

Philibert J. A. (1963). A method for calculating the absorption correction in electron probe microanalysis. In: X-ray optics and X-ray microanalysis. N. Y., Acad. Press.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ),
Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС),

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва

УДК 549.0

Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ, д. чл. Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Г. И. ДОРОХОВА

НЕФЕДОВИТ $\text{Na}_5\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Новый фторфосфат натрия и кальция встречен А. П. Хомяковым в Хибинском щелочном массиве (Кольский п-ов). Он назван нефедовитом (nefedovite) в память о Евгении Ивановиче Нефедове (1910—1976) — известном советском ученом, виртуозном специалисте в области диагностики и исследования минералов, внесшем крупный вклад в изучение минералогии Кольского п-ова, Забайкалья, Якутии, Казахстана, Сихотэ-Алиня и других регионов (Багдасаров и др., 1976).

Минерал обнаружен в 1978 г. в двух точках массива — в отвале горной выработки на горе Юкспор и в керне буровой скважины, пробуренной в долине р. Куниок.

В первой точке он встречен в глыбе уртит-пегматита, сложенной крупнокристаллическим агрегатом адуляровидного ортоклаза, нефелина, эгирина-диопсида, эвдиалита, пластинчатого сфена, лампрофиллита, дельхайелита и более поздним интерстициальным агрегатом волокнистого эгирина и щелочного амфибола, радиально-лучистого сфена, пектолита, чинглууситоподобного минерала, джерфшерита. Отдельные участки породы насыщены пойкилитовыми вкраплениями апатита, образующего изометричные короткопризматические кристаллы размером 2—3 мм. Прозрачные, с бледно-зеленой окраской зерна апатита замещены с поверхности белым, с матовым блеском тонкозернистым агрегатом нефедовита и накафита $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$ (Хомяков и др., 1980). Исследование взаимоотношений минералов под микроскопом показывает, что первоначально псевдоморфозы по апатиту целиком слагались нефедовитом, часть которого затем заместилась накафитом. В отдельных участках псевдоморфоз среди накафита сохранились лишь очень мелкие (0, 0л—0, п мм) реликты нефедовита, принадлежавшие ранее сравнительно крупным (до 1 мм) зернам этого минерала, о чем свидетельствует одновременное погасание соответствующих групп реликтов.

Во второй точке буровой скважиной на глубине около 600 м пересечены среднезернистые уртиты, насыщенные пегматитоподобными обособлениями адуляровидного ортоклаза, игольчатого и волокнистого эгирина, неправильной формы зернами апатита, сфена, эвдиалита. В одном из участков развития подобных пород, содержащих, кроме упомянутых минералов, вкрапления дельхайелита, канасита, джерфшерита

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 7 июня 1982 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 26 августа 1982 г.

и расшумита, обнаружены выделения нефедовита, представленные агрегатами (до 5 мм) слабо сцементированных, легко рассыпающихся в порошок, бесцветных, прозрачных зерен изометричной формы, размером 0.05—0.1, реже до 0.5 мм. Часть агрегата некоторых из подобных выделений слагается накафитом. Характерна непосредственная приуроченность выделений нефедовита (и накафита) к участкам обогащения пород апатитом, также представленным агрегатами слабо сцементированных зерен. Не исключено, что первоначально все эти зерна были прочно сцементированы карбонатом натрия типа натрита Na_2CO_3 (Хомяков, 1982), который к моменту просмотра kernового материала, длительное время хранившегося на открытом воздухе и частично превратившегося в тонкоцебенчатую дресву, полностью выщелочился.

Оба рассмотренных участка расположены на территории единой апатитоносной дуги Хибинского массива, сложенной преимущественно породами комплексов ричорритов и ийолит-уртитов. По особенностям минерального состава образования, в которых встречен нефедовит, принадлежат к широко развитым на этой территории пегматитам и гидротермалитам ультраапатитового типа (Хомяков, 1978; Боруцкий и др., 1978). Идентичность нефедовита из двух участков массива подтверждена рентгенограммами порошка. Приводимая ниже характеристика минерала дается по результатам детального исследования материала из второго участка (р. Куниок).

Нефедовит — бесцветный, водяно-прозрачный минерал, со стекляннм блеском, раковистым изломом. Образует зерна неправильной формы размером от 0.01—0.1 до 0.5 мм и агрегаты зерен (до 5 мм). Ограниченные кристаллы не встречены. Твердость, измеренная В. Ф. Недобой на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г, находится в пределах 397—535 кгс/мм², $H_{\text{ср}} = 440$ кгс/мм² ($\sim 4\frac{1}{2}$ по шкале Мооса). Плотность, определенная микрометодом (метод поцлавка, аналитик М. А. Панова) и вычисленная для идеализированной формулы, соответственно 3.01 ± 0.01 и 3.05 г/см³. Оптически одноосный, положительный. Показатели преломления измерены в иммерсии: $N_o = 1.571$, $N_e = 1.590 (\pm 0.002)$. Устойчив по отношению к воде. Легко, без остатка растворяется при комнатной температуре в 10%-ной HCl.

Рентгенограмма порошка нефедовита индивидуальна (табл. 1). По данным монокристалльного исследования (Г. И. Дорохова), сингония минерала триклинная с ярко выраженной псевдотетрагональностью. Пространственная группа $P1$ или $P\bar{1}$. Параметры элементарной ячейки определены в камере КФОР и уточнены на монокристалльном автодифрактометре «Синтекс P1»: $a_0 = 5.401$ (6), $b_0 = 11.647$ (8), $c_0 = 16.484$ (7) Å, $\alpha = 134.99$ (3)°, $\beta = 90.04$ (6)°, $\gamma = 89.96$ (7)°, $V_0 = 733.35$ Å³, $Z = 2$. Параметры тетрагональной псевдоячейки: $a_0 = 11.65$, $c_0 = 5.40$ Å. Псевдотетрагональный характер минерала определяется величиной угловых параметров триклинной ячейки, равных в пределах точности измерения 135, 90 и 90°, наличием особого соотношения между периодами $b_0 = c_0 \cos 45^\circ$, а также равенством нулю угла оптических осей. В то же время доказано отсутствие в решетке минерала вектора 11.65 Å, расположенного под углом 90° к направлению оси b , что могло бы служить доказательством принадлежности минерала к тетрагональной системе.

Поскольку установлено, что истинная симметрия минерала является триклинной, форма записи его показателей светопреломления должна быть изменена и представлена в следующем виде: $N_p = N_m = 1.571$, $N_g = 1.590$. С другой стороны, можно предположить, что в связи с ярко выраженной тетрагональной метрикой решетки направление N_g оптической индикатрисы нефедовита совпадает с кристаллографической осью a , в то время как направления N_m и N_p индикатрисы располагаются соответственно в плоскости bc кристалла.

Среди искусственных соединений близкие к нефедовиту размеры элементарной ячейки имеют тетрагональные силикаты $\text{Na}_5\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_4\text{F}$ ($a_0 =$

Таблица 1

Результаты расчета рентгенограммы порошка нефедовита

I	d _{эксп}	d _{выч}	hkl _{тет}	hkl _{трик}	I	d _{эксп}	d _{выч}	hkl _{тет}
20	8.22	8.238	110	012, 010	20	1.352	{ 1.354 1.350	{ 750 004
40	5.83	5.825	200	002, 022				
40	4.15	4.119	220	024, 020				
80 ш.	3.73	{ 3.750 3.684	{ 211 310	{ 113, 113, 121, 121 014, 032, 012, 034	30	1.332	{ 1.332 1.331	{ 114 732
20	3.15	3.153	301	103, 103, 133, 133	5	1.313	1.312	613
5	2.91	2.912	400	004, 044	15	1.283	{ 1.283 1.282	{ 224 802
100	2.772	2.773	321	135, 121, 121, 135+	5	1.228	1.228	930
70	2.703	2.700	002	200	10	1.206	1.204	851
20	2.607	2.605	420	026, 042			{ 1.165 1.165	{ 860 10.0.0
80	2.508	2.504	411	113, 113, 145	15	1.164	{ 1.162 1.162	{ 514 912
80	2.290	2.285	510	016, 014, 056, 054			{ 1.149 1.133	{ 653 10.1.1
5	2.178	2.178	312	214, 232, 214, 232+	5	1.150	1.149	653
		{ 1.139 2.139	{ 431 501	{ 137, 147, 137, 141 131, 147, 131	15	1.133	{ 1.132 1.132	{ 950 950
40	2.141		440	048, 040	5	1.119	{ 1.119 1.118	{ 534 932
10	2.064	2.059	402	204, 244, 204, 244+			{ 1.093 1.089	{ 10.3.1 624
35	1.983	1.980	332	236, 230, 236, 230+	5	1.090	{ 1.070 1.070	{ 862 10.0.2
20	1.925	1.925	332	236, 230, 236, 230+	5	1.070	{ 1.058 1.056	{ 215 961
60	1.877	1.875	422	242, 226, 226, 242	5	1.057	{ 1.055 1.055	{ 11.1.0 11.1.0
10	1.841	1.842	620	024, 068			{ 1.044 1.044	{ 714 554
35	1.807	1.805	611	115, 115, 167, 167	15	1.046	{ 1.044 1.044	{ 952 952
30	1.746	1.744	512	216, 254, 254, 216			{ 1.024 1.023	{ 325 10.5.1
5	1.704	1.702	213	313, 321, 313, 321+	10	1.027	{ 1.023 1.022	{ 11.2.1 970
15	1.650	{ 1.648 1.648	{ 550 710	{ 018, 016, 0.5.10, 050 078, 076	5	1.011	{ 1.012 1.009	{ 734 415
20	1.616	1.616	640	0.4.10, 0.6.10, 042, 062				
35	1.574	{ 1.576 1.573	{ 602 323	{ 206, 206 335, 321, 321, 335				
30	1.533	{ 1.534 1.530	{ 721 730	{ 129, 129, 175, 175 0.3.10, 034, 0.7.10				
30	1.521	{ 1.522 1.518	{ 622 413	{ 268, 224, 224, 268 345, 313, 313, 345				
10	1.439	1.438	651	1.6.11, 151, 151, 161+				
15	1.407	{ 1.406 1.406	{ 552 712	{ 2.5.10, 216, 216, 278 250, 2.5.10, 250, 278				
15	1.399	{ 1.396 1.396	{ 741 811					

Примечание. Условия съемки: камера РКУ-114.6 мм, Cu K_α излучение, Ni фильтр, стандарт NaCl, интенсивности оценивались визуально, ш. — широкая линия. Значения $d_{\text{выч}}$ относятся к тетрагональной псевдоячейке ($a = 11.65$, $c = 5.40$ Å, пр. группа $I4/m$). Индексы отражений триклинной решетки прокорректированы с учетом результатов монокристаллической съемки минерала на автодифрактометре «Синтекс Р1».

Таблица 2

Химический состав нефедовита (мас. %)

Компоненты	Зерно 1	Зерно 2	Зерно 3	Среднее	Пересчет на вNa, K, Ca, P-13
Na ₂ O	22.8	22.7	22.6	22.7	4.90
K ₂ O	0.8	0.8	0.8	0.8	0.11
CaO	33.5	33.8	33.7	33.7	4.02
P ₂ O ₅	42.3	42.3	42.0	42.1	3.97
F	~2.5	~2.5	~2.5	~2.5	0.88
—O=F ₂	1.0	1.0	1.0	1.0	
Сумма	100.9	101.1	100.6	100.8	

$=11.579$, $c_0=5.396$ Å) — (Меринов и др., 1980) и NaSmSiO_4 ($a_0=11.80$, $c_0=5.45$ Å) — (Чичагов и др., 1967), а также тетрагональный, моноклинный и ромбический германаты: NaEuGeO_4 ($a_0=11.86$, $c_0=5.54$ Å) — (Дмитриева, 1976), $\text{NaSm}_3[\text{GeO}_4]_2(\text{OH})_2$ ($a_0=13.78$, $b_0=12.15$, $c_0=5.28$ Å, $\gamma=90^\circ$) и NaSmGeO_4 ($a_0=5.27$, $b_0=6.5$, $c_0=11.7$ Å) — (Емельченко и др., 1975). Среди природных минералов структурные аналоги нефедовита не установлены.

Химический состав трех зерен минерала определен Г. Н. Нечелюстовым на рентгеновском микроанализаторе «Камебакс» (табл. 2). Анализ проводился в режиме стабилизации электронного зонда при следующих параметрах: для Na, K, Ca, P — напряжение 15 кВ, ток 20 нА, для F — 10 кВ и 100 нА. Основными стандартами служили химически проанализированные минералы накафит $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$ (Na, Ca, P и F) и микроклин (K), контрольными стандартами — альбит (Na) и синтетический хлорапатит (Ca, P). Все элементы анализировались по линии $K(\alpha)$, продолжительность счета импульсов 20 с. Для расчета концентраций использовались усредненные значения интенсивностей, измеренные не менее чем в 5–7 точках каждого зерна. Вариация значений интенсивности не превышала 1–2 отн. %. Расчет содержаний элементов выполнен на ЭВМ «ЕС-1033» с учетом поправок на поглощение (Philibert, 1963), атомный номер (Love и др., 1978) и характеристическую флуоресценцию (Рид, 1979), с использованием массовых коэффициентов поглощения по К. Ф. Хейнриху (Heinrich, 1966).

Поскольку задача микронзондового исследования фторсодержащих минералов не является тривиальной (Вилисов, Ильин, 1980), отметим некоторые особенности проведенного анализа на фтор. При токах 100 нА нефедовит под зондом неустойчив. С целью уменьшения теплового воздействия на образец измерение интенсивности аналитической линии $F_{K\alpha}$ проводилось при расфокусированном пучке до 5 мкм и непрерывном перемещении препарата. В связи с тем, что вычисление поправок на абсорбционный эффект и атомный номер при определении фтора остается еще неразрешенной проблемой, нами содержание фтора оценивалось приблизительно, без учета поправок. В качестве эталона сравнения был выбран накафит $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$, наиболее близкий по составу к анализируемому минералу.

Как следует из данных табл. 2, отношение атомных количеств (Na + K) : Ca : P : F в изученном минерале близко к целочисленному 5 : 4 : 4 : 1. Пересчет результатов анализа на $\Sigma\text{Na, K, Ca, P}=13$ приводит к эмпирической формуле $(\text{Na}_{4.90}\text{K}_{0.11})_{\Sigma 5.01}\text{Ca}_{4.02}\text{P}_{3.97}\text{O}_{16.01}\text{F}_{0.88}$, близкой к идеальной $\text{Na}_5\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}$. Небольшая часть натрия в минерале изоморфно замещена калием; кроме того, лазерным спектральным анализом в нем установлены незначительные примеси Sr, Mg, Mn, Fe и Si.

Нефедовит — характерный минерал ультраапатитовых пегматитов и гидротермалитов Хибинского массива. Он образуется за счет апатита при активном воздействии на породы и пегматиты остаточных силикатно-солевых жидкостей, пересыщенных щелочными и летучими компонентами. Открытие этого минерала расширяет представление о формах концентрации фосфора в массивах апатитовых нефелиновых сиенитов.

Настоящая работа выполнена при содействии В. М. Крутика, Т. А. Куровой, В. Ф. Недобой и М. А. Пановой, которым авторы выражают глубокую благодарность.

Эталонные образцы переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР, Москва, и музей Геологического института Кольского филиала АН СССР, Апатиты.

Литература

- Багдасаров Э. А., Богомазов В. М., Булах А. Г., Григорьев Д. П. и др. (1976). Евгений Иванович Нефедов. ЗВМО, вып. 4.
- Борудский Б. Е., Соколова М. Н., Шлюкова З. В. (1978). Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива. В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. «Наука».
- Вилисов В. А., Ильин Н. П. (1980). Особенности рентгеноспектрального микроанализа минералов на фтор. Журн. анал. химии, т. XXXV, вып. 8.
- Дмитриева О. В. (1976). Гидротермальный синтез и рентгенография Наредкоземельных силикатов. В кн.: Проблемы кристаллологии. Изд-во Московск. ун-та.
- Емельченко Г. А., Гусев А. И., Соколов Ю. А., Илюхин В. В. (1975). О кристаллической структуре щелочного германата самария $\text{NaSm}_3[\text{GeO}_4]_2 \times (\text{OH})_2$. ДАН СССР, т. 222, № 2.
- Меринов Б. В., Максимов Б. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. (1980). Кристаллическая структура $4\{\text{NaYSiO}_4\} \cdot \text{NaF}$. ДАН СССР, т. 255, № 2.
- Рид С. (1979). Электронно-зондовый анализ. «Мир».
- Хомяков А. П. (1978). Типоморфизм минералов ультраагпаитовых пегматитов. В кн.: XI съезд Междунар. Минералог. асс. Тез. докл. Т. 1, Новосибирск.
- Хомяков А. П. (1982). Натрит Na_2CO_3 — новый минерал. ЗВМО, вып. 2.
- Хомяков А. П., Казакова М. Е., Пущаровский Д. Ю. (1980). Накафит ($\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$) — новый минерал. ЗВМО, вып. 1.
- Чичагов А. В., Илюхин В. В., Белов Н. В. (1967). Кристаллическая структура NaSmSiO_4 . ДАН СССР, т. 177, № 3.
- Heinrich K. F. Y. (1966). X-ray absorption uncertainty. The electron microprobe. N. Y.
- Love G., Cox M. G., Scott V. D. (1978). A versatile atomic number correction for electron probe microanalysis. J. Phys. D: Appl. Phys., v. 11, N 1.
- Philibert J. A. (1963). A method for calculating the absorption correction in electron probe microanalysis. In: X-ray optics and X-ray microanalysis. N. Y., Acad. Press.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
(ИМГРЭ),

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья (ВИМС),
Москва,

Московский университет.

УДК 549.73.08 : 548.3

Д. члены С. В. МАЛИНКО, Н. Н. ПЕРЦЕВ

КЛИНОКУРЧАТОВИТ — НОВАЯ СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КУРЧАТОВИТА¹

Для природного пиробората кальция и магния курчатовита $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Mn})\text{B}_2\text{O}_5$ была установлена ромбическая сингония его кристаллов (Малинко и др., 1966). Вместе с тем кристаллы синтетических его аналогов — CaMgB_2O_5 и CaMnB_2O_5 — являются моноклинными (Николайчук и др., 1970; Якубович и др., 1976, 1978), хотя оптические свойства кристаллов обеих модификаций оказались близкими. После описания природного курчатовита в ряде месторождений было установлено, что часто кристаллические зерна минерала двойникованы, имеют простые или одну систему полисинтетических двойников (Бороданов, Малинко, 1971). Однако принадлежность таких кристаллов к ромбической сингонии специально не проверялась. При изучении курчатовита из месторождения Саяк-IV, Прибалхашье (Горшенин и др., 1977) были встречены ограниченные кри-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 11 мая 1982 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 12 февраля 1982 г.