	9.96	9.97	10.10	10.23		
Na ₂ O		8.86	8.63	8.87	8.34	8.79	8.69	8.55		
F		4.75	4.81	4.71	5.95	6.08	5.37	5.41		
-O=F ₂		2.00	2.03	1.98	2.51	2.56	2.26	2.28		
H ₂ O**		—	—	—	—	—	—	0.47		
Сумма		97.87	97.17	98.65	97.35	98.06	98.52	99.51		
Позиция/элемент		Коэффициенты в формуле (Si+Al = 8) Ca ₄ (Na,Ca) ₄ Be ₄ AlSi ₇ O ₂₄ (F,OH,O) ₄								
Ca ₄ (Na, Ca) ₄	Ca	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00		
	Na	2.84	2.79	2.81	2.70	2.85	2.78	2.70		
	Ca	1.04	1.11	1.02	1.09	1.13	1.10	1.03		
	Fe	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01		
	Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00		
	Сумма	3.90	3.90	3.84	3.81	4.00	3.78	3.74		
Be ₄	Be	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00		
	Al	0.93	0.96	0.91	0.89	0.97	0.86	0.95		
Al	Si	0.07	0.04	0.09	0.11	0.03	0.14	0.05		
	Сумма	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
	Si	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00		
Si ₇ F***	Si	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00		
	F	2.48	2.54	2.43	3.14	3.21	2.80	2.79		
Компонент		Метасоматит								
		ан. 313	ан. 315	ан. 316	ан. 585	ан. 587	ан. 597	ан. 599	ан. 601	ан. 603
SiO ₂		44.14	43.82	42.90	44.00	43.91	43.00	43.56	42.84	42.63
Al ₂ O ₃		4.02	3.97	4.19	3.69	4.27	4.36	3.95	4.11	4.26
FeO		0.08	0.06	0.08	0.11	0.09	0.00	0.07	0.07	0.08
MnO		0.00	0.00	0.00	0.12	0.10	0.07	0.08	0.09	0.12
CaO		28.94	28.93	28.54	29.22	29.18	28.27	28.30	28.56	28.82
BeO _{расч.}		10.17	10.10	9.96	10.06	10.19	10.02	10.04	9.93	9.92
Na ₂ O		8.51	8.33	8.31	8.63	8.62	8.67	8.59	8.53	8.59
F		5.70	5.32	5.18	5.96	5.86	5.71	5.56	5.81	5.64
-O=F ₂		2.40	2.24	2.18	2.51	2.47	2.40	2.34	2.45	2.37
Сумма		99.16	98.29	96.98	99.28	99.75	97.70	97.81	97.49	97.69
Позиция/элемент		Коэффициенты в формуле (Si + Al = 8) Ca ₄ (Na,Ca) ₄ Be ₄ AlSi ₇ O ₂₄ (F,OH,O) ₄								
Ca ₄ (Na, Ca) ₄	Ca	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	Na	2.70	2.66	2.69	2.77	2.73	2.79	2.76	2.77	2.80
	Ca	1.07	1.11	1.11	1.18	1.11	1.03	1.03	1.13	1.18
	Fe	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
	Mn	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
	Сумма	3.78	3.78	3.81	3.98	3.86	3.83	3.81	3.92	4.01
Be ₄	Be	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	Al	0.78	0.77	0.83	0.72	0.82	0.85	0.77	0.81	0.84
Al	Si	0.22	0.23	0.17	0.28	0.18	0.15	0.23	0.19	0.16
	Сумма	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	Si	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
Si ₇ F***	Si	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
	F	2.95	2.77	2.74	3.12	3.03	3.00	2.92	3.08	2.99

Примечание. BeO_{расч.} – расчет выполнен на базе соотношения Be = (Si + Al)/2 к. ф. Прочерк – элемент не определялся. * – среднее по 7 анализам (Лялина и др., 2018). ** – определение выполнено методом Пенфильда (Анализ..., 1959), что соответствует к. ф. (OH)_{0,51} и расчетному к. ф. (O)_{0,27}. *** – позиция (F,OH,O)₄, приданы к. ф. только фтора.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) лейкофанита из массива Сахарйок
Table 3. Chemical composition (wt %) of meliphanite from the Sakharjok massif

Компонент	Метасоматит								
	ан. 312	ан. 314	ан. 317	ан. 584	ан. 586	ан. 596	ан. 598	ан. 600	ан. 602
SiO ₂	50.38	49.77	48.86	50.55	49.51	48.26	47.34	47.94	47.96
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	—	—	—	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04
CaO	23.52	23.36	23.30	23.50	23.47	22.39	22.40	22.50	22.76
BeO _{расч.}	10.49	10.36	10.17	10.52	10.30	10.05	9.85	9.98	9.98
Na ₂ O	12.32	12.44	11.75	12.49	12.61	12.61	12.64	12.48	12.46
F	5.14	5.78	6.30	6.80	6.88	6.81	7.13	7.31	7.02
-O=F ₂	2.16	2.43	2.65	2.86	2.90	2.87	3.00	3.08	2.96
Сумма	99.68	99.28	97.73	101.05	99.92	97.28	96.40	97.15	97.27
Компонент	Коэффициенты в формуле (Si = 2) NaCaBeSi ₂ O ₆ F								
Na	0.95	0.97	0.93	0.96	0.99	1.01	1.04	1.01	1.01
Ca	1.00	1.01	1.02	1.00	1.02	0.99	1.01	1.01	1.02
Be	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Si	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
F	0.65	0.73	0.82	0.85	0.88	0.89	0.95	0.96	0.93

Примечание. BeO_{расч.} – расчет выполнен исходя из соотношения Be = Si/2 к. ф. Прочерк – элемент не определялся.

лифанита из метасоматитов – 1.01% (данная работа). Подобный характер кривых ДСК и ТГ наблюдался при термолитизе сложных алюмосиликатов (например, кальциевых амфиболов, так называемой “базальгической роговой обманки”), содержащих в качестве дополнительных анионов O²⁻, OH⁻ и F⁻ (Иванова и др., 1974). Результаты количественного анализа воды методом Пенфильда также подтверждают повышенное содержание воды в мелифаните из метасоматитов, по сравнению с минералом из пегматита массива – 0.59 и 0.47 мас. % соответственно.

Таким образом, по результатам различных методов исследования (ИКС, термический и химический анализы) можно сделать заключение, что мелифанит из метасоматитов массива Сахарйок содержит в своем составе большее количество OH-групп по сравнению с мелифанитом из нефелинсиенитового пегматита.

ОБСУЖДЕНИЕ

Причиной совместного нахождения мелифанита и лейкофанита в слюдитах является, вероятно, метасоматическое образование этих пород. Утверждение о том, что парагенезис двух минералов является “запрещенным” (Grice, Hawthorne, 2002), следует, видимо, относить только к их кристаллизации из раствора или расплава, когда геохимический фактор активности алюминия определяет образование либо мелифанита, либо лейкофанита. В неравновесном процессе метасоматоза этот контроль отсутствует. Образование мелифанита и лейкофанита в метасоматитах массива Сахарйок зависело от химизма растворяемых/замещаемых фаз. В пегматите кристаллизация мелифанита происходила на поздней гидротермальной стадии и здесь его сростаний с лейкофанитом не установлено.

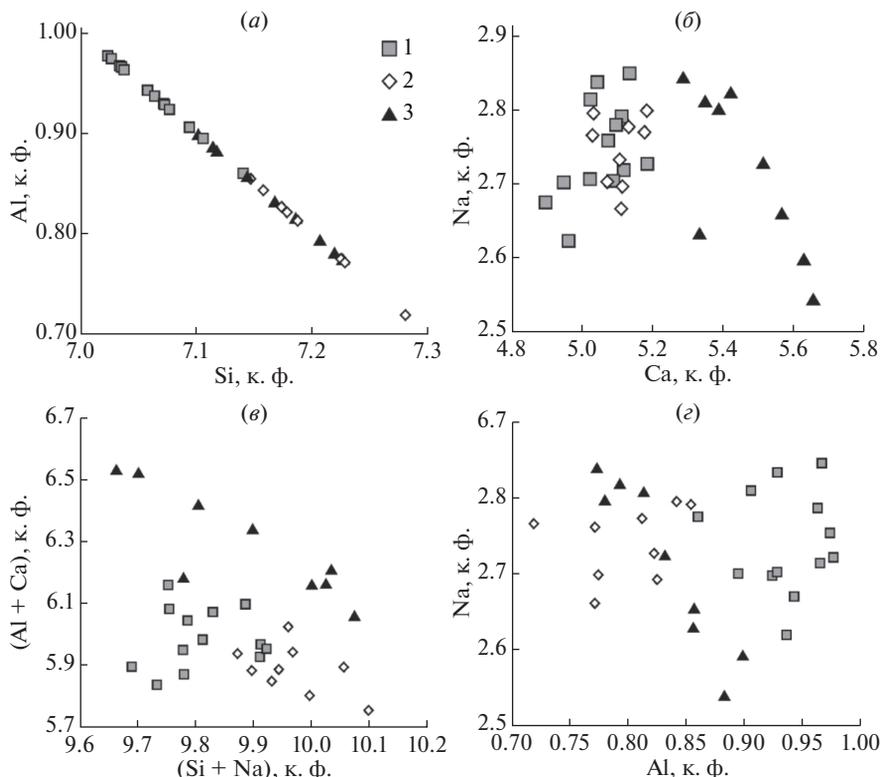


Рис. 2. Соотношения некоторых видообразующих компонентов в мелифаните. 1–2 – мелифанит из нефелинситового пегматита (1) и метасоматитов (2) массива Сахарьок, 3 – мелифанит из пегматитов Норвегии.

Fig. 2. Correlation diagrams for meliophanite from the Sakharojk massif (1 = pegmatite, 2 = metasomatites) and from Norway pegmatites (3).

Химические составы мелифанита из пород массива Сахарьок различаются по содержанию алюминия (рис. 2, *a*): в мелифаните из пегматита оно существенно выше (0.86–0.97 к. ф.), и не перекрывается с содержанием алюминия в мелифаните из метасоматитов (0.72–0.85 к. ф.). По-видимому, содержание алюминия в мелифаните из слюдитов является настолько низким для этого минерала, что вместо него кристаллизуется “безалюминиевый” лейкофанит.

Общий интервал изменения содержания алюминия в мелифаните из массива Сахарьок достаточно широкий: от почти полностью заполненной позиции до заполненной на $\frac{3}{4}$. Однако для разновидностей мелифанита из пегматита и метасоматитов этот интервал сокращается вдвое. Интересно, что мелифанит из пегматитовых месторождений Норвегии со сходными вариациями содержания алюминия (рис. 2, *a*), образует достаточно компактное поле составов, расположенное ближе к мелифаниту из метасоматитов Сахарьока.

Вариации составов мелифанита из Сахарьока не соответствуют хорошо проявленному для мелифанита из месторождений Норвегии изоморфизму по схеме $\text{Si}^{4+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$ (рис. 2, *в*). Можно предположить, что пониженное содержание трехвалентного алюминия в мелифаните из метасоматитов Сахарьока компенсируется не заменой натрия на кальций, но замещениями в анионной части, а именно уменьше-

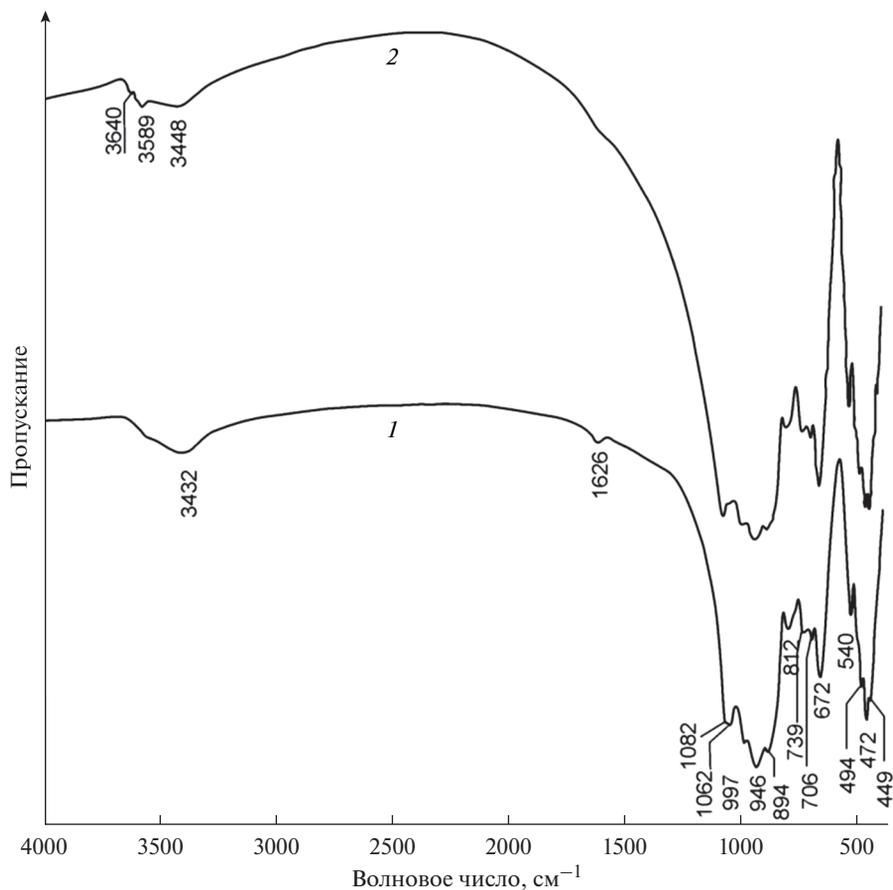


Рис. 3. ИК-спектры мелифанита. 1 – из нефелинсиенитового пегматита, 2 – из метасоматитов массива Сахарйок (пробы промыты спиртом, высушены на воздухе).

Fig. 3. Infrared spectra of meliphanite from the Sakharoyk massif.

нием отрицательного заряда за счет $O^{2-} \leftarrow OH^-$, поскольку установлено более высокое содержание воды в мелифаните из метасоматитов. Второй возможный вариант замещений связан с участием в изоморфизме бериллия и кремния, избыточно входящих в тетраэдрические позиции, что может быть выражено схемой: $2Al^{3+} \leftrightarrow Si^{4+} + Be^{2+}$.

ВЫВОДЫ

1. В метасоматитах массива Сахарйок установлены тесные сростания двух редких бериллосиликатов – мелифанита и лейкофанита. Ранее парагенезис этих минералов считался невозможным в силу геохимического фактора, а именно активности алюминия в среде кристаллизации. Решающим фактором появления подобных сростаний стал метасоматический (неравновесный) процесс образования вмещающей минералы породы.

2. Наибольшие различия составов мелифанита из разных пород массива Сахарйок связаны с вариациями содержания алюминия – повышенное содержание этого эле-

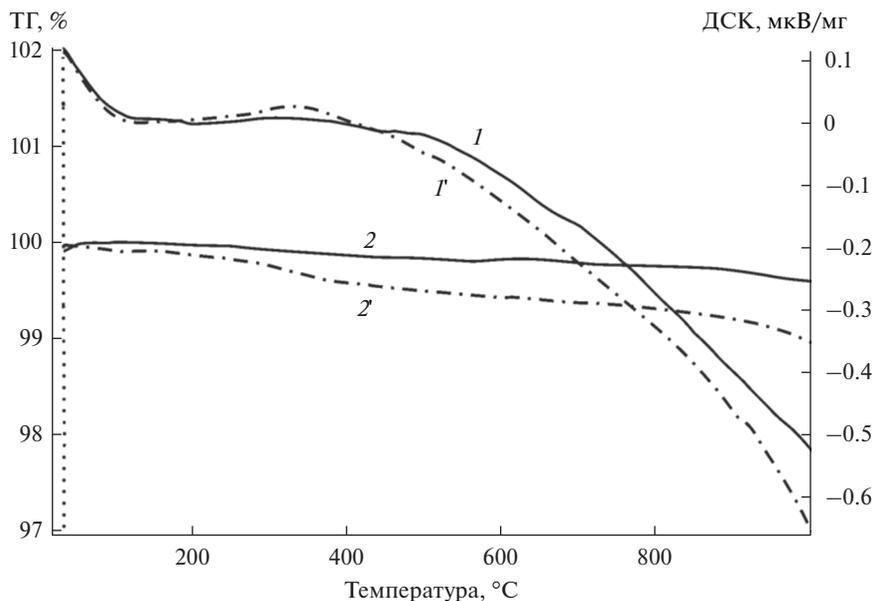


Рис. 4. Термограммы мелифанита. 1 и 1' – кривые ДСК для мелифанита из нефелинсиенитового пегматита и метасоматитов соответственно; 2 и 2' – кривые ТГ для мелифанита из нефелинсиенитового пегматита и метасоматитов соответственно.

Fig. 4. Thermal curves of meliphanite from the Sakharojk massif.

мента в мелифаните из нефелинсиенитового пегматита и пониженное – в мелифаните из метасоматитов связано с особенностями химизма среды кристаллизации.

3. Высокое содержание натрия отличает мелифанит из Сахарьока от мелифанита из месторождений Норвегии.

4. Вариации составов мелифанита из пород Сахарьока предполагают следующие схемы изоморфизма: 1) $\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$, 2) $2\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+} + \text{Be}^{2+}$.

5. В составе мелифанита из массива Сахарьок присутствуют OH^- -группы, при этом в минерале из метасоматитов их содержание выше.

Исследование проведено в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анализ минерального сырья / Под ред. Книпович Ю.Н., Морачевского Ю.В. Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, **1959**. 1055 с.

Батиева И.Д., Бельков И.В. Сахарьокский щелочной массив, слагающие его породы и минералы. Апатиты, **1984**. 133 с.

Зубков Л.Б., Галаджева Н.И. Акцессорный лейкофан из зон альбитизации диабазов в докембрии Русской платформы // Минерал. сборник Львовского ун-та. **1974**. № 28. Вып. 2. С. 72–76.

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, **1974**. 399 с.

Капустин Ю.Л. Акцессорная бериллиевая минерализация в щелочных породах Тувы / Новые данные по геологии, минералогии и геохимии щелочных пород. М., **1973**. С. 66–90.

Киселев А.В., Лыгин В.И. Применение инфракрасной спектроскопии для исследования строения поверхностных химических соединений и адсорбции // Успехи химии. **1962**. Т. 31. № 3. С. 351–384.

Лялина Л.М., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А., Зозуля Д.Р. Бехоит и миметизит Сахарьокско-го щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. **2009**. № 3. С. 118–126.

Лялина Л.М., Кадырова Г.И., Селиванова Е.А., Золотарев А.А. (мл.), Савченко Е.Э., Панико-ровский Т.Л. О составе мелифанита из нефелинсиенитового пегматита массива Сахарйок (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2018. № 2. С. 79–91.

Новикова М.И. Об особенностях развития мелинофана, миларита и бавенита на флюорит-фенацит-берtrandитовом месторождении. В кн.: Очерки по генетической минералогии. Ред. А.И. Гинзбург. М.: Наука, 1976. С. 59–65.

Новикова М.И. Лейкофан, мелинофан и эвдидимит в месторождении флюорит-фенацит-берtrandитовой формации // Минералогический журнал. 1984. № 5. С. 84–90.

Новикова М.И., Сидоренко Г.А., Шацкая В.Т. О составе и структурных особенностях мелинофана. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. Л.: Наука, 1975. С. 49–53.

Портнов А.М. Лейкофан из Северного Прибайкалья // Тр. Мин. музея АН СССР. 1964. Вып. 15. С. 229–231.

Шацкая В.Т., Жданов Р.Г. Новые данные о лейкофане // Новые данные о минералах СССР. Тр. Мин. музея АН СССР. 1969. Вып. 19. С. 239–241.

MELIPHANITE AND LEUCOPHANITE FROM THE SAKHARJOK ALKALINE MASSIF (KOLA PENINSULA)

L. M. Lyalina^{a,*}, Ye. E. Savchenko^a, G. I. Kadyrova^b, and E. A. Selivanova^a

^aGeological Institute, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

^bTananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

*e-mail: lialina@geoksc.apatity.ru

Meliphanite is a widespread mineral in the large nepheline syenite pegmatite and surrounding metasomatites of the Sakharjok alkaline massif, Kola Peninsula. In these rocks, the mineral differs in morphology and chemical composition. It forms late idiomorphic crystals with the high aluminum content in the pegmatite and poikilitic crystals substantially depleting in aluminum but with the higher content of OH-groups in metasomatites. The high sodium content and presence of OH-groups distinguish Sakharjok meliphanite from Norway meliphanite. Leucophanite is a rare mineral in the Sakharjok massif. It was found there only as intergrowths with meliphanite in metasomatites. The chemical composition of leucophanite is stable, with exception of fluorine, and approaching the ideal formula. The reason for the unique paragenesis of meliphanite and leucophanite, previously considered as impossible, is their metasomatic origin.

Keywords: beryllium silicate, meliphanite, leucophanite, electron microprobe analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, Penfield method, nepheline syenite pegmatite, metasomatite, Sakharjok alkaline massif, Kola Peninsula

REFERENCES

Analysis of mineral raw materials. Ed. Yu.N. Knipovich, Yu.V. Morachevskii. Leningrad: Gos. nauch.-tekhn. izd. khim. liter. (State scientific-technical publishing house of chemical literature), 1959. 1055 p. (in Russian).

Barton M.D., Young S. Non-pegmatitic deposits of beryllium: Mineralogy, geology, phase equilibria and origin. *Rev. Miner. Geochem.* 2002. Vol. 50. P. 591–691.

Batieva I.D., Belkov I.V. Sakharjokskii peralkaline massif, its rocks and minerals. Apatity, 1984. 133 p. (in Russian).

Cannillo E., Giuseppetti G., Tazzoli V. The crystal structure of leucophanite. *Acta Crystallogr.* 1967. Vol. 23. P. 255–259.

Cannillo E., Giuseppetti G., Tazzoli V. On the crystal structure of leucophanite. *Acta Crystallogr.* 1969. Vol. 25. P. 993–994.

Cannillo E., Giuseppetti G., Mazzi F., Tazzoli V. The crystal structure of a rare earth bearing leucophanite: (Ca,RE)CaNa₂Be₂Si₄O₁₂(F,O)₂. *Zeitschrift für Kristallographie.* 1992. Vol. 202. P. 71–79.

Chao G.Y. Leucophanite, elpidite, and narsarsukite from the Desourdy quarry, Mont St. Hilaire, Quebec. *Canad. Miner.* 1967. Vol. 9. P. 286–287.

Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species. Dordrecht: Springer Verlag, 2014. 1726 p.

- Dal Negro A., Rossi G., Ungaretti L. The crystal structure of meliphanite. *Acta Crystallogr.* **1967**. Vol. 23. P. 260–264.
- El Mkami H., Friis H., Finch A.A., Smith G.M. ESEEM and multi-frequency EPR study on Mn^{2+} luminescence centres in leucophanite. *Phys. Chem. Miner.* **2010**. Vol. 37. P. 519–528.
- Erdmann A. Undersökning af leucophan, ett nytt mineral från trakten af Brewig i Norrige. *Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar.* **1840**. P. 191–200.
- Friis H., Balic-Zunic T., Williams C.T., Garcia-Sanchez R. Incorporation of REE into leucophanite: a compositional and structural study. *Miner. Mag.* **2007**. Vol. 71. P. 625–640.
- Friis H., Finch A.A., Williams C.T. Multiple luminescent spectroscopic methods applied to the two related minerals, leucophanite and meliphanite. *Phys. Chem. Minerals.* **2011**. Vol. 38. P. 45–57.
- Grew E.S. Mineralogy, petrology and geochemistry of beryllium: an introduction and list of beryllium minerals. *Rev. Miner. Geochem.* **2002**. Vol. 50. P. 1–76.
- Grice J.D., Hawthorne F.C. Refinement of the crystal structure of leucophanite. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. P. 193–197.
- Grice J.D., Hawthorne F.C. New data on meliphanite, $Ca_4(Na,Ca)_4Be_4AlSi_7O_{24}(F,O)_4$. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 971–980.
- Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. Thermal analysis of minerals and rocks. Leningrad: Nedra, **1974**. 399 p. (in Russian).
- Kapustin Yu.L. Accessory beryllium mineralization in alkaline rocks of Tuva. New data on geology, mineralogy and geochemistry of alkaline rocks. Moscow, **1973**. P. 66–90 (in Russian).
- Kiselev A.V., Lygin V.I. The using of infrared spectroscopy for the texture study of surface chemical compounds and adsorption. *Advances in Chemistry.* **1962**. Vol. 31. N 3. P. 351–384 (in Russian).
- Lyalina L.M., Savchenko Ye.E., Selivanova E.A., Zozulya D.R. Behoite and mimetite from the Sakharjok alkaline massif (Kola Peninsula). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2009**. Vol. 138. N 3. P. 118–126 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2010**. N 7. P. 641–645).
- Lyalina L.M., Zolotarev A.A. jr., Selivanova E.A., Savchenko Ye.E., Krivovichev S.V., Mikhailova Yu.A., Kadyrova G.I., Zozulya D.R. Batievaite-(Y), $Y_2Ca_2Ti[Si_2O_7]_2(OH)_2(H_2O)_4$, a new mineral from nepheline syenite pegmatite in the Sakharjok massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Petrol.* **2016**. Vol. 110. N 6. P. 895–904.
- Lyalina L.M., Kadyrova G.I., Selivanova E.A., Zolotarev A.A. jr., Savchenko Ye.E., Panikorovskii T.L. About the composition of meliphanite from nepheline syenite pegmatite of the Sakharjok massif (Kola Peninsula). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2018**. Vol. 147. N 2. P. 79–91 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits.* 2019. Vol. 61. No 7).
- Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, theory and applications in inorganic chemistry. Hoboken: Wiley, **2008**. Part A. 432 p.
- Novikova M.I. About peculiarity of melinophane, milarite and bavenite formation on the fluorite-phenacite-bertrandite deposit. In: *Essays on genetic mineralogy*. Ed. A.I. Ginzburg. Moscow: Nauka, **1976**. P. 59–65 (in Russian).
- Novikova M.I. Leucophane, melinophane and eudidymite in fluorite-phenacite-bertrandite deposit. *Miner. J.* **1984**. № 5. P. 84–90 (in Russian).
- Novikova M.I., Sidorenko G.A., Shatskaya V.T. On the composition and structural features of melinophane. In: *Minerals and paragenesis of minerals of endogenous deposits*. Leningrad: Nauka, **1975**. P. 49–53 (in Russian).
- Portnov A.M. Leucophane from Northern Baikal region. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1964**. N 15. P. 229–231 (in Russian).
- Scheerer T. Melinophan, eine neue Mineralspecies. *J. Prakt. Chem.* **1852**. Vol. 55. P. 449–451.
- Shatskaya V.T., Zdanov R.G. New data on leucophane. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1969**. N 19. P. 239–241 (in Russian).
- Zubkov L.B., Galadzeva N.I. Accessory leucophane from the albitization zones in diabase of the precambrian Russian platform. *Miner. Miscellany Lviv Univer.* **1974**. Vol. 28. N 2. P. 72–76 (in Russian).