

Минералогия литофильных редких элементов

БАРИЙ и СТРОНЦИЙ

И.В. Пеков

Барий был выделен в виде оксида в 1774 г К. Шееле и Ю. Ганом.
Стронций в виде оксида установлен А. Кроффордом и У. Крюкшенком в 1787 г в стронцианите – минерале, открытом у деревни Строншиан в Шотландии.
В 1808 г Г. Дэви получил электролизом амальгамы стронция и бария, из которых затем – оба металла.

Применение стронция и бария

Оба металла в основном применяются в виде соединений.

Барит в большом количестве используется как утяжелитель буровых растворов, для повышения качества бумаги, а также в медицине.

Титанат бария – сегнето- и пьезоэлектрик.

Фторид бария – оптический материал, а также компонент фторидных электролитов в аккумуляторах (как и фторид стронция).

Пероксид бария – окислитель.

Соли обоих металлов используются в пиротехнике, а оксиды – компоненты сверхпроводящих керамик.

На основе ферритов стронция делаются постоянные магниты.

Металлический стронций – легирующая добавка к меди.

Также он используется для восстановления урана методом металлотермии.

Электронная конфигурация: стронций – $[\text{Kr}]5s^2$, барий – $[\text{Xe}]6s^2$.
В природе они образуют только двухвалентные катионы: Sr^{2+} и Ba^{2+} .

По содержанию в земной коре стронций и барий различаются менее чем вдвое:

кларк Sr – 34×10^{-3} мас.%,

кларк Ba – 65×10^{-3} мас.%.

У бария известно 190 собственных минералов, а у стронция – 98.

Минералогия бария и стронция имеет свою специфику.

Некоторые черты у стронция и бария общие, другие же индивидуальны, поэтому интересно рассматривать их вместе, отмечая, с одной стороны, сходные особенности, а с другой – различия.

У большинства литофильных редких элементов можно выделить по несколько собственных минералов, играющих существенную геохимическую роль: у лития это в первую очередь слюды, сподумен, фосфаты, у бериллия при доминирующей роли берилла всё равно значителен вклад членов группы гельвина, фенакита, берtrandита, у редких земель это монацит, алланит, карбонаты надгруппы бастнезита, у циркония – циркон и эвдиалит, у ниобия и тантала – оксиды групп колумбита и пирохлора, а у бора разнообразие главных минералов – эндогенных и экзогенных – достигает десятка. У бария и стронция таких минералов только по одному, и это простые сульфаты – изоструктурные барит BaSO_4 и целестин SrSO_4 . Распространенность всех других (весьма многочисленных) минералов этих элементов несопоставимо меньше по сравнению с целестином и особенно баритом. Это касается в том числе вторых по распространенности минералов бария и стронция, которые представляют собой простые карбонаты – изоструктурные витерит BaCO_3 и стронцианит SrCO_3 . Для некоторых формаций, в первую очередь для щелочной, значимы и другие собственные минералы этих элементов, но по общей распространенности и способности давать крупные скопления они не могут соперничать с баритом и целестином. Большинство же собственных минералов бария и стронция относится к редким.

Таким образом, не просто главными, а резко преобладающими формами концентрации стронция и бария в земной коре выступают сульфаты (чего нет более ни у одного из элементов; это связано с очень низкой растворимостью SrSO_4 и особенно BaSO_4), причем преимущественно низкотемпературного происхождения. Здесь начинаются различия между Sr и Ba. Стронций – единственный из редких металлов, у которого наиболее мощные скопления, включая промышленные, формируются в ходе экзогенных процессов: это осадочно-диагенетические месторождения целестина (эндогенные месторождения – гидротермальные и карбонатитовые – могут быть весьма богатыми, но намного уступают по масштабу). Барит же, хотя и типичен для осадочных образований, но столь мощных скоплений в них не образует. Его наиболее крупные и богатые месторождения приурочены к относительно низкотемпературной субформации гидротермальной формации (баритовые жилы).

Стронций и барий чаще всего рассматриваются в геохимии как элементы с близким поведением.

Однако, сходства в строении электронных оболочек и в химических свойствах недостаточно для того, чтобы сделать их кристаллохимическими аналогами – мешает значительная разница в радиусах:

1.25 Å у Sr^{2+} и 1.42 Å у Ba^{2+} для КЧ = 8.

Для стронция характерен большой разброс координационных чисел в структурах минералов – от 6 до 12, наиболее обычные варианты – от 7 до 10.

У более крупного бария в минералах встречаются КЧ в основном в интервале от 8 до 12.

Разница в ионных радиусах обуславливает серьезные различия в геохимическом поведении Sr и Ba, особенно хорошо заметные при рассмотрении их собственных минералов. По причине большого размера катиона тенденция к обособлению у Ba^{2+} значительно сильнее, чем у Sr^{2+} : при достаточно близких кларках этих элементов число собственных бариевых минералов, известных в природе, почти вдвое превышает число стронциевых. Существенно больше и структурное разнообразие бариевых минералов в сравнении со стронциевыми. Более мелкий Sr^{2+} может рассеиваться в минералах большего числа элементов, нежели крупный Ba^{2+} . Стронций может входить как изоморфная примесь в минералы широко распространенного Ca^{2+} (в первую очередь), а также Ba^{2+} , REE^{3+} , изредка Pb^{2+} , Na^{+} и K^{+} . Для Ba^{2+} такими элементами-«хозяевами» бывают только K^{+} (наиболее типичная ситуация) или Sr^{2+} ; вхождение бария в позиции структур минералов, возглавляемые другими элементами, наблюдается весьма редко: это экзотический изоморфизм $Ba^{2+} \leftrightarrow Pb^{2+}$, а в отдельных случаях Ba появляется как примесь в позициях Ca, REE , но как правило вместе с преобладающим Sr (группы бербанкита, пирохлора).

Для геохимии стронция и бария наиболее важны две связи «петрогенный элемент – редкий элемент» с их участием, обуславливающие рассеянное состояние этих элементов:

Ca^{2+} – Sr^{2+} и K^+ – Ba^{2+} . Ионные радиусы:

1.12 Å у Ca^{2+} , 1.25 Å у Sr^{2+} , 1.42 Å у Ba^{2+} и 1.51 Å у K^+ для КЧ = 8.

Первая связь более прочная – кристаллохимическое родство кальция со стронцием намного более тесное, чем у калия с барием, в силу одинаковой валентности, принадлежности к одной группе Периодической системы элементов.

Как следствие, стронций рассеивается по кальцию (по сравнению с парой барий – калий):

- (1) в большем числе минералов (структурных типов);
- (2) в более широком диапазоне обстановок, в первую очередь по температуре;
- (3) в целом, входя в минералы Са в больших количествах, чем барий – в минералы К.

Для стронция главными минералами, в которых он рассеивается, служат средние плагиоклазы (в кислых мала доля Са, а основные приурочены в основном к базитам и гипербазитам, где Sr мало; поэтому из силикатных пород нещелочного ряда наиболее богаты стронцием средние, тогда как барием, как и калием, богаче всего кислые) и апатит. В плагиоклазах стронция немного (практически всегда <math><0.1 - 0.5\%</math>), но это важные породообразующие минералы, а апатит – пусть и акцессорий, зато обладающий очень высоким сродством к Sr и концентрирующий его нередко в количествах до целых %, поэтому их роль в геохимии стронция близка. С падением температуры изоморфная емкость этих минералов в отношении Sr существенно не меняется: например, осадочный апатит (фосфорит) бывает сильно обогащен Sr. Входит стронций и в апатит костей живых организмах, что является большой проблемой: с одной стороны, замещение Са на Sr приводит к повышению хрупкости костей, а с другой – в них вместе с природным стронцием может попадать техногенный радиоактивный ^{90}Sr .

Роль других кальциевых минералов в геохимии стронция заметно меньше, в т.ч. распространенных – пироксенов и амфиболов. Их структуры более плотные, и замещение Ca на Sr затруднено. Исключением являются обогащенные одновременно K и Sr ярко-синие щелочные амфиболы ряда калиевый рихтерит $\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ – калиевый магнезиоарфведсонит $\text{KNa}_2\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ из щелочных пород Мурунского массива в Южной Якутии («дианит»: до 3.7% SrO) и обогащенных Mn яшмоида («ирнимита») Ирнимийского месторождения Mn в Хабаровском крае. Здесь примесный Sr, возможно, входит в позицию K.

Sr-содержащие разновидности калиевого рихтерита



Мурун, Ю. Якутия

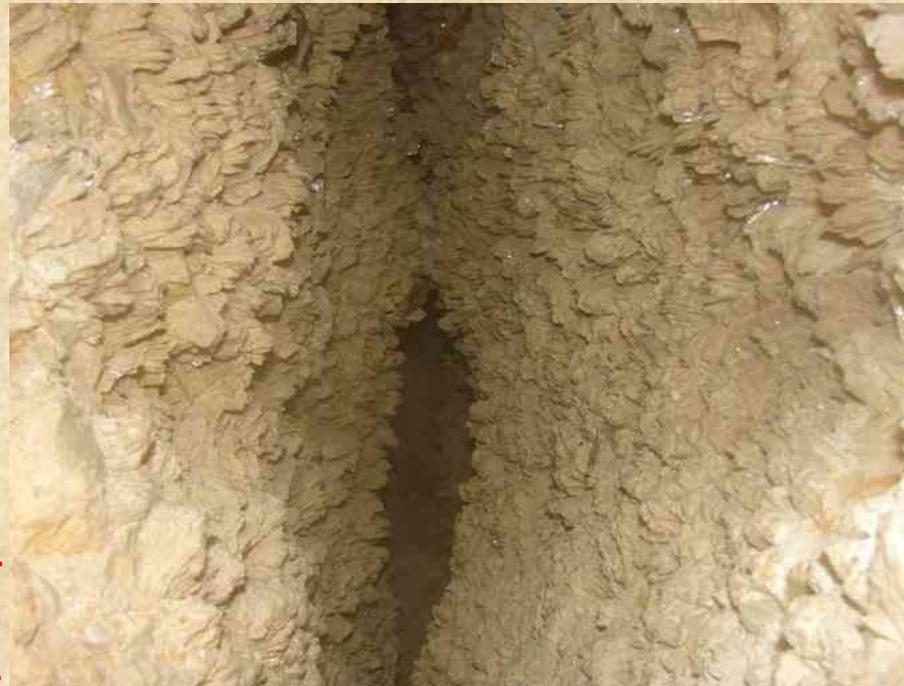


Ирнимийское, Хабаровский край

В геохимии бария важную роль играют тоже полевые шпаты, но уже не плагиоклазы, а калиевые, и слюды – биотит и мусковит. Между калиевыми и бариевыми (цельзиан, парацельзиан) полевыми шпатами существует полная смесимость, но промежуточные члены рядов с сопоставимыми количествами К и Ва в природе очень редки: наиболее обычен КПШ с содержанием до первых десятых долей процента Ва, реже до 1-2%. В слюдах похожая ситуация. Однако, учитывая широкую распространенность этих минералов, можно уверенно говорить, что в высокотемпературных ассоциациях (магматические породы, высокотемпературные метасоматиты) главная часть бария находится именно в этих алюмосиликатах. Их изоморфная емкость с падением температуры существенно уменьшается. Таким образом, барий заметно более некогерентный элемент, чем стронций, и его концентрация сильнее растет в остывающих системах от магматических к постмагматическим системам. Важную роль играет также метасоматическая переработка магматических пород с калиевыми полевыми шпатами и слюдами. Так, альбитизация кислых магматических пород с растворением КПШ приводит к высвобождению геохимически значимого количества бария. Вместе с барием остаточного флюида он служит источником для формирования гидротермальной баритовой (намного реже – витерит-баритовой) минерализации.

Барий и стронций не образуют собственных минералов на магматическом этапе в породах нормального ряда (в высокощелочных магматических породах у стронция известны собственные минералы, в первую очередь лампрофиллит). В силу более выраженной геохимической некогерентности барий в заметно больших количествах, чем стронций, накапливается к постмагматическим этапам и способен дополнительно концентрироваться на гидротермальных стадиях в результате мобилизации из растворяющихся или перекристаллизующихся ранних калиевых полевых шпатов и слюд. Именно в гидротермалитах возникают главные скопления его собственного минерала – барита. Баритовые и сульфидно-баритовые месторождения этого типа, чаще всего жильные или стратиформные, распространены по всему миру и служат главным промышленным источником барита и, соответственно, бария.

Реже встречаются виверит-баритовые гидротермальные месторождения (Арпаклен, Туркмения; Архыз, Сев. Кавказ).



Полость в крупной баритовой жиле.
Белореченское месторождение барита,
Сев. Кавказ.

По сравнению с барием стронций накапливается к низкотемпературным постмагматическим стадиям заметно слабее, и значение гидротермальных образований в его концентрировании намного меньше. При выветривании магматических пород он рассеивается и с поверхностными водами попадает в океан (талассофильность Sr выше, чем у Ca).

Растворимость хлорида и карбоната стронция в холодной воде больше относительно соответствующих солей кальция, а у их сульфатов – наоборот (отметим, что в присутствии хлорид-иона растворимость SrSO_4 растет).

В результате, не только в сульфатных, но и (в первую очередь) в существенно карбонатных осадках способна формироваться богатая целестиновая минерализация. Барит и Ba-содержащий целестин тоже могут образовываться здесь, но в резко подчиненных количествах: экстремально низкая растворимость BaSO_4 в воде (0.0015 г/л при н.у.) не дает достичь высоких концентраций бария в холодных растворах.

Месторождения целестина связаны с осадочными породами в основном каменноугольного, пермского и неогенового возраста (Аурташ, Казахстан; Арик и Бейнеу-Кыр, Туркмения; Пинега, Архангельская обл.; месторождения Пермского Предуралья и Тульской обл.; и др.). Целестин формирует пласты или горизонты конкреций в мергелях, известняках, реже в гипсово-ангидритовых породах.

Целестин



Аурташ, Мангышлак, Казахстан



Бейнеу-Кыр, Туркмения

Помимо целестина, стронций в осадочных месторождениях может эффективно концентрироваться в составе боратов. Известна целая серия гипергенных боратов, которые селективно концентрируют стронций. Они формируются как в морских осадочных месторождениях (из существенно хлоридных растворов: члены рядов хильгардит–кургантаит и джинорит–стронциоджинорит, витчиты, стронциоборит: соляные месторождения Прикаспия, Германии, Сибири), так и в озерных вулканогенно-осадочных (танеллит, витчиты: Крамер и другие месторождения Калифорнии). Все эти бораты имеют слоистую или квазислоистую (группа хильгардита) структуру. Одни из них селективно стронциевые, как, например, **танеллит** $\text{Sr}_2[\text{B}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, другие иногда содержат примесь кальция: это полиморфные модификации **витчита** $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{B}(\text{OH})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и **стронциоборит** $\text{Sr}_2[\text{B}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{B}_4\text{O}_2(\text{OH})_6]$. В структурах других боратов имеется по две неэквивалентных катионных позиции, одна из которых всегда занята Са, а в другой, более крупнообъемной, наблюдается полная изоморфная смесимость Са и Sr.

Таковы члены рядов хильгардит $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ – **кургантаит** $\text{CaSr}[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и джинорит $\text{Ca}_2[\text{B}_{12}\text{O}_{19}(\text{OH})_3\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – **стронциоджинорит** $\text{CaSr}[\text{B}_{12}\text{O}_{19}(\text{OH})_3\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Примесь бария во всех этих минералах ничтожна. В природе неизвестно ни одного бората с видообразующим Ва: эта ветвь минералогии у него отсутствует.

Танеллит. Крамер, Калифорния, США.



Если экзогенная минералогия стронция генетически связана практически только с осадочными бассейнами, то у бария, наоборот, за единственным исключением (осадочно-диагенетический барит) – с сушей: корами выветривания и зоной окисления месторождений разных типов. Барит устойчив к процессам выветривания, но многие другие минералы, в т.ч. с примесным барием (КПШ, слюды) легко разлагаются и служат поставщиком бария в экзосферу.

Представители «малых» классов кислородных соединений бария – арсенаты, селенит, нитрат, хромат, вольфрамат, частично фосфаты и ванадаты – минералы зоны окисления рудных месторождений. Конечно, они не играют большой роли в геохимии бария (кроме урановых слюдок), но достаточно разнообразны.

В зоне окисления сульфидных руд обычен и гипергенный барит. Наиболее существенную роль здесь играют барий-марганцевые оксиды – «псиломеланы», к которым относятся представители двух структурных типов: романешит и голландит. Сродство туннельных структур этих минералов к барию весьма велико, и в продуктах выветривания многих пород и руд они выступают главной формой его концентрации. Силикаты бария – представители самого многочисленного класса его минералов – в экзогенных объектах не образуются.

Минералы стронция для кор выветривания и окисленных руд нехарактерны.

Голландит. Зауберг, Саксония, Германия.



В относительно высокотемпературных дифференциатах магматических пород нормального ряда, особенно кислых (гранитных пегматитах, грейзенах и др.), минералов стронция и бария практически нет. Появляются они в гидротермалитах, связанных с основными и средними породами, и то в основном в достаточно низкотемпературных (цеолиты). Таким образом, минералогия стронция и бария (за исключением щелочных пород: о них – ниже) – это в основном минералогия низкотемпературных гидротермальных и экзогенных образований.

В этом тоже отличие Ba и Sr от других литофильных редких элементов.

Среди метаморфитов выделяются развитые в основном в калифорнийском регионе (США и Мексика) санборнитовые породы. Их тела, достигающие 400 x 200 м, состоят в основном из слоистого силиката **санборнита** $Ba_2[Si_4O_{10}]$ практически стехиометричного состава; в подчиненных количествах в них присутствуют кварц, диопсид, витерит и разнообразные бариевые силикаты, в основном эндемичные (более 10 видов). Они содержат в дополнение к барию Al (цельзиан), Fe (джиллеспит, тарамеллит), Mn (верпланкит), Ti (фресноит, титантарамеллит), Ca (уолстрёмит, макдональдит) и др.



Санборнит
Сан Бенито, Калифорния,
США



Джиллеспит
Трес Позос, Баха Калифорния,
Мексика



Фресноит
Нью Идрия, Калифорния
США

Из других метаморфитов отметим высокомарганцевые – продукты преобразования осадочных марганцевых руд: гондиты и подобные им породы, в т.ч. родонитовые. Бариевая минерализация в них представлена в первую очередь бариевым аналогом анортита – **цельзианом** $Ba[Al_2Si_2O_8]$. Это главная обстановка нахождения собственно бариевых полевых шпатов: ромбический аналог цельзиана **парацельзиан** тоже встречается здесь (Беналт, Уэльс). Обогащенные барием марганцевые метаморфиты с цельзианом и более редкими слоистыми (киноситалит, йошимураит, эрикссонит и пр.) и другими Ba-силикатами развиты на Среднем и Южном Урале (Малоседельниковское, Бородулинское и др.), в Хабаровском крае (Ирнимийское), Японии (Казо, Рито и др.), Австралии (Брокен Хилл), Великобритании (Беналт), Швеции (Якобсберг), Намибии, ЮАР (месторождения Калахари) и др.

Иногда бариево-силикатная минерализация возникает и при низкоградном метаморфизме стратиформных барит-сульфидных месторождений. Помимо цельзиана и Ba-содержащих разновидностей КПШ (гиалофана) здесь встречаются **кимрит** $Ba[Al_2Si_2O_8] \cdot nH_2O$, венкит и др. Такие объекты известны на Полярном Урале (Саурейское и др.), в Центральном Казахстане (Карагайлы), Македонии (Нежилово), Испании (пров. Самора) и др.

Для минералогии стронция метаморфическая формация к значимым не относится.

Цельзиан. Беналт, Уэльс, Великобритания.



Максимальным видовым и структурным разнообразием минералов Sr и Ba характеризуются постмагматические дифференциаты щелочных комплексов. При этом бариевые минералы связаны с массивами всех типов – от щелочно-ультраосновных до щелочно-гранитных (меняется только состав минерализации), стронциевые же резко тяготеют к щелочно-ультраосновным и нефелин-сиенитовым комплексам, а в дифференциатах щелочных гранитов их практически нет. Исключение – массив Ивигтут (Юж. Гренландия), где в очень специфических фторалюминатных, существенно криолитовых метасоматитах среди щелочных гранитов развиты фторалюминаты со стронцием – шесть минеральных видов, один из которых – **ярлит** – дает ощутимые скопления.

В щелочных комплексах встречено 95 собственных минералов бария (50% от общего их количества) и 66 собственных минералов стронция (67%). Большая часть этих минералов эндемична для щелочной формации (которая особенно значима для минералогии стронция: здесь относительный дефицит кальция, и стронций не находится в такой степени под его «диктатом», как в других эндогенных образованиях).

У стронция все фосфаты группы апатита (6 видов), все силикаты группы нордита (5 видов), все 10 фторидов известны только в щелочных массивах. Там же встречаются все 11 стронциевых карбонатов, из которых 10 (кроме стронцианита) – эндемики щелочных комплексов. Большинство находок стронциевых цеолитов и стронциевых членов группы чевкинита тоже связано с этой формацией. В то же время, стронциевые бораты и члены группы эпидота в ней не встречаются, а характерны для других обстановок.

У бария с щелочными комплексами тоже связаны все карбонаты (21 минерал, в основном эндемики), а также большинство слоистых титаносиликатов (17 из 20 в других формациях неизвестны), все члены групп джоакинита и бенитоита, 26 из 55 прочих силикатов, большинство галоидов, четвертая часть фосфатов.

На магматическом и раннепегматитовом этапах развития высокощелочных комплексов геохимическая история стронция расщеплена на две ветви. Одна из них – главная – связывает его с более мелкими катионами – Ca и в меньшей степени Na и REE: стронций рассеивается в апатите, плагиоклазах, титаните, эвдиалите, ринките, лопарите и др. Вторая ветвь роднит Sr с крупными K и Ba, совместно с которыми он входит в калиевые полевые шпаты, лампрофиллит. Из собственных минералов стронция в силикатных агпаитовых породах и их дифференциатах наиболее распространен именно лампрофиллит; иногда его содержание доходит до породообразующего (Ловозеро, Кольский п-ов). Однако, основная часть стронция сосредоточена здесь в минералах группы апатита, в первую очередь во фторапатите. Апатит именно щелочной формации наиболее богат этим элементом. Так, в магматическом апатите Хибинского массива (Кольский п-ов), в т.ч. породообразующем, обычно содержатся 2–5 мас.% SrO, а в пегматитовом доходит до 10% и даже более. Именно в щелочных массивах встречены все собственно стронциевые члены группы апатита. Минералы группы перовскита, в т.ч. практически бескальциевые (лопарит: Ловозеро) тоже могут концентрировать Sr в геохимически значимых количествах. На более поздних стадиях Sr изоморфно связан уже практически только с Ca, в то время как Ba и REE обособляются, формируя собственные фазы.



Фторапатит с 10 мас.% SrO. Ловозеро, Кольский п-ов.

Геохимическая история бария в щелочных массивах тесно связана с калием, а в агпаитовых породах и карбонатитах – еще и со стронцием. В ранних (магматических, раннепегматитовых) ассоциациях силикатных агпаитовых пород практически не образуется его собственных, да и вообще сколь-либо богатых им фаз. Это обусловлено обилием здесь минералов калия – калиевых полевых шпатов и слюд, в которых он рассеивается. Рассеивается он и в минералах стронция – лампрофиллите (нефелиновые сиениты, ийолит-уртиты), бербанките (карбонатиты) и др. Лишь в некоторых глубинных (связанных с кимберлитами) щелочных парагенезисах встречены кричтонитоподобные оксиды ряда линдслейит–матиасит. На позднепегматитовой и особенно гидротермальной стадиях, наоборот, концентрированное состояние бария преобладает над рассеянным, причем в силу большего ионного радиуса барий обособливается раньше, чем стронций.

Наиболее богаты минералами бария, а особенно стронция, из образований щелочной формации карбонатиты, связанные с щелочно-ультраосновными интрузивными массивами. Часть этих элементов и здесь рассеивается (например, для стронция наблюдается необычное для него поведение – вхождение в кальцит в количестве до 1 мас.%; этим характеризуется в основном магматогенный кальцит карбонатитов), но во многих случаях мы наблюдаем породообразующие карбонаты бария или/и стронция. Таковы, например карбонатиты с породообразующим **бенстонитом** $(\text{Ba}, \text{Sr})_6 \text{Ca}_6 \text{Mg}(\text{CO}_3)_{13}$ (Салампатти, Индия). В гидротермальных условиях бенстонит неустойчив и легко замещается **баритокальцитом** $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ и стронцианитом SrCO_3 с возникновением соответствующих пород. Стронцианитовые карбонатиты известны в Халютинском месторождении (Бурятия).



Бенстонит. Минерва Майн,
Иллинойс, США.

Иногда роль породообразующих минералов в карбонатитах исполняют и карбонаты более сложного состава, содержащие существенные количества *REE*: **бербанкит** $(\text{Na,Ca})_3(\text{Sr,REE,Ba,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ или **карбоцернаит** $(\text{Ca,Na})(\text{Sr,REE,Ca,Ba})(\text{CO}_3)_2$ (Вуориярви, Сев. Карелия; Хибины, Кольский п-ов; Горное Озеро, В. Сибирь). В карбонатитах, при общем резком преобладании карбонатов Sr и Ba, иногда существенна и роль сульфатов – барита и/или целестина (Халютинское, Бурятия; Тамазерт, Марокко). Именно в этой формации наиболее широко проявлен изоморфизм между Ba и Sr в минералах ряда барит–целестин, обычны промежуточные его члены.



Бербанкит (коричневый) в кальцитовом карбонатите.
Хибины, Кольский п-ов.

Наибольшее же разнообразие минералов стронция и бария связано с относительно низкотемпературными – позднепегматитовыми, гидротермальными ассоциациями в нефелин-сиенитовых и особенно карбонатных комплексах. Здесь распространены силикаты, карбонаты, фосфаты, в меньшей степени сульфаты, оксиды и фториды обоих элементов. Иногда они дают богатые скопления, но общая масса этих минералов невелика. Впрочем, в сильно переработанных на гидротермальной стадии стронциево-редкоземельных (в основном бербанкитовых) карбонатах возникают обширные участки с богатой стронциевой минерализацией, представленной в основном стронцианитом и **анкилитом-(Ce)**
 $(\text{Sr,Ca})_x\text{REE}_{1-x}(\text{CO}_3)(\text{OH},\text{H}_2\text{O})$
(Вуориярви и Салланлатва, Сев. Карелия; Себлявр, Кольский п-ов).



Анкилит-(Ce). Сент-Илер, Канада.

Говоря о карбонатитах, следует упомянуть еще один интересный аспект минералогии стронция и бария: резко обогащенные этими элементами (часто с сильным преобладанием над всеми остальными крупными катионами) ниобаты группы пирохлора в корях выветривания карбонатитовых комплексов – **стронциопирохлор** и **бариопирохлор**. Не вызывает сомнения, что Sr и Ba попали в них на гипергенной стадии путем природного катионного обмена, заместив Ca и Na. Источником их стали выветривающиеся Sr,Ba-карбонаты из карбонатитов. Таким образом, эти минералы группы пирохлора имеют смешанное «эндогенно-экзогенное» происхождение. Один из главных мировых источников ниобия сегодня – легко разрабатываемые месторождения Бразилии – Араша, Каталан-II, Тапира, приуроченные к корам выветривания карбонатитовых массивов. Главный рудный минерал в них – бариопирохлор.



Псевдоморфоза стронциопирохлора по двойнику лопарита. Ловозеро, Кольский п-ов.

Изоморфизм между стронцием и барием, а также у каждого из них с другими катионами проявляется очень по-разному в минералах различных структурных типов, а иногда и в разных обстановках (в первую очередь при разных температурах). Анализ статистических данных по составу собственных минералов этих двух элементов показывает, что кристаллохимия их скорее различна, чем сходна. Так, у достаточно распространенных минералов полный изоморфизм между Sr и Ba наблюдается только в рядах барит–целестин, лампрофиллит–баритолампрофиллит, бербанкит–ханнешит (фазы с плотными структурами) и стронциопирохлор–бариопирохлор (с «рыхлыми» структурами). Из более редких к ним добавляются NaBa/NaSr-упорядоченные полевые шпаты (ряд стрональсит–банальсит), члены подгруппы вуориярвита в группе лабунцовита, цеолиты ряда брюстерита, карбонаты ряда доннейит–маккельвиит, фосфаты ряда настрофит–набафит.

Примеров, когда минералы оказываются селективно стронциевыми или бариевыми, намного больше. Так, барий практически не входит в минералы тех рядов, где стронций имеет полную смесимость с кальцием или редкоземельными элементами (т.е. полиэдры «мелкие»).

Это касается минералов со структурами как плотными (группы эпидота, чевкинита, анкилита), так и «рыхлыми», цеолитоподобными (ряды томсонита, хильгардита–кургантаита, группа эвдиалита).

Практически не входит барий в CaSr-члены группы апатита, а редкие бариевые минералы этой группы обеднены Sr и Ca.

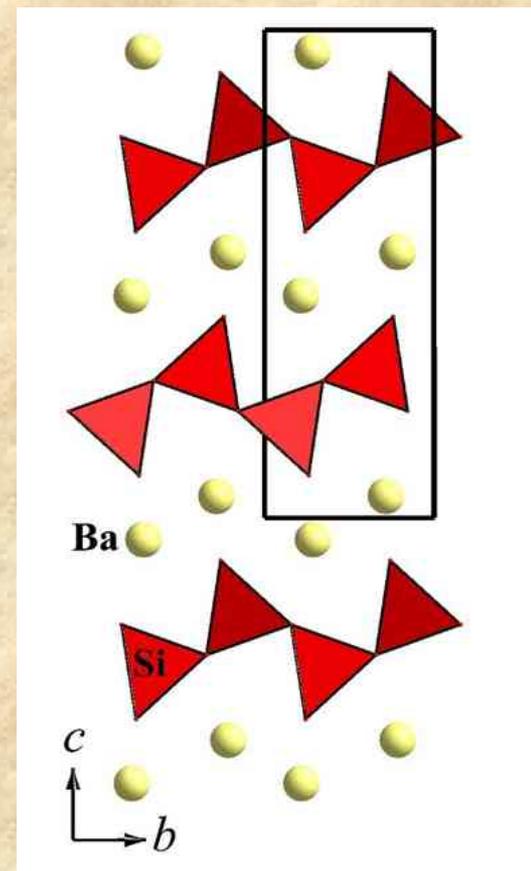
Многие минералы селективно стронциевые: в них не фиксируется сколь-либо существенных примесей как Ba, так и Ca (группа нордита, танеллит, калистронцит и др.) Из бариевых минералов меньше всего стронция содержится в тех, где полиэдры крупные, и существенно проявлен изоморфизм Ba с K: слюды, безнатриевые полевые шпаты, цеолиты серии филлипсита. Селективно бариевыми являются слоистые титановые силикаты (гетерофиллосиликаты) надгруппы бафертисита, члены группы бенитоита, большинство Ba-силикатов с плотными структурами.

В щелочных комплексах раздельное нахождение Sr и Ba в минералах резко преобладает над совместным: менее трети от всего количества структурных типов стронциевых и бариевых минералов, известных в щелочных массивах (а этих структурных типов более 80), демонстрируют существенную смесимость между Sr и Ba. Соответственно, более двух третей минералов этой формации всегда содержат практически только Sr или только Ba.

Барий, в отличие от стронция, имеет сильное сродство к структурам слоистого характера, где его крупные атомы располагаются послойно.

Наглядные примеры – слюды, санборнит, гетерофиллосиликаты, урановые слюдки, семейство Ba,*REE*-фторкарбонатов (кордилит, хуанхит, цебаит, кухаренкоит). Полиэдры стронция, наоборот, редко образуют слоистые мотивы (исключения – лампрофиллит и Sr-бораты). Это различие хорошо иллюстрируется тем, что слоистый катионно-упорядоченный Ba,*REE*-фторкарбонат хуанхит с Ba:*REE*=1 и почти без Sr имеет практически безбариевый Sr,*REE*-аналог с таким же отношением Sr:*REE*=1 – анкилит – с цепочечным катионным мотивом и неупорядоченным распределением Sr и *REE*.

Кристаллическая структура санборнита $Ba_2[Si_4O_{10}]$



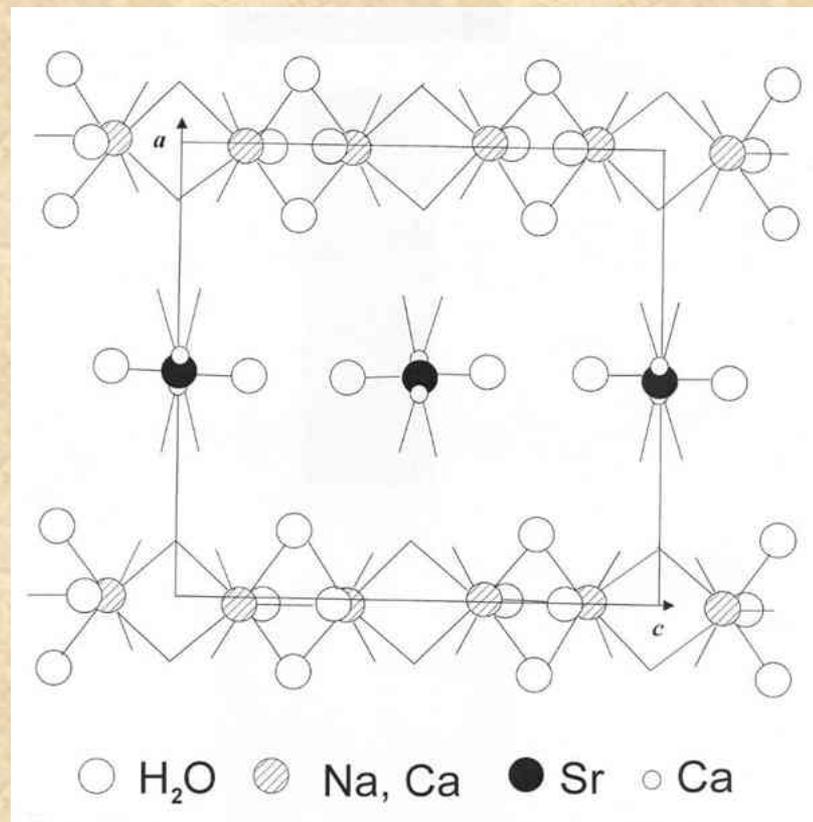
Различия в поведении Sr и Ba даже в цеолитных структурах ярко иллюстрирует разделение этих элементов между алюмосиликатными цеолитами, которые в щелочных комплексах (Хибины, Ловозеро, Ковдор и Африканда: Кольский п-ов; Вишневые горы, Ю. Урал; Бурпала, Прибайкалье; Инагли, Ю. Якутия; и др.) имеют отчетливую редкометальную – стронциевую и бариевую – специализацию. Примесные стронций и барий характерны для большинства цеолитов в щелочных массивах; не так редко их концентрации достигают до нескольких мас. %, и иногда эти элементы становятся в цеолитах видообразующими. В целом, роль цеолитов в геохимии стронция и бария вполне значима.

Только в **брюстерите** и в редчайшем белльбергите Sr и Ba накапливаются вместе, во всех же остальных случаях мы наблюдаем сильное фракционирование Ba и Sr между разными цеолитными фазами.



Брюстерит-Sr. Строншиан, Шотландия.

Для Sr наиболее эффективным концентратом из цеолитов оказался **ТОМСОНИТ**: в минерале из Хибин зафиксировано самое высокое содержание этого элемента для природных цеолитов вообще: 19.4 мас.% SrO. Sr/Ca-отношение в томсонитах варьирует от 0.00 до 3.45. Катионы Ca и Sr в минералах этого структурного типа находятся в изолированных “фонарях”. Катионная позиция расщеплена в бесстронциевом томсоните на две отстоящих друг от друга на 0.8 Å подпозиции, заселенных Ca статистически. Это связано с объемом “фонаря”, который слишком велик для того, чтобы ион Ca находился в его центре. Sr в томсоните локализуется в позиции внутри “фонаря”, но в отличие от Ca размещается непосредственно в центре полости. Таким образом, крупный ион Sr имеет здесь явное энергетическое преимущество перед Ca, что и объясняет высокую степень сродства томсонита к Sr.



Расположение катионов и молекул воды в цеолитных полостях у томсонита-Sr.

Селективно бариевый цеолит один – **ЭДИНГТОНИТ**, но он сравнительно малораспространен. В широкопористых цеолитах с неупорядоченным $AlSiO$ -каркасом Ba концентрируется вместе с K; главными носителями Ba выступают минералы серии филлипсита; нередок в щелочных комплексах и ее барий-доминантный член – **гармотом**. Статистика составов показывает, что Ba имеет к структурному типу филлипсита большее сродство, нежели K. Это подтверждается данными экспериментов по ионному обмену, показывающим наиболее высокую избирательность структурного типа филлипсита по отношению именно к Ba: изотермы обмена Na в филлипсите на Li, K, Rb, Cs, Ca, Sr оказались обратимыми, а изотерма Ba – необратимой, т.е. Ba наиболее прочно удерживается в структуре типа филлипсита.



Эдингтонит
Морсвуд, Англия



Двойники гармотома
Нортфилд, Массачусетс, США



Андреасберг, Гарц, Германия

С усложнением структуры минерала (особенно той ее части, что образована полиэдрами катионов с высокими силовыми характеристиками) и ростом степени упорядоченности в ней компонентов увеличивается вероятность появления селективно бариевой или стронциевой фазы.

Наименьшее число минералов с широкими пределами изоморфных замещений <Ba-Sr> отмечается среди минералов сложного состава со смешанными анионными радикалами, особенно гетерофиллосиликатов и силикатов с гетерополиэдрическими каркасами.

В минералах более простого состава и строения – оксидах, карбонатах, фосфатах – Ba и Sr чаще проявляют широкий изоморфизм.

В некоторых минералах Sr и Ba могут частично или полностью занимать разные позиции, причем это реализуется в минералах различных химических классов и с совершенно разным строением. Так, в фосфатах ряда ольгита, чья «сверхплотная» структура является производной от структурного типа глазерита, двенадцативершинники (расстояние $M - O = 3.0 \text{ \AA}$) заселяются Ba, Sr и K, а десятивершинники ($M - O = 2.8 \text{ \AA}$) - Sr, Na и REE.

В силикатах группы джоакинита, кроме позиций, всегда занятых Ba, есть позиции, которые могут заселяться REE, Sr или Ba; таким образом, в стронциоджоакините наблюдается практически полное разделение Sr и Ba по разным позициям.

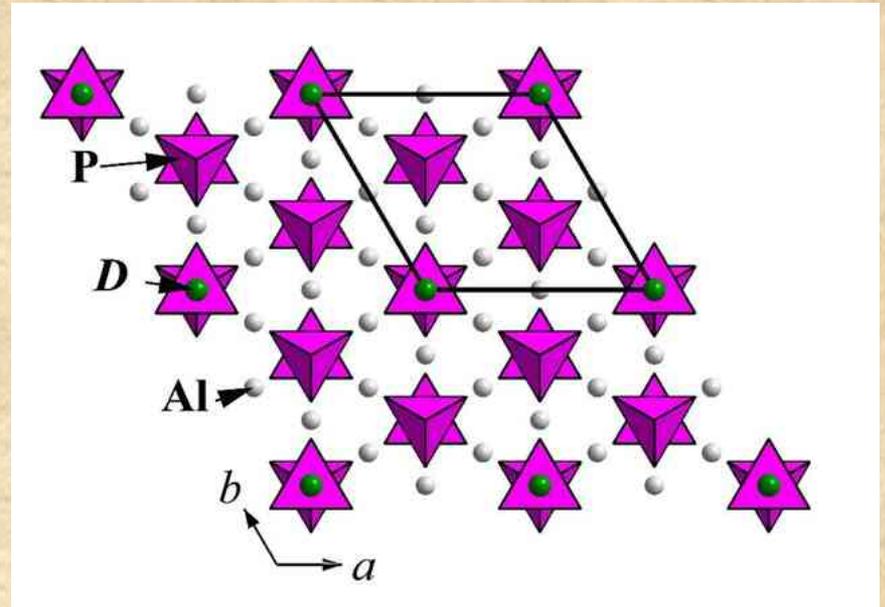
Вхождение Sr в позиции как вместе с более крупным Ba, так и с более мелким Ca демонстрирует непрерывный изоморфный ряд паральстонит $(Ba, Sr)(Ca, Sr)(CO_3)_2$ – олекминскит $(Sr, Ba)(Sr, Ca)(CO_3)_2$. В минералах с цеолитным строением полное разделение Sr и Ba по разным позициям зафиксировано для членов группы лабунцовита – в первую очередь для алсахаровита-Zn.

Нередко даже изоструктурные минералы Sr и Ba не образуют изоморфных рядов. Так, в группе данбурита известны Ca-, Sr- и Ba-представители, но сколь-либо протяженных серий твердых растворов между ними не наблюдается. Более того, если в состав данбурита $Ca[B_2Si_2O_8]$ может входить примесь Sr, то пековит $Sr[B_2Si_2O_8]$ практически начисто лишен примесей Ca и Ba, а малеевит $Ba[B_2Si_2O_8]$ – примесей Ca и Sr.

Очень интересный пример демонстрируют минералы ряда **гояцит** $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ – **горсейксит** $\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$, представители структурного типа ярозита, из месторождения Тигриное в Приморье: в их кристаллах пирамиды нарастания граней разных простых форм избирательно концентрируют стронций или же барий. Таким образом, в пределах одного кристалла возникают одновременно сформировавшиеся зоны низкобариевого гояцита и низкостронциевого горсейксита с резкими границами между ними.



Гояцит. Ленгенбах, Швейцария.



Кристаллическая структура гояцита–горсейксита ($D = \text{Sr}, \text{Ba}$)

Интересно отметить один из способов разделения Ba и Sr, часто реализующийся в щелочных гидротермалитах. Очень устойчива тесная ассоциация стронциевых карбонатов с бариевыми цеолитами. Такие ассоциации встречены во многих массивах: это Хибины (эдингтонит + стронцианит и анкилит в натролитовых ядрах пегматитов долины Гакмана и перевала Обманный; гармотом + анкилит в натролитовой жиле на горе Коашва; гармотом + стронцианит в карбонатитах залива Тульилухт), Ловозеро (гармотом + стронцианит), Ковдор (эдингтонит + анкилит), Себляяр (эдингтонит + анкилит и стронцианит), Салланлатва (гармотом + стронцианит), Айс-Ривер (эдингтонит + анкилит).

В этих парагенезисах часто присутствуют и другие минералы Ba (барит, карбонаты, минералы группы лабунцовита), но не силикаты Sr. Таким образом, высокая активность углекислоты препятствует образованию стронциевых цеолитов намного сильнее, чем бариевых.

Барит формируется в очень широком диапазоне обстановок в результате гидротермальных, метасоматических, осадочно-диагенетических процессов. Самые богатые его скопления связаны со средне- и низкотемпературными гидротермальными месторождениями.

БАРИТ



Пёла, Саксония, Германия



Мибладен, Марокко

Барит формирует полный изоморфный ряд с целестином. Третьим компонентом в этой системе выступает CaSO_4 , но его содержание в минералах ряда барит–целестин редко поднимается выше 5 мол.%



Барит. Чихуахуа, Мексика.



Барит высокостронциевый, с серой.
Тарнобжег, Польша.

Барит из осадочных образований (Крым).



Конкреция из глин.
Симферополь.



Сферолит с вивианитом
из железных руд. Керчь.

Барит из низкотемпературных гидротермальных жил



Эльбрусский рудник, Сев. Кавказ



Альберода, Саксония, Германия

Самое большое количество **целестина** связано с осадочными породами, где он в основном образуется инфильтрационным путем, что обуславливает морфологию его агрегатов: наиболее часто встречаются конкреции, жеоды.



Сросток-конкреция целестина, насыщенная частицами песка. Унгоза, Зап. Казахстан.



Жеода целестина. Сакоани, Махаянга, Мадагаскар

Очень характерна тесная ассоциация целестина, в т.ч. высокобариевого («баритоцелестина») с самородной серой.



Целестин с серой.
Калтаниссета, Сицилия, Италия.

Встречаются и скопления этого минерала гидротермального происхождения, но заметно реже. Они как правило связаны с проявлениями щелочных пород: известны в карбонатах (Халютинское, Бурятия), кимберлитах (трубка Удачная, Якутия). Для рудных месторождений целестин намного более редок, чем барит.



Целестин. Тафоне,
Тоскана, Италия.



Целестин
с флюоритом.
Мелкор Мускиз,
Мексика.

Витерит BaCO_3 – второй по распространенности минерал бария, иногда образующий достаточно крупные залежи. Наиболее часто он встречается в гидротермальных месторождениях с преобладающим баритом (наиболее известные – Альстон Мур в Англии, Арпаклен в Туркмении, стратиформные месторождения на стыке штатов Теннесси, Иллинойс и Миссури в США), в небольших количествах отмечается в поздних ассоциациях карбонатитов, в гидротермалитах щелочных пород, некоторых высокобариевых метаморфитах.

Витерит (Англия)



Акомб, Нортумберленд



Альстон Мур, Кемберленд

Витерит – ромбический минерал, представитель структурного типа арагонита с самым крупным катионом. В силу этого у него наиболее выражена склонность к двойникованию (тройникованию) арагонитового типа, стремление повысить симметрию до гексагональной.

Витерит встречается в природе практически только в виде псевдогексагональных тройников.



Витерит. Дентон, Иллинойс, США.

Стронцианит SrCO_3 – второй по распространенности минерал стронция, но диапазон его обстановок формирования шире, чем у целестина. Распространен эндогенный стронцианит намного шире, чем экзогенный (хотя и в осадочных породах этот минерал встречается). Он дает значительные скопления в карбонатах, встречается в различных типах гидротермальных месторождений, является обычным поздним минералом щелочных гидротермалитов многих массивов.



Стронцианит.
Строншиан, Шотландия.

Стронцианит изоструктурен арагониту и вивериту и нередко содержит первые проценты кальция или бария. Высококальциевые разновидности весьма редки (специфические карбонаты Мурунского массива, Ю. Якутия). Из других примесей отметим редкоземельные элементы (до первых процентов), причем часто преобладает La^{3+} - крупнейший из REE^{3+} .



Стронцианит. Ротгюльден,
Зальцбург, Австрия.

По распространенности стронцианит не настолько уступает целестину, как витерит – бариту. Вероятно, это связано с тем, что разница в растворимости между сульфатом и карбонатом бария значительно больше, чем в аналогичной паре стронциевых минералов. Также отметим, что, если ассоциация витерита с баритом вполне обычна, то целестин и стронцианит вместе встречаются редко.

СТРОНЦИАНИТ



Сент-Илер, Канада



Ламинг, Штирия, Австрия

Полиморфизм CaCO_3 весьма интересен в отношении концентрирования катионов-примесей разными фазами: в кальците резко преобладают примесные катионы меньшего, чем кальций, размера – Mn, Fe, Mg, Zn, а в арагоните – большего: Sr, Ba, Pb. При этом двойной карбонат со структурой, производной от кальцитовой – доломит – имеет близкого структурного «родственника» с барием вместо кальция – **норсетит** $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$.

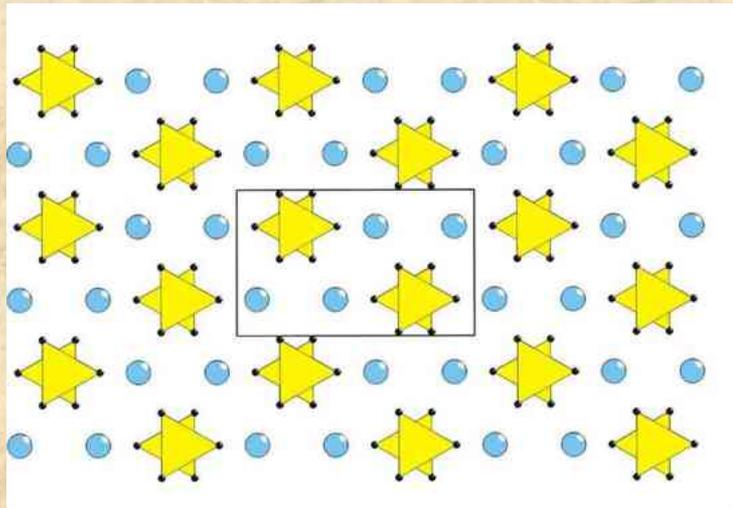


Норсетит на сидерите. Кремиковцы, Болгария.

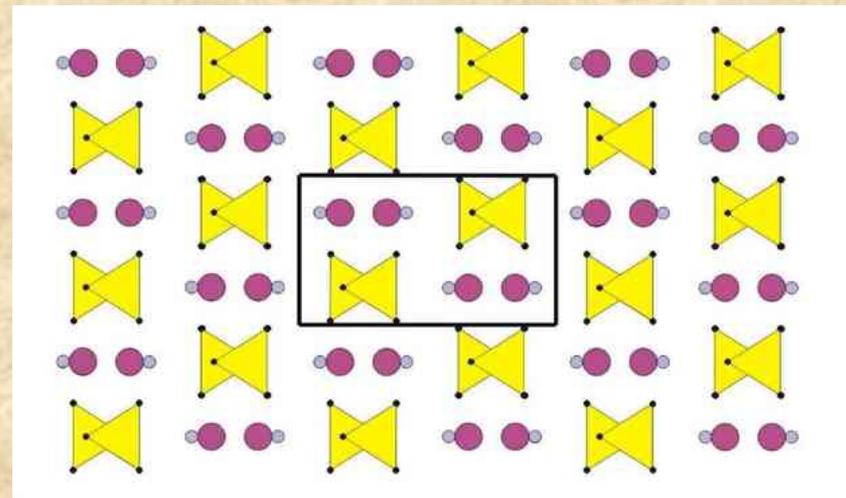
Искаженную арагонитовую структуру имеют карбонаты **группы анкилита**

с общей формулой $M^{2+}_x LREE_{1-x}(\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$, где $M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}$.

Катионы M и REE располагаются неупорядоченно, OH -группы и молекулы воды также занимают единую позицию. Наиболее распространен **анкилит-(Ce)** – стронциевый член состава $(\text{Sr}, \text{Ca})_x LREE_{1-x}(\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$, а кальциоанкилиты редки, несмотря на значительно большую распространенность Ca относительно Sr в природе. Это говорит о высоком сродстве структурного типа анкилита к Sr , видимо, в силу близости радиусов Sr , La и Ce . Преобразование стронцианитовой структуры в анкилитовую подразумевает появление новой позиции для OH -группы: $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{REE}^{3+} + \text{OH}^-$ (эта позиция дозаполняется молекулами воды, поскольку замещение Sr на REE неполное). При этом карбонатные группы и катионы сдвигаются со своих мест. В отличие от минералов группы арагонита, анкилиты двойникуются редко.



Стронцианит



Анкилит

Члены группы анкилита – характерные минералы гидротермалитов щелочных комплексов, особенно карбонатитовых, где они могут давать значительные скопления, часто в тесной ассоциации со стронцианитом, слоистыми CaREE - и BaREE -фторкарбонатами, цеолитами.



Расщепленные кристаллы анкилита-(Ce) на натролите.
Коашва, Хибины, Кольский п-ов.

Двойные карбонаты состава $BaCa(CO_3)_2$ с катионно-упорядоченными структурами триморфны: **альстонит**, **паральстонит** и **баритокальцит**. Они встречаются в высокобариевых гидротермалитах (Альстон Мур и другие в Кемберленде, Англия), а также в связи со щелочными комплексами, особенно карбонатитовыми. Наиболее распространен баритокальцит, иногда слагающий зоны в карбонатитовых телах; как правило, он развивается по бенстониту. В паральстоните в обе позиции, и кальциевую, и бариевую, может в больших количествах входить стронций, вплоть до преобладания в обеих. Такой минерал состава $(Sr,Ba)(Sr,Ca)(CO_3)_2$, обнаруженный в карбонатитах Мурунского щелочного комплекса, получил название **олекминскит**.



Альстонит. Розбери, Тасмания, Австралия.



Баритокальцит. Альстон Мур, Кемберленд, Англия.

Карбонаты **группы бербанкита** также имеют отчетливо выраженное структурное сродство к стронцию: **бербанкит** $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{REE}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ распространен в природе достаточно широко, тогда как изоструктурные и образующие с ним полные ряды твердых растворов **ханнешит** $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{REE}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$, кальциобербанкит $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{REE})_3(\text{CO}_3)_5$ и ремондит $\text{Na}_3(\text{REE}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ редки. Бербанкит – типичный ранний акцессорный или даже породообразующий карбонат некоторых типов кальцитовых карбонатитов, комплексный рудный минерал Sr, REE, Ba (Вуориярви, Сев. Карелия; Хибины, Кольский п-ов). Он легко изменяется в гидротермальных условиях, замещаясь целой гаммой бесщелочных карбонатов: стронцианитом, анкилитом-(Ce), синхизитом-(Ce), витеритом, маккельвиитом и др.



Бербанкит. Сент-Илер, Канада.

В некоторых карбонатитах сходного состава место бербанкита занимает более низкощелочной **карбоцернаит** $(Ca,Na)(Sr,Ca)(CO_3)_2$.

Члены группы бербанкита и карбоцернаит встречаются не только в карбонатитах. Так, они распространены в гидротермалитах агпаитовых нефелиновых сиенитов (Хибины; Сент-Илер, Канада; и др.).



Карбоцернаит.
Кировский рудник,
Хибины, Кольский п-ов.

Карбонаты группы маккельвиита тоже встречаются в поздних гидротермалитах, связанных с апаитовыми (Хибины; Сент-Илер) и карбонатитовыми (Вуориярви) комплексами. Это тоже двойные карбонаты, содержащие редкоземельные элементы, причем не только легкие, но и тяжелые, которые обычно (вместе с иттрием) преобладают. Интересно разделение REE^{3+} по двум позициям в этих минералах: наиболее крупноразмерные (в первую очередь La и Ce) входят в позицию (Sr,Ba), а прочие – вместе с Na и Ca.

Доннейит-(Y) $(Sr,Ba,LREE)(Y,HREE,Na,Ca)(CO_3)_2 \cdot H_2O$ и **маккельвиит-(Y)** $(Ba,Sr,LREE)(Y,HREE,Na,Ca)(CO_3)_2 \cdot H_2O$ образуют между собой изоморфный ряд с непрерывным изменением Sr/Ba-отношения, но иногда наблюдаются эпитаксические или даже синтаксические сростки стронциевого и бариевого членов.



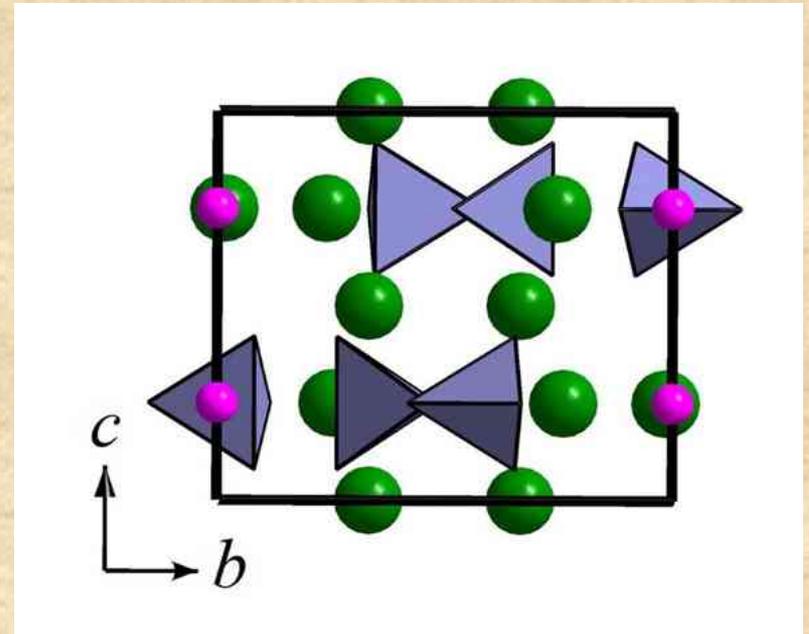
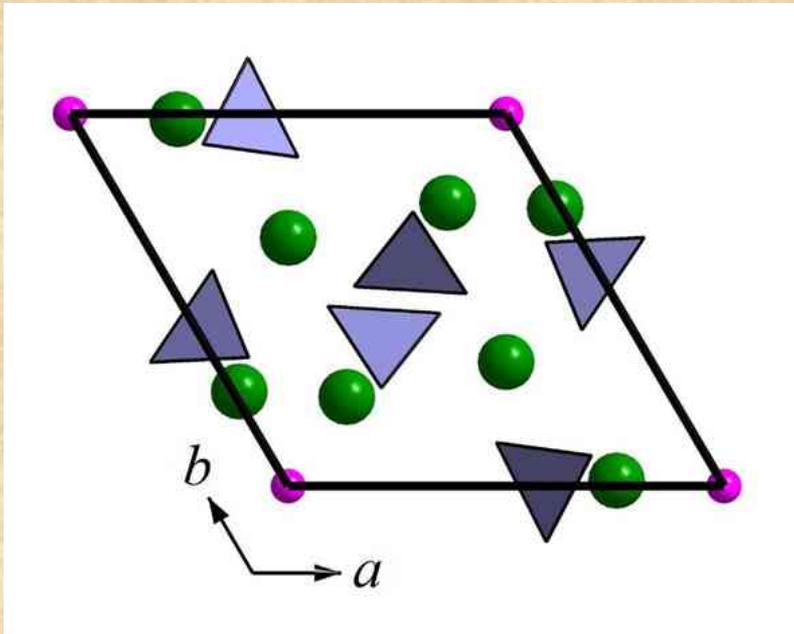
Эпитаксическое нарастание доннейита-(Y) на маккельвиит-(Y). Кировский рудник, Хибины, Кольский п-ов.

Члены надгруппы бастнезита–фатерита, слоистые фторкарбонаты M и REE , где $M = Ca, Ba$ или Na , достаточно многочисленны. В этой надгруппе присутствуют 7 бариево-редкоземельных членов с разными величинами $Ba:REE$ -отношения и различными соотношениями REE . Это редкие по сравнению с кальциево-редкоземельными членами надгруппы, хотя в отдельных случаях наблюдаются их скопления (специфические карбонатиты месторождения Биряя, Сибирь, с видообразующим **кордилитом-(Ce)**). Встречаются они, кроме карбонатитов, в поздних гидротермалитах, связанных с щелочными массивами. Структуры минералов этой надгруппы построены на основе чередующихся слоев катионов одного сорта: M или же REE , т.е. они строго упорядочены, изоморфизма между M и REE нет. Среди M -катионов отсутствует в существенных количествах стронций, наиболее близкий по размерам к $LREE^{3+}$: с ним редкоземельные элементы формируют главным образом катионно-неупорядоченные карбонаты – члены групп бербанкита и анкилита, карбоцернаит.



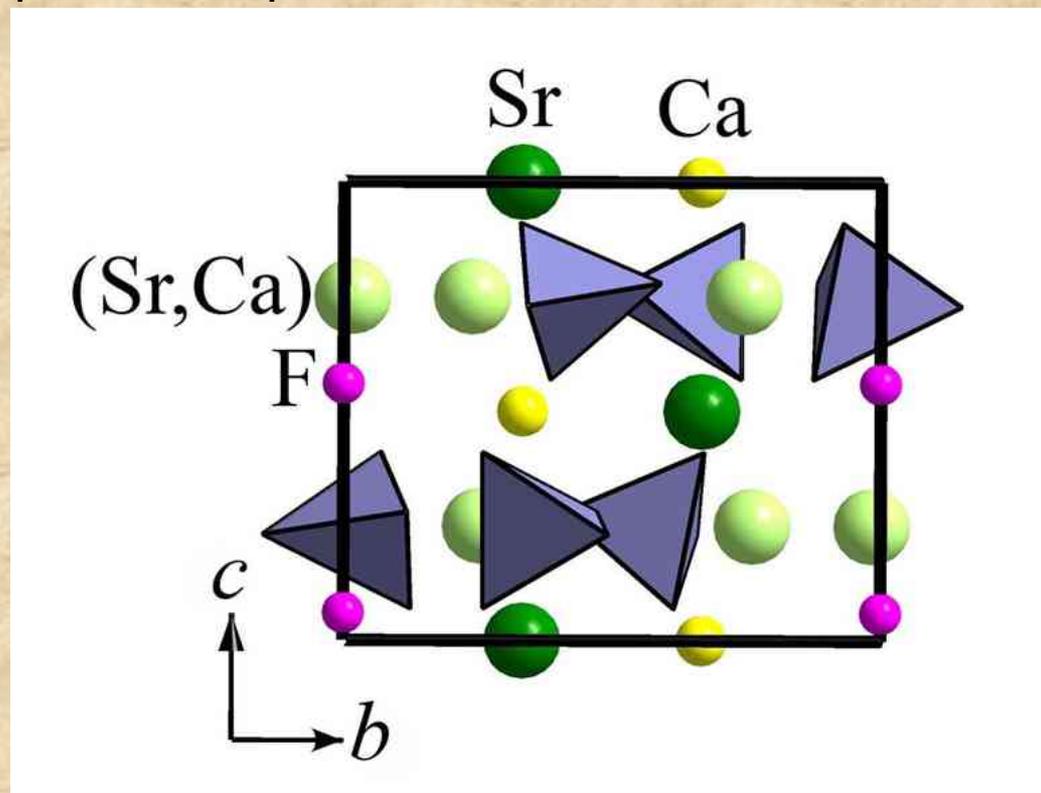
Кордилит-(Ce). Сент-Илер, Канада.

Из фосфатов для минералогии и геохимии стронция наиболее важны **члены группы апатита**. В структуре апатита два типа позиций кальция, и в позициях обоих типов он способен замещаться стронцием вплоть до практически полного их заселения. Случай, когда все позиции кальция в структуре апатита заняты стронцием, наиболее редок: это чисто стронциевый изоструктурный аналог фторапатита **стронадельфит** $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Промежуточные случаи, охватывающие почти весь диапазон значений Sr/Ca-отношения, более распространены.



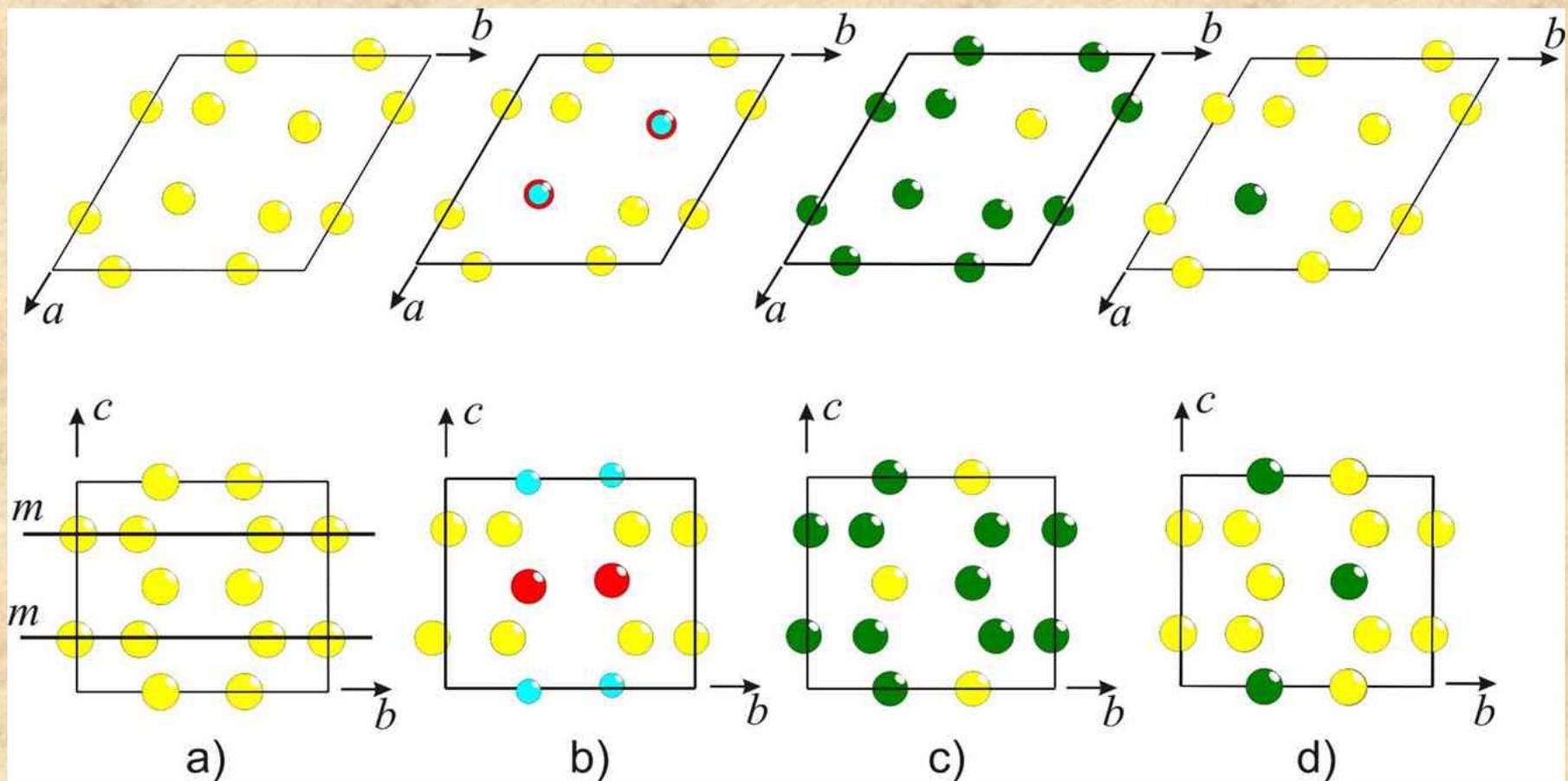
Кристаллическая структура апатита (две проекции)

Во всех случаях стронций, если его становится достаточно много, и кальций упорядочиваются (что приводит к понижению симметрии от $P6_3/m$ до $P6_3$), но в разных случаях по-разному. Сначала происходит преимущественное заполнение стронцием одной из двух позиций внутри девятивершинника с возникновением **фторкафита** $\text{SrCaCa}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Далее стронцием заселяются уже семивершинные полиэдры, а в одном из девятивершинных продолжает концентрироваться кальций – появляется **фторстрофит** $\text{SrCa}(\text{Sr,Ca})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Следующая стадия – чисто стронциевый минерал стронадельфит.



Кристаллическая структура
фторстрофита

Помимо такой изовалентной схемы $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, простой в написании, но сложной по механизму, в минералах группы апатита реализуется еще гетеровалентная схема беловитового типа: упорядоченное замещение $3\text{Sr}^{2+} + \text{LREE}^{3+} + \text{Na}^+ \rightarrow 5\text{Ca}^{2+}$. При этом позиции внутри девятивершинников послойно заполняются Na и REE, а в семивершинниках концентрируется стронций (замещаемый кальцием и барием лишь в очень слабой степени): возникает строго упорядоченный NaREEsr-фосфат беловит. **Беловит-(Ce)** $\text{Na}(\text{Ce}, \text{La})\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – широко распространенный минерал ультращелочных пегматитов Ловозерского и Хибинского массивов (Кольский п-ов).



Не только беловит, но и все остальные высокостронциевые члены группы апатита (где Sr возглавляет хотя бы одну структурную позицию) приурочены к высокощелочным породам.

Барий для апатитоподобных минералов нехарактерен, но уж если он появляется в качестве видообразующего катиона, то практически полностью занимает соответствующие позиции, принимая примеси Sr и тем более Ca в незначительном количестве. Таков, в частности, хлорно-бариевый аналог беловита **куаннерсуит-(Ce)** $\text{Na}(\text{Ce}, \text{La})\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3(\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.5})$ из щелочного комплекса Илимаусак (Юж. Гренландия).



Беловит-(Ce) в уссингите.
Ловозеро, Кольский п-ов.

Минералы ряда **лампрофиллит** $\text{Sr}_2(\text{Na},\text{Mn},\text{Fe})_2\text{NaTi}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_2$ – **баритолампрофиллит** $\text{Ba}_2(\text{Na},\text{Mn},\text{Fe})_2\text{NaTi}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_2$ тоже встречаются только в агпаитовых щелочных комплексах, причем лампрофиллит может быть породообразующим минералом, особенно в пегматитах (Ловозеро и Хибины, Кольский п-ов; Инагли, Ю. Якутия; Кондер, Хабаровский край).

От ранних генераций к поздним отношение Ba:Sr в этих минералах как правило растет.



Лампрофиллит.
Кондер, Хабаровский
край.

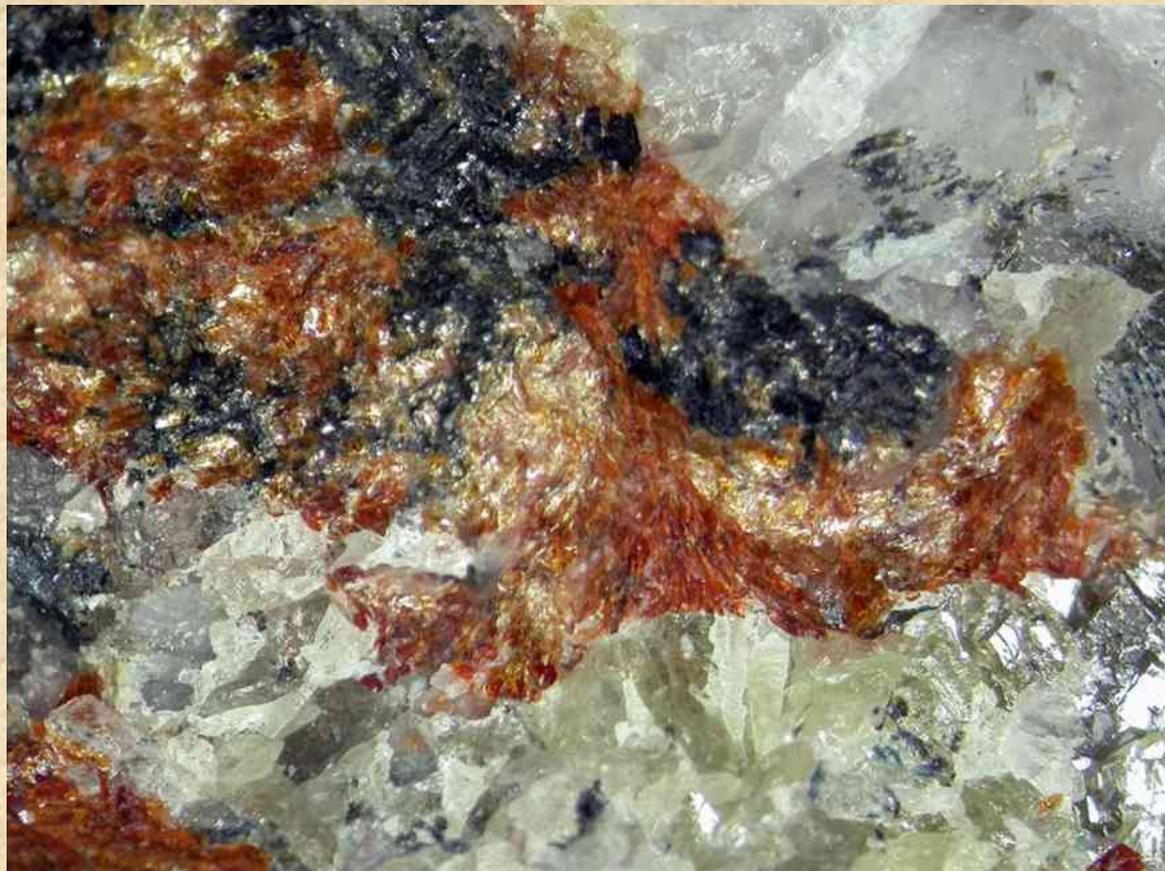
Члены ряда лампрофиллита – единственные представители слоистых титаносиликатов (гетерофиллосиликатов) группы бафертисита, у которых среди межслоевых катионов существенную роль играет стронций: еще 20 минералов этой надгруппы – селективно бариевые.



Лампрофиллит. Ловозеро, Кольский п-ов.

В структурах этих минералов самые крупные катионы Ba(Sr) располагаются слоями, разделяющими гетерополиэдрические пакеты, образованные катионами с более высокими силовыми характеристиками.

Бафертисит и близкородственные ему низко- и бесщелочные бариевые гетерофиллосиликаты – типичные минералы бария в метасоматитах щелочных гранитов.



Бафертисит со сфалеритом и эгирином. Дарай-Пиоз, Таджикистан.

Крупные катионы Ba^{2+} способствуют формированию вокруг них не только слоистых, но и каркасных гетерополиэдрических мотивов, причем не только плотных, но и «рыхлых», вплоть до цеолитоподобных.

К микропористым бариевым силикатам с гетерополиэдрическими каркасами, в частности, относятся члены группы бенитоита с общей формулой $BaM^{4+}[Si_3O_9]$, где $M = Ti$ (**бенитоит**), Zr (**бацирит**), Sn (**пабстит**). Эти минералы встречаются в щелочных гидротермалитах, метасоматитах, пегматитах, как и представители **группы джоакинита**, где Sr и Ba разделяются по разным позициям.

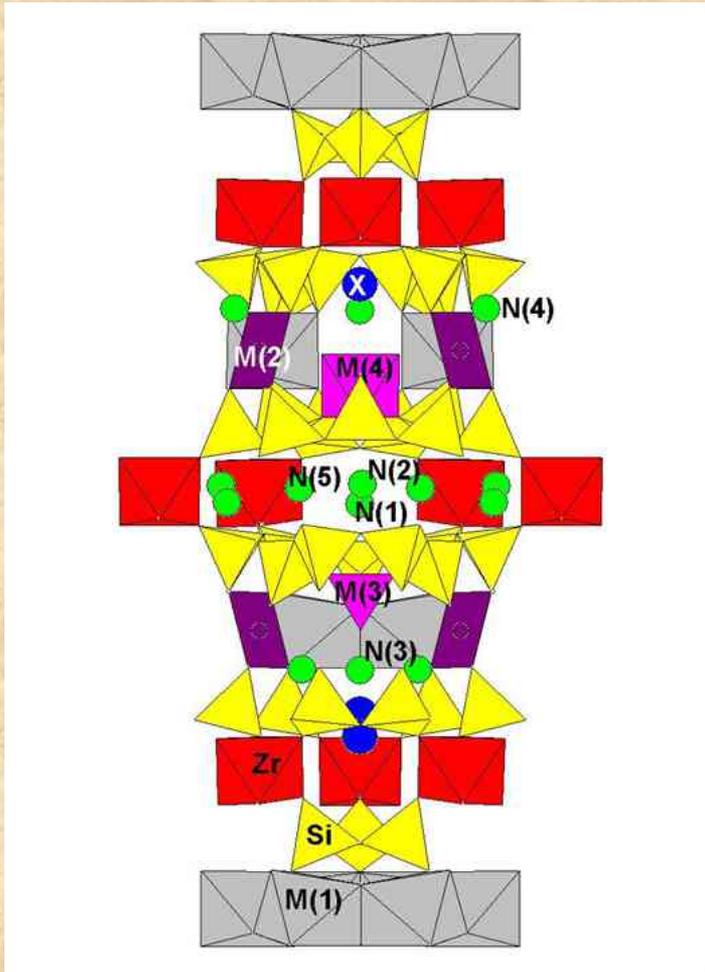


Джоакинит-(Се).
Сан-Бенито, Калифорния, США.



Бенитоит с нептунином.
Сан-Бенито, Калифорния, США.

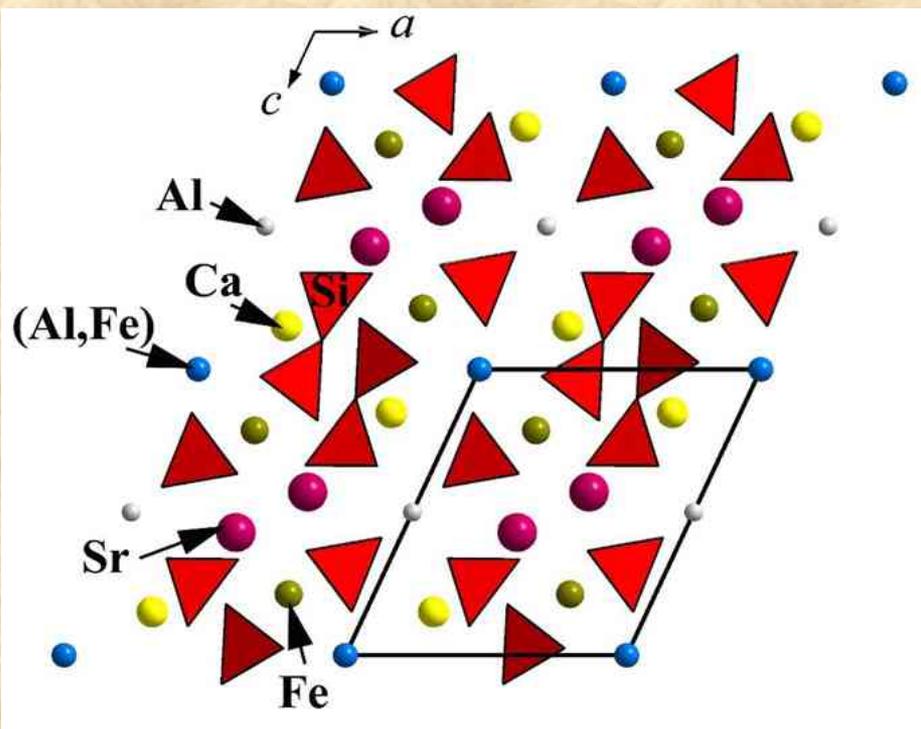
Стронций концентрируется в одной из цеолитных позиций в крупных полостях очень сложной структуры минералов **группы эвдиалита**, вплоть до формирования собственных минералов – хомяковита, манганохомяковита, тасекита. Барий для эвдиалитов нехарактерен.



Хомяковит. Сент-Илер, Канада.

Кристаллическая структура
эвдиалита

Из селективно стронциевых силикатов, содержание бария в которых ничтожно, отметим представителей **группы эпидота**. Наличие в плотной структуре эпидота двух неэквивалентных разноразмерных позиций кальция позволяет формировать катионно-упорядоченные фазы, где в более крупную позицию могут входить, вплоть до ее полного заселения, атомы *REE*, Pb, Sr. CaSr-упорядоченные представители группы эпидота – **эпидот-(Sr)**, **клиноцоизит-(Sr)**, **пьемонтит-(Sr)** – характерны для высокомарганцевых метаморфитов и скарнов (м-ния Калахари в ЮАР, Лигурии в Италии и др.). Интересно отметить редкий для природных силикатов изоморфизм Sr и Pb.



Кристаллическая структура эпидота-(Sr)



Пьемонтит-(Sr).
Гамбатеза, Лигурия, Италия

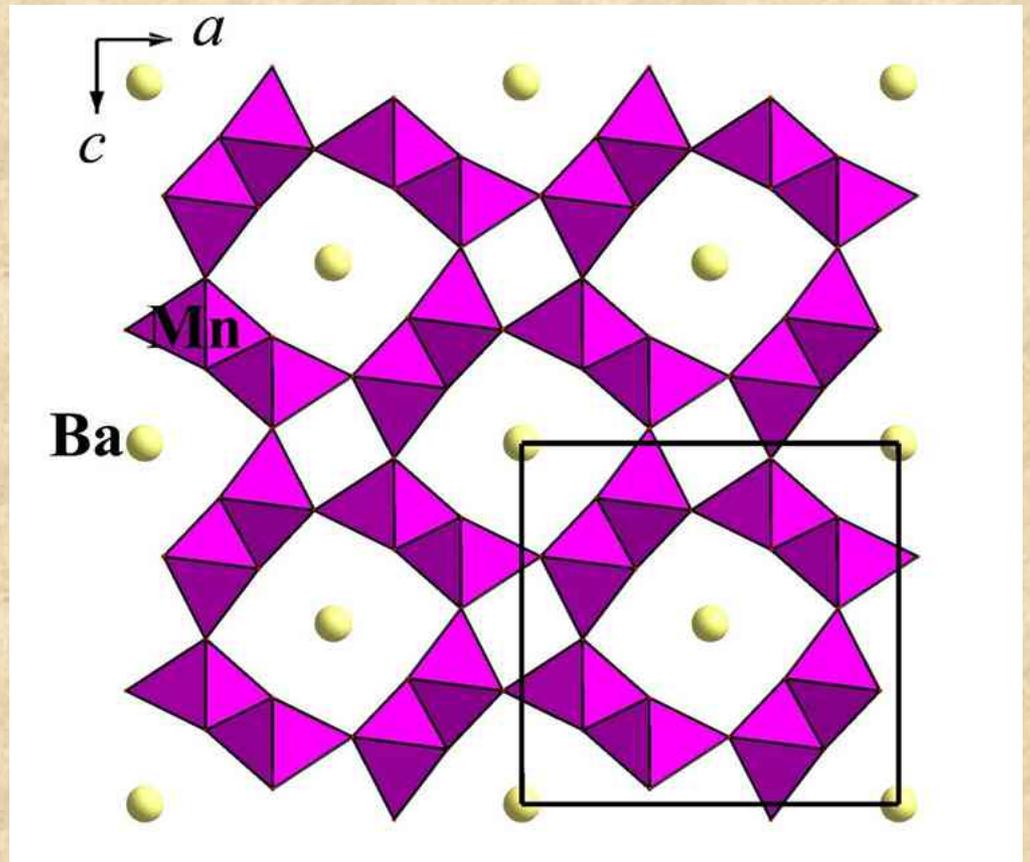
Концентрирование Sr и Ba в составе природных оксидов группы перовскита геохимически значимо в щелочно-ультраосновных и некоторых агпаитовых (Ловозеро на Кольском полуострове) комплексах, несмотря на то, что содержания этих компонентов в перовските и лопарите обычно невелики.

Собственный стронциевый представитель группы – **таусонит** SrTiO_3 в значительных количествах установлен в некоторых фельдшпатоидных породах Мурунского массива (Ю. Якутия). Его бариевый аналог **баріоперовскит** BaTiO_3 открыт недавно в виде микровыделений в щелочных гидротермалитах с бенитоитом, связанных с глаукофановыми сланцами в Сан-Бенито, Калифорния, США.



Таусонит. Мурун, Ю. Якутия.

Барий хорошо фиксируется в туннелях рутилоподобных оксидов **группы криптомелана** – как титановых (маннардит, анкангит, генримейерит редледжеит с общей формулой $Ba(Ti, V, Fe, Cr)_8O_{16}$), так и марганцевого – **голландита** $Ba(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$. Титановые минералы этой группы редки, за исключением **маннардита**, оказавшегося характерным концентратором ванадия в метаморфогенных кварцевых жилах в черных сланцах Каратау в Южном Казахстане.



Кристаллическая структура
голландита

Все они имеют эндогенное происхождение. Голландит иногда тоже встречается в эндогенных (гидротермальных, метаморфических) образованиях, чаще же он связан с корой выветривания марганценосных пород. Еще более здесь распространен ВаМп-оксид другого структурного типа – **романешит**. Оба этих минерала имеют высокое сродство к барию. В голландите Ва легко замещается на К, Рb, но не на Sr: стронциевый аналог голландита **стронциомелан** – весьма редкий минерал.



Голландит. Кастаньола,
Тоскана, Италия.



Романешит. Чихуахуа, Мексика.

Среди **урановых слюдок** бариевые не относятся к редким. В зоне окисления многих урановых месторождений распространены фосфатные члены группы – **ураноцирцит** $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и его дегидратированный аналог **метаураноцирцит** $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Реже встречаются их арсенатные аналоги **хейнричит** $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$ и **метахейнричит** $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Пятиводный ванадат той же стехиометрии **франсвиллит** $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет уже другую структуру.

Очень крупные скопления ураноцирцита были встречены в ряде месторождений Германии (Берген и др.) и входили в состав богатых вторичных урановых руд.



Ураноцирцит. Мукури,
Минас Жерайс, Бразилия.



Метаураноцирцит. Менценшванд,
Шварцвальд, Германия.