

- Чаплыгин И. В., Мозгова Н. Н., Брызгалов И. А., Мохов А. В. Кадмоиндит, CdIn_2S_4 — новый минерал из fumarol вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // ЗВМО. 2004. № 4. С. 21—27.
- Bernard A., Dumortier P. Identification of natural rhenium sulfide (ReS_2) in volcanic fumaroles from Usu volcano, Hokkaido, Japan // Proc. XI Int. Cong. on Electron Microscopy. Kyoto, 1986. P. 1691—1693.
- Bernard A., Symonds R. B., Rose W. J. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids // Appl. Geochem. 1990. Vol. 5. P. 317—326.
- Friemelt K., Lux-Steiner M.-Ch., Bucher E. Optical properties of the layered transition-metal-dichalcogenide ReS_2 : Anisotropy in the Van der Waals plane // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 8. P. 5266—5268.
- Kojonen K. K., Roberts A. C., Isomäki O. P., Knauf V. V., Johanson B., Pakkanen L. Tarkianite, $(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$, a new mineral species from the Hitura mine, Nivala, Finland // Canad. Miner. 2004. Vol. 42. P. 539—544.
- Korzhinsky M. A., Tkachenko S. I., Shmulovich K. I., Taran Yu. A., Shteinberg G. S. Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano // Nature. 1994. Vol. 369. P. 51—52.
- Wildervanck J. C., Jellinek F. The dichalcogenides of technetium and rhenium // J. Less-common Metals. 1971. Vol. 24. P. 73—81.
- Znamenskii V. S., Yakushev A. I. Das erste Rhenium-Mineral vom Vulkan Kudriavy, Kurilen // Lapis. 2000. Jg. 25. Nr 1. P. 21.

Поступила в редакцию
26 апреля 2005 г.

УДК 549.6

ЗРМО, № 5, 2005 г.
Zapiski RMO, N 5, 2005

© Почтный член А. П. ХОМЯКОВ,* д. чл. Ю. П. МЕНЬШИКОВ,**
почтный член Дж. ФЕРРАРИС,*** П. НЕМЕТ,*** д. чл. Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ****

**БЫКОВАИТ, $\text{BaNa}\{(\text{Na,Ti})_4[(\text{Ti,Nb})_2(\text{OH,O})_3\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{OH,F})_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —
НОВЫЙ ГЕТЕРОФИЛЛОСИЛИКАТ ИЗ ЛОВОЗЕРСКОГО
ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ¹**

A. P. KHOMYAKOV, Yu. P. MENSNIKOV, G. FERRARIS, P. NEMET, G. N. NECHELYUSTOV.
BYKOVAITE, $\text{BaNa}\{(\text{Na,Ti})_4[(\text{Ti,Nb})_2(\text{OH,O})_3\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{OH,F})_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — THE NEW
HETEROPHYLLOSILICATE FROM LOVOZERO ALKALINE MASSIF
(KOLA PENINSULA, RUSSIA)

* Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов,
121357, Москва, ул. Версаева, 15

** Геологический институт Кольского научного центра РАН, 184200, Апатиты, ул. Ферсмана, 14
*** Туринский университет, I-10125, Турин

**** Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья,
109017, Москва, Старомонетный пер., 31

New mineral bykovaite, a product of hydrothermal alteration of bornemanite, was found in hyperagpaitic pegmatite «Shkatulka» at Mount Alluaiv, Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) occurring in association with ussingite, bornemanite, vuonnemite, shkatulkalite, lomonosovite, steenstrupine-(Ce), belovite-(Ce), sphalerite, etc. It occurs as compact spherulites, up to 3—5 mm in diameter, and spherical aggregates of tiny (0.005—0.05 mm) fibers radiating along [010] from a common center. The mineral is creamy with white streak and silky luster. Semitransparent. Brittle, cleavage is perfect on {001} and good on {100}. Mohs' hardness 3. Density measured — 2.98, calculated — 2.72 g/cm³. Slowly decomposed by 10 % HCl and HNO₃. Optically biaxial positive, $N_p = 1.668$, $N_m = 1.679$, $N_g = 1.710$, $2V(\text{meas.}) = 63(5)^\circ$, $2V(\text{calc.}) = 63^\circ$. Thermal data and IR spectrum are given. Chemical composition, by electron microprobe analysis (H_2O by TGA weigh loss), includes Na_2O 13.34, K_2O 0.67, CaO 0.20, SrO 0.66, BaO 13.22, FeO 0.28, MnO 2.22, Al_2O_3 0.15, SiO_2 29.05, TiO_2 18.93, Nb_2O_5 10.75, F 1.40, H_2O 10.00, $-\text{O} = \text{F}_2$ 0.59, total 100.28 wt %. The empirical formula based on $\text{Si} + \text{Al} = 4$ and in accordance with the modeled structure of the mineral is as following: $(\text{Ba}_{0.71}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.12}\text{Sr}_{0.05})\Sigma_{1.35}\{(\text{Na}_{3.07}\text{Ti}_{0.61}\text{Mn}_{0.26}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}_{0.03})\Sigma_{4.00}[(\text{Ti}_{1.34}\text{Nb}_{0.66})\Sigma_{2.00}(\text{OH})_{2.42}\text{O}_{0.58}]\Sigma_{3.00}(\text{Si}_{13.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}_{14}\}\}[(\text{OH})_{0.71}(\text{H}_2\text{O})_{0.68}$

¹ Рассмотрено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Российского минералогического общества 14 августа 2003 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 7 ноября 2003 г.

$F_{0.61}Z_{2.00} \cdot 2.32H_2O$. Idealized crystal chemical formula is $BaNa\{(Na_3Ti)[(TiNb)(O_2OH)Si_4O_{14}](OH,F)_2\} \cdot 3H_2O$. Monoclinic, space group $I11b$, a 5.552 (1), b 7.179 (1), c 50.94 (1) Å, γ 91.10 (1)°, V 2030 (1) Å³, Z = 4. The strongest XRD lines [d , Å (hkl)]: 25.50 (100)(002); 3.17 (74)(0.0.16); 8.48 (72)(006); 2.763 (20)(127, 202, 0.2.12); 12.68 (14)(004); 3.44 (14)(0.1.13); 2.110 (14)(0.0.24, 0.1.23, 136, 226); 5.11 (11)(017); 3.55 (10)(1.0.11, 022). Bykovaite has a modular heterophyllosilicate crystal structure that could be compared with that of bornemanite except the interlayer content. The mineral is named in memory of Alexandra Vasilievna Bykova (1917—2001), the well-known chemist-analyst of new minerals, who was the first to analyze bornemanite and to demonstrate experimentally the ability of bornemanite to lose Na_3PO_4 after water treatment, thereby actually predicting existence of a natural hydrated analogue of bornemanite. Type specimen is deposited in the Mining Museum of the St. Petersburg State Mining Institute.

Настоящая работа посвящена характеристике нового гидратированного титано-ниобосиликата натрия и бария, встреченного авторами (А. П. Х. и Ю. П. М.) в пегматитовой жиле Шкатулка на горе Аллуайв Ловозерского целочного массива, Кольский полуостров, Россия. Он назван быковаитом (bykovaite) в честь Александры Васильевны Быковой (1917—2001), известного химика-аналитика новых минералов, которой были выполнены первые анализы арктита, баратовита, борнеманита, кальцитита, коашвита, лемуанита, олимпита, тугтупита, цирсиалита и ряда других минералов. Выполненное А. В. Быковой исследование химических свойств борнеманита позволило продемонстрировать способность этого минерала терять фосфат натрия при обработке водой (Меньшиков и др., 1975) и тем самым предсказать возможность существования в природе безфосфатного аналога борнеманита (Хомяков, 1976; Быкова, Хомяков, 1977), названного быковаитом по предложению авторов настоящей статьи. Первоначально быковаит был кратко охарактеризован под условным названием «минерал М72» (Khomyakov, 1995).

Условия нахождения. Жила Шкатулка, где встречен быковаит, представляет собой второе после жилы Юбилейной на горе Карнасурт крупнейшее пегматитовое тело Ловозерского массива, вскрытое горными выработками на значительной глубине от поверхности. Она залегает в пойкилитовых нефелин-содалитовых сиенитах средней части дифференцированного комплекса, имеет субвертикальное падение и прослеживается по простиранию более чем на 20 м. Мощность жилы в раздуве превышает 5 м, из которых около 2 м приходится на уссингитовое ядро, сменяющееся к обоим залобандам зонами мощностью до 1 м существенно эгиринового и микроклинового состава. Во вмещающих нефелин-содалитовых породах вдоль контакта с жилой прослеживается зона мощностью 2—3 м, насыщенная гигантскими (длиной свыше 1 м и толщиной до 0.5 м) порфиробластами микроклина. По своим особенностям жила относится к ультраагпаитовым образованиям типа 4а (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995), объединяющим интенсивно минерализованные пегматиты района горы Аллуайв, практически не затронутые процессами выветривания.

Как и Юбилейная, жила Шкатулка характеризуется чрезвычайным разнообразием минеральных видов. В ней установлено свыше 40 различных минералов, в том числе новые — шкатулкалит (Меньшиков и др., 1996), литвинскит (Пеков и др., 2000) и быковаит. В основном они сконцентрированы в краевой части уссингитового ядра [чкаловит, тугтупит, серандит, макатит, вуоннемит, шкатулкалит, борнеманит, быковаит, стенструпин-(Ce), витусит-(Ce), беловит-(Ce), сидоренкит, клейофан] и примыкающей к ядру части эгириновой зоны (ломоносовит, нештунит, эвдиалит, терскит, гейдоннеит, литвинскит и др.).

Морфология и свойства. Быковаит образует сферолиты диаметром до 5 мм и их сростки до 3 см в поперечнике, рассеянные на участках уссингитовой породы, обогащенных вуоннемитом. Нередко такие сферолиты прослеживаются в виде цепочек вдоль границ уссингита с крупными пластинами вуоннемита или нарастают на последние. Отмечаются также полусферолиты быковаита, зародившиеся на поверхности пластин вуоннемита. Сферолиты радиально-лучистого строения слагаются плотными сростками волоконми толщиной 0.005—0.05 мм, сходящимися к единому центру. Характерная для рассматриваемых сферолитов кремевая окраска позволяет с достаточной уверенностью отличать быковаит от светло-желтого борнеманита, представленного в жиле Шкатулка тем же сферолитовым морфологическим типом. Это

Сравнительная характеристика быковаита и борнеманита
Comparative characteristics of bykovaite and bornemanite

Формула	Быковаит (1)	Борнеманит (2)
	$\text{BaNa}\{(\text{Na}, \text{Ti})_4[(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{OH}, \text{O})_3\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot (\text{OH}, \text{F})_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaNa}_3\{(\text{Na}, \text{Ti})_4[(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot (\text{F}, \text{OH})_2\}\text{PO}_4$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P11b</i>	<i>P11b</i>
<i>a</i> (Å)	5.552 (1)	5.498 (4)
<i>b</i> (Å)	7.179(1)	7.120(6)
<i>c</i> (Å)	50.94(1)	47.95(4)
γ (°)	91.10(1)	88.4(1)
<i>V</i> (Å ³)	2030(1)	1876(4)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> (г/см ³)	2.98(2)	3.47—3.50
Интенсивные линии на рентгенограмме порошка, [<i>d</i> , Å(1) (<i>hkl</i>)]	25.50(100)(002) 3.17(74)(0.0.16) 8.48(72)(006) 2.763(20)(127, 202, 0.2.12) 12.68(14)(004) 3.44(14)(0.1.13) 2.110(14)(0.0.24, 0.1.23, 136, 226) 5.11(11)(017) 3.55(10)(1.0.11, 022)	23.80(100)(002) 3.016(94)(121, 0.0.16, 123, 1.1.12) 8.02(92)(006) 3.447(63)(018, 0.0.14, 1.0.11, 024) 2.683(41)(127, 1.1.14, 204, 114, 0.0.18) 2.705(24)(202) 2.410(17)(1.2.11, 217) 2.772(13)(127, 1.0.15)
<i>N_p</i>	1.668(2)	1.682—1.683
<i>N_m</i>	1.679(2)	1.687—1.695
<i>N_g</i>	1.710(3)	1.718—1.720
2 <i>V</i> (°)	(+) 63	(+) 40
Цвет	Кремевый	Желтый

Примечание. 1 — жила Шкатулка на горе Аллуай; 2 — жила Юбилейная на горе Карнасурт (Меньшиков и др., 1975; Ferraris e. a., 2001).

важно подчеркнуть в связи с тем, что по большинству других свойств, а также по размеру сферолитов и их внутреннему строению быковаит и его безводный фосфорсодержащий аналог борнеманит чрезвычайно близки друг другу или вовсе неразличимы. Отметим дополнительно, что распространены они совместно в одной и той же зоне пегматитового тела и нередко встречаются в различных пропорциях в одних и тех же сферолитах. В последнем случае взаимоотношения между минералами однозначно указывают на более позднее происхождение быковаита, образующего псевдоморфозы по борнеманиту.

Детальное исследование быковаита проведено на материале, тщательно отобранном под биноклем из сферолитов, практически свободных от включений борнеманита, что контролировалось тестированием сферолитов на отсутствие фосфора с помощью микрохимических реакций. Основные результаты выполненных исследований сведены в табл. 1—3. В табл. 1 они сопоставлены с соответствующими данными по борнеманиту — ближайшему кристаллохимическому аналогу изученного минерала. К сожалению, борнеманит из жилы Шкатулка до последнего времени никем не исследовался. В связи с этим для сравнения с быковаитом авторы использовали данные по борнеманиту из жилы Юбилейной на горе Карнасурт (Меньшиков и др.,

Таблица 2

Химический состав быковаита (мас. %)
Chemical composition of bykovaite (wt %)

Компонент	Содержание в пяти зернах		Коэффициенты атомов в формуле (Si + Al = 4)
	пределы вариаций	среднее	
Na ₂ O	12.73—13.95	13.34	3.54
K ₂ O	0.61—0.70	0.67	0.12
CaO	0.20—0.20	0.20	0.03
SrO	0.54—0.72	0.66	0.05
BaO	12.50—13.31	13.22	0.71
FeO	0.20—0.32	0.28	0.03
MnO	1.97—2.26	2.22	0.26
Al ₂ O ₃	0.10—0.20	0.15	0.02
SiO ₂	28.10—30.14	29.05	3.98
TiO ₂	17.42—19.10	18.93	1.95
Nb ₂ O ₅	10.44—11.17	10.75	0.66
F	1.40—1.40	1.40	0.61
H ₂ O		10.00	9.13
—O=F ₂		0.59	
Сумма		100.28	

Примечание. Из анализа исключена примесь фосфора (0.15 % P₂O₅), отнесенная к реликтам борнеманита. Содержание воды определено по потере массы при прокаливании.

1975), которые недавно были существенно пересмотрены и дополнены (Ferraris e. a., 2001).

Быковаит — минерал светло-кремового цвета, иногда со слабым розоватым или (при наличии реликтов борнеманита) желтоватым оттенком. В тонких сколах он светло-серый, почти бесцветный. Просвечивает, под микроскопом прозрачный. Черта белая. Блеск шелковистый. Хрупкий. Излом волокнистый. Спайность совершенная по {001}, менее совершенная по {100}. Волокна уплощены по (001) и удлинены вдоль оси *b*. Твердость 3 по шкале Мооса. Плотность, определенная объеметрическим методом — 2.98 (3) г/см³, вычисленная для эмпирической формулы — 2.72 г/см³. Расхождение между приведенными значениями объясняется присутствием в большинстве сферолитов быковаита реликтов более плотных борнеманита (3.47 г/см³) и минерала типа леммлейнита-Ва (3.05 г/см³), что подтверждается локальным микрозондовым анализом, рентгенографическими и другими данными. Быковаит устойчив в воде и медленно разлагается 10%-ными HCl и HNO₃ с сохранением кремневого остова. В большинстве случаев суспензии минерала с HNO₃ дают варьирующую по интенсивности положительную реакцию на фосфор с молибденовокислым аммонием, что обусловлено частым присутствием в сферолитах быковаита реликтов борнеманита.

Показатели преломления минерала определены иммерсионным методом: $N_p = 1.668$ (2), $N_m = 1.679$ (2), $N_g = 1.710$ (3). Угол $2V$, измеренный на федоровском столике — 63(5)°, вычисленный — 63°. Оптическая ориентировка: $a \sim N_m$, $b \sim N_g$, $c \sim N_p$. Погасание волокон прямое, удлинение положительное. Не плеохроит. В ультрафиолетовых лучах (240—400 нм) не люминесцирует.

Согласно результатам термического анализа (рис. 1), потеря массы быковаита в интервале 20—1000 °C составляет 10.0 %. Кривая ДТА фиксирует наличие четырех эндотермических эффектов при 180, 840, 880 и 960 °C, из которых три первых отвеча-

Результаты расчета рентгенограммы порошка быковаита
X-ray powder diffraction data for bykovaite

$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{выч}}$	hkl
25.50	25.47	100	100	002
12.68	12.74	14	4	004
8.48	8.49	72	35	006
7.08	7.11	2	3	011
6.58	6.61	5	6	013
5.88	5.87	4	13	015
5.11	5.11	11	12	017
4.33	4.37	5	11	112
4.22	4.19	9	2	114
4.13	4.12	4	1	114
3.93	3.96, 3.93	7	10	109, 116
3.87	3.89, 3.87	4	14	0.1.11, 116
3.64	3.64, 3.64	8	3	0.0.14, 118
3.59	3.59, 3.59	8	5	118, 020
3.55	3.56, 3.55	10	5	1.0.11, 022
3.44	3.44	14	2	0.1.13
3.30	3.31	3	1	1.1.10
3.17	3.18	74	5	0.0.16
3.13	3.13	10	2	028
3.08	3.07, 3.07, 3.04	10	11	0.1.15, 1.1.12, 1.1.12
2.923	2.934, 2.914	7	8	0.2.10, 125
2.828	2.867, 2.830, 2.812	9	11	125, 0.0.18, 1.1.14
2.786	2.806, 2.791	5	4	127, 1.1.14
2.763	2.764, 2.759, 2.741	20	11	127, 202, 0.2.12
2.706	2.712	8	5	204
2.672	2.679	6	10	129
2.505	2.511, 2.494	7	5	1.2.11, 215
2.307	2.323, 2.315	6	7	2.0.12, 0.0.22
2.159	2.180, 2.175	7	7	134, 220
2.148	2.151, 2.150	8	2	134, 2.1.13
2.137	2.141, 2.134	7	2	136, 1.2.17
2.110	2.123, 2.116, 2.116, 2.113, 2.107	14	7	0.024, 0.1.23, 1.2.17, 136, 226
2.048	2.052, 2.050	7	2	1.1.22, 2.1.15
2.035	2.032, 2.029, 2.011	8	5	2.2.10, 1.3.10, 1.2.19
1.954	1.964, 1.962	6	3	2.2.12, 1.3.12
1.914	1.914	5	1	1.1.24
1.873	1.883, 1.877	6	6	1.2.21, 2.0.20
1.799	1.819, 1.796, 1.79, 1.7944	5	6	233, 312, 040, 231
1.786	1.790, 1.786, 1.785, 1.782	10	5	042, 1.0.27, 233, 314
1.726	1.725, 1.720	5	2	2.2.18, 0.2.26
1.714	1.718, 1.717	4	2	3.0.11, 318
1.698	1.693, 1.683	4	2	145, 1.2.25
1.616	1.631, 1.626, 1.625, 1.624, 1.611	7	5	321, 149, 0.3.23, 323, 2.3.15
1.491	1.490	6	1	3.2.15
1.412	1.417, 1.414	6	1	1.1.34, 338

Примечание. Условия съемки: порошковый дифрактометр высокого разрешения Philips X'Pert, $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Индексы отражений откорректированы с учетом значений $I_{\text{выч}}$ в теоретической рентгенограмме.

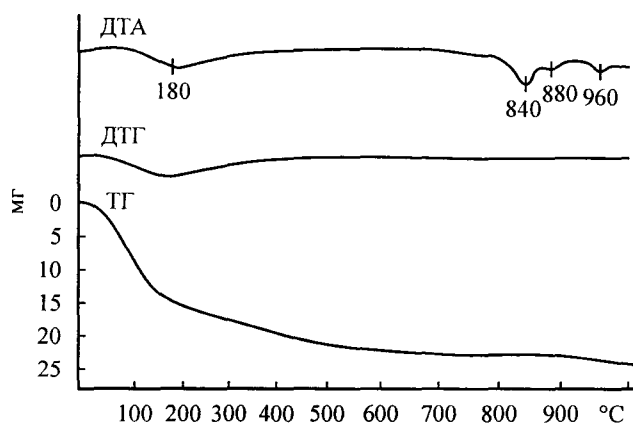


Рис. 1. Термограмма быковаита.
Навеска 245 мг, потеря массы 24.5 мг = 10.0 %.

Fig. 1. Thermogram of bykovaite.

ют ступенчатой дегидратации и дегидроксиляции минерала, а последний — его частичному плавлению.

ИК-спектр быковаита (рис. 2) характеризуется следующим набором частот поглощения: 3420, 1655, 1050, 945, 890, 870, 555, 460 и 407 cm^{-1} . Наличие в спектре четко выраженных полос 3420 и 1655 cm^{-1} подтверждает присутствие в минерале молекул воды и групп OH.

Химический состав. Химический состав минерала (табл. 2) исследован Г. Н. Нечелюстовым на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733. Режим зонда: 20 кВ, 15 нА, продолжительность счета 20 с. В связи с нестабильностью минерала под зондом съемка производилась широким пучком (10—15 мкм) при непрерывном перемещении препарата. Анализировался состав пяти зерен с использованием следующих стандартов: чкаловит (Na, Si), микроклин (K), диопсид (Ca), алмадин (Fe), родонит (Mn), барит (Ba), SrTiO_3 (Sr, Ti), AlPO_4 (Al, P), LiNbO_3 (Nb), фторфлогопит (F). Содержание воды установлено по потере массы при прокаливании. Закисная форма железа принята условно. Пересчет аналитических данных на $\text{Si} + \text{Al} = 4$ атома с учетом структурной модели быковаита (см. ниже) приводит к эмпирической формуле $(\text{Ba}_{0.71} \cdot \text{Na}_{0.47} \text{K}_{0.12} \text{Sr}_{0.05})_{\Sigma 1.35} \{ (\text{Na}_{3.07} \text{Ti}_{0.61} \text{Mn}_{0.26} \text{Ca}_{0.03} \text{Fe}_{0.03})_{\Sigma 4.00} [(\text{Ti}_{1.34} \text{Nb}_{0.66})_{\Sigma 2.00} ((\text{OH})_{2.42} \text{O}_{0.58})_{\Sigma 3.00} (\text{Si}_{3.98} \text{Al}_{0.02}) \text{O}_{14}] \} [(\text{OH})_{0.71} (\text{H}_2\text{O})_{0.68} \text{F}_{0.61}]_{\Sigma 2.00} \cdot 2.32 \text{H}_2\text{O}$. Упрощенная формула: $(\text{Ba, Na, K, Sr})_2 \{ (\text{Na, Ti, Mn})_4 [(\text{Ti, Nb})_2 (\text{OH, O})_3 \text{Si}_4 \text{O}_{14}] \} (\text{OH, F})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Кристаллографические и кристаллогенетические особенности. Получение данных о кристаллографических особенностях и атомном строении быковаита методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа оказалось невозможным из-за тонковолокнистого характера выделений минерала. Этот пробел удалось в значительной мере восполнить результатами комплексного исследования с использованием электронных микродифракций, интерпретированных на основе их сравнения с рентгенограммой порошка быковаита и учета структурных особенностей борнеманита (см. ниже). Сопоставление геометрии электронных микродифракций от ориентированных частиц минерала (SAED) с рентгенограммой порошка (табл. 3) дало возможность отнести быковаит к моноклинной сингонии и определить для него следующие параметры элементарной ячейки: $a = 5.552$ (1), $b = 7.179$ (1), $c = 50.94$ (1) Å, $\gamma = 91.10$ (1)°, $V = 2030$ (1) Å³, $Z = 4$, пространственная группа $I11b$. Нестандартная пространственная группа $I11b$ (уникальная ось c) принята вместо стандартной $C1c1$ для сравнения исследуемого минерала с прочими (001) слоистыми титаносиликатами. Найденные параметры оказались близкими к параметрам ячейки борнеманита: $a = 5.498$ (4), $b = 7.120$ (6), $c = 47.95$ (4) Å, $\gamma = 88.4$ (1)°, $V = 1876$ (4) Å³, $Z = 4$, про-

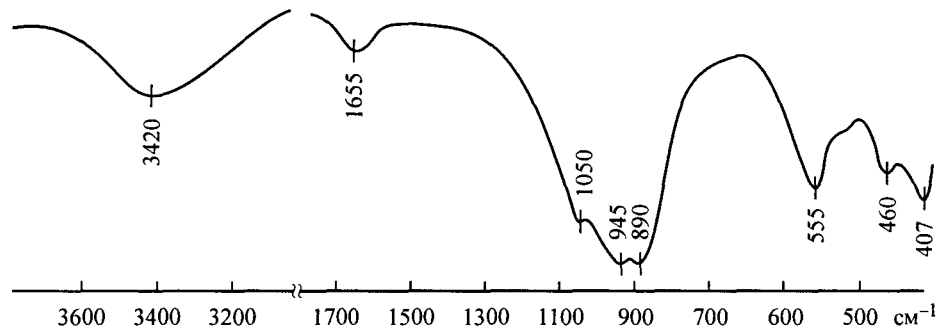


Рис. 2. ИК-спектр быковаита.

Fig. 2. IR spectrum of bykovaite.

странственная группа *I11b*. Это с учетом взаимной близости быковаита и борнеманита по ряду других характеристик (табл. 1) явилось важным свидетельством наличия между данными минералами тесного структурного родства.

Дальнейшее сопоставление быковаита с борнеманитом проводилось на основе принципов структурного наследования (Хомяков, 1976, 1980, 1990; Юшкин и др., 1984; Khomyakov, 1995, 1996) и модулярной кристаллографии (Ferraris, 1997; Ferraris e. a., 1997, 2001; Khomyakov e. a., 2002).

Как отмечалось выше, быковаит и борнеманит встречаются в одной и той же зоне жилы Шкатулка и образуют не различимые по форме и размеру сферолиты, часто совместные, с взаимоотношениями между минералами, однозначно свидетельствующими о псевдоморфном развитии быковаита по борнеманиту. Оба минерала имеют близкие показатели преломления, двусные положительные, с прямым погасанием и положительным удлинением. Близкие по химическому составу, они различаются в основном отсутствием фосфора и наличием воды в быковаите. Эти данные, а также экспериментальные доказательства способности борнеманита терять фосфат Na при обработке водой (Меньшиков и др., 1975; Хомяков, 1976; Быкова, Хомяков, 1977) свидетельствуют о несомненной вторичной природе быковаита. Последний образуется в результате гидратации и декатионирования борнеманита и может быть отнесен к уникальной генетической группе минералов, выделенной как «трансформационные минеральные виды» (Хомяков, 1980, 1990, 1999; Khomyakov, 1995, 1996). К указанной группе относятся минералы, образующиеся исключительно путем псевдоморфного развития по определенным протоминералам, от которых новообразованные фазы наследуют основные особенности состава и структуры, как это имеет место, например, в эволюционных рядах ломоносавит $[\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}] \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ — мурманит $[\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и вуоннемит $[\text{Na}_5\text{Ti} \cdot \text{Nb}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{F}] \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ — эпистолит $[\text{Na}_5\text{TiNb}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{F}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Однозначное соответствие между первичными и вторичными минералами в рядах рассматриваемого типа открывает большие возможности для решения широкого круга задач, в том числе связанных с моделированием кристаллических структур плохо окристаллизованных минералов на основе их сравнения с изученными аналогами. Этот подход и реализован в настоящей работе, где в качестве основы для построения структурной модели быковаита принята модель структуры борнеманита.

Сравнение с борнеманитом и структурная модель. Исследование кристаллической структуры борнеманита (Ferraris e. a., 2001) показало, что он, как и упомянутые выше минералы группы ломоносавита, относится к обширному семейству слюдоподобных титаносиликатов бафертиситового типа (Егоров-Тисменко, Соколова, 1990), выделяемых так же, как бафертиситоподобные гетерофиллосиликаты или бафертиситовая мероплезотиопная серия (Ferraris e. a., 1997, 2001). Структурную основу минералов данного семейства составляют параллельные (001) трехслойные пакеты *НОН*, в которых центральный слой (*О*) из плотно упакованных Na- и Ti-октаэдров экраниру-

ется с двух сторон гетерогенными слоями (*H*), образованными диортогруппами Si_2O_7 , и связывающими их $\text{Ti}(\text{Nb})$ -октаэдрами. Каждая пара таких пакетов разделена интерслоем, в котором локализуются крупные катионы, комплексные анионы или молекулы воды. Кроме того, часть крупных катионов, главным образом Na , локализуется в полостях *H*-слоя. Наиболее общие особенности кристаллохимии рассматриваемых гетерофиллосиликатов описываются общей формулой $\text{A}_2\{\text{Y}_4[\text{X}_2(\text{O}')_{2+p}\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{O}'')_2\} \cdot \text{W}$ (Fetgaris, 1997; Fetgaris e. a., 1997). В этой формуле квадратными скобками выделены атомы, входящие в состав *H*-слоев, фигурными — входящие в состав *HOH*-пакетов; *Y* — октаэдрические катионы *O*-слоя; *X* = (Ti , Nb ...) — октаэдрические или пентаэдрические катионы *H*-слоя; *A* — крупные (щелочные) катионы интерслоя и *W* — анионы и молекулы воды интерслоя; *O'* (связанные с *X*) и *O''* (принадлежащие центральному слою *HOH*-пакетов) анионы (O , OH , F) и молекулы воды; *p* = 0, 1 или 2 в зависимости от координационного числа и окружения атомов *X*.

Возвращаясь к эволюционному ряду борнеманит—быковаит, отметим, что кристаллическая структура родоначальной фазы этого ряда в целом повторяет общие принципы строения бафертиситоподобных гетерофиллосиликатов и объясняет как слоистость борнеманита по (001), параллельную плоскости структурных пакетов *HOH*, так и волокнистость вдоль оси *b* — направление цепочек из чередующихся вдоль данной оси диортогрупп $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Ti}(\text{Nb})$ -октаэдров. Уникальность структуры борнеманита определяется участием в ее формировании двух разных строительных модулей — более широкого ломоносвитоподобного, содержащего в интерслое атомы Na , Ba и группы PO_4^{3-} , и более тонкого сейдозеритоподобного, содержащего в интерслое только атомы Na . Чередование указанных модулей в направлении [001] объясняет резкое увеличение параметра *c* элементарной ячейки борнеманита (47.95 Å) в сравнении с ломоносвитом (14.50 Å) и сейдозеритом (18.20 Å), а также ряд других особенностей минерала, отраженных в его идеализированной кристаллохимической формуле $\text{Na}_3\text{Ba}\{(\text{Na}, \text{Ti}, \text{Mn})_4[(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{F}, \text{OH})_2\}\text{PO}_4$.

На основе охарактеризованной выше структурной модели борнеманита авторами построена модель структуры быковаита, детальное обсуждение которой будет дано в отдельном сообщении. В основных чертах она повторяет модулярный принцип строения своего прототипа — чередование вдоль оси *c* двух типов модулей, подобных найденным в структуре борнеманита, с той разницей, что ломоносвитоподобный модуль материнской структуры трансформируется в мурманитоподобный модуль дочерней структуры удалением из интерслоя групп PO_4^{3-} и внедрением в него молекул воды. Внедрение молекул воды сопровождается образованием водородных связей, что объясняет заметное увеличение периода *c* элементарной ячейки быковаита в сравнении с борнеманитом (табл. 1). С учетом отмеченного различия сопоставляемых структурных моделей и особенностей химического состава описываемого минерала идеализированная кристаллохимическая формула быковаита может быть представлена в виде $\text{BaNa}\{(\text{Na}, \text{Ti})_4[(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{OH}, \text{O})_3\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{OH}, \text{F})_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В найденной модели катионы Ba и Na предпочтительно локализуются в интерслоях мурманито- и сейдозеритоподобного модулей соответственно, и поэтому в приведенной формуле они показаны перед фигурными скобками в соотношении 1 : 1. В целом полученная структурная модель быковаита хорошо согласуется с основными свойствами этого минерала и удовлетворительно объясняет его сходство с борнеманитом по морфологическим, кристаллохимическим и другим особенностям при наличии индивидуальных различий между минералами в химическом составе, параметрах элементарной ячейки и рентгенограмме порошка.

Отметим, что близкие к рассмотренным выше представления о модулярном характере кристаллических структур борнеманита и быковаита первоначально были выдвинуты около 30 лет назад в обзоре, посвященном конституции и типоморфизму минералов семейства ломоносвита (Хомяков, 1976). Как и современные представления, они основывались на предположении о чередовании вдоль [001] каждой из этих структур двух разных типов структурных модулей, один из которых в случае борнеманита содержит в интерслое фосфатные группы, а в случае быковаита (в то время еще неоткрытого, гипотетического) — молекулы воды.

Быковайт — пегматитово-гидротермальный минерал, образующийся на конечных стадиях формирования ультраагпаитовых пегматитов путем гидратации и декатионирования борнеманита. По своей природе он имеет много общего с такими типичными трансформационными минеральными видами, как мурманит и эпистолит, и с большой долей вероятности может быть отнесен к той же самой генетической группе минералов. Вопрос о его распространенности остается открытым, однако быковайт вряд ли относится к минералогическим редкостям. Вполне возможно, что этот минерал относительно широко распространен в высокощелочных пегматитах Ловозерского массива, но до сих пор пропускался из-за большого сходства с борнеманитом, известным в настоящее время в нескольких точках указанного массива (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995; Пеков, 2001).

Эталонный образец быковаита передан в музей Санкт-Петербургского горного института (Санкт-Петербург, Россия), регистрационный номер 2869/2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 96-05-64344 и 02-05-64152.

Список литературы

- Быкова А. В., Хомяков А. П. О природе борнеманита — нового минерала группы ломоносита. Методы минералогических исследований. М.: Наука, 1977. С. 51—53.
- Егоров-Тисменко Ю. К., Соколова Е. В. Структурная минералогия гомологического ряда сейдозерит—накафит // Минер. журн. 1990. Т. 12. № 4. С. 40—49.
- Меньшиков Ю. П., Буссен И. В., Гойко Е. А., Забавникова Н. И., Мерьков А. Н., Хомяков А. П. Борнеманит — новый силикофосфат натрия, титана, ниобия и бария // ЗВМО. 1975. Вып. 3. С. 322—326.
- Меньшиков Ю. П., Хомяков А. П., Полежаева Л. И., Расцветаева Р. К. Шкатулкалит $\text{Na}_{10}\text{MnTi}_3 \cdot \text{Nb}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_2\text{F} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал // ЗВМО. 1996. № 1. С. 120—126.
- Пеков И. В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001. 432 с.
- Пеков И. В., Екименкова И. А., Чуканов Н. В., Задов А. Е., Ямнова Н. А., Егоров-Тисменко Ю. К. Литвинскит $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ — новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. 2000. № 1. С. 45—53.
- Хомяков А. П. Конституция и типохимические особенности минералов группы ломоносита. Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка, 1976. Вып. 10. С. 96—104.
- Хомяков А. П. Явление наследования кристаллических структур минералов при псевдоморфизации как фактор видообразования. Генетическая информация в минералах. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1980. Вып. 31. С. 20—21.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
- Хомяков А. П. Понятие о трансформационных минеральных видах и разновидностях. Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. Тез. докл. к IX съезду Минералогического общества. Санкт-Петербург, 1999. С. 263.
- Юшкин Н. П., Хомяков А. П., Евзикова Н. З. Принцип наследования в минералогенезисе. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1984. 32 с.
- Ferraris G. Polysomatism as a tool for correlating properties and structure // EMU notes in mineralogy. 1997. Vol. 1. P. 275—295.
- Ferraris G., Khomyakov A. P., Belluso E., Soboleva S. V. Polysomatic relationship in some titanosilicates occurring in the hyperagpaite alkaline rocks of the Kola Peninsula, Russia // Proc. 30th Inter. Geol. Congr. 1997. Vol. 16. P. 17—27.
- Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S. V., Ageeva O. A., Borutskii B. E. A structural model of the layer titanosilicate bornemanite based on seidozerite and lomonosovite modules // Canad. Miner. 2001. Vol. 39. P. 1665—1673.
- Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaite alkaline rocks. Oxford: Clarendon Press, 1995. 224 p.
- Khomyakov A. P. Transformation mineral species and their use in palaeomineralogical reconstructions // 30th Inter. Geol. Congr. Beijing, China. 1996. Vol. 2/3. P. 450.
- Khomyakov A. P., Ferraris G., Merlino S. Recent contribution of Russian and Italian scientists to systematic and structural mineralogy // First Russian-Italian joint workshop «New approach of study and description of mineral and mineral formation processes». Abstracts. Moscow, 2002. P. 27—29.
- Modular aspects of minerals. EMU notes in mineralogy. Budapest: Eotvos University Press, 1997. Vol. 1. 448 p.

Поступила в редакцию
28 марта 2005 г.