

## ГРУППА РОШЕРИТА И ЕЁ НОВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ АТЕНСИОИТ $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\square\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}^1$

Н.В. Чуканов

Институт проблем химической физики (ИПХФ) РАН, Черноголовка, [chukanov@icp.ac.ru](mailto:chukanov@icp.ac.ru)

Р.К. Расцветаева

Институт кристаллографии РАН, Москва, [rast@ns.crys.ras.ru](mailto:rast@ns.crys.ras.ru)

Ш. Мёккель

Alpha-Geophysik in Sachsen, Буркесгорф, Германия

А.Е. Задов

НПО «Регенератор», Москва

Л.А. Левицкая

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Новый минерал атенсиоит, триклинный член группы рошерита, найден в гранитном пегматите близ г. Линополис (Linópolis), штат Минас Жераис, Бразилия, в ассоциации с альбитом, кварцем, лепидолитом, бериллоном, мораззитом, ушковымитом. Минерал назван в честь Даниэля Атенсио, профессора минералогии Института геологических наук Университета г. Сан Пауло (Бразилия). Минерал образует субпараллельные агрегаты плохо образованных кристаллов длиной до 3 мм, зеленовато-бурого цвета, а также сфероидальные агрегаты диаметром до 8 мм. Хрупкий, твёрдость по Моосу 4.5, спайность не наблюдается, излом неровный. Плотность, измеренная методом уравновешивания в тяжёлых жидкостях, равна  $D_{\text{изм}} = 2.86(1)$  г/см<sup>3</sup>. По данным волюмометрических измерений,  $D_{\text{изм}} = 2.84(1)$  г/см<sup>3</sup>,  $D_{\text{выч}} = 2.829$  г/см<sup>3</sup>. Минерал оптически отрицательный, двусный;  $n_p = 1.613(2)$ ,  $n_m = 1.620(2)$ ,  $n_g = 1.626(2)$ .  $2V_{\text{изм}} = 60(10)^\circ$ ;  $2V_{\text{выч}} = 85^\circ$ . Плеохроизм: по  $n_p$  и  $n_g$  – бурый, по  $n_m$  окраска тёмная, зеленовато-бурая. Приведён ИК-спектр. Кристаллическая структура изучена на монокристалле ( $R = 0.051$ ). Атенсиоит триклинный, пр. гр. P1; параметры элементарной ячейки:  $a$  6.668(1) Å,  $b$  9.879(2) Å,  $c$  9.883(1) Å,  $\alpha$  73.53(1)°,  $\beta$  85.60(1)°,  $\gamma$  86.93(1)°;  $V = 622.1(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 1$ . Кристаллохимическая формула с учётом данных мёссбауэровской спектроскопии:  $\text{Ca}_2[\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\square_{0.2}][\text{Mg}_{0.2}\square_{0.8}][\text{Mg}_{1.1}\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_{0.4}^{2+}][\text{Fe}_{1.1}\text{Mg}_{0.9}]\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Химический состав (среднее из 3 локальных рентгеноспектральных анализов; содержание BeO определено мокрым химическим анализом, H<sub>2</sub>O – методом Пенфилда, мас.%; Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> – из мёссбауэровских данных): CaO 9.91, MgO 8.54, MnO 1.30, FeO 13.44, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.92, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.41, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 40.28, BeO 9.30, H<sub>2</sub>O 13.2, сумма 100.30. Эмпирическая формула:  $\text{Ca}_{1.87}\text{Mg}_{2.24}\text{Mn}_{0.19}\text{Fe}_{1.98}^{2+}\text{Fe}_{0.52}\text{Al}_{0.08}\text{Be}_{3.93}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{4.22}\cdot 5.63\text{H}_2\text{O}$ . Сильные линии рентгенограммы  $d$ , Å (l; hkl): 9.47(41; 010), 5.92(100; 0-11), 3.31 (34; -1-21, 1-21), 3.17(53; 210), 2.784(86; -103), 2.639(30; -202), 2.202(32; -1-32, -124).  $1-K_p/K_c = 0.001$  (для  $D_{\text{выч}}$ );  $1-K_p/K_c = 0.008$  (для  $D_{\text{изм}}$ ). Эталонный образец атенсиоита хранится в музее Горной академии (Mineralogical Museum, Technische Universität Bergakademie), г. Фрайберг, Германия; инв. № 80905.

Обосновано существование группы рошерита, включающей три изоструктурных моноклинных члена (рошерит, занациит и грайфенштейнит) и новый триклинный минерал атенсиоит.

В статье 4 таблицы, 5 рисунков и список литературы из 17 наименований

**Рошерит** был впервые обнаружен в мигроловых пегматитах гранитного массива Грайфенштейн (Greifenstein) близ города Эренфридерсдорф (Ehrenfriedersdorf) в Саксонии, Германия, в ассоциации с лакруаитом, чилдренитом и другими фосфатами и описан как моноклинный минерал, водный фосфат Mn, Ca, Al и Fe (Slaví k, 1914). Позже в составе рошерита был обнаружен бериллий, а также была уточнена симметрия этого минерала – *CC* или *C2/c* (Lindberg, 1958). До расшифровки кристаллической структуры рошериту приписывалась общая формула  $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Be}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , причём если для минерала из Грайфенштейна  $\text{Ca} : \text{Mn} : \text{Fe} = 1.11 : 1.11 : 0.78$ , то для ряда других образцов отмечалось преобладание Fe над Ca и Mn. В частности, для «рошерита» из рудника Невел

(Nevel) близ Ньюри (Newry) (штат Мэн, США)  $\text{Ca} : \text{Mn} : \text{Fe} = 1.00 : 0.68 : 1.32$ , а для минерала из рудника Сапукая (Sapucaia) близ города Галилея (Galileia), штат Минас Жераис, Бразилия,  $\text{Ca} : \text{Mn} : \text{Fe} = 0.75 : 0.80 : 1.45$  (Lindberg, 1958). Согласно М.Л. Линдбергу, в составе рошерита Ca, Mn и Fe могут замещать друг друга в широких пределах. Высокожелезистый аналог рошерита с  $\text{Ca} : \text{Mn} : \text{Fe} = 0.93 : 0.03 : 2.04$  был описан на месторождении Гуннслэйк (Gunnislake), Корнуолл, Англия (Clarck *et al.*, 1983). Повторное изучение минерала из Гуннслэйка авторами настоящей работы с использованием методов ЯГР и рентгеноспектрального анализа показало, что всё железо в нём находится в двухвалентном состоянии и его эмпирическая формула следующая:  $\text{Ca}_{2.05}(\text{Fe}_{1.35}^{2+}\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.14}\text{Mg}_{0.07}\Sigma_{4.72})\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{3.7}\text{nH}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup>Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) 21 января 2005 года

Впоследствии в образце из пегматита Лавра да Ила (Lavra da Ila) на руднике Пиринеус (Pirineus) в штате Минас Жераис, Бразилия, был обнаружен Mg-доминантный аналог рошерита. Расшифровка его структуры (Fanfani *et al.*, 1975) показала, что кальций занимает собственную позицию, пространственно отделяясь от октаэдрически координированных катионов Mg, Fe, Mn, Al. Упрощённая формула этого минерала (моноклинного, пр. гр. *C2/c*), получившего впоследствии название **занацциит** (Leavens *et al.*, 1990; Atencio, 2000), может быть записана в следующем виде:



Нами занацциит идентифицирован методами ИКС и микрозондового анализа в образце из пегматита Ларауэра Клайм (Laraújeira Claim), близ города Галилея (Galileia), Минас Жераис, Бразилия, где минерал образует сферолиты, нарастающие на полевой шпат. Один из изученных образцов с этого месторождения по составу приближается к магнезиальному крайнему члену; его эмпирическая формула следующая:  $(\text{Ca}_{1.84}\text{Mn}_{0.14}\text{Sr}_{0.02})(\text{Mg}_{4.87}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.06}\text{Fe}_{0.03})_{\Sigma 5.04}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Цинксодержащая разновидность занацциита установлена нами в месторождении Дженипапо (Jenipapo, Itinga), Минас Жераис, Бразилия, в ассоциации с кварцем и мусковитом. Эмпирическая формула изученного образца может быть записана в виде:  $\text{Ca}_{2.02}(\text{Mg}_{1.63}\text{Fe}_{1.18}\text{Zn}_{0.68}\text{Al}_{0.30}\text{Mn}_{0.26})_{\Sigma 4.25}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

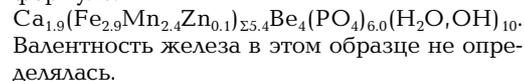
Изоструктурный с занацциитом  $\text{Fe}^{2+}$ -доминантный минерал, найденный нами в мариолах пегматоидных гранитов массива Грайфенштейн (Саксония, Германия), недавно был утверждён КНМНМ ММА под названием **грайфенштейнит** (Чуканов и др., 2002). На этом месторождении рошерит и грайфенштейнит нередко находятся в одной ассоциации, вместе с виитаньеймитом, чилдренитом, кварцем, апатитом, гердеритом и эльбаитом, а иногда образуют Fe- и Mn-доминантные зоны в одном кристалле. Отношение Fe:Mn в минералах варьирует в широких пределах; при этом содержания других элементов и рентгенографические характеристики изменяются незначительно, на основании чего был сделан вывод об изоструктурности грайфенштейнита и рошерита (Чуканов и др., 2002). Рентгеноструктурное исследование рошерита, выполненное на монокристалле из Грайфенштейна (образец **2925 Sa** из Музея минералогии и геологии, Дрезден, Германия) подтвердило это предположение (Расцветова и др., 2005).

Кроме перечисленных изоструктурных моноклинных минералов (с преобладанием соответственно Mn, Mg и  $\text{Fe}^{2+}$ ), известен аналог рошерита с преобладанием  $\text{Fe}^{3+}$  в группе октаэдрических катионов (Lindberg, 1958; Atencio *et al.*, 2005).

В последние годы значительно расширилась география находок минералов группы рошерита. Так, в базе данных MINDAT упомянуто около 25 месторождений, в которых достоверно известны минералы этой группы; большинство из них находится на территории Бразилии и США. Обзор минералов группы рошерита из пегматитов Бразилии дан в работе Atencio *et al.* (в печати). Ряд находок перечислен в статье (Chukanov *et al.*, 2003). Интересна также находка грайфенштейнита с содержанием ZnO около 4 вес.% на руднике Пиринеус (Pirineus mine) в Бразилии (Барина и др., 2004). По нашим данным (согласно результатам микрозондовых анализов, мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа), эмпирическая формула этого минерала, рассчитанная на  $\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6$  при условии баланса валентностей, имеет вид  $\text{Ca}_{2.0}(\text{Fe}_{1.8}^{2+}\text{Fe}_{0.6}^{3+}\text{Mn}_{1.1}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{Mg}_{0.2})_{\Sigma 4.7}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_{6.0}(\text{OH})_{4.4}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Грайфенштейнит был также идентифицирован нами на месторождении Брандрюкен (Brandrücken), Каринтия, Австрия. Здесь этот минерал образует сферолиты серо-зелёного цвета. Микрозондовый анализ его с учётом соотношения  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 88.4:11.6$  (по данным мёссбауэровской спектроскопии) рассчитывается на следующую эмпирическую формулу:  $\text{Ca}_{2.01}(\text{Fe}_{3.25}^{2+}\text{Fe}_{0.43}^{3+}\text{Mn}_{0.46}\text{Al}_{0.27}\text{Mg}_{0.18}\text{Sr}_{0.02})_{\Sigma 4.61}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_{6.00}(\text{OH})_{4.04}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \approx 6$ ).

По сообщению А.В. Волошина, рошерит был идентифицирован рентгенографически в образцах, собранных в 1991 г. в фосфатной зоне редкометального пегматита на месторождении Унгурсай (Казахстан). Здесь этот минерал образует плотные сферолиты тонколучистого строения в ассоциации с карбонатапатитом, эсфоритом и гердеритом. По составу минерал высокожелезистый вплоть до преобладания железа над марганцем и магнием. Изученный нами образец из Унгурсая, по данным микрозондового анализа, характеризуется устойчивым составом, приблизительно отвечающим следующей эмпирической формуле:



Кроме моноклинных минералов группы рошерита, известны триклинные их аналоги. Для триклинного аналога рошерита (Mn-до-

Таблица 1. Возможные локальные ситуации на стыке двух D-октаэдров (на примере структуры рошерита)

2D	X
□ + □	H <sub>2</sub> O
Mg + □	ОН
Al + □	ОН
Mg + Mg	О
Al + Mg	О
Al + Al	О

минантного) из рудника Фут (Foote mine), штат Северная Каролина, США решена кристаллическая структура (Fanfani *et al.*, 1977). Имеются также упоминания о находках триклинного Fe-доминантного минерала группы рошерита в ряде месторождений Бразилии (Leavens *et al.*, 1990; Atencio *et al.*, 2005), триклинного «рошерита» в сподуменовых пегматитах Австрии (Taucher *et al.*, 1992).

Авторы описания последнего минерала не приводят данных по его химическому составу. Параметры элементарной ячейки, определённые из рентгенограммы порошка, равны:  $a$  15.882Å,  $b$  11.901Å,  $c$  6.771Å,  $\alpha$  91.03°,  $\beta$  94.46°,  $\gamma$  90.05°;  $V$  1275.7Å<sup>3</sup>. Минерал ассоциирует с кварцем, полевым шпатом, мусковитом, сподуменом, цеолитами фэйрфилдитом-месселитом, вайнебенейтом, уралолитом, пиритом, сфалеритом.

### Кристаллохимия минералов группы рошерита

По данным рентгеноструктурного анализа минералы группы рошерита распадаются на две подгруппы, различающиеся по симметрии.

Большинство изученных образцов характеризуется пространственной группой  $C2/c$  (Fanfani *et al.*, 1975; Чуканов и др., 2001; Расцветаева и др., 2002, 2004а; Барина и др., 2004; Atencio *et al.*, 2005; Расцветаева и др., в печати). В основе их структур лежит трёхмерный гетерополиэдрический каркас, образованный тетраэдрами PO<sub>4</sub> и BeO<sub>4</sub> и октаэдрами, центрированными Mg, Mn, Fe, Al, Zn. В полостях каркаса находятся атомы кальция, имеющие координационное число 7. Молекулы воды образуют «висячие вершины» Ca-семивершинника. Общая кристаллохимическая формула для моноклинных минералов группы рошерита может быть записана в виде

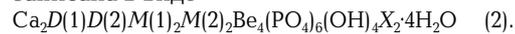
$Ca_2D_2M_4Be_4(PO_4)_6(OH)_4X_2 \cdot 4H_2O$  (1), где  $D$  и  $M$  – октаэдрические катионы Mg,

Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al (в подчинённом количестве может присутствовать также Zn); позиция  $D$  существенно вакантна, степень её заполнения обычно лежит в пределах от 1/3 до 1/2;  $X$  = ОН или H<sub>2</sub>O. Основу структуры (рис. 1) составляют четверные кольца, образованные двумя тетраэдрами PO<sub>4</sub> и двумя – BeO<sub>4</sub>. Кольца соединяются между собой дополнительными тетраэдрами PO<sub>4</sub> в цепочки, тянущиеся вдоль [100].  $D$ -октаэдры, связанные друг с другом через общие  $X$ -вершины, также образуют цепочки, но идущие вдоль короткого периода  $c \sim 7$ Å (перпендикулярно оси 2 порядка). Эти вершинно-связанные октаэдрические цепочки соединяют между собой пары рёберно-связанных  $M$ -октаэдров в колонки вдоль диагонали ячейки [110]. Тетраэдрическая и октаэдрическая постройки связаны между собой мостиками P-О- $M(D)$  и Be-ОН- $M$  с образованием трёхмерного каркаса.

Позиция  $X$  является общей для двух  $D$ -октаэдров и одного полиэдра CaO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> $X$  и находится на оси 2 порядка. Её состав зависит от состава позиции  $D$ , как это показано на примере рошерита в таблице 1. Поскольку при статистическом заполнении двух  $D$ -позиций чаще всего реализуются варианты с участием вакансий в одной из них, то заполнение  $X$ -позиции атомом О маловероятно.

Минералы, относящиеся к данной подгруппе, различаются по преобладающему  $M$ -катиону: в рошерите  $M$  = Mn<sup>2+</sup>, в занациците  $M$  = Mg, в грайфенштейните  $M$  = Fe<sup>2+</sup>.

Ко второй подгруппе относятся триклинные члены группы рошерита (Fanfani *et al.*, 1977; Leavens *et al.*, 1990; Taucher *et al.*, 1992; Расцветаева и др., 2004). Структуры этих минералов топологически аналогичны структурам их моноклинных аналогов, однако понижение симметрии приводит к распаду позиций  $D$  и  $M$  на пары неэквивалентных позиций, которые могут заселяться по-разному. Таким образом, общая формула для минералов этой подгруппы может быть записана в виде



По сравнению с моноклинными аналогами, в триклинных членах количество независимых позиций фосфора возрастает с 2 до 3, бериллия – с 1 до 2, групп ОН (на стыке  $M$ -октаэдров и Be-тетраэдров) – с 1 до 2, молекул H<sub>2</sub>O (входящих в Ca-полиэдр) с 1 до 2. Позиции  $D(1)$  и особенно  $D(2)$  сохраняют тенденцию к вакансионности при общем их заполнении не более 1/2.

Сравнительные кристаллохимические данные для структурно изученных минералов группы рошерита приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительные кристаллохимические характеристики минералов группы рошерита

Название	Параметры элементарной ячейки	Пр. гр.	Кристаллохимическая формула
Занацит <sup>1</sup>	$a = 15.874\text{\AA}$ , $b = 11.854\text{\AA}$ , $c = 6.605\text{\AA}$ , $\beta = 95.21^\circ$	$C2/c$	$\text{Ca}_2[\text{Mg}_{0.61}\text{Fe}_{0.40}\square_{0.99}]$ $[\text{Mg}_{2.38}\text{Fe}_{1.08}^{2+}\text{Al}_{0.31}\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{0.1}^{3+}]$ $\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Грайфенштейнит <sup>2</sup>	$a = 15.903\text{\AA}$ , $b = 11.885\text{\AA}$ , $c = 6.677\text{\AA}$ , $\beta = 94.68^\circ$	$C2/c$	$\text{Ca}_2[\text{Mn}_{0.7}^{2+}\square_{1.3}]$ $[(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.2}]_2$ $\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Грайфенштейнит <sup>3</sup>	$a = 15.941\text{\AA}$ , $b = 11.877\text{\AA}$ , $c = 6.625\text{\AA}$ , $\beta = 95.09^\circ$	$C2/c$	$\text{Ca}_2[\text{Mn}_{0.68}^{2+}\square_{1.32}]$ $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2.35}\text{Zn}_{0.72}\text{Mn}_{0.46}\text{Al}_{0.28}\text{Mg}_{0.19}]$ $\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Рошерит <sup>4</sup>	$a = 15.936\text{\AA}$ , $b = 11.964\text{\AA}$ , $c = 6.665\text{\AA}$ , $\beta = 94.78^\circ$	$C2/c$	$\text{Ca}_2[\text{Al}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mg}_{0.17}\square_{1.07}]$ $(\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.72})_2\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Атенсиоит <sup>5</sup>	$a = 9.883\text{\AA}$ , $b = 9.879\text{\AA}$ , $c = 6.668\text{\AA}$ , $\alpha = 86.93^\circ$ , $\beta = 85.60^\circ$ , $\gamma = 73.53^\circ$	$P\bar{1}$	$\text{Ca}_2[\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\square_{0.2}][\text{Mg}_{0.2}\square_{0.8}]$ $[\text{Mg}_{1.1}\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_{0.4}^{2+}][\text{Fe}_{1.1}^{2+}\text{Mg}_{0.9}]$ $\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
«Триклинный рошерит» <sup>6</sup>	$a = 15.921\text{\AA}$ , $b = 11.965\text{\AA}$ , $c = 6.741\text{\AA}$ , $\alpha = 91.04^\circ$ , $\beta = 94.21^\circ$ , $\gamma = 89.59^\circ$	$C\bar{1}$	$\text{Ca}_2[\square_1][\text{Fe}_{0.42}^{3+}\text{Al}_{0.13}^{3+}\text{Mn}_{0.12}^{3+}\square_{0.33}]$ $[\text{Mn}_{1.96}^{2+}\text{Ca}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}][\text{Mn}_{1.96}^{2+}\text{Ca}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}]$ $\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Примечания: <sup>1</sup>Leavens et al., 1990; <sup>2</sup>Расцветаева и др., 2002; <sup>3</sup>Zn-содержащая разновидность (Barinova et al., 2004; <sup>4</sup>Данные для образца с места первой находки рошерита: Расцветаева и др., 2005; <sup>5</sup>Расцветаева и др., 2004b; настоящая работа; <sup>6</sup>Fanfani et al., 1977 (минерал изоструктурен с атенсиоитом; переход к P-ячейке даёт  $a=9.992\text{\AA}$ ,  $b=9.924\text{\AA}$ ,  $c=6.741\text{\AA}$ ,  $\alpha=87.25^\circ$ ,  $\beta=86.02^\circ$ ,  $\gamma=73.85^\circ$ ).  
Для моноклинных минералов параметры элементарных ячеек даны в единой установке

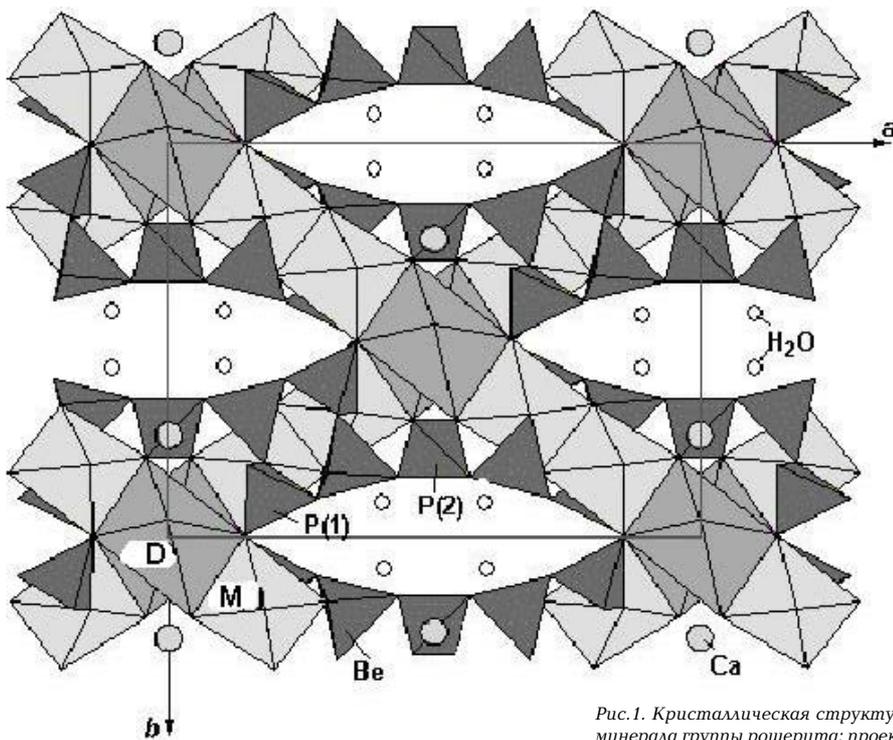


Рис. 1. Кристаллическая структура моноклинного минерала группы рошерита: проекция (001)



Рис. 2. Агрегат атенсиоита (диаметр сферолита 8 мм)

### Новый минерал атенсиоит

Атенсиоит был найден в гранитном пегматите близ г. Линополис (Linópolis), штат Минас Жераис, Бразилия, в ассоциации с альбитом, кварцем, лепидолитом, бериллолитом, мораззитом, ушковитом. Минерал назван в честь Даниэля Атенсио (Daniel Atencio), профессора минералогии Института геологических наук Университета г. Сан Пауло (Бразилия), внёсшего значительный вклад в изучение минералогии гранитных пегматитов Бразилии, в том числе минералов группы рошерита.

Атенсиоит образует субпараллельные агрегаты плохо образованных кристаллов длиной до 3 мм, зеленовато-бурого цвета, а также сфероидальные агрегаты диаметром до 8 мм (рис. 2). Хрупкий, твёрдость по Моосу 4,5, спайность не наблюдается, излом неровный. Плотность, измеренная методом уравновешивания в тяжёлых жидкостях, равна  $D_{\text{изм}}(1) = 2.86(1) \text{ г/см}^3$ . По данным волюмометрических измерений, плотность равна  $D_{\text{изм}}(2) = 2.84(1) \text{ г/см}^3$ . Вычисленное из эмпирической формулы значение плотности  $D_{\text{выч}} = 2.829 \text{ г/см}^3$ . Минерал оптически отрицательный, двуосный;  $n_p = 1.613(2)$ ,  $n_m = 1.620(2)$ ,  $n_g = 1.626(2)$ .  $2V_{\text{изм}} = 60(10)^\circ$ ;  $2V_{\text{выч}} = 85^\circ$ . Плеохроизм: по  $n_p$  и  $n_g$  – бурый, по  $n_m$  окраска тёмная, зеленовато-бурая.

При нагревании атенсиоита (навеска 23.7 мг) на термовесах АТВ-10 в вакууме до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью 20 град/мин теряется 13.5% массы.

Волновые числа полос в инфракрасном спектре атенсиоита (спектрофотометр SPECORD 75 IR, эталон – газообразный аммиак; s – сильная полоса; w – слабая полоса, sh – плечо;  $\text{см}^{-1}$ ): 3620 sh, 3480, 3340, 3290 sh, 2930 sh, 1735 sh, 1670 w, 1595 sh, 1530 sh, 1440 sh, 1110 sh, 1084 s, 1031 s, 1019 s, 990 sh, 822, 775 w, 721, 709, 614, 556, 522, 491, 449 w, 440 sh (рис. 3). По сравнению с рошеритом и грайфенштейнитом атенсиоит характеризуется дополнительными расщеплениями полос Р-О-валентных (дублет  $1031 + 1019 \text{ см}^{-1}$ ), Ве-О-валентных (дублет  $721 + 709 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний и валентных колебаний октаэдров (максимумы поглощения при  $522, 491$  и  $449 \text{ см}^{-1}$ ), что, очевидно, связано с понижением симметрии и увеличением количества независимых позиций Р, Ве и М-катионов. Присутствие в ИК-спектре полосы (Н-О-Н)-деформационных колебаний при  $1670 \text{ см}^{-1}$  однозначно свидетельствует о присутствии молекул воды в структуре минерала.

В мёссбауэровском спектре атенсиоита (модифицированный спектрометр Wissel, измерение проводилось в течение 170 часов параллельно в 512 каналах; см. рис. 4) присутствуют три дублета, относящиеся к трём типам ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , составляющих 64.2, 9.2 и 5.8% от общего содержания железа в минерале, и линия, относящаяся к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , на долю которых приходится 20.8% железа.

Кристаллическая структура атенсиоита изучена на монокристалле;  $R = 0.051$  (Расцветова и др., 2004b; см. рис. 5). Минерал триклинный, пространственная группа Р; параме-

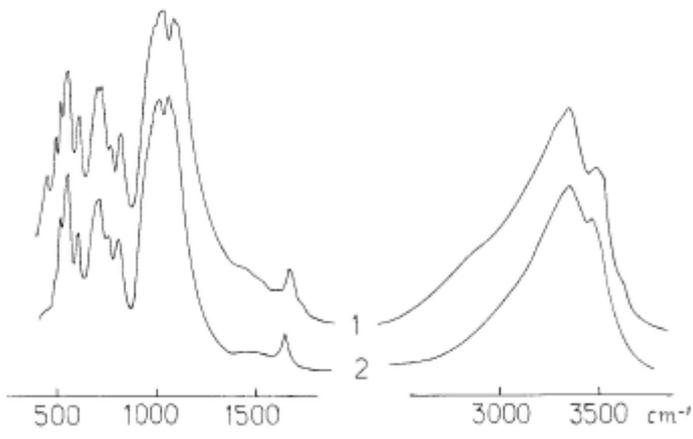


Рис. 3. Инфракрасные спектры атенсионта (1) и грайфенштейнита (2)

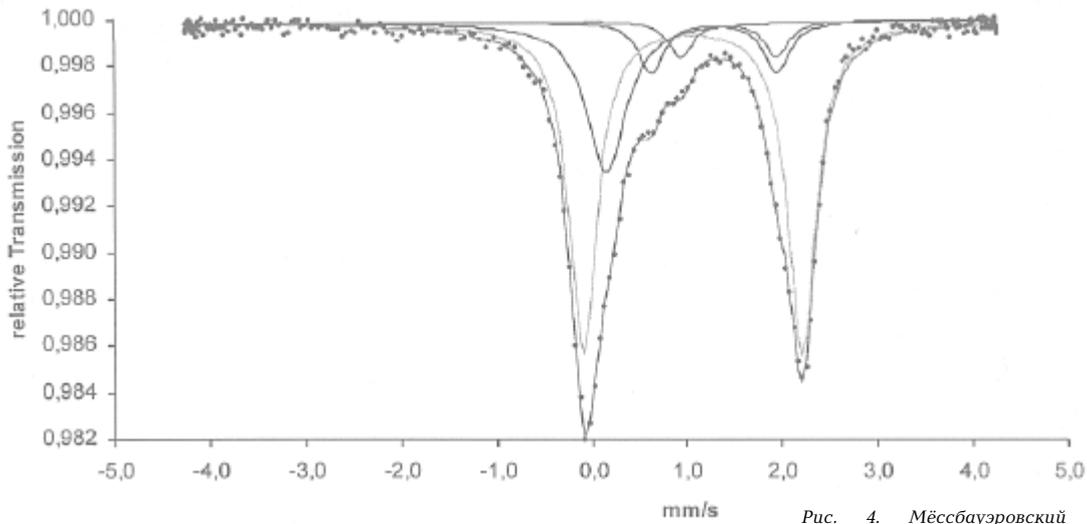


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр атенсионта

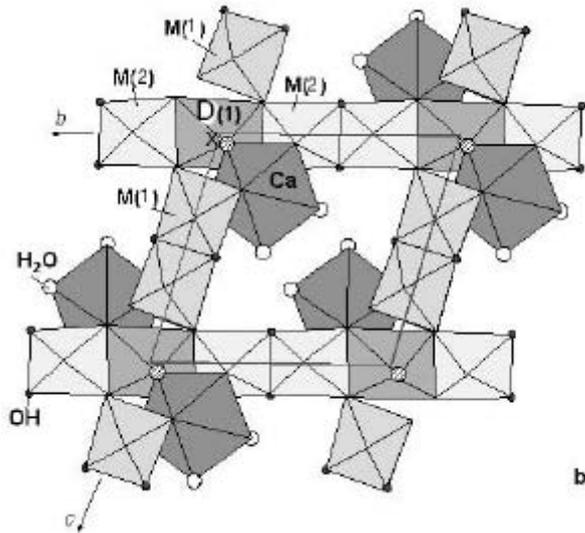


Рис. 5. Кристаллическая структура атенсионта: проекция (001). Существенно вакантный D(2)-октаэдр не показан. Белые кружки – молекулы воды; заштрихованные кружки – X-позиция

Таблица 3. Химический состав атенсионита

Компонент	Содержание,	Пределы содержания, мас. %
	мас. %	
CaO	9.91	9.78–9.99
MgO	8.54	8.35–8.75
MnO	1.30	1.22–1.41
FeO*	13.44	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3.92	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41	0.33–0.51
BeO	9.30	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40.28	40.11–40.52
H <sub>2</sub> O	13.20	
Сумма	100.30	

Примечания: содержания Na, K, Sr, Ba, Pb, Zn, Ti, REE, S, Cl – ниже порогов обнаружения микронзондовым методом (т.е. <0.03–0.05 %); содержание F < 0.3 %.

\*Общее измеренное содержание железа соответствует 16.97 мас. % FeO (пределы: 16.70–17.29); разделение на FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> произведено на основе данных мёссбауэровской спектроскопии

тры элементарной ячейки:  $a = 6.668(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.879(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.883(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.53(1)^\circ$ ,  $\beta = 85.60(1)^\circ$ ,  $\gamma = 86.93(1)^\circ$ ;  $V = 622.1(4) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 1$ . Атенсионит изоструктурен с триклинным аналогом рошерита (Fanfani *et al.*, 1977, см. табл. 2) с учетом перехода из большой С-ячейки (пространственная группа C) во вдвое меньшую примитивную Р-ячейку. Состав позиций в структуре атенсионита (в порядке, определяемом общей формулой (2)) описывается следующей кристаллохимической формулой:  $\text{Ca}_2[\text{Fe}_{0.5}^{2+} \text{Mn}_{0.2} \text{Al}_{0.1} \square_{0.2}] [\text{Mg}_{0.2} \square_{0.8}] [\text{Mg}_{1.1} \text{Fe}_{0.5}^{3+} \text{Fe}_{0.4}^{2+}] [\text{Fe}_{1.1}^{2+} \text{Mg}_{0.9}] \text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Распределение Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> по позициям дано с учётом данных мёссбауэровской спектроскопии. Главный дублет Fe<sup>2+</sup> (64.2% площади) отнесён к Fe<sup>2+</sup> в позициях D(1) и M(2) с учётом того факта, что общее содержание железа в этих позициях составляет 64% (1.6 атомов из 2.5). Дублеты, составляющие по площади 9.2% и 5.8%, имеют близкие мёссбауэровские параметры, и различия могут объясняться локальными ситуациями. Вместе они дают 15% и отнесены к Fe<sup>2+</sup> в позиции M(1). Оставшиеся 20.8% железа отвечают Fe<sup>3+</sup>, увеличивая таким образом общее количество железа в позиции M(1) до 0.9 атома.

Позиция X в соответствии с локальным балансом валентностей занята ОН-группами и молекулами H<sub>2</sub>O аналогично расчетам в таблице 1.

Химический состав атенсионита (микронзонд, среднее из 3 анализов; для BeO – мокрый химический анализ; содержание H<sub>2</sub>O определено методом Пенфилда при 1000°C в токе кислорода, поглотитель – ангидрон,

Таблица 4. Рентгенографические данные для атенсионита

I <sub>изм</sub>	d <sub>изм</sub> , Å	d <sub>выч</sub> , Å*	hkl
41	9.47	9.468	010
100	5.92	5.913	0-11
14	4.82	4.808	021
4	4.73	4.734, 4.729	020, 002
2	4.46	4.460	1-11
10	4.39	4.375	-1-11
3	3.99	3.975	102
10	3.84	3.826	0-21
8	3.74	3.741	-102
15	3.37	3.371	1-12
22	3.33	3.322	200
34	3.31	3.317, 3.314	-1-21, 1-21
53	3.17	3.168	210
13	3.08	3.073	-201
14	3.05	3.050	032
21	2.974	2.977	-211
23	2.964	2.957	0-22
4	2.859	2.863, 2.854	123, -113
86	2.784	2.780	-103
30	2.639	2.640	-202
6	2.542	2.547	1-31
4	2.409	2.405	231
5	2.367	2.368, 2.367	114, 040
19	2.340	2.340, 2.339	0-32, 0-23
23	2.246	2.248	-213
26	2.225	2.228	1-23
32	2.202	2.202	-1-32, -124
20	2.185	2.185, 2.184	-1-23, -104
8	2.053	2.055, 2.054, 2.050	-143, 214, -134
6	2.028	2.030, 2.027	241, 224
15	1.982	1.985, 1.981	-233, 3-20
12	1.916	1.918, 1.917, 1.916	234, -3-21, 3-21
2	1.886	1.887, 1.885, 1.885	331, 3-12, -2-23
2	1.816	1.819	-1-24
4	1.793	1.790	-331
12	1.769	1.770, 1.769, 1.768	3-13, -153, -2-14
3	1.730	1.729	251
8	1.689	1.691	341, 205, -3-13, 235
20	1.641	1.642, 1.640	062, 026
3	1.577		
2	1.533		
2	1.484		
1	1.451		
2	1.443		
1	1.354		
1	1.318		

Примечание: \*вычислено из структурных данных

аналитик А.С. Астахова, ИПХФ РАН) приведён в таблице 3 и соответствует эмпирической формуле (в расчёте на  $(\text{PO}_4)_6$ )  $\text{Ca}_{1.87}\text{Mg}_{2.24}\text{Mn}_{0.19}\text{Fe}_{1.98}^{2+}\text{Fe}_{0.52}^{3+}\text{Al}_{0.08}\text{Be}_{3.93}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{4.22}\cdot 5.63\text{H}_2\text{O}$ .

Упрощённая формула с учётом результатов рентгеноструктурного анализа и спектральных данных может быть записана в виде  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Mg}_2\text{Fe}_2^+\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ей отвечают следующие содержания компонентов:  $\text{BeO}$  9.28,  $\text{MgO}$  7.47,  $\text{CaO}$  10.40,  $\text{FeO}$  19.99,  $\text{P}_2\text{O}_5$  39.49,  $\text{H}_2\text{O}$  13.37, сумма 100.00 мас. %.

Рентгенограмма порошка атенсиоита (дифрактометр RIGAKU, монохроматическое  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение) хорошо индексируется в пространственной группе  $\text{P}\bar{1}$  с параметрами триклинной ячейки, найденными для монокристалла (табл. 4). Сходимость химического состава, оптических констант и плотности по Гладстону-Дейлу хорошая:  $1-K_p/K_c = 0.001$  для  $D_{\text{выч}}$ ;  $1-K_p/K_c = 0.008$  для среднего из двух значений  $D_{\text{изм}}$ .

Эталонный образец атенсиоита хранится в музее Горной академии (Mineralogical Museum, Technische Universität Bergakademie, г. Фрайберг, Германия; инв. № 80905).

## Литература

- Барнинова А.В., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Петрашко А. Уточнение кристаллической структуры Zn-содержащего грайфенштейнита // Кристаллография. **2004**. Т. 49. № 6. С. 1037-1041 (Barinova A.V., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pietraszko A. Refinement of the crystal structure of Zn-containing greifensteinite // Crystallography Reports. **2004**. V. 49, No. 6. P. 942-945).
- Расцветаева Р.К., Гурбанова О.А., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура грайфенштейнита  $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // ДАН. **2002**. Т. 383. № 3. С. 354-357 (Rastsvetaeva R.K., Gurbanova O.A., Chukanov N.V. Crystal structure of greifensteinite  $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // Doklady Chem. **2002**. V. 383. N 1-3. P. 78-81).
- Расцветаева Р.К., Барнинова А.В., Чуканов Н.В. Упорядочение Mn и Mg в минералах группы рошерита // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. Сборник трудов 7-го Межд. симпозиума ОМА-2004, **2004а**. С. 243-246.
- Расцветаева Р.К., Барнинова А.В., Чуканов Н.В., Петрашко А. Кристаллическая структура высокомагнезильного триклинного аналога грайфенштейнита // ДАН. **2004б**. Т. 398. № 4. С. 492-497 (Rastsvetaeva R.K., Barinova A.V., Chukanov N.V., Petraszko A. Crystal structure of a magnesium-rich triclinic analogue of greifensteinite // Doklady Chem. **2004b**. V. 398. N 1-3. P. 191-195).
- Расцветаева Р.К., Барнинова А.В., Чуканов Н.В., Верин И.А. Кристаллическая структура рошерита // ДАН. **2005**. Т. 403. № 6. С. 768-771 (Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Verin I.A. Crystal structure of roscherite // Doklady Chem. **2005**. V. 403. P. 160-163).
- Чуканов Н.В., Гурбанова О.А., Расцветаева Р.К. Катионное упорядочение в новом Fe-доминантном представителе семейства рошерита-занацциита // Тез. докл. III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Москва: ИК РАН, **2001**. С. 173.
- Чуканов Н.В., Мёккель Ш., Расцветаева Р.К., Загов А.Е. Грайфенштейнит  $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал из Грайфенштейна, Саксония // ЗВМО. **2002**. Ч. 131. № 4. С. 47-52.
- Atencio D. Type mineralogy of Brazil. Sao Paulo: Museo de Geociencias, Instituto de Geociencias, USP (Brazil). **2000**. 114 p.
- Atencio D., Coutinho J.M.V., Menezes L.A.D., Filho. Roscherite-group minerals from Brazil // Mineral. Rec. Axis. **2005**. V. 1. N 6. P. 1-18.
- Chukanov N.V., Möckel St., Rastsvetaeva R.K., Zadov A.E. Greifensteinite aus Sachsen, Österreich, Cornwall, USA, Brasilien und Kazachstan // Lapis. **2003**. Jg. 28. N 4. S. 39 (нем.).
- Clark A.M., Fejer E.E., Couper A.G., von Knorring O., Turner R.W., Barstow R.W. Iron-rich roscherite from Gunnislake, Cornwall // Miner. Mag. **1983**. V. 47. N 342. P. 81-83.
- Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P.F., Zanzari A.R. The crystal structure of roscherite // Tschermarks Miner. Petr. Mitt. **1975**. V. 22. P. 266-277.
- Fanfani L., Zanazzi P.F., Zanzari A.R. The crystal structure of triclinic roscherite // Tschermarks Mineral. Petrogr. Mitt. **1977**. V. 24. P. 169-178.
- Leavens P.B., White J.S., Nelen Y.A. Zanzaziite a new mineral from Minas Gerais, Brazil // Miner. Record. **1990**. V. 21. P. 413-417.
- Lindberg M.L. The beryllium content of roscherite from the Sapucaia Pegmatite Mine, Minas Gerais, Brazil, and from other localities // Amer. Miner. **1958**. V. 43. N 9. P. 824-838.
- Slaví k F. Neue Phosphate vom Greifenstein bei Ehrenfriedersdorf // Akad. Ceska, Bull. Intern. Acc. Sc. Boheme. **1914**. N 4. P. 108-23 (нем.).
- Taucher J., Walter F., Postl W. Mineralparagenesen in Pegmatiten der Koralpe. Teil 1: Die Lithium-Lagerstätte am Brandrücken, Weinebene, Koralpe, Kärnten. Die Minerale des feinkörnigen Spodumenpegmatits (MH-Pegmatit) // Matrixx, Mineralogische Nachrichten aus Österreich. **1992**. Jg. 1. N 1. S. 23-72 (нем.).