

и кислорода, что коррелирует с более низкими значениями плотности и показателей преломления изученного минерала (табл. 3). Как следует из табл. 3, состав и свойства шкатулкалиита вполне индивидуальны, однако из-за внешнего сходства с эпистолитом визуальная диагностика минерала весьма ненадежна и требует обязательного подтверждения более точными методами.

Шкатулкалиит образуется на заключительных стадиях формирования ультраагпаитовых пегматитов путем гидротермального изменения вуоннемита, а также, возможно, путем независимой от вуоннемита кристаллизации из остаточных растворов, пересыщенных щелочными и летучими компонентами.

Эталонный образец шкатулкалиита передан в музей Горного института, Санкт-Петербург, Регистрационный номер 2869/3.

#### Список литературы

Буссен И. В., Еськова Е. М., Меньшиков Ю. П., Мерьков А. Н., Семенов Е. И., Хомяков А. П. Минералогия ультращелочных пегматитов // Проблемы геологии редких элементов. М.: Наука, 1978. С. 251–271.

Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.

Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaite alkaline rocks // Oxford: Clarendon Press, 1995. 224 p.

Поступила в редакцию  
27 июня 1995 г.

УДК 549.6

ЗВМО, № 1, 1996 г.  
Proc. RMS, N 1, 1996

© Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ

### НАТРОКСАЛАТ – $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ<sup>1</sup>

A. P. KHOMYAKOV. NATROXALATE  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – A NEW MINERAL

The mineral has been found within ultraagpaite pegmatites and hydrothermalites of Lovozersky alkaline massif (Kola peninsula). It forms in these rocks nodules (1–2 cm in size), veinlet-like segregations and also separate columnar crystals (3–5 mm in length), as well as their radiating aggregates. Associated minerals: aegirine, albite, elpidite, sphalerite, nenadkevichite, taeniolite, pyrite, galena, natron. The mineral has light-yellow color and vitreous luster. All the necessary physical properties, optic parameters and crystallochemical data are indicated in the paper. The mineral has crystallized during hydrothermal stage of the pegmatite formation process from silicic-saline solution oversaturated with fluid and alkaline components.

При изучении свежих отвалов пегматитовых пород из глубоких горных выработок горы Аллуайв Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) автором был встречен неизвестный ранее водорастворимый минерал, который по оптическим свойствам и рентгенограмме порошка соответствовал искусственному

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ), 121357, Москва, ул. Вересова, 15

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93-05-8694).

Таблица 1

Сравнение натроксалата с искусственным оксалатом натрия  
Comparison of natroxalate with synthetic sodium oxalate

Параметр	Натроксалат <sup>1</sup>	Оксалат натрия <sup>2</sup>
Сингония, пр. группа	Мон., $P2_1/a$	Мон., $P2_1/a$
$a$ , Å	10.426	10.420
$b$ , Å	5.255	5.2552
$c$ , Å	3.479	3.4799
$\beta$ , град	93.14	93.1
$V$ , Å <sup>3</sup>	190.3	190.28
$Z$	2	2
Интенсивные линии на рентгенограмме порошка, $d$ , (Å)	5.203 (13) 2.898 (27) 2.826 (100) 2.602 (56) 2.334 (33) 2.177 (13) 2.041 (14) 1.664 (12)	5.20 (25) 2.895 (35) 2.825 (100) 2.600 (55) 2.330 (45) 2.176 (18) 2.041 (18) 1.659 (25)
$n_p$	1.415	1.410
$n_m$	1.524	1.528
$n_g$	1.592	1.587
$2V$	72° (-)	-

Примечание. <sup>1</sup> – данные настоящей работы; <sup>2</sup> – картотека JCPDS, N 1-0992, 20-1149.

оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (JCPDS, N 1-0992, 20-1149). Полное исследование нового минерала, названного по составу натроксалатом (natroxalate),<sup>2</sup> подтвердило его тождественность искусственному аналогу, что наглядно следует из сопоставления данных, представленных в табл. 1 и 2.

В рассматриваемом районе Ловозерского массива широко распространены весьма необычные пегматиты и гидротермалиты ультраагпаитового типа, резко пересыщенные щелочными и летучими компонентами (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995). Их отличает, в частности, присутствие в качестве наиболее характерных минералов большой группы водорастворимых карбонатов, силикатов, фосфатов, фторидов и других солей натрия. С учетом этого сам факт обнаружения в ультраагпаитовых породах еще одного растворимого в воде минерала следует рассматривать как вполне закономерный, хотя и довольно неожиданный, если учесть, что натроксалат – первый представитель солей щавелевой кислоты, установленный в дери-ватах щелочных магм.

Глыбы пегматитовых пород, где встречен натроксалат, в основном сложены массивным агрегатом зеленого игольчато-волокнистого эгирина, в котором

<sup>2</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 1 ноября 1994 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 февраля 1995 г. В более ранней публикации (Khomyakov, 1995) натроксалат условно обозначен как M76.

Результаты расчета рентгенограмм порошка натрохалата (1) и синтетического  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (2)  
X-ray powder diffraction data for natroxalate (1) and synthetic  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (2)

1				2				1				2			
I	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	I	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	I	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	I	$d_{\text{эксп}}$
13	5.203	5.205	200	25	5.20	5.20	200	5	1.649	6	1.649	1.649	012	6	1.646
2	4.699	4.692	110	6	4.69	4.69	110	5	1.621	4	1.621	1.648	610	4	1.622
3	3.700	3.698	210	6	3.70	3.70	210	3	1.587	2	1.587	1.621	202	2	1.586
8	3.471	3.474	001	8	3.47	3.47	001	2	1.564	6	1.564	1.587	601	2	1.563
10	2.967	2.965	201	10	2.965	2.965	201	<1	1.551	2	1.551	1.564	031	2	1.552
27	2.898	2.898	011	35	2.895	2.895	011	4	1.519	4	1.519	1.552	330	4	1.519
100	2.826	2.896	310	100	2.825	2.896	310	2	1.484	2	1.484	1.520	131	2	1.482
10	2.763	2.825	111	10	2.759	2.825	111	2	1.459	2	1.459	1.519	312	2	1.460
56	2.602	2.759	111	55	2.600	2.759	111	2	1.453	4	1.453	1.460	611	4	1.453
7	2.485	2.602	400	8	2.485	2.602	400	3	1.448	4	1.448	1.453	601	4	1.448
33	2.334	2.485	211	45	2.330	2.485	211	<1	1.440	2	1.440	1.448	231	2	1.439
1	2.278	2.334	410	2	2.276	2.334	410	4	1.430	4	1.430	1.439	521	4	1.4304
13	2.177	2.278	311	18	2.176	2.276	311	4	1.4275	4	1.4275	1.431	402	4	1.4267
8	2.139	2.177	311	8	2.139	2.176	311	3	1.4137	4	1.4137	1.4262	312	4	1.4131
1	2.068	2.139	401	8	2.139	2.140	401	1	1.3481	2	1.3481	1.4269	611	2	1.3478
14	2.041	2.068	121	18	2.041	2.068	121	1	1.3160	2	1.3160	1.4130	521	2	1.3152
1	1.980	2.041	411	2	2.067	2.041	411	2	1.3035	2	1.3035	1.4126	331	2	1.3034
6	1.968	1.982	221	8	1.966	1.982	221	3	1.278	2	1.278	1.4126	222	2	1.278
10	1.923	1.968	221	14	1.922	1.966	221	1	1.2659	2	1.2659	1.4126	711	2	1.2659
<1	1.895	1.923	411	2	1.894	1.922	411	1	1.675	4	1.675	1.4126	322	4	1.675
4	1.850	1.895	420	6	1.849	1.894	420	1	1.659	2	1.659	1.4262	621	2	1.659
7	1.822	1.850	321	12	1.820	1.849	321	2	1.659	2	1.659	1.4262	140	2	1.659
4	1.770	1.822	321	8	1.768	1.820	321	3	1.659	2	1.659	1.4262	140	2	1.659
10	1.728	1.770	511	10	1.728	1.768	511	3	1.659	2	1.659	1.4262	140	2	1.659
6	1.676	1.728	130	4	1.675	1.728	130	1	1.659	2	1.659	1.4262	140	2	1.659
12	1.660	1.676	202	4	1.675	1.676	202	2	1.659	2	1.659	1.4262	140	2	1.659
	1.660	1.660	230	25	1.659	1.660	230	2	1.659	2	1.659	1.4262	140	2	1.659
		1.659	421			1.659	421					1.4262	140		

Примечание. Условия съемки: 1 - дифрактометр ДРОН-2,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор (данные настоящей работы); 2 - дифрактометр,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение (JCPDS, N 20=1149), опущены  $d$  некоторых слабых и очень слабых линий.

рассеяны относительно мелкие (до 0,5–1 см) кристаллы либо их сростки белого розового альбита и желто-коричневого сфалерита, а также крупные, диаметром до 3–5 см, серовато-белые обособления натрона, проросшего тонковолокнистым эльпидитом. В подчиненных количествах они содержат тайниолит, ненадкевичит, пирит и галенит. С поверхности глыбы пегматитовых пород существенно выщелочены и разрушены в результате воздействия атмосферных агентов. Однако в центральной части крупных глыб породы характеризуются высокой прочностью и по существу не претерпели каких-либо изменений за время нахождения в отвале.

Первоначально натроксалат был обнаружен в разрушенной породе в виде нескольких мелких неправильной формы желваков, сохранившихся в землистой массе эгирина. Более тщательное исследование показало, что этот минерал спорадически рассеян и в не затронутых выветриванием частях глыб, образуя в существенно эгириновой породе гнезда диаметром до 1–2 см. выклинивающиеся прожилки мощностью до 0,5 см, а также отдельные шестоватые кристаллы длиной до 3–5 мм, толщиной до 0,1–1 мм и их лучистые сростки. Гнезда и прожилки слагаются массивным агрегатом разноориентированных шестоватых кристаллов натроксалата либо их веерообразными скоплениями. Большинство кристаллов имеет плохую огранку, однако в виде включений в натроне и пустотах выщелачивания обнаруживаются также хорошо ограненные кристаллы.

Кристаллы натроксалата имеют призматический габитус и вытянуты вдоль оси *c*. Гониометрическими измерениями на них установлены следующие простые формы (в порядке убывания частоты встречаемости): {110}, {001}, {010}, {100}, {221}. Отдельные кристаллы представляют собой двойники, сростающиеся по (100). Двойниковой осью является ось *c*. Кристаллы натроксалата прозрачные или слегка мутноватые, светло-желтые с зеленоватым или розоватым оттенком, в тонких сколах минерал практически бесцветный, в агрегатах светло-кремовый. Спайность совершенная по (100), средняя по (001) и (221). Излом ступенчатый. Минерал хрупкий. Твердость 3 по шкале Мооса. Плотность, определенная объеметрическим методом (метод М. М. Василевского), 2,32 (3) г/см<sup>3</sup>, вычисленная – 2,338 г/см<sup>3</sup>. Легко растворим в воде и слабых кислотах. Водный раствор имеет щелочную реакцию (рН = 8–9). Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления измерены иммерсионным методом:  $n_p = 1,415$  (2),  $n_m = 1,524$  (2),  $n_g = 1,592$  (2). По данным кристаллооптического исследования на федоровском столике,  $2V = 72$  (1)°, плоскость оптических осей перпендикулярна плоскости (010),  $b = Ng$ ,  $c \wedge Np = 20^\circ$  в тупом углу  $\beta$ . Дисперсия  $r < v$  средняя.

ИК-спектр натроксалата (рис. 1) содержит характерный для оксалатов набор узких полос поглощения, из которых наиболее интенсивными являются полосы 520, 775, 1320, 1340 и 1640 см<sup>-1</sup>. Дериwатограмма минерала (рис. 2) характеризуется следующими особенностями. На кривой ДТА четко выражены экзотермический эффект при 550°C и эндотермический эффект при 880°C. Первый из них сопряжен с минимумом на кривой ДТГ и резким перегибом кривой ТГ. Указанные эффекты обусловлены тем, что при 550°C происходят частичная диссоциация натроксалата и его переход в карбонат состава Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, сопровождаемый удалением окиси углерода, которая в присутствии атмосферного кислорода мгновенно окисляется до CO<sub>2</sub> с выделением тепла. При температуре 880°C происходит плавление и частичное испарение Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Потеря массы образца, прокаленного до 1000°C, составила 24,1 %, что заметно больше теоретического содержания в нем окиси углерода (20,1 %), удаляющейся при реакции Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CO ↑ = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Это можно объяснить частичным испарением карбоната натрия после его плавления, а также механическим выбросом твердого вещества из тигля в момент бурно протекающей реакции диссоциации натроксалата при 550°C.

Исследование натроксалата было в значительной мере облегчено наличием

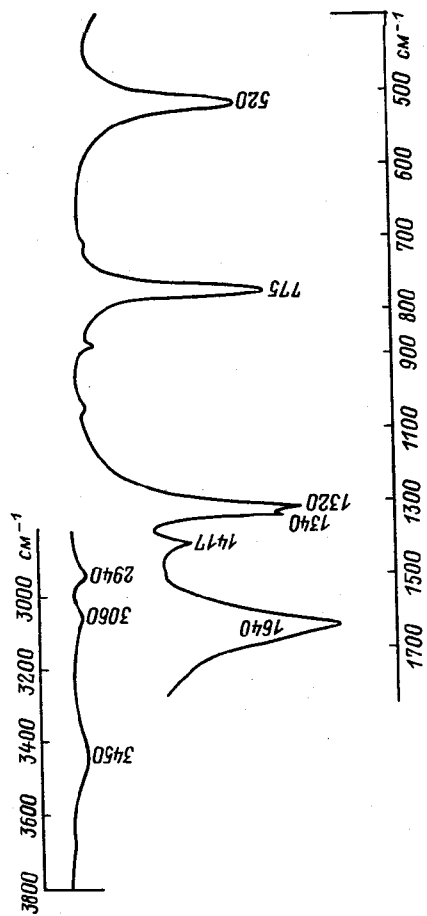


Рис. 2. ИК-спектр натроксалага.

Fig. 2. IR spectrum of natroxalate.

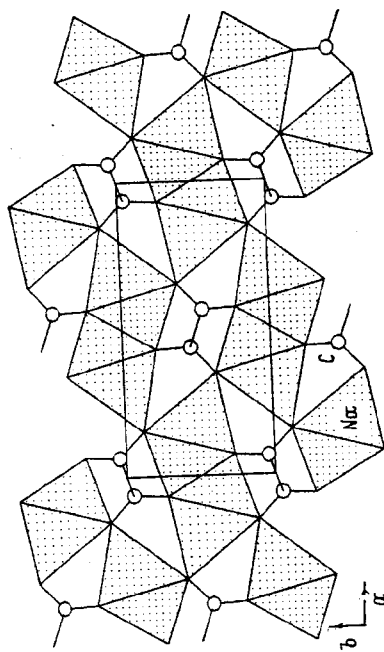


Рис. 3. Кристаллическая структура искусственного аналога натроксалага в проекции на (001).

Fig. 3. Crystal structure of synthetic compound analogous to natroxalate in projection on (001).

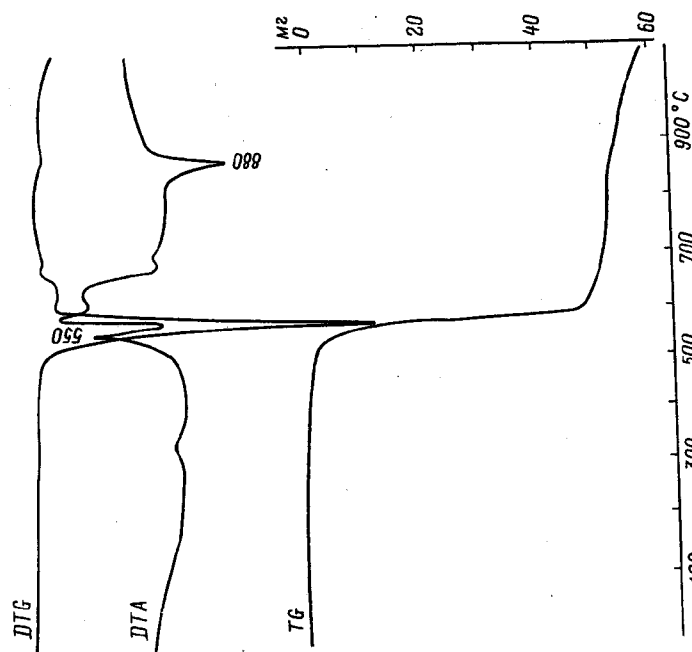


Рис. 1. Дериватограмма натроксалага.

Навеска 246.5 мг, потеря массы 59.5 мг  $\approx$  24.1 %.

Fig. 1. Derivatogram of natroxalate.

данных о его синтетическом аналоге. Последний, по данным монокристалльного рентгеноструктурного исследования (Jeffrey, Parry, 1954; Reed, Olmstead, 1981), относится к моноклинной системе, пространственная группа  $P2_1/a$ ,  $a = 10.375$ ,  $b = 5.243$ ,  $c = 3.449$  Å,  $\beta = 92.66^\circ$ ,  $V = 187.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Параметры ячейки, уточненные по рентгенограмме порошка, имеют следующие значения:  $a = 10.420$ ,  $b = 5.2552$ ,  $c = 3.4799$  Å,  $\beta = 93.1^\circ$ ,  $V = 190.28$  Å<sup>3</sup> (JCPDS N 20-1149). Приведенные в цитируемых работах таблицы координат атомов использованы нами для построения компьютерного изображения кристаллической структуры  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (рис. 3), полученного в Институте кристаллографии РАН по программе Полиэдры. Основу рассматриваемой структуры составляют планарные группы  $\text{C}_2\text{O}_4$ , которые располагаются субпараллельно плоскости (001) и связаны между собой атомами натрия в трехмерный каркас. Кислородные полиэдры вокруг атомов натрия представлены искаженными октаэдрами.

Рентгенограммы порошка натроксалата и искусственного оксалата натрия сопоставлены в табл. 2. Эти результаты свидетельствуют о несомненной структурной идентичности обеих фаз и позволяют рассматривать натроксалат как минерал моноклинной сингонии с той же, что и у синтетического аналога, пространственной группой  $P2_1/a$ . Вычисленные по рентгенограмме параметры элементарной ячейки минерала имеют следующие значения:  $a = 10.426$  (9),  $b = 5.255$  (5),  $c = 3.479$  (3) Å,  $\beta = 93.14$  (8)°,  $V = 190.3$  (7) Å<sup>3</sup>, т. е. практически не отличаются от параметров искусственного оксалата натрия (табл. 1).

Состав натроксалата изучен методами мокрой химии (аналитик Н. А. Корсакова). Определение катионов (Na, Ca, K) и оксалат-иона производилось соответственно атомно-абсорбционным методом и перманганатометрией. По данным выполненного анализа, минерал содержит следующие компоненты:

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сумма
Содержание, мас.%	34.29	<0.015	<0.015	65.63	99.92
Атомные количества катионов	1.4915	<0.0003	<0.0003	1.4912	2.9827

Найденный состав пересчитывается при  $\Sigma_{\text{кат.}} = 4$  на эмпирическую формулу  $\text{Na}_{2.0002}\text{K}_{<0.0004}\text{Ca}_{<0.0004}\text{C}_{1.9998}\text{O}_4$ , почти не отличающуюся от идеальной  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , которой соответствуют следующие теоретические содержания компонентов, мас. %: Na<sup>+</sup> 34.31, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 65.69, сумма 100.00.

Геологические условия нахождения изученного минерала, в частности его тесный парагенезис с поздним волокнистым эгирином и десятиводным карбонатом натрия натроном, позволяют рассматривать натроксалат как гидротермальный минерал, кристаллизующийся на заключительной стадии формирования ультраагпаитовых пегматитов и гидротермалитов. Интересно отметить, что это – первый в природе безводный минерал класса оксалатов. Все ранее установленные минералы из класса оксалатов являются водосодержащими. Таковы (в алфавитном порядке):

вертушковит<sup>3</sup>  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 глушинскит  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 гумбольдтин  $\text{Fe}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 жемчужниковит  $\text{NaMgAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$   
 мингуэит  $\text{K}_3\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 мулуит  $\text{Cu}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$   
 оксаммит  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 степановит  $\text{NaMgFe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$   
 уитлейит  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<sup>3</sup> Биогенный минерал, не утвержденный КНМ ММА.

узвеллит  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
узделлит  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Литературные данные свидетельствуют о распространении перечисленных минералов преимущественно в осадочных породах, где они образуются в основном при выветривании угольных пластов. В совершенно иной, гипогенной обстановке образуются минералы ультраагпаитовых пегматитов и гидротермалитов, являющихся дифференциатами сверхглубинных щелочных магм (Жогарко, 1977; Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995). Образованию натроксалата в этой обстановке, по-видимому, способствовали резко восстановительные условия формирования ультраагпаитовых пород (Гафт и др., 1982).

Ранее уже обращалось внимание на чрезвычайно большое сходство минерального состава конечных высокощелочных нефелин-сиенитовых дериватов, с одной стороны, и отложений содовых озер типа формации Грин-Ривер в США – с другой, что можно рассматривать как яркий пример явления конвергенции гипогенных и экзогенных процессов минералообразования (Fahney, Mrose, 1962; Хомяков, Семенов, 1986; Хомяков, 1990, и др.). С учетом этого явления открытие натроксалата в пегматоидах ультраагпаитового типа нельзя считать случайным событием. Имеются все основания полагать, что данный минерал распространен не только в Ловозерском массиве, но и в Хибинах,<sup>4</sup> а также ряде других щелочных комплексов, где могут быть встречены и другие, в том числе ранее неизвестные, абиогенные органические минералы класса оксалатов.

Эталонный образец натроксалата передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана Российской академии наук (Москва). Регистрационный номер 1522.

В заключение автор выражает благодарность В. А. Блинову, Н. А. Корсаковой, В. Я. Кузнецову, В. И. Кузьмину, Г. О. Пилюяну и Р. К. Расцветаевой за помощь в получении некоторых важных характеристик изученного минерала.

#### Список литературы

- Гафт М. Л., Горобец Б. С., Хомяков А. П. Люминесцентные кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные индикаторы в минералах ультраагпаитовых пород // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 6. С. 1445–1450.
- Жогарко Л. Н. Проблемы генезиса агпаитовых магм. М.: Наука, 1977. 294 с.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Хомяков А. П., Семенов Е. И. О конвергентности агпаитовой минерализации в дериватах фойяитов и отложениях содовых озер // Кристаллохимия минералов. София: Изд. Болг. Акад. наук, 1986. С. 441–443.
- Fahney J. J., Mrose M. E. Saline minerals of the Green River formation // U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1962. Vol. 405. P. 1–50.
- Jeffrey G. A., Parry G. S. The crystal structure of sodium oxalate // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. N 21. P. 5283–5286.
- Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaitic alkaline rocks. Oxford: Clarendon Press, 1995. 234 p.
- Reed D. A., Olmstead M. M. Sodium oxalate structure refinement // Acta Cryst. 1981. Vol. B37. Part 4. P. 938–939.

Поступила в редакцию  
27 июня 1995 г.

<sup>4</sup> По данным И. В. Пекова, В. Н. Яковенчука и А. С. Подлесного (устное сообщение), минерал, подобный или тождественный натроксалату, встречен ими в виде единичного призматического кристалла в одном из проявлений гипогенных карбонатов натрия на горе Кукисвумчорр Хибинского массива.