

УДК 549.74/75(470.21)

С. Н. Бритвин, Я. А. Пахомовский, А. Н. Богданова, Е. В. Соколова

## Гирвасит — новый карбонат-фосфат натрия, кальция и магния из карбонатов Ковдорского массива (Кольский полуостров)\*

Обнаружен в доломитовых карбонатах Ковдорского массива (Кольский п-ов). Образует сферолиты до 1,5 мм в диаметре, состоящие из призматических индивидов, удлиненных по [100]. Находится в ассоциации с доломитом, бобьеритом, пиритом. Цвет в агрегате кремово-белый, кристаллы бесцветные. Блеск стеклянный, в агрегате шелковистый. Твердость 3,5. Спайность совершенная по (001). Кристаллы очень хрупкие. Плотность 2,46 г/см<sup>3</sup>. Оптически двуосный, отрицательный.  $2V=60^\circ$ ,  $n_p=1,541$ ,  $n_m=1,557$ ,  $n_g=1,565$ . Оптическая ориентировка:  $N_m=b$ ,  $\angle aN_g=31^\circ$ . Химический состав, мас. %: 5,0 — Na<sub>2</sub>O, 16,7 — CaO, 18,5 — MgO, 0,1 — MnO, 1,2 — FeO, 32,6 — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7,4 — CO<sub>2</sub>, 18,0 — H<sub>2</sub>O, сумма — 99,5. Моноклинный,  $P2_1/c=C^5_2h$ ,  $a_0=0,6507$ ,  $b_0=1,2267$ ,  $c_0=2,1403$  нм,  $\beta=90,37^\circ$ ,  $V=1,708$  нм<sup>3</sup>,  $Z=4$ . Кристаллическая структура решена на основе 830 независимых отражений с  $R=4,9\%$ . Идеальная формула:  $NaCa_2Mg_3 \times (PO_4)_2 [PO_2(OH)]_2 (CO_3)(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . Назван по озеру Гирвас, расположенному в районе массива.

Присутствие магниесодержащих фосфатов в карбонатах Ковдорского массива впервые отмечено в работе А. А. Кухаренко и др. [2]. Коллинсит и бобьерит широко распространены в доломитовых карбонатах, как и ковдорскит, описанный позднее [1, 3]. Кроме этих минералов для данной ассоциации характерны карбонат — фторапатит, гидроталькит, барит и пирит.

Гирвасит (girvasite), новый карбонат-фосфат натрия, кальция и магния, обнаружен в Ковдоре в сходной ассоциации, в мелких пустотах растворения массивного доломитового карбоната. Назван по озеру Гирвас, расположенному в районе массива.

В виде агрегата отдельных плотно сросшихся сферолитов до 1,5 мм в диаметре в сростании с крупными пластинчатыми кристаллами голубоватого бобьерита минерал выполняет практически все свободное пространство полостей, стенки которых инкрустированы ромбоэдрическими кристаллами доломита сантиметрового размера. Среди гирвасита и бобьерита наблюдается редкая вкрапленность мелких кристаллов пирита. В некоторых участках по границе с доломитом отмечаются пустоты, в которых отдельные индивиды гирвасита, составляющие сферолиты, имеют вид призматических кристаллов, вытянутых по [100], длиной до 1 мм и до 0,07 мм в сечении (рис. 1).

Минерал в агрегате кремово-белого цвета. Отдельные индивиды бесцветны и прозрачны. Цвет черты белый. Блеск кристаллов стеклянный, в агрегате шелковистый. Флюоресценцией не обладает. Твердость 3,5. Кристаллы очень хрупкие. Спайность совершенная по (001). Плотность, измеренная в растворах ксилл-бромформ — 2,46 (2), вычисленная на эмпирическую формулу — 2,529 (5), по правилу Гладстоуна — Дэйла — 2,52 г/см<sup>3</sup>.

Гирвасит в иммерсионных препаратах бесцветный, без плеохроизма; двойникова-ния не наблюдалось. Двуосный, отрицательный,  $2V_{изм}=60(5)^\circ$ ,  $2V_{выч}=71^\circ$ .  $n_p=1,541(2)$ ,  $n_m=1,557(2)$ ,  $n_g=1,565(2)$  для света с длиной волны 589 нм. Оптическая ориентировка:  $N_m=b$ ,  $\angle aN_g=31^\circ$ .

Минерал легко растворяется в холодной 10 %-ной соляной кислоте с выделением CO<sub>2</sub>.

На ИК-спектре гирвасита (рис. 2) хорошо проявлены полосы с максимумами 3450 и 3200 см<sup>-1</sup>, характеризующие валентные колебания связей О—Н, 1640 (деформационные колебания молекулярной H<sub>2</sub>O), 1520 и 1435 (валентные колебания в анионных комплексах CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 1110, 1035 и 980 см<sup>-1</sup> (валентные колебания в анионах PO<sub>3</sub><sup>4-</sup>). Полосы поглощения в области 880—560 см<sup>-1</sup> отвечают деформационным колебаниям

\* Минерал рассмотрен и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 16 мая 1988 г. и Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 29 декабря 1988 г.

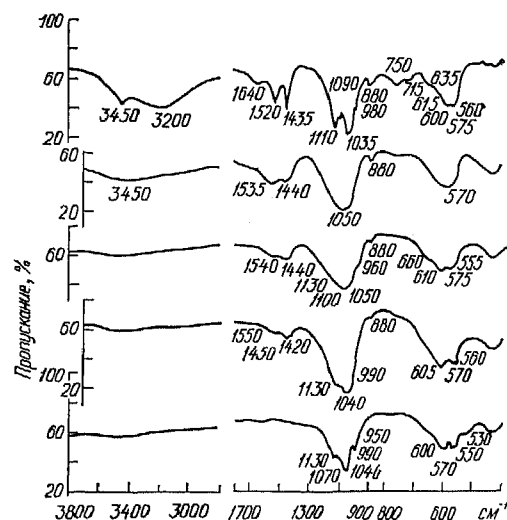
анионов  $\text{PO}_3^{3-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Наличие полосы с резким максимумом  $3450 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии в минерале групп  $\text{OH}^-$ .

Термическое исследование гирвасита включало кулонометрический и термогравиметрический методы с параллельным изучением ИК-спектров продуктов прокаливания. При нагревании до  $300^\circ\text{C}$  минерал теряет около 2 % массы. При этом на дифференци-



Рис. 1. Характер агрегатов (а) и морфология отдельных индивидов (б) гирвасита. РЭМ фото.

альной кривой нагревания не заметно никаких термических эффектов, однако, по данным рентгенофазового анализа, в данном интервале происходит разрушение структуры гирвасита с переходом в новую фазу или смесь фаз. ИК-спектр образующегося продукта



приведен на рис. 2, б. При дальнейшем нагревании на кривой ДТА фиксируется сильный эндотермический эффект с максимумом при  $370^\circ\text{C}$  и слабый экзотермический эффект при  $580^\circ\text{C}$ . На кривой потери массы фиксируются соответственно две ступени: в интервалах  $350\text{—}400$  и  $700\text{—}750^\circ\text{C}$ . По данным кулонометрического анализа, при этих значениях температуры выделяется  $\text{H}_2\text{O}$ . По данным ИК-спектроскопии,  $\text{CO}_2$  выделяется постепенно в интервале  $400\text{—}1000^\circ\text{C}$ . Вещество, прокаленное до  $1000^\circ\text{C}$ , не содержит  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . ИК-

Рис. 2. ИК-спектры гирвасита (а) и продуктов его прокаливания при  $300^\circ\text{C}$  (б),  $500^\circ\text{C}$  (в),  $700^\circ\text{C}$  (г) и  $1000^\circ\text{C}$  (д).

спектр продукта прокаливания близок к ИК-спектрам соединений со структурой витлокинта. Общая потеря массы, по результатам ТГА, составляет 25,4 %.

Химический состав минерала приведен в табл. 1. Другие элементы с атомным номером больше 11, кроме указанных в таблице, не обнаружены. Отсутствие лития подтверждено методом пламенной фотометрии, фтора — с помощью химического анализа, бериллия и бора — лазерным микроспектральным анализом. В пробе с реактивом Несслера выявлено отсутствие иона  $\text{NH}_4^+$ . Содержание воды определено кулонометрическим и термогравиметрическим методами; количество  $\text{CO}_2$  приведено по разности общей потери массы и содержания  $\text{H}_2\text{O}$ . По данным табл. 1, химический состав кристаллов гирвасита, слагающих сплошной агрегат, отличается от состава кристаллов крае-

вой части сферолитов присутствием стронция, однако это различие не влияет на физические свойства минерала, а также на его ИК-спектр и рентгеновские характеристики.

Из расчета химического состава для ан. 1 на основе  $(\text{PO}_4) = 3$  следует эмпирическая формула  $\text{Na}_{1,05}\text{Ca}_{1,95}(\text{Mg}_{3,00}\text{Fe}_{0,01}^{2+})\Sigma_{3,12}(\text{CO}_3)_{1,10}(\text{PO}_4)_{3,00}6,53\text{H}_2\text{O}$ .

Монокристалльным рентгеновским исследованием определена моноклиная симметрия гирвасита, пространственная группа  $P2_1/c=C^5_{2h}$ ,  $a=0,65$ ,  $b_0=1,22$ ,  $c_0=2,15$  нм,  $\beta \approx 90^\circ$ . Индифференцирование порошкограммы (табл. 2) и уточнение на ее основе параметров элементарной ячейки привело к следующим значениям:  $a_0=0,6507(6)$ ,  $b_0=1,2267(5)$ ,  $c_0=2,1403(8)$  нм,  $\beta=90,37(6)^\circ$ ,  $V=1,708(3)$  нм<sup>3</sup>,  $Z=4$ .

Кристаллическая структура гирвасита решена при помощи автоматического монокристалльного дифрактометра РГ «Синтекс» с выполнением расчетов на специализированной вычислительной системе Е-ХТ1 «Синтекс» на основе 830 независимых ненулевых отражений;  $R=4,9\%$  в анизотропном приближении. Как показало исследование, основной структуры являются плотные слои (001), состоящие из зигзагообразных цепочек Са-восемивершинников (искаженных томсоновских кубов). К Са-полиэдрам, связанным в цепочках через общие ребра, крепятся магниевые и натриевые октаэдры, РО-тетраэдры и СО<sub>3</sub>-группы. В самом слое можно выделить своеобразные сетки из магниевых октаэдров и РО<sub>4</sub>-тетраэдров. СО<sub>3</sub>-группы располагаются на внешней стороне слоев, так же, как и ОН-группы и молекулы Н<sub>2</sub>О, входящие в координационную сферу катионов. Обращенные в межслоевое пространство, ОН-группы и молекулы Н<sub>2</sub>О формируют сильные водородные связи, за счет которых обеспечивается соединение слоев между собой. Указанными особенностями кристаллической структуры объясняется наличие у минерала совершенной спайности по (001).

В соответствии со структурой, в составе гирвасита наряду с РО<sub>4</sub>-тетраэдрами присутствуют тетраэдры  $[\text{PO}_2(\text{OH})_2]$ , однако на ИК-спектре не установлено полос поглощения в интервале 1200—1300 см<sup>-1</sup>, соответствующих анионным комплексам  $[\text{PO}_2(\text{OH})_2]^-$ . С учетом данных по решению кристаллической структуры идеальная формула минерала имеет вид  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2[\text{PO}_2(\text{OH})_2](\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Среди известных природных и синтетических соединений нами не найдено прямых аналогов гирвасита по химическому составу и кристаллической структуре. Наиболее близкими по составу являются фосфат-карбонаты: хенеуит  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [7] и минералы ряда брэдлит  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$  — сидоренкит  $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$  — бонштедтит  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$  [4—6]. Бонштедтит известен в Ковдоре, однако ассоциация, в которой он найден [5], резко отличается от ассоциации гирвасита. В табл. 3 приведена сравнительная характеристика гирвасита, хенеуита и брэдлита.

Таблица 1. Химический состав гирвасита

Компонент	1		2		3
	Мас. %	$\Phi_{\text{K}}(\text{PO}_4)=3$	Мас. %	$\Phi_{\text{K}}(\text{PO}_4)=3$	Мас. %
Na <sub>2</sub> O	5,0	1,05	5,0	1,06	4,93
CaO	16,7	1,95	13,9	1,62	17,83
SrO	—	—	3,5	0,22	—
MgO	18,5	3,00	17,2	2,80	19,22
MnO	0,1	0,01	0,3	0,03	—
FeO	1,2	0,11	1,5	0,14	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,6	3,00	32,5	3,00	33,85
CO <sub>2</sub>	7,4	1,10	(6,7)*	(1,00)*	6,99
H <sub>2</sub> O	18,0	13,05	(16,6)*	(12,00)*	17,18
С у м м а	99,5		(97,2)		100,00

Примечания. 1 — кристаллы из пустот (среднее по трем анализам); 2 — кристаллы, слагающие агрегат сферолитов (среднее по пяти анализам); 3 — теоретический состав для  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2[\text{PO}_2(\text{OH})_2] \cdot (\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Состав катионов определен на электронно-зондовом микроанализаторе «Сатеса» MS-46 при ускоряющем напряжении 20 кВ (для Sr — 30 кВ), ток зонда 10—20 нА. Эталоны: лоренценит (Na), диопсид (Ca), целестин (Sr), пироп (Mg), синтетический  $\text{MnCO}_3$  (Mn, гематит (Fe), фторпатит (P). Содержание СО<sub>2</sub> — по данным ТГА, Н<sub>2</sub>О — по данным ТГА и кулонометрического анализа. \* Рассчитано на  $(\text{PO}_4)=3$ .

Таблица 2. Межплоскостные расстояния гирвасита

<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>
100	1,072	1,0701	002	4	0,2660	0,2661	044
10	0,805	0,8064	012			0,2661	223
2	0,649	0,6507	100	14	0,2613	0,2614	018
20	0,613	0,6134	020	3	0,2582		
3	0,574	0,5748	110	4	0,2529		
3	0,554	0,5544	102	14	0,2489		
		0,5544	111	24	0,2449		
7	0,532	0,5321	022	1	0,2400		
4	0,490	0,4904	014	1	0,2360		
4	0,465	0,4651	023	1	0,2330		
3	0,446	0,4464	113	7	0,2282		
		0,4463	120	8	0,2187		
9	0,412	0,4120	104	7	0,2138		
5	0,403	0,4032	024	32	0,2108		
15	0,382	0,3820	032	1	0,2068		
80	0,357	0,3567	006	5	0,2052		
26	0,342	0,3425	016	35	0,2016		
		0,3424	115	1	0,1971		
3	0,329	0,3291	132	1	0,1963		
4	0,325	0,3249	034	4	0,1950		
32	0,308	0,3083	026	3	0,1927		
		0,3082	125	3	0,1907		
5	0,304	0,3039	116	2	0,1883		
		0,3036	041	10	0,1836		
22	0,2948	0,2948	042	1	0,1755		
7	0,2903	0,2902	134	2	0,1722		
26	0,2817	0,2818	043	2	0,1707		
8	0,2771	0,2772	204	2	0,1691		
		0,2772	222	2	0,1648		
1	0,2734	0,2736	027	1	0,1609		
6	0,2710	0,2706	117	3	0,1526		
15	0,2687	0,2688	036	1	0,1502		
		0,2687	135				
		0,2687	142				

Примечание. Условия съемки: дифрактометр,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, монохроматор.

Таблица 3. Сравнительная характеристика гирвасита, хенеунта и брэдлиита

Параметры	Гирвасит	Хенеунт	Брэдлиит
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/m$
<i>a</i> (нм)	0,6507	0,63069	0,885
<i>b</i> (нм)	1,2267	1,08386	0,663
<i>c</i> (нм)	2,1403	0,86736	0,516
$\alpha$		95,013	
$\beta$	90,37	93,412	90,42
$\gamma$		101,039	
<i>Z</i>	4	2	2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,46	3,016	2,720
	Оптические свойства		
Знак	(—)	(—)	(—)
2 <i>V</i>	60	56	49
<i>n<sub>p</sub></i>	1,541	1,586	1,487
<i>n<sub>m</sub></i>	1,557	1,620	1,546
<i>n<sub>g</sub></i>	1,565	1,630	1,560
<i>n<sub>g</sub></i> — <i>n<sub>p</sub></i>	0,024	0,044	0,073
Ориентировка	$N_m=b$ $\angle aN_g=31^\circ$		$N_p=b$ $\angle cN_m=7^\circ$

Гирвасит  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2[\text{PO}_2(\text{OH})_2](\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Хенеунт  $\text{CaMg}_5(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ .

Брэдлиит  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$ .

Судя по составу, данным термического исследования, а также по его тесной ассоциации с бобьеритом, гирвасит — низкотемпературный гидротермальный минерал, образующийся из фосфатных растворов при 100—250 °С.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам Геологического института Кольского научного центра АН СССР С. П. Атамановой, Н. А. Елиной, В. А. Чепкаленко и О. Г. Шерстениковой за помощь в процессе исследования.

Образцы гирвасита переданы на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Москва) и Горный музей Ленинградского Горного института.

1. Капустин Ю. Л., Быкова А. В., Пудовкина З. В. Ковдорскит — новый минерал // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1980.ч.— Ч. 109, вып. 3.— С. 341—347.
2. Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г. и др. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии.— Л.: Недра, 1965.— 550 с.
3. Овчинников В. Е., Соловьева Л. П., Пудовкина З. В. и др. Кристаллическая структура ковдорскита  $Mg_2(PO_4)(OH) \cdot 3H_2O$  // Докл. АН СССР.— 1980.— 255, вып. 2.— С. 351—354.
4. Хомяков А. П., Семенов Е. И., Казакова М. Е., Шумяцкая Н. Г. Сидоренкит  $Na_3Mn(PO_4)(CO_3)$  — новый минерал // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1979.— Ч. 108, вып. 1.— С. 36—59.
5. Хомяков А. П., Александров В. Б., Краснова Н. И. и др. Бонштедтит  $Na_3Fe(PO_4) \times (CO_3)$  — новый минерал // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1982.— Ч. 111, вып. 4.— С. 486—490.
6. Fahey J. J., Tunell G. Bradleyite, a new mineral, sodium phosphate — magnesium carbonate // Amer. Miner.— 1941.— 26.— P. 646—650.
7. Raade G., Mladeck M. H., Din V. K., Heneuie,  $CaMg_5(CO_3)(PO_4)_3(OH)$ , a new mineral from Modum, Norway // N. Jb. Miner. Mh.— 1986.— H. 8.— S. 343—350.

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

Поступила 18.04.89

**SUMMARY.** Girvasite is found in dolomite carbonatites of the Kovdorian massif (the Kola peninsula). It forms spherulites 1.5 mm across consisting of prismatic individuals extended in [100]. The mineral is associated with dolomite, bobierrite, pyrite. Its colour in aggregate is cream-white, crystals are colourless. Vitreous lustre, in aggregate — silky lustre. Hardness 3.5. Perfect cleavage in [001]. Very brittle crystals. Density 2.46 g/cm<sup>3</sup>. Optically biaxial, negative.  $2V=60^\circ$ ,  $n_p=1.541$ ,  $n_m=1.557$ ,  $n_g=1.565$ . Optic orientation:  $N_m=b$ ,  $\angle aN_g=31^\circ$ . Chemical composition, weight %: 5.0 — Na<sub>2</sub>O, 16.7 — CaO, 18.5 — MgO, 01. — MnO, 1.2 — FeO, 32.6 — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7.4 — CO<sub>2</sub>, 18.0 — H<sub>2</sub>O, sum — 99.5. Monoclinic,  $P2_1/c=C^5_2h$ ,  $a_0=0.6507$ ,  $b_0=1.2267$ ,  $c_0=2.1403$  nm,  $\beta=90.37^\circ$ ,  $V=1.708$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$ . Crystal structure is solved on the basis of 830 independent reflections with  $R=4.9\%$ . Ideal formula:  $NaCa_2Mg_3[(PO_4)_2[PO_2 \times (OH)_2](CO_3)(OH)_2 \cdot 4H_2O]$ . The mineral is named after Lake Grivas located in the region of massif.