

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.752.13 + 548.736.453

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* д. чл. И. В. ЧУКАНОВ,** И. М. КУЛИКОВА,*** И. В. ЗУБКОВА,*
О. Д. КРОТОВА,* Н. И. СОРОКИНА,**** д. чл. Д. Ю. ПУЩАРОВСКИЙ*

НОВЫЙ МИНЕРАЛ БАРИООЛЬГИТ $Ba(Na, Sr, REE)_2Na[PO_4]_2$ И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, I. M. KULIKOVA, N. V. ZUBKOVA, O. D. KROTOVA, N. I. SOROKINA,
D. Yu. PUSHCHEAROVSKY. NEW MINERAL BARIO-OLGITE, $Ba(Na, Sr, REE)_2Na[PO_4]_2$
AND ITS CRYSTAL STRUCTURE

* Московский университет, 119899, Москва, Воробьевы горы

** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., п. Черноголовка

*** Институт минералогии, геохимии, кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) РАН,
121357, Москва, ул. Вересаева, 15

**** Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр-т, 59

New mineral bario-oligite, Ba-dominant analogue of oligite, was found in hyperagpaitic pegmatite «Palitra» at Mt. Kedykverpakhh, Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. It is associated with manaksite, natrosilite, villiaumite, aegirine, ussingite, sodalite, serandite, chkalovite, vuonnemite, etc. It occurs as grains up to 1.5×1 cm, rarely pyramidal-prismatic crystals (class 3) formed by faces: {100}, { $\bar{1}00$ }, {101}, { $\bar{1}01$ }, {10 $\bar{1}$ } and { $\bar{1}0\bar{1}$ }. Transparent, light green, streak white, lustre vitreous. Brittle, cleavage not observed. Mohs' hardness 4–4.5. Measured density 4.00, calculated 3.986 g/cm³. Optically uniaxial, negative, ω 1.628, ε 1.623. Chemical composition (electron probe, wt%) is: Na₂O 14.78, K₂O 0.87, CaO 0.32, SrO 16.57, BaO 31.17, MnO 0.39, La₂O₃ 2.41, Ce₂O₃ 1.90, Pr₂O₃ 0.10, Nd₂O₃ 0.16, SiO₂ 0.08, P₂O₅ 31.77, total 100.52. The empirical formula calculated on O₈ is: $(Na_{2.14}K_{0.08}Ca_{0.03}Mn_{0.02}Sr_{0.72}Ba_{0.91}La_{0.07}Ce_{0.05})_{\Sigma 4.02}P_{2.01}O_8$. The simplified formula ($Z = 1$): $Ba(Na, Sr, REE)_2Na[PO_4]_2$. Trigonal, $P\bar{3}$. Unit cell dimensions: $a = 5.549(1)$, $c = 7.032(2)$ Å, $V = 187.5(1)$ Å³. The strongest reflexes of X-ray powder pattern (d , Å– $[hkl]$) are: 7.044–22[001], 3.964–60[101, 011], 2.839–100[012], 2.774–100[110], 1.984–40[202], 1.611–26[21 $\bar{2}$, 122]. IR spectrum is given. The crystal structure was refined on single crystal, $R = 0.038$. Isostructural with oligite but different cation distribution has been found. Isomorphism $2Sr^{2+} \leftrightarrow Na^+ + REE^{3+}$ allows to suppose an existence of the compound $NaBa(Na_{1.5}REE_{0.5})[PO_4]_2$ as Sr-free end-member of the oligite — bario-oligite series. Type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

Барий и стронций часто рассматриваются в геохимии вместе как элементы с близким поведением. Однако их сходство проявляется далеко не всегда. В частности, формы концентрирования этих элементов в агпайтовых массивах различны. В щелочных магматических породах барий главным образом рассеян в полевых шпатах, где он замещает калий, и в гораздо меньших количествах содержится в минералах стронция (в первую очередь в лампрофилите). Основная масса стронция в этих породах присутствует в виде изоморфной примеси в кальциевых и натриевых минералах — в апатите, эвдиалите, лопарите, амфиболах. Геохимически значимые концентрации его собственного минерала — лампрофилита — встречаются сравнительно нечасто. В пегматитах агпайтовых массивов барий и стронций образуют де-

¹ Рассмотрено КНМНМ ВМО 1 декабря 2002 г. Утверждено КНМНМ ММА 4 апреля 2003 г.

сятки собственных минералов, в большинстве из которых изоморфная смесимость этих элементов ограничена. Характерные концентраторы стронция, бедные барием — нордит, анкилит, члены группы эвдиалита, томсонит и др.; минералы, накапливающие барий практически без стронция — шербаковит, лабунцовит, лейкофенит, эдингтонит и др. Однако в этих объектах известен и ряд минералов, для которых типичен широкий изоморфизм между барием и стронцием. Это члены серии лампрофиллит—баритолампрофиллит, представители групп пирохлора, бербанкита и маккельвиита.

Для относительно высокотемпературных ассоциаций ультраагпаитовых пегматитов характерны безводные фосфаты натрия и стронция — беловит $\text{Sr}_2\text{NaREE}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и ольгит $\text{Na}(\text{Sr},\text{Ba})\text{PO}_4$ (Хомяков и др., 1980; Хомяков, 1990; Пеков, 2001). Недавно у них обнаружены бариевые аналоги. Так, в щелочном комплексе Илимаусак в Южной Гренландии открыт изоструктурный с беловитом куаннерсуит-(Ce), $\text{Ba}_2\text{NaCe}(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$, а в настоящей статье охарактеризован барий-доминантный аналог ольгита. Этот минерал изучен нами из Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове и получил название **барьоольгит** (bario-oligite).

Условия нахождения. Барьоольгит найден в ультраагпаитовом пегматите «Палитра», вскрытом летом 2002 г. подземной выработкой на горе Кедыкверпахк в северо-западной части Ловозерского массива. Это крупнейший «сухой» ультраагпаитовый пегматит Ловозера: поздняя гидротермальная деятельность в нем практически не получила развития, и поэтому сохранились в свежем виде все ранние безводные гиперщелочные минералы. Пегматит имеет форму толстой линзы протяженностью 7 м при мощности более 1.5 м и залегает в породах расслоенного уртит-фойяит-луявритового комплекса. «Палитра» обладает зональностью. Вдоль верхнего контакта наблюдается оторочка нефелина мощностью до 12 см, которая книзу сменяется арфведсонито-эвдиалито-эгирино-микроклиновой зоной. Между крупными обособлениями главных минералов располагаются агрегаты нефелина, содалита, лоренценита, лампрофиллита и виллиомита. Эта зона мощностью до 1.5 м составляет более 70 % от всего вскрытого объема пегматита. Внутри ее локализованы гнезда, достигающие 1×0.7 м и сложенные комплексом самых высокощелочных минералов. Главными составляющими этой зоны являются содалит, анальцит, уссингит, виллиомит и натросилит, который образует индивиды до 30 см. В существенных количествах здесь находятся манаксит, микроклин, ломоносвит и натролит, а в качестве второстепенных компонентов присутствуют эгирин, вуоннемит, серандит, капустинит, сфалерит и стенструпин-(Ce). Акцессорные минералы — нордит-(Ce), ферронордит-(Ce), витусит-(Ce), фосинаит-(Ce), беловит-(Ce), барьоольгит, баритолампрофиллит, борнеманит, казаковит, манганнептунит, чкаловит, торостенструпин, налипоит, галенит, вюртцит, лёллинит, бартонит, хлорбартонит, троилит и др. Наиболее поздняя минерализация представлена незначительными количествами захаровита и реждита. Барьоольгит приурочен к манаксито-виллиомито-натросилитовым гнездам, причем наиболее часто его обособления находятся непосредственно внутри манаксита, кристаллы которого достигают здесь размера 20×8 см (!), или на его границе с натросилитом, виллиомитом, эгирином, вуоннемитом и чкаловитом. Весь парагенезис, содержащий новый минерал, представлен безводными минералами, включая крайне неустойчивые в присутствии H_2O натросилит и манаксит, и, вероятно, образовался путем кристаллизации последних порций пересыщенного Na и F «сухого» пегматитового расплава при температурах приблизительно $300\text{—}350$ °C.

Морфология и свойства. Барьоольгит дает зерна неправильной формы, обычно изометричные или уплощенные. Иногда они имеют шестиугольное сечение, а в размерах достигают 1.5×1 см. Очень редко встречаются вросшие в виллиомит ограниченные кристаллы (класс симметрии 3) длиной до 3 мм, вытянутые вдоль главной оси и образованные гранями тригональных призм $\{100\}$ и $\{T00\}$ и тригональных пирамид $\{101\}$, $\{T01\}$, $\{10\bar{1}\}$ и $\{T0\bar{1}\}$ (рис. 1). Визуально они напоминают кристаллы кварца, а неравное развитие граней разных пирамид на головках подчеркивает примитивную симметрию минерала.

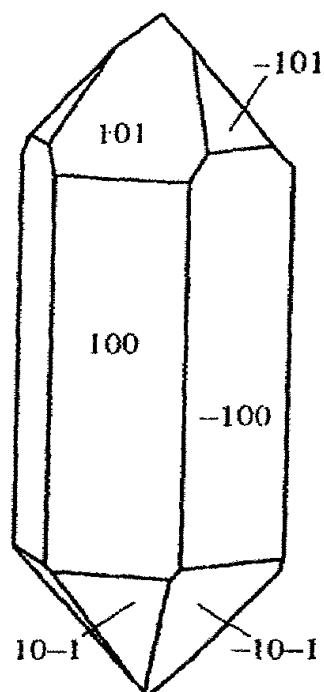


Рис. 1. Кристалл барииоолигита.

Fig. 1. Bario-oligite crystal.

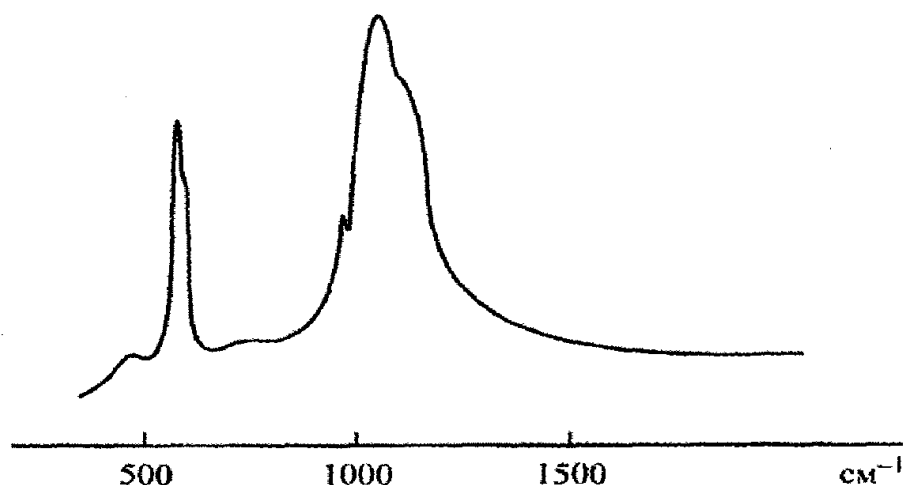


Рис. 2. ИК-спектр барииоолигита.

Fig. 2. IR spectrum of bario-oligite.

Барииоолигит — прозрачный минерал светло-зеленого цвета, с белой чертой и стекляннм блеском. В коротковолновых ультрафиолетовых лучах он проявляет яркую розово-оранжевую люминесценцию, а в длинноволновых — очень слабую розово-красную. Минерал хрупкий, твердость по Моосу 4—4.5. Спайность макроскопически не наблюдается, но под микроскопом видны два направления несовершенной спайности: по (001) и (hk0). Излом неровный. Плотность, измеренная методом уравнивания в тяжелых жидкостях, составляет 4.00(5), вычисленная — 3.986 г/см³. Оптически одноосный, отрицательный, $n_c = 1.623(2)$, $n_o = 1.628(2)$. Под микроскопом бесцветный, не плеохроирует.

ИК-спектр барииоолигита (рис. 2) близок к спектру олигита. Оба спектра очень простые и содержат лишь по три максимума поглощения в области 400—1200 см⁻¹: 1035, 946, 563 см⁻¹ (подчеркнуты наиболее интенсивные полосы). Сдвиг всех полос в спектре барииоолигита в низкочастотную область по сравнению с олигитом (табл. 1) — результат замещения Sr более крупным катионом Ba. Отсутствие полос поглощения в областях 1200—1700 и 3000—3800 см⁻¹ указывает на то, что минерал не содержит карбонатных, боратных и гидроксильных групп, а также молекул воды.

Химический состав барииоолигита определен электронно-зондовым методом (Camebax micro beam, 15 кВ, 30 нА, анализ в режиме растра, пучок расфокусирован до площадки 10 × 10 мкм). Средние по 12 точкам значения содержаний компонентов (мас.%; в скобках даны стандартные отклонения): Na₂O 14.78(0.4), K₂O 0.87(0.1), CaO 0.32(0.05), SrO 16.57(0.2), BaO 31.17(0.5), MnO 0.39(0.05), La₂O₃ 2.41(0.5), Ce₂O₃ 1.90(0.5), Pr₂O₃ 0.10(0.1), Nd₂O₃ 0.16(0.1), SiO₂ 0.08(0.05), P₂O₅ 31.77(0.4), сумма 100.52. Содержания Mg, Fe, Zn, Pb, Al, Y, Th, U, F, Cl, лантаноидов тяжелее Nd — ниже пределов обнаружения. Состав минерала выдержанный, без существенных вариаций. Эмпирическая формула, рассчитанная на O = 8 (Z = 1): (Na_{2.74}K_{0.08}Ca_{0.03}Mn_{0.02}Sr_{0.72}Ba_{0.91}La_{0.07}Ce_{0.05})_{Σ4.02}P_{2.01}O₈.

Рентгеновские данные. Рентгеновское исследование монокристалла барииоолигита выявило его тригональную симметрию, а уточнение кристаллической структуры подтвердило принадлежность минерала к пр. гр. P3, характерной для олигита (Соколова и др., 1984). Кристаллографические характеристики, а также основные параметры эксперимента и уточнения структуры барииоолигита приведены в табл. 2,

Сравнительная характеристика ольгита и бариоольгита
Comparative characteristics of olgite and bario-olgite

Характеристика	Ольгит	Бариоольгит
Развернутая структурная формула ($Z=1$)	$(\text{Sr}_{0.52}\text{Ba}_{0.48})(\text{Sr}_{0.58}\text{Na}_{0.42})(\text{Na}_{0.81}\text{Sr}_{0.19})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$	$(\text{Ba}_{0.94}\text{K}_{0.06})(\text{Na}_{0.50}\text{Sr}_{0.28}\text{REE}_{0.18}\text{Ca}_{0.04})(\text{Na}_{0.62}\text{Sr}_{0.38})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$
Идеализированная формула ($Z=1$)	$(\text{Sr}, \text{Ba})(\text{Sr}, \text{Na})(\text{Na}, \text{Sr})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$	$\text{Ba}(\text{Na}, \text{Sr}, \text{REE})(\text{Na}, \text{Sr})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$
Преобладающие катионы (по позициям)		
<i>M1</i>	Sr	Ba
<i>M2</i>	Sr	Na
<i>M3</i>	Na	Na
<i>M4</i>	Na	Na
Упрощенная брутто-формула для конечного члена	$\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Na})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$ (конечный член без Ba, REE)	$\text{Ba}(\text{Na}_{1.5}\text{REE}_{0.5})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$ (конечный член без Sr)
Симметрия, пространственная группа	Тригональная, <i>P3</i>	Тригональная, <i>P3</i>
Параметры элементарной ячейки:		
<i>a</i> , Å	5.565	5.549
<i>c</i> , Å	7.050	7.032
<i>V</i> , Å ³	189.1	187.5
Плотность, г/см ³	3.94	4.00
Оптические данные	Одноосный (-)	Одноосный (-)
<i>n_e</i>	1.623	1.628
<i>n_p</i>	1.619	1.623
Главные линии порошкограммы, <i>d</i> , Å— <i>l</i>	3.97—41 2.842—100 2.763—100 1.982—63 1.607—37	3.964—60 2.839—100 2.774—100 1.984—40 1.611—26
Частоты полос поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹	575 955 1065	563 946 1035
Источники	Хомяков и др., 1980; Соколова и др., 1984	Настоящая работа

координаты и температурные параметры атомов даны в табл. 3, а состав позиций и межатомные расстояния в координационных полиэдрах — в табл. 4.

По порошковой рентгенограмме (табл. 5) бариоольгит близок к ольгиту. Вычисленные из порошковых данных размеры элементарной ячейки нового минерала следующие: $a = 5.549(1)$, $c = 7.032(2)$ Å, $V = 187.5(1)$ Å³. Незначительная разница в величинах параметров ячеек бариоольгита и ольгита (табл. 1) связана с компактностью «сверхплотнейших» структур глазеритового типа, которая обуславливает незначительные вариации в межатомных расстояниях, а значит и в размерах полиэдров при катионных изоморфных замещениях (Moogé, 1976; Соколова и др., 1990). В то же время замена стронция барием — катионом со значительно большим атомным номером — заметно сказывается на частотах полос поглощения в ИК-спектрах, плотности и показателях преломления (табл. 1). Небольшое уменьшение величин межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки бариоольгита по сравнению с ольгитом (Хомяков и др., 1980; Соколова и др., 1984, 1990), скорее всего, является следствием того, что существенная часть (>15 %) крупных катионов Ba и Sr в новом минерале замещена более мелкими — Na, REE, Ca и Mn.

Кристаллическая структура и сравнительная кристаллохимия. В качестве исходной модели для уточнения кристаллической структуры бариоольгита

Кристаллографические характеристики барноольгита и данные эксперимента
по уточнению его кристаллической структуры

Crystallographic characteristics of bario-oligite and experimental data to improve its crystal structure

Параметры элементарной ячейки, * Å	$a=5.541(2)$ $c=7.020(3)$
Объем элементарной ячейки, * Å ³	$V=186.6$
Пространственная группа	$P3$
Излучение; λ , Å	$MoK\alpha$, 0.71069
μ , мм ⁻¹	9.995
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4F
Область съемки	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 13$
Θ_{max} , град.	45
Общее число отражений	1536
Число независимых отражений, $ F _{hkl} > 4\sigma F _{hkl}$	601
Число уточняемых параметров	73
Факторы расходимости $R(F)/R_w(F)$	0.038/0.022
Программа уточнения	JANA 98**

Примечание. * Данные, полученные для монокристалла; ** Petricek, Dusek, 1998.

Координаты атомов, кратность позиций (Q) и параметры атомных смещений ($U_{экр}$)
в структуре барноольгита

Coordinates of atoms, multiplicity of sites (Q) and parameters of atomic displacements ($U_{экр}$)
in the bario-oligite structure

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{экр}$, * Å ²
$M1$	0	0	0	1	0.0439(4)
$M2$	2/3	1/3	0.335(1)	1	0.0348(6)
$M3$	1/3	2/3	0.664(1)	1	0.0067(4)
$M4$	0	0	0.505(1)	1	0.0142(5)
$P(1)$	1/3	2/3	0.225(1)	1	0.0105(7)
$P(2)$	2/3	1/3	0.792(1)	1	0.026(1)
$O(1)$	0.795(1)	0.182(2)	0.702(1)	3	0.046(3)
$O(2)$	0.170(1)	0.821(1)	0.294(1)	3	0.051(2)
$O(3)$	1/3	2/3	-0.000(2)	1	0.035(3)
$O(4)$	2/3	1/3	-0.008(2)	1	0.039(3)

Примечание. * — Величины $U_{экр}$ рассчитаны на основе анизотропных тепловых атомных смещений.

была взята структура высокобариевой разновидности ольгита с составом $Na_{1.0}(Ba_{0.81}Sr_{0.19})(Na_{0.60}Sr_{0.40})(Na_{0.77}Sr_{0.23})(PO_4)_2$ (Соколова и др., 1990). Редкоземельные элементы условно заданы f -кривой церия. Полученный вариант распределения катионов по четырем неэквивалентным позициям $M1$, $M2$, $M3$ и $M4$ (табл. 3 и 4) установлен на основе уточнения их электронного содержания, соответствия структурной формулы данным электронно-зондового анализа, сохранения электронной-тральности формулы, а также приблизительного равенства средних межатомных

Характеристика координационных полиэдров в структуре барноольгита
 Characteristics of coordination polyhedra in the bario-oligite structure

Позиция	Состав	КЧ	Расстояния катион—кислород, Å		
			мин.	макс.	среднее
M 1	0.94Ba+0.06K	12	2.660(9)	3.199(2)	2.965
M 2	0.50Na+0.18Ce+0.28Sr+0.04Ca	10	2.40(1)	2.91(1)	2.78
M 3	0.62Na+0.38Sr	10	2.36(1)	3.01(9)	2.82
M 4	1Na	6	2.24(1)	2.32(1)	2.28
P (1)	1 P	4	1.58(1)	1.60(1)	1.59
P (2)	1 P	4	1.40(1)	1.48(1)†	1.46

Таблица 5

Результаты расчета порошковой рентгенограммы барноольгита
 X-ray powder diffraction pattern of bario-oligite

$I_{изм.}$, %	$d_{изм.}$, Å	$I_{выч.}$, %	$d_{выч.}$, Å	hkl
22	7.044	2	7.032	001
10	4.799	27	4.806	100
60	3.964	14	3.968	101, 011
100	2.839	62	2.838	012
100	2.774	100	2.775	110
13	2.580	2	2.581	111, 11 $\bar{1}$
20	2.344	9	2.344	003
19	2.272	9	2.274	021
9	2.177	2	2.178	112, 11 $\bar{2}$
7	2.106	4	2.107	013
40	1.984	28	1.984	202
3	1.815	2	1.816	120, 210
11	1.792	14	1.791	113, 11 $\bar{3}$
9	1.758	4	1.759	12 $\bar{1}$, 211
9	1.652	9	1.651	014, 104
26	1.611	20	1.614	21 $\bar{2}$, 122
10	1.601	16	1.602	300
2	1.566	1	1.562	301, 031
3	1.486	2	1.485	114, 11 $\bar{4}$
3	1.455	1	1.458	302, 032
4	1.435	2	1.436	21 $\bar{3}$, 123
10	1.419	8	1.419	204, 024
19	1.387	13	1.387	220
5	1.349	5	1.350	015, 105
10	1.247	10	1.246	13 $\bar{2}$, 312

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН УМ-1, Co_K -излучение, Fe-фильтр; * — вычислено из структурных данных (при выборе индексов hkl использовались рефлексы теоретической порошковой диаграммы с $I \geq 1\%$).

расстояний сумме ионных радиусов катиона и аниона в соответствующих полиэдрах. Найденное распределение катионов подтверждено минимальным значением R-фактора. Полученная структурная формула $(Ba_{0.94}K_{0.06})(Na_{0.50}REE_{0.18}Sr_{0.28}Ca_{0.04})(Na_{0.62}Sr_{0.38})(Na_{1.0})[PO_4]_2$, где в круглых скобках последовательно дано содержимое позиций M1, M2, M3 и M4 (табл. 4); вполне согласуется с электронно-зондовыми

