

УДК 549.746(470.21)

В. Н. Яковенчук, Я. А. Пахомовский, А. В. Волошин,  
А. Н. Богданова, Н. А. Ямянова, Д. Ю. Пуцаровский

**Тулюокит  $\text{Na}_6\text{BaTh}(\text{CO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  
новый водный карбонат натрия, бария и тория  
из щелочных пегматитов Хибинского массива  
{Кольский полуостров}\***

Минерал обнаружен в пегматитовых и гидротермальных жилах, секущих нефелиновые сyenиты (г. Куисвумчорр, Хибинский массив, Кольский п-ов). Находится в ассоциации с нефелином, каккринитом, эгирином, микроклином. В подчиненном количестве присутствует натролит, молибденит, а также поздние гидротермальные минералы: сидоренкит, виллюмит, виноградовит, пирсонит и шортит. Цвет минерала светло-серый. Черта белая. Просвечивает или полупрозрачный. Флюоресценцией и катодолюминесценцией не обладает. Твердость 3—4. Спайность отсутствует. Хрупкий. Плотность минерала 3,15(2). Минерал одноосный, положительный  $n_p = 1,574(2)$ ,  $n_g = 1,587(2)$ . Химический состав, мас. %: 17,9— $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,1— $\text{CaO}$ ; 14,6— $\text{BaO}$ ; 24,3— $\text{ThO}_2$ ; 0,4— $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 14,0— $\text{H}_2\text{O}$ ; 25,5— $\text{CO}_2$ ; сумма — 96,8. Тригональный,  $R\bar{3} - C^2_{3i}$ ;  $a = 1,4175$ ,  $c = 0,8605$  нм.  $V = 1,497$  нм<sup>3</sup>,  $Z = 3$ . Кристаллическая структура решена на основе 1054 ненулевых отражений с  $R = 0,032$ . Идеальная формула —  $\text{Na}_6\text{BaTh}(\text{CO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Назван по р. Тулюок в Хибинском массиве.

Новый карбонат натрия, тория и бария установлен при изучении поздних гидротермальных ассоциаций минералов нефелиновых сyenитов г. Куисвумчорр (Хибинский массив, Кольский п-ов). Минерал назван тулюокитом (tuliookite) по реке Тулюок в Хибинском массиве.

Тулюокит обнаружен в двух различных минеральных ассоциациях. Одна из них — маломощная (2—10 см) пегматитовая жила, образованная нефелином, каккринитом, эгирином и микроклином. Процессы позднего гидротермального изменения привели к образованию ряда вторичных минералов. Так, в пустотках среди измененных кристаллов микроклина встречаются призматические кристаллы сидоренкита, окрашенного в розовато-серый цвет, и лучистого строения сростки прозрачных бесцветных кристаллов виноградовита. На кристаллы сидоренкита нарастают мелкие кубики виллюмита. Одним из наиболее поздних минералов, образовавшихся в заключительные этапы гидротермального процесса, является тулюокит. Его призматические кристаллы размером до 1—4 мм (рис. 1) нарастают на все перечисленные минералы. Часто тулюокит содержит включения тонкодисперсного органического вещества, реже — мелкую вкрапленность сульфида (сульфата?) железа (рис. 2), точно не диагностируемую и придающую минералу темно-серый цвет. На некоторых кристаллах отчетливо наблюдаются пленочные выделения углеродистого вещества.

В другой ассоциации тулюокит обнаружен в маломощных (5—7 см) натролит-эгиринов-микроклиновых прожилках, где он в виде ромбоэдрических кристаллов светло-серого цвета нарастает на призматические кристаллы пирсонита и бледно-зеленые выделения шортита. В виде плотного агрегата пространство между кристаллами заполнено троней, термонатритом и натроном, насыщенными мелкими кристаллами виллюмита.

Все перечисленные минералы диагностированы рентгенометрическими методами, изучением химического состава, оптическими исследованиями и ИК-спектроскопией.

Тулюокит светло- и темно-серый. Блеск стеклянный. Флюоресценцией и катодолюминесценцией не обладает. Твердость 3—4. Спайность отсутствует. Хрупкий. Плотность, измеренная в растворах йодистого метилена, — 3,15(1), вычисленная на эмпирическую формулу — 3,25(1), рассчитанная по правилу Гладстоуна — Дэйла — 2,96 г/см<sup>3</sup>.

\* Минерал рассмотрен и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 10 мая 1988 г. и Комиссией по новым минералам и названиям минералов международной минералогической ассоциации 29 декабря 1988 г.

© В. Н. Яковенчук, Я. А. Пахомовский, А. В. Волошин, А. Н. Богданова, Н. А. Ямянова, Д. Ю. Пуцаровский, 1990

В иммерсионных препаратах минерал бесцветный, без плеохроизма, одноосный, положительный. Показатели преломления, измеренные в свете с длиной волны 589 нм:  $n_p=1,574(2)$ ,  $n_g=1,587(2)$ .

Химический состав минерала приведен в табл. 1. Другие элементы с атомным номером больше 11, кроме указанных в таблице, при локальном рентгеноспектральном анализе не обнаружен. Под электронным зондом минерал крайне неустойчив, что скажется прежде всего на интенсивной потере натрия. С целью снижения этого эффекта анализ проводился при помощи расфокусированного до 30 мкм электронного зонда

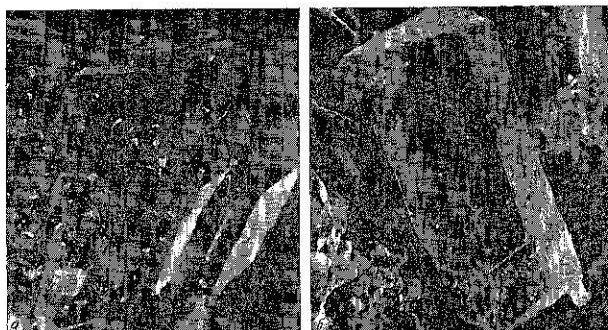


Рис. 1. Морфология выделений тулюкита. РЭМ фото: а — ув. 72, б — ув. 120.

в сочетании с его перемещением по отдельным однородным участкам минерала. Однако полностью устранить этот эффект, очевидно, не удалось, что и отразилось на общей сумме анализа. В связи с отсутствием необходимого количества вещества  $CO_2$  не определялся. Лазерным микроспектральным анализом подтверждено отсутствие в минерале бериллия, бора, лития. Из отдельной навески методом пламенной фотомет-

Таблица 1. Химический состав тулюкита, мас. %

Компонент	1	2	3			Теоретический состав
			Мас. %	АК <sub>к</sub>	К <sub>к</sub>	
Na <sub>2</sub> O	16,2	16,9	17,9	0,5776	5,99	19,06
K <sub>2</sub> O	0,1	0,0	0,0	—	—	—
CaO	0,1	0,0	0,1	0,0018	0,02	—
SrO	0,2	0,0	0,0	—	—	—
BaO	14,6	15,1	14,6	0,0952	0,99	15,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,0	0,4	0,0050	0,05	—
ThO <sub>2</sub>	29,5	28,5	24,3	0,0920	0,95	27,07
CO <sub>2</sub>	Не опр.	Не опр.	25,5*	0,5794	6,01	27,07
H <sub>2</sub> O	То же	То же	14,0**	1,5542	16,11	11,08
	60,9	58,5	96,8			100,00

Примечание: 1, 2 — кристаллы призматического габитуса, содержащие обильные включения органического вещества; 3 — кристаллы с редкими включениями органического вещества. Условия анализа: рентгеновский микроанализатор МС-46 «Сателла», ускоряющее напряжение 20 кВ (для Th и Sr — 30 кВ), ток зонда 15–20 нА; эталоны: лоренцит — для натрия; диоксид — для кальция; валент — для калия; целестин — для стронция; гематит — для железа; синтетические BaSO<sub>4</sub> — для бария и ThO<sub>2</sub> — для тория. АК<sub>к</sub> — атомные количества катионов, К<sub>к</sub> — коэффициенты атомов, рассчитанные на сумму катионов, равную 8. \* Приведено по расчету количества (CO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, необходимого для баланса валентностей. \*\* Определена кулонометрическим методом и методом Пенфильда.

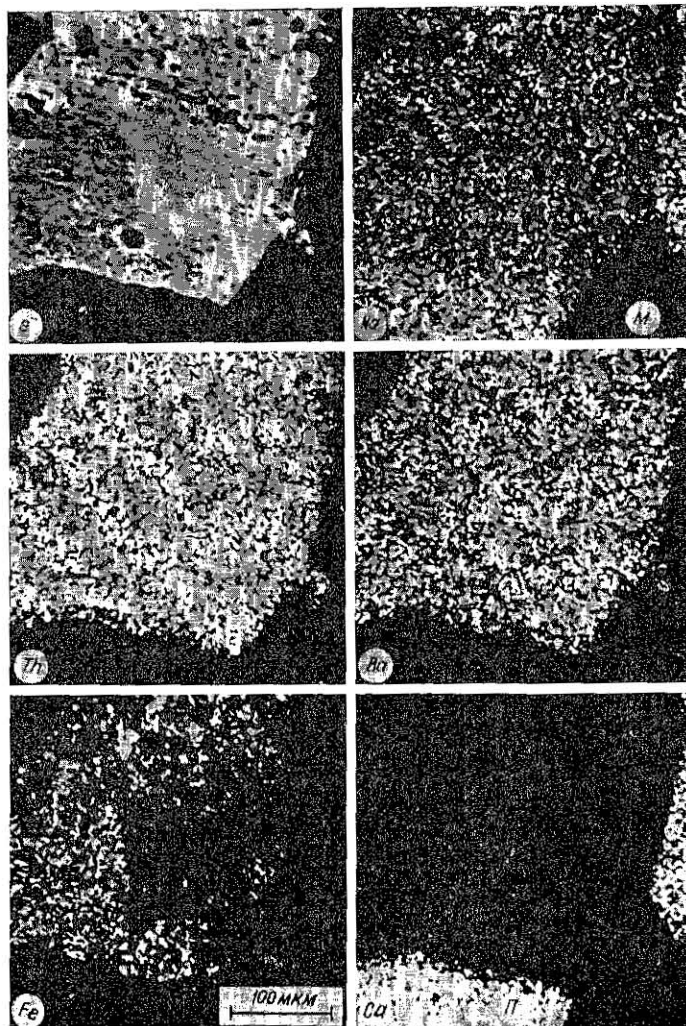
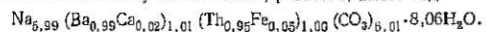


Рис. 2. Кристаллы туфохита с зонами, насыщенными органическим веществом и тонкими включениями соединения железа и серы. Растровые изображения участка полированного шлифа в отраженных электронах  $e^-$  и характеристическом излучении указанных элементов: П — пирсонит, М — микроклин.

при определено содержание F, составляющее 0,1 мас. %. Эмпирическая формула минерала, рассчитанная на основе суммы катионов, равной 8, имеет вид



ИК-спектры минерала и продуктов его прокалывания в интервале температур 100—700 °С приведены на рис. 3. ИК-спектры минерала характеризуются хорошим раз-

решением полос поглощения при 1500 см<sup>-1</sup>, 1415, 880, 715 и 695 см<sup>-1</sup>, обусловленных колебаниями групп CO<sub>3</sub>. Полосы поглощения в области 3200—3500 см<sup>-1</sup> связаны с валентными колебаниями молекулярной воды.

Термические исследования тулиокита включали кулонометрический и дифференциально-термический методы с параллельным изучением ИК-спектров продуктов прокаливания. При нагревании минерала до 100 °С изменения в нем, судя по ИК-спектру, не наблюдаются. По данным кулонометрического анализа, в интервале температур 150—250 °С выделяются H<sub>2</sub>O. Это хорошо согласуется с данными, полученными по анализу дифференциальных кривых нагревания, и позволяет сделать вывод о присутствии в минерале воды в молекулярной форме. Нагревание до 1000 °С приводит к образованию смеси фаз, среди которых диагностируется только одна, соответствующая по рентгенограмме порошку ThO<sub>2</sub>.

Тулиокит легко растворяется в 10 % ной соляной кислоте с выделением пузырьков углекислого газа.

Кристаллическая структура тулиокита решена в тригональной сингонии, пространственная группа P $\bar{3}$ —C<sub>2v</sub> — при помощи автоматического монокристаллического дифрактометра P1 «Синтекс» с выполненным расчетом по специализированной вычислительной системе E—XTI «Синтекс» на основе 1054 ненулевых отражений с R=0,032.

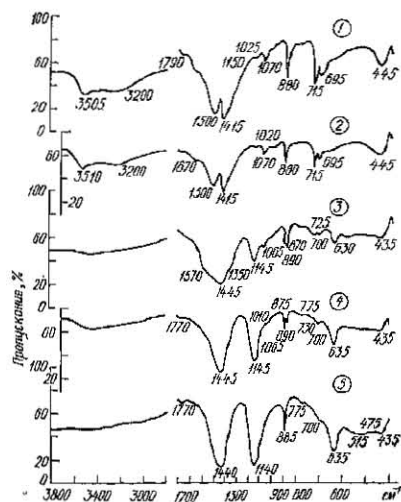


Рис. 3. ИК-спектры тулиокита (1) и продуктов его прокаливания до 100 °С (2), 200 (3), 500 (4) и 700 °С (5).

В структуре тулиокита выделяются колонки из чередующихся вдоль оси с Ва- и Th-икосаэдров, связанных между собой по граням. По периферии колонок расположены атомы натрия, участвующие в их объединении в единый каркас, укрепленный системой Н-связей. С Th-икосаэдрами по ребрам связаны шесть групп CO<sub>3</sub>, расположенных с некоторым наклоном по отношению к осям третьего порядка на двух разных уровнях вдоль оси с. Структура тулиокита может рассматриваться как структура, содержащая изолированные кластерные группировки из Th-икосаэдров и CO<sub>3</sub>-треугольников. Ва-икосаэдры по прочности связей не могут конкурировать с Th-икосаэдрами (электропроводность Th — 1,3, а Ва — 0,3) и поэтому не могут включаться в смешанный радикал. Ранее среди карбонатов изолированные смешанные кластеры установлены лишь в структуре бейллитита K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

С учетом данных по решению кристаллической структуры идеальная формула имеет следующий вид: Na<sub>6</sub>BaTh(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O.

По данным монокристаллического исследования тулиокита, параметры элементарной ячейки: a=1,427 (1), c=0,87 (1) нм, V=1,497 (1) нм<sup>3</sup>, Z=3. Параметры ячейки, уточненные МНК по рентгенограмме порошка (табл. 2): a=1,4175 (7), c=0,8605 (4) нм, V=1,497 (1) нм<sup>3</sup>, Z=3.

Образование тулиокита в изученных минеральных ассоциациях связано с метасоматическими преобразованиями первично-магматических минералов. При этом разрушение первичных фаз, содержащих редкоземельные элементы и торий, приводит к накоплению в растворах бария, тория и других элементов, что на завершающих этапах гидротермального процесса и обусловило кристаллизацию карбонатов этих элементов, одним из которых является тулиокит.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния тулюкита \*

<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм.</sub> нм	<i>d</i> <sub>выч.</sub> нм	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм.</sub> нм	<i>d</i> <sub>выч.</sub> нм	<i>hkl</i>
85	0,703	0,704	101	30	0,1410	0,1410	164
60	0,407	0,408	211	10	0,1396	0,1404	116
30	0,404	0,406	012	32	0,1357	0,1357	354
40	0,353	0,354	220	28	0,1336	0,1336	280
60	0,351	0,352	202	25	0,1333	0,1333	624
80	0,315	0,315	122	10	0,1327	0,1328	226
90	0,2674	0,2673	140	8	0,1313	0,1312	372
		0,2671	321	23	0,1271	0,1270	740
100	0,2354	0,2356	051	25	0,1267	0,1267	544
		0,2352	232	28	0,1262	0,1263	146
10	0,2235	0,2235	241	3	0,1247	0,1247	084
32	0,2129	0,2128	502	27	0,1231	0,1231	361
35	0,2115	0,2116	104	25	0,1228	0,1228	274
60	0,2039	0,2038	422	10	0,1224	0,1224	336
15	0,2028	0,2028	024	3	0,1212	0,1213	10,1,0.
65	0,1959	0,1958	152			0,1211	283
40	0,1949	0,1949	214	7	0,1195	0,1195	921
35	0,1823	0,1823	342	10	0,1193	0,1193	814
33	0,1816	0,1816	134	8	0,1179	0,1179	660
36	0,1763	0,1768	440	10	0,1176	0,1176	464
30	0,1759	0,1759	404	8	0,1173	0,1173	606
38	0,1714	0,1715	351	9	0,1163	0,1163	10,1,0.
		0,1713	612			0,1162	571
32	0,1707	0,1707	511	9	0,1160	0,1160	734
38	0,1623	0,1622	710	12	0,1157	0,1157	256
30	0,1581	0,1580	262	9	0,1133	0,1132	930
25	0,1576	0,1575	244	1	0,1118	0,1118	482
30	0,1544	0,1543	630	2	0,1113	0,1113	446
		0,1543	541	7	0,1103	0,1102	654
20	0,1539	0,1537	514	5	0,1078	0,1078	781
8	0,1499	0,1499	045	6	0,1074	0,1074	176
10	0,1473	0,1473	452	8	0,1057	0,1058	208
25	0,1469	0,1469	434	5	0,1054	0,1054	491
5	0,1443	0,1442	802	7	0,1050	0,1050	366
25	0,1414	0,1414	811	7	0,1046	0,1047	128
		0,1413	722				

\* Условия съемки: дифрактометр, Си-излучение, монохроматор.

Эталонные образцы с минералом переданы на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Москва) и Горный музей Ленинградского горного института.

Авторы выражают благодарность О. Г. Шерстениковой, Н. А. Елиной, Л. М. Федоровой и С. П. Атамановой (ГИ КНЦ СССР) за оказанную помощь в изучении тулюкита и А. С. Подлесному за образцы минерала, представленные для дополнительного изучения.

Геол. ин-т Кол. науч. центра АН СССР, Апатиты  
 Моск. ун-т

Поступила 26.05.89

**SUMMARY.** A new hydrous carbonate of Na, Ba and Th is found in nephelitic syenites, Khibiny alkaline massif, the Kola Peninsula, USSR. Associated minerals are microcline, cancrinite, aegerine, natrolite, sidorenkite, vinogradovite, williamite, pirssonite, shortite, thermanatrite, trona and molybdenite. Colour is light-grey. Streak colourless. Vitreous lustre. Translucent. No cleavage. Hardness 3-4. Density (g/cm<sup>3</sup>) 3.15(2). Uniaxial, positive,  $\omega$  1.574(2),  $\epsilon$  1.587(2). No pleochroism. The chemical composition, weight %: Na<sub>2</sub>O 17.9, CaO 0.1, BaO 14.6, ThO<sub>2</sub> 24.8, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4, CO<sub>2</sub> 25.5, H<sub>2</sub>O 14.0, sum 96.8. The crystal structure has been solved and refined to residual of 0.032 for all 1054 reflections. It is trigonal R $\bar{3}$ -C<sup>2</sup><sub>3v</sub>, with  $a=1.4175(7)$ ,  $c=0.8605(4)$  nm,  $V=1.497(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=3$ . The ideal formula is Na<sub>6</sub> BaTh(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. The mineral is named tulokite after the River Tulok, where the mineral is found.