

## Минералы Ba и Sr в породах Большешетагнинского массива ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов (юг Сибирского кратона)

Савельева В.Б.<sup>1</sup>, Базарова Е.П.<sup>1</sup>, Хромова Е.А.<sup>2</sup>, Данилова Ю.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт земной коры СО РАН, Иркутск, vsavel@crust.irk.ru

<sup>2</sup> Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, lena.khromova.00@mail.ru

**Аннотация.** Изучен химический состав минералов–концентраторов Sr и Ba в ийолит-мельтейгитах, уртите, нефелиновых и субщелочных сиенитах, кальцитовых карбонатитах и метасоматитах Большешетагнинского массива. Наибольший интерес представляет присутствие в породах стрональсита, бурбанкита, гиалофана, цельзиана, киноситалита и генримейерита, указывающее на обогащенность исходного силикатно-карбонатного расплава Sr и Ba.

**Ключевые слова:** Большешетагнинский массив, Сибирский кратон, стрональсит, гиалофан, цельзиан, киноситалит, генримейерит, бурбанкит.

## Minerals Ba and Sr in the rocks of the Bol'shetagninsky massif of ultramafic-alkaline rocks and carbonatites (southern Siberian craton)

Savelyeva V.B.<sup>1</sup>, Bazarova E.P.<sup>1</sup>, Khromova E.A.<sup>2</sup>, Danilova Yu.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, vsavel@crust.irk.ru

<sup>2</sup> Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, lena.khromova.00@mail.ru

**Abstract.** The chemical composition of Sr and Ba minerals in ijolite-melteigite, urtite, nepheline and subalkaline syenite, calcite carbonatite and metasomatite of the Bol'shetagninsky massif has been studied. Of greatest interest is the presence of stronalsite, burbankite, hyalophane, celsian, kinositalite, and henrimeyerite in the rocks, indicating the enrichment of the initial silicate-carbonate melt in Sr and Ba.

**Key words:** Bol'shetagninsky massif, Siberian craton, stronalsite, hyalophane, Celsian, kinositalite, henrimeyerite, burbankite.

Барий и стронций являются несовместимыми элементами, для которых характерна тенденция к накоплению в расплаве и солевых жидкостях (Соловова и др., 2009; Сук, 2003). Данное исследование направлено на изучение поведения этих элементов при формировании Большешетагнинского ультраосновного-сиенитового с карбонатитами массива.

Большешетагнинский массив находится на юго-западе Сибирской платформы и входит в состав зиминского комплекса с возрастом около 645 млн. лет (Ярмолюк и др., 2005). Массив залегает в отложениях верхнего протерозоя. Он имеет округлую форму диаметром около 4 км и зонально-кольцевое строение, обусловленное последовательным формированием ийолитов-мельтейгитов, нефелиновых и субщелочных сиенитов, пикритовых порфиритов и карбонатитов – кальцитовых и флюоритовых анкерит-кальцитовых (Фролов, Белов, 1999). Отличием Большешетагнинского массива от других массивов зиминского комплекса является широкое участие в его составе субщелочных микроклиновых сиенитов, оказавших интенсивное метасоматическое воздействие на ранее закристаллизовавшиеся щелочные породы. Это выразилось в калишпатизации, вплоть до того, что щелочные породы образуют реликтовые блоки среди микроклиновых сиенитов. Микроклиновые сиениты часто брекчированы и гематитизированы. И щелочные породы, и субщелочные сиениты претерпели воздействие со стороны карбонатитового штока, выразившееся в карбонатизации и апатитизации; более поздний метасоматический процесс представлен биотитизацией.

Карбонатиты и щелочные породы массива характеризуются высоким содержанием Sr (ppm): карбонатиты 730-2400, ийолит-мельтейгиты 1900-2400, нефелиниты 1700-2900, уртит 1800, эгириновый сиенит 2200. В нефелиновых сиенитах содержание Sr ниже: 1200-1300 ppm, а в микро-

клиновых сиенитах 140-630 ppm. В микроклин- и биотит-апатитовых метасоматитах содержание Sr достигает 3500-3700 ppm, но в наиболее поздних кварц-гематитовых метасоматитах снижается до 31 ppm. Содержание Ba, в отличие от Sr, широко варьирует во всех разновидностях пород. В кальцитовых карбонатах оно составляет (ppm) 72-140 и 5800, в ийолит-мельтейгитах 180-710 и 35800. В уртите, нефелинитах, нефелиновых и эгириновом сиенитах в целом содержание Ba выше, чем в ийолит-мельтейгитах, но также сильно варьирует: от 980 до 10800 ppm. Значительный разброс содержания Ba присущ микроклиновым сиенитам (380-3200 ppm) и биотитовым метасоматитам (350-4000 ppm), но в апатитовых метасоматитах содержание Ba низкое: 73-280 ppm.

Изучение химического состава минералов выполнено в Геологическом институте СО РАН, г. Улан-Удэ, на электронном сканирующем микроскопе «LEO-1430VP» (Carl Zeiss International) с энергодисперсионным анализатором «INCAEnergy 350» (Oxford Instruments Analytical Ltd.); аналитики Е.А. Хромова и Е.В. Ходырева.

Таблица 1. Минералы, содержащие Sr и Ba, в породах Большешетагнинского массива.

Table 1. Minerals containing Sr and Ba in the rocks of the Bol'shetagninsky massif.

Минерал	1 (5)	2 (1)	3 (7)	4 (11)	5 (6)	6 (1)	7 (8)	8 (2)
Стрональсит $\text{SrNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$		----						
Стронциевый мусковит $(\text{K},\text{Sr})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ?			----					
Кричтонит $(\text{Sr},\text{La},\text{Ce})(\text{Ti},\text{Fe}^{3+},\text{Mn})_{21}\text{O}_{38}$			----					
Пироклор $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$			----	----	----	----	----	----
Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$	----	----	----	----	----	----	----	----
Монацит-(Ce) $(\text{Ce},\text{La},\text{Nd})\text{PO}_4$				----	----	----		
Кальцит $\text{CaCO}_3$	----	----	----	----	----	----	----	----
Бурбанкит $(\text{Na},\text{Ca})_3(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ce})_3(\text{CO}_3)_5$				----				
Стронцианит $\text{SrCO}_3$		----		----				
Бастнезит-(Ce-La) $(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$			----	----	----			----
Синхизит-(Ce) $\text{Ca}(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)_2\text{F}$			----	----	----			
Целестин $\text{SrSO}_4$	----			----				
Гиалофан $(\text{K},\text{Ba})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	----		----					
Цельзиан $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	----							
Бариевый биотит $(\text{K},\text{Ba})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3(\text{Al},\text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	----		----					
Киноситалит $(\text{Ba},\text{K})(\text{Mg},\text{Mn},\text{Al})_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		----						
Бариевый мусковит $(\text{K},\text{Ba})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	----	----	----					
Генримейерит $\text{BaFe}^{2+}\text{Ti}_7\text{O}_{16}$		----	----					
Ва-пироклор $(\square,\text{Ce},\text{Ba})_2(\text{Nb},\text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$				----				
Голландит $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$			----					
Баритокальцит $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$		----		----				
Барит $\text{BaSO}_4$	----		----	----	----	----	----	----

Примечание. 1 – мельтейгиты-ийолиты; 2 – уртит; 3 – нефелиниты и нефелиновые сиениты измененные; 4 – субщелочные сиениты брекчированные и замещаемые кальцитом и анкеритом; 5, 6 – карбонаты: 5 – кальцитовые, 6 – анкеритовый; 7, 8 – метасоматиты: 7 – биотитовые, 8 – микроклин-апатитовые. В скобках – число проанализированных образцов.

Общераспространенными Sr-содержащими минералами являются кальцит и апатит. Содержание Sr в клинопироксене ниже пределов обнаружения. Кальцит из щелочных пород и карбонатов содержит 0.45-2.84 % SrO. Более низкое содержание SrO (до 0.44 %) имеет кальцит из микро-

клиновых сиенитов, претерпевших карбонатизацию. Фторапатит характеризуется умеренным содержанием SrO: 0.56-1.88 %. Содержание SrO в монаците-(Ce) до 2.8 мас. %, бастнезит-(Ce-La) и синхизит-(Ce) содержат около 1 мас. % SrO.

Бурбанкит и стронцианит – редкие минералы. Бурбанкит (табл. 2) обнаружен среди кальцита, замещающего брекчированный сиенит, в ассоциации с баритом, баритокальцитом и стронцианитом (рис. 1 а). Стронцианит отмечен также среди канкринита, замещающего нефелин в уртите. Он содержит 55.6-63.0 % SrO и 4.1-9.7 мас. % CaO.

Целестин и баритоцелестин отмечаются в карбонатах и измененных щелочных породах. На долю SrSO<sub>4</sub> приходится 62-100 мол. %. SrO в количестве 0.8-9.0 мас. % входит также в состав барита (до 19 мол. % SrSO<sub>4</sub>). Силикатные породы содержат Sr-содержащий пироксид и кричтонит. Пироксид представлен фторкальциопироксидом, SrO присутствует в количестве 1.0-7.8 мас. % (до 40 % от суммы катионов А) (табл. 2). Кричтонит (4.8-7.0 % SrO, табл. 2) является продуктом замещения титаномагнетита и титанового андрадита. Стрональсит обнаружен в уртите, где вместе с канкринитом, мусковитом, натролитом замещает нефелин (рис. 1 б). Мусковит, замещающий нефелин, содержит 1.1-1.9 % SrO.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) минералов Sr и Ba.  
 Table 2. Chemical composition (wt. %) of Sr and Ba mineral.

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na <sub>2</sub> O	9.1	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	2.12	8.53
K <sub>2</sub> O	Н.п.о.	2.16	7.77	8.40	9.56	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
MgO	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	22.88	9.65	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
CaO	1.29	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	4.02	Н.п.о.	Н.п.о.	13.29	11.89
MnO	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.41	1.10	2.70	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
FeO	0.40	Н.п.о.	Н.п.о.	5.91	24.12	22.66	10.36	0.66	4.12	Н.п.о.
ZnO	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.85	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
SrO	16.31	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	7.02	Н.п.о.	1.68	5.65	33.81
BaO	0.77	37.56	24.85	8.43	3.08	Н.п.о.	19.74	12.36	Н.п.о.	9.22
PbO	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	3.96	Н.п.о.	Н.п.о.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.08	25.41	22.35	15.34	13.04	0.93	1.21	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.30
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.94	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.18
SiO <sub>2</sub>	40.03	35.17	46.02	34.21	33.89	2.82	Н.п.о.	Н.п.о.	3.25	Н.п.о.
TiO <sub>2</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	2.44	54.63	68.82	5.94	7.07	Н.п.о.
UO <sub>2</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.10	Н.п.о.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	2.06	Н.п.о.	Н.п.о.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	70.75	59.91	Н.п.о.
F	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.96	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	3.45	Н.п.о.
-O(F)	–	–	–	0.83	–	–	–	–	1.45	–
Сумма	99.97	100.3	101.0	96.71	96.88	100.1	100.1	97.41	98.51	65.94

Примечание. 1 – стрональсит, 2 – цельзиан, 3 – гиалофан, 4 – киноситалит, 5 – бариевый биотит, 6 – кричтонит, 7 – генримейерит, 8 – бариевый пироксид, 9 – фторкальциопироксид, 10 – бурбанкит. Н.п.о. – содержание ниже предела обнаружения.

Ва-содержащие алюмосиликаты и генримейерит обнаружены только в щелочных породах, но не отмечаются в субщелочных сиенитах и метасоматитах. Калиевый полевой шпат из нефелиновых сиенитов, субщелочных сиенитов и метасоматитов нередко содержит примесь ВаО в количестве 0.5-1.4 %. В некоторых образцах нефелиновых сиенитов микроклин в основной массе замещается гиалофаном с содержанием ВаО 2.1-3.6 %, отмечаются также прожилки гиалофана с ВаО=4.5-15 %; в ийолите наблюдалось замещение минералов гиалофаном и цельзианом (табл. 2; рис. 1 в).

Бариевый биотит ( $\text{BaO}=0.9\text{-}3.1\%$ ) встречается в нефелиновых сиенитах и ийолит-мельтейгитах в составе неоднородных зерен биотита. Киноситалит в ассоциации с генримейеритом (рис. 1 г, табл. 2), состав которого отвечает формуле  $\text{Ba}_{1.01}\text{Fe}_{1.14}\text{Al}_{0.19}\text{Ti}_{6.78}\text{O}_{16}$ , обнаружен в уртите, в ассоциации с титановым андрадитом с реликтами перовскита. Бариевый мусковит, содержащий 0.7-3.5 % BaO, является продуктом замещения нефелина.

Ва-пирохлор (табл. 2) обнаружен в микроклиновом сиените в ассоциации с альбитом, замещающим микроклин. Голландит отмечен в нефелиновом сиените в ассоциации с рутилом. Баритокальцит отмечается во вростках в кальците (рис. 1 г).

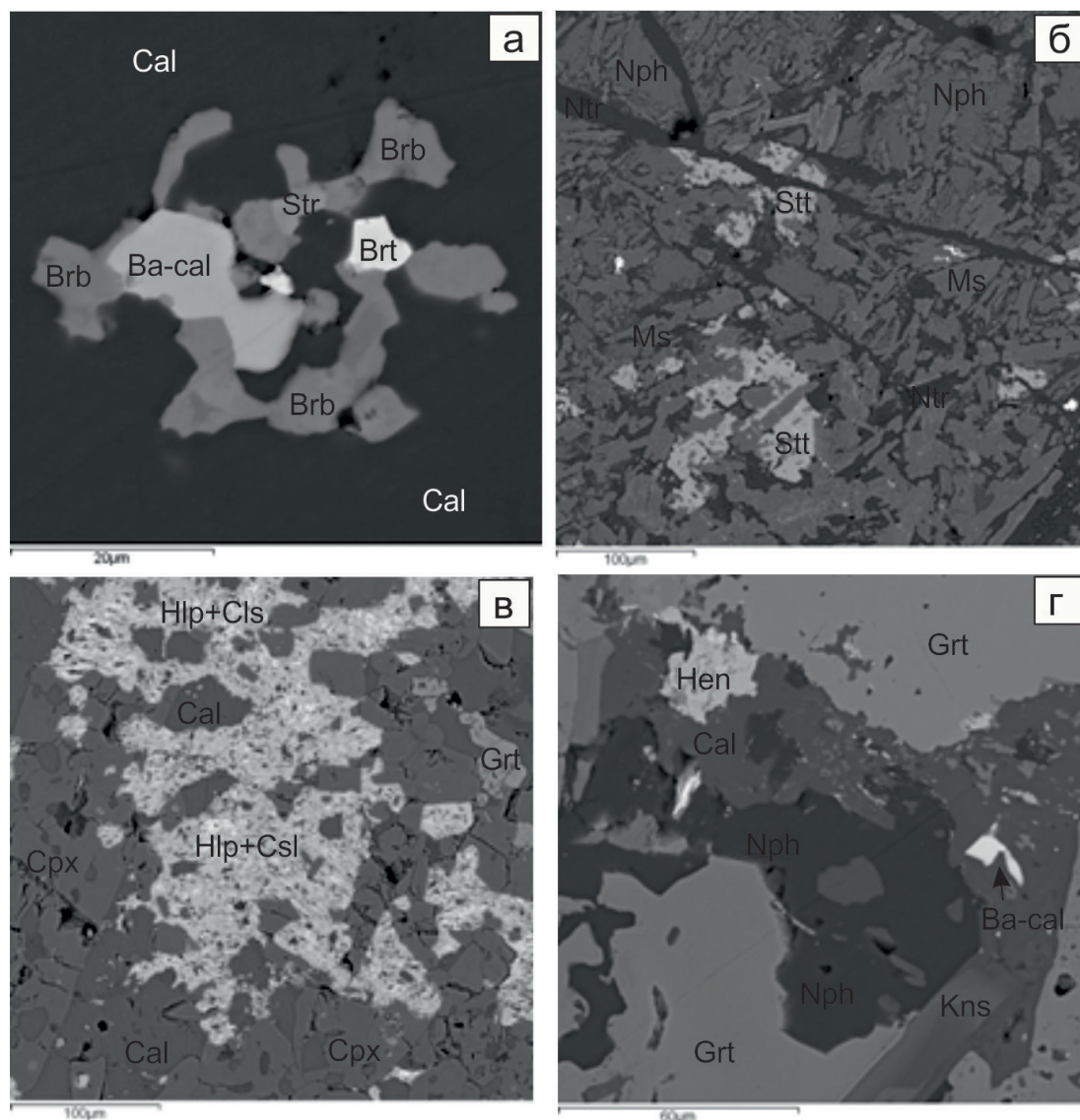


Рис. 1. а – бурбанкит, баритокальцит, стронцианит и барит среди кальцита; б – стрональсит, мусковит и натролит, замещающие нефелин; в – гиалофан и цельзиан, замещающие минералы ийолита; г – генримейерит и киноситалит среди Ti-андрадита, нефелина и кальцита. Символы минералов: Ba-cal – баритокальцит, Brb – бурбанкит, Brt – барит, Cal – кальцит, Cls – цельзиан, Cpx – клинопироксен, Grt – гранат, Hen – генримейерит, Hlp – гиалофан, Kns – киноситалит, Ms – мусковит, Nph – нефелин, Ntr – натролит, Str – стронцианит, Stt – стрональсит.

Fig: 1. a – burbankite, baritocalcite, strontianite and barite among calcite; б – stromalolite, muscovite and natrolite replacing nepheline; в – hyalophane and celsian, replacing ijolite minerals; d – henrimeyerite and kinositalite among Ti-andradite, nepheline and calcite. Mineral symbols: Ba-cal – baritocalcite, Brb – burbankite, Brt – barite, Cal – calcite, Cls – celsian, Cpx – clinopyroxene, Grt – garnet, Hen – henrimeyerite, Hlp – hyalophane, Kns – kinositalite, Ms – muscovite, Nph – nepheline, Ntr – natrolite, Str – strontianite, Stt – stromalolite.

Присутствие в силикатных породах Большетагнинского массива высокостронциевых и высокобариевых минералов свидетельствует об обогащенности силикатно-карбонатного расплава Sr и Ba. Взаимоотношения минералов в уртите и нефелиновых сиенитах указывают на накопление Sr и Ba в остаточном флюиде. Под воздействием этого флюида происходило замещение нефелина комплексом минералов, включающим стрональсит, кристаллизация киноситалита, замещение перовскита и титаномагнетита андрадитом с одновременным образованием генримейерита. Прожилки и межзерновые выделения гиалофана и цельзиана в микроклинизированных фельдшпатоидных породах указывают на высокую активность Ba в поздних порциях калиевого флюида, отделившегося при кристаллизации субщелочных сиенитов. Обнаружение бурбанкит-баритокальцит-стронцианит-баритового агрегата среди кальцита в микроклиновом сиените позволяет предполагать, что остаточные порции карбонатного расплава, действовавшие на сиенит, возможно, содержали “капли” карбонатно-сульфатной солевой жидкости, концентрировавшей Ba, Sr, Na, Ln<sub>Ce</sub>. Формирование Sr-содержащей апатит-пироклоровой минерализации в сиенитах связано, вероятно, с воздействием фосфатного солевого расплава. Полученные данные показывают, что и Ba, и Sr накапливаются в остаточном флюиде при кристаллизации ультраосновного щелочного расплава. Кроме того, Ba концентрируется в калиевом флюиде, воздействием которого обусловлены широкие (1-2 порядка) вариации содержания Ba в породах массива, тогда как Sr проявляет тенденцию к накоплению в остаточных жидкостях, отделяющихся на поздних стадиях кристаллизации карбонатного расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта ИНЦ СО РАН, блок 1.4.

#### Литература

1. Соловова И.П., Гирнис А.В., Рябчиков И.Д., Кононкова Н.Н. Механизмы образования высокобариевого флогопита и высокостронциевого апатита на заключительных стадиях эволюции щелочных магм // Геохимия. 2009. № 6. С. 613–627.
2. Сук Н.И. Распределение REE, Nb, Ta, Ba и Sr между несмешивающимися фазами в силикатно-карбонатных системах (эксперимент) // Вестник ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. NZ9001. doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.
3. Фролов А.А., Белов С.В. Комплексные карбонатитовые месторождения Зиминского рудного района (Восточный Саян, Россия) // Геология рудных месторождений. 1999. Т. 41. № 2. С. 109–130.
4. Ярмолук В.В., Коваленко В.И., Сальникова Е.Б., Никифоров А.В., Котов А.Б., Владыкин Н.В. Поздне-рифейский рифтогенез и распад Лавразии: данные геохронологических исследований ультраосновных щелочных комплексов в южном обрамлении Сибирского кратона // Докл. АН. 2005. Т. 404. С. 1031–1037.