

Сравнительные данные для авдонинита из продуктов вулканической деятельности и из зоны техногенеза колчеданного месторождения Урала даны в табл. 2. Голотипный образец из продуктов фумарольной деятельности и его техногенный аналог близки по рентгенограмме порошка и практически идентичны по ИК-спектру. Вместе с тем имеются существенные различия в идеализированных формулах, величинах плотности и оптических характеристик. Отличия в химических формулах и величинах вычисленной плотности связаны прежде всего с тем, что первоначально авдонинит ошибочно рассматривался как безводный гидроксихлорид меди и калия (Бушмакин, Баженова, 1998), а также с неверным выбором элементарной ячейки для образца из Блявы. Последнее связано с ошибками, допущенными авторами цитированной статьи, при расчете некоторых межплоскостных расстояний, а также, вероятно, с присутствием примесей, дающих дополнительные отражения.

Эталонный образец авдонинита с Камчатки передан в Минералогический музей кафедры минералогии СПбГУ (рег. № 19175).

Список литературы

Бушмакин А. Ф., Баженова Л. Ф. Авдонинит $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4$ — новый минерал из зоны техногенеза уральских колчеданных месторождений // Уральский минер. сб. 1998. № 8. С. 32—39.

Верасова Л. П., Филатов С. К. Эксталяционная минерализация Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатка, 1975—1976 гг.) // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. 1992. Ч. 1. С. 53—64.

Верасова Л. П., Филатов С. К. Минералы вулканических эксталяций — особая генетическая группа // ЗВМО. 1993. № 4. С. 68—76.

Меняйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности эксталяций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука. 1980. 235 с.

Набоко С. И., Главатских С. Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 166 с.

Поступила в редакцию
14 сентября 2006 г.

УДК 549.623 (470.21)

ЗРМО, № 3, 2006 г.
Zapiski RMO, N 3, 2006

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ, * д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ, ** д. чл. В. Т. ДУБИНЧУК, *** А. Е. ЗАДОВ****

МИДДЕНДОРФИТ $K_3Na_2Mn_5Si_{12}(O,OH)_{36} \cdot 2H_2O$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, V. T. DUBINCHUK, A. E. ZADOV. MIDDENDORFITE, $K_3Na_2Mn_5Si_{12}(O,OH)_{36} \cdot 2H_2O$, A NEW MINERAL FROM Khibiny Massif, Kola Peninsula

* Московский университет, геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы

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

*** Всероссийский институт минерального сырья, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31

**** НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 6, к. 302

The new mineral has been found in hydrothermal assemblage in the Hilairitovoye hyperagpaitic pegmatite at Kirovsky apatite mine, Kukisvumchorr Mt., Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. It is associated with microcline, sodalite, cancrisilite, aegirine, calcite, natrolite, fluorite, narsarsukite, labuntsovite-Mn, manganese-neptunite, donnayite, etc. It occurs as coarse rhomb-like lamellar and tabular crystals up to

¹ Рассмотрено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 22 июня 2005 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 5 сентября 2005 г. (IMA No. 2005-028).

0.1×0.2×0.4 mm in size, combined in worm-like and fan-like aggregates up to 1 mm. The mineral is transparent, dark-orange to bright-orange, streak yellowish, luster vitreous. Cleavage {001} perfect mica-like, fracture laminate; scales are flexible but not elastic. Mohs' hardness 3—3.5. $D(\text{meas.})$ 2.60, $D(\text{calc.})$ 2.65 g/cm³. Optically biaxial (-), $\alpha = 1.534$, $\beta = 1.562$, $\gamma = 1.563$, $2V(\text{meas.}) = 10^\circ$. Pleochroism is strong: X — yellowish to colorless, Y — brown, Z — deep brown. Orientation: $X = c$. Chemical composition (electron probe, H₂O by Penfield method), wt%: Na₂O 4.55, K₂O 10.16, CaO 0.11, MgO 0.18, MnO 24.88, FeO 0.68, ZnO 0.15, Al₂O₃ 0.20, SiO₂ 50.87, TiO₂ 0.17, F 0.23, H₂O 7.73, —O = F₂ —0.10, total 99.81. The empirical formula calculated on (Si, Al)₁₂(O, OH, F)₃₆ is: K_{3.04}(Na_{2.07}Ca_{0.03})_{22.10}(Mn_{4.95}Fe_{0.13}Mg_{0.06}Ti_{0.03}Zn_{0.03})_{25.20}(Si_{11.94}Al_{0.06})₁₂O_{27.57}(OH)_{8.26}F_{0.17}·1.92H₂O. The simplified formula (Z = 2) is: K₃Na₂Mn₅Si₁₂(O, OH)₃₆·2H₂O. Monoclinic, $P2_1/m$ or $P2_1$. The unit cell dimensions are: $a = 12.55$, $b = 5.721$, $c = 26.86$ Å, $\beta = 114.04^\circ$, $V = 1761$ Å³. The strongest reflections of the X-ray powder diagram ($d, \text{Å}$ — $[hkl]$) are: 12.28—100[002], 4.31—81[114], 3.555—62[301, 212], 3.063—52[008, 316], 2.840—90[312, 021, 309], 2.634—88[219, 1.0.10, 124], 2.366—76[226, 3.1.10, 323], 2.109—54[42—33, 42—44, 519, 414], 1.669—64[2.2.13, 3.2.13, 623, 6.1.13], 1.614—56[5.0.16, 137, 333, 711]. The IR spectrum is given. Middendorffite is phyllosilicate related to bannisterite, parsettensite and members of the ganophyllite group and the stilpnomelane group. It is named in the memory of A. F. von Middendorff (1815—1894), an outstanding German-Russian scientist-naturalist who made first mineralogical studies on the Khibiny massif. The type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

Новый водный силикат марганца, калия и натрия установлен в Хибинском щелочном массиве на Кольском полуострове (Россия) в образцах, собранных известным минералогом-любителем и коллекционером А. С. Подлесным и переданных нам для изучения. Этот минерал получил название **миддендорфит** в память о выдающемся немецко-русском ученом-натуралисте Александре Федоровиче фон Миддендорфе (1815—1894), академике Императорской Российской Академии наук, почетном члене Императорского Санкт-Петербургского минералогического общества, активном исследователе географии и геологии отдаленных регионов России. В 1840 г. А. Ф. фон Миддендорф во время путешествия по Кольскому полуострову посетил западную часть Хибинских гор и провел первые собственно минералогические наблюдения на этом массиве; в частности, им здесь впервые для России отмечены эвдиалит и арфведсонит (Middendorff, 1845). Эталонный образец миддендорфита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве, регистрационный номер 3312/1.

Условия нахождения и морфология. Новый минерал обнаружен в пегматитовом теле «Илеритовое», вскрытом подземными выработками горизонта +252 м Кировского рудника, эксплуатирующего Кукисвумчорское апатитовое месторождение на горе Кукисвумчорр в южной части Хибинского массива. «Илеритовое» представляет собой крупную (протяженностью свыше 20 м при мощности 1—1.5 м, а в раздувах и более) пологопадающую пегматитовую залежь, секущую ийолит-уртиты; строение и минералогия этого пегматита подробно описаны (Пеков, Подлесный, 2004). «Илеритовое» — абсолютный рекордсмен по числу минералов среди пегматитов Хибино-Ловозерского щелочного комплекса: в нем нами установлено 80 (!) минеральных видов, четыре из которых здесь открыты — это кухаренкоит-(La) (Пеков и др., 2003), цепинит-К (Чуканов и др., 2003), калиевый арфведсонит (Пеков и др., 2004) и миддендорфит. Наиболее разнообразны поздние гидротермальные минералы, большинство из которых находится в многочисленных мелких полостях. Миддендорфит входит в их число. Он обнаружен в восточной части «Илеритового», где ранняя ассоциация представлена микроклином, содалитом, канкрисилитом, эгирином, флогопитом и лампрофиллитом. Главные поздние минералы здесь — натролит и кальцит, второстепенные — флюорит, фторапофиллит, нарсарсуцит (необычная морфологическая разновидность, дающая тонкоиглочатые до волокнистых, бесцветные, реже розовые и даже клубнично-красные кристаллы в полостях), лабунцовит-Mn, члены ряда нептунит-манганнептунит, кукисвумит (псевдоморфозы по лампрофиллиту), полилитионит (эпитаксиальные каймы на флогопите), тайниолит, доннейит и миддендорфит. Агрегаты последнего находятся на стенках каверн в тесной ассоциации с флюоритом и натролитом или же врастают в бесцветный кальцит вместе с нарсарсуцитом и лабунцовитом-Mn.

Индивиды миддендорфита представляют собой ромбовидные или восьмиугольные (ромб с усеченными вершинами) пластинки и таблички размерами до 0.1×0.2×0.4 мм, обычно грубообразованные, искривленные, расщепленные. Наиболее

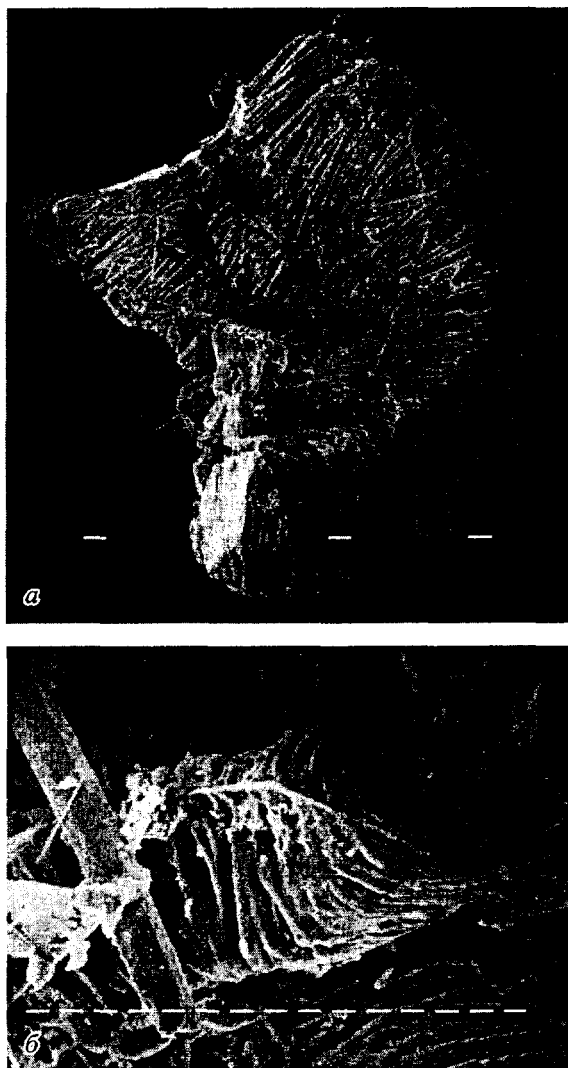


Рис. 1. Червеобразные агрегаты, сложенные пластинками миддендорфита. РЭМ-фото. Увел. 200 (а), 1500 (б).

Fig. 1. Worm-like aggregates formed by lamellar crystals of middendorffite. SEM-photographs: $\times 200$ (a), $\times 1500$ (b).

часто они, срастаясь по грани главного пинакоида $\{001\}$, формируют «стопки» и червеобразные агрегаты (рис. 1) длиной до 1 мм; иногда наблюдаются веерообразные сростки пластинок. В одной из полостей встречено кавернозное скопление размером 4×5 мм, состоящее из червеобразных агрегатов миддендорфита с подчиненными количествами эгирина, натролита, флюорита и манганнептунита.

Минерал, по катионному составу и ИК-спектру близкий к миддендорфиту, возможно идентичный ему, найден также в маломощном (1—3 см) пегматоидном прожилке, секущем ийолит на том же горизонте +252 м Кировского рудника. Этот прожилок сложен в основном пектолитом с небольшими количествами канкринита, эгирина, натролита и кальцита. Миддендорфитоподобный минерал дает здесь в полостях

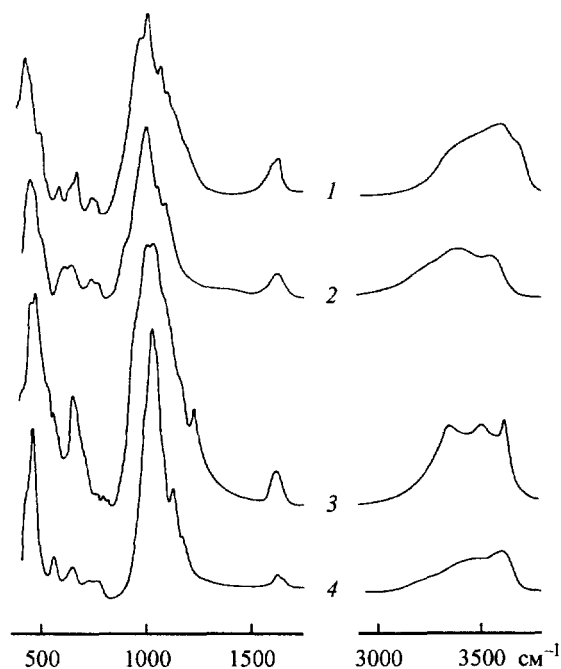


Рис. 2. ИК-спектры миддендорфита (1), ганофиллита из Харстигена, Швеция (2), баннистерита из Брокен Хилла, Австралия (3), и парсеттенсита из Гамбатезы, Италия (4).

Fig. 2. IR spectra of middendorffite (1), ganophyllite from Harstigen, Sweden (2), bannisterite from Broken Hill, Australia (3), and parsettensite from Gambatesa, Italy (4).

снопо- и розетковидные сростки оранжевых клиновидных кристаллов, достигающих в размере $0.2 \times 0.3 \times 1$ мм.

Физические свойства и оптические характеристики. Миддендорфит — прозрачный минерал, со стекляннм блеском, темно-оранжевый, с желтоватой чертой. В ультрафиолетовых и катодных лучах он не люминесцирует. Спайность по (001) весьма совершенная, слюдоподобная, индивиды расщепляются на отдельные гибкие, но не упругие чешуйки, излом листоватый. Твердость по Моосу 3—3.5. Плотность, измеренная методом уравнивания зерен в тяжелых жидкостях, составляет 2.60(2), вычисленная — 2.65 г/см³.

Новый минерал оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $N_p = 1.534(3)$, $N_m = 1.562(2)$, $N_g = 1.563(2)$; $2V_{изм.} = 10(5)^\circ$, $2V_{выч.} = 21^\circ$. Дисперсия оптических осей не наблюдалась. Плеохроизм сильный: N_p — желтоватый до бесцветного, N_m — коричневый, N_g — густо-коричневый. Схема абсорбции: $Z > Y \gg X$. Оптическая ориентировка: $X \cong c$.

Индекс сходимости состава и свойств, вычисленный по уравнению Гладстона-Дейла (Mandarino, 1981), составляет для измеренного значения плотности 0.002 («superior»), для вычисленного 0.023 («excellent»).

ИК-спектроскопия. ИК-спектр миддендорфита получен на спектрофотометре Specord 75 IR; препарат — таблетка безводного KBr с запрессованным порошком минерала; частоты измерены с точностью ± 1 см⁻¹, эталоны — полистирол и газообразный аммиак. По спектру новый материал сходен с другими слоистыми силикатами марганца, содержащими крупные катионы: ганофиллитом, парсеттенситом и (в меньшей степени) баннистеритом (рис. 2). Полосы поглощения в ИК-спектре миддендорфита (см⁻¹; подчеркнуты частоты наиболее интенсивных полос; пл — плечо; ш — широкая полоса): 3700, 3635, 3450ш, 1655, 1640, 1180пл, 1150пл, 1120, 1079, 1014, 980,

780пл, 763, 684, 670пл, 650пл, 601, 500, 445пл, 436. Узкая полоса при 3635 см^{-1} отвечает валентным колебаниям (ОН)-групп, широкая полоса при 3450 см^{-1} — валентным колебаниям молекул H_2O , а полосы при 1655 и 1640 см^{-1} — деформационным колебаниям молекул H_2O . Таким образом, новый минерал содержит как гидроксильные группы, так и молекулярную воду, а расщепление полосы НОН-деформационных колебаний (дублет $1655\text{—}1640\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о разнотипности молекул воды. В целом ИК-спектр миддендорфита индивидуален и позволяет надежно отличать его от других минералов. От наиболее близкого ганофиллита миддендорфит отличается присутствием в спектре четкой полосы при 684 см^{-1} , а также интенсивной полосы О-Н-валентных колебаний при 3635 см^{-1} .

Химический состав. Катионный состав миддендорфита изучен электронно-зондовым методом с помощью волново-дисперсионного микроанализатора Camebax microbeam. Ускоряющее напряжение 20 кВ , сила тока 20 нА , режим раstra, пучок расфокусирован до площади $10\times 10\text{ мкм}$. Эталоны: альбит (Na), ортоклаз (K, Al), амфибол (Ca, Mg, Fe, Si), MnTiO_3 (Mn, Ti), ZnO (Zn), MgF_2 (F). Содержание H_2O определено методом Пенфильда.

Химический состав миддендорфита (мас. %: среднее из 19 определений по 6 зернам; в скобках — пределы содержания): Na_2O 4.55 (3.9—4.9), K_2O 10.16 (8.9—11.5), CaO 0.11 (0.05—0.2), MgO 0.18 (0.1—0.3), MnO 24.88 (23.7—25.6), FeO 0.68 (0.3—0.8), ZnO 0.15 (0.00—0.4), Al_2O_3 0.20 (0.1—0.3), SiO_2 50.87 (49.3—51.7), TiO_2 0.17 (0.00—0.25), F 0.23 (0.1—0.4), H_2O 7.73, $-\text{O} = \text{F}_2$ 0.10, сумма 99.81. Содержания Sr, Ba, Pb, Zr, Nb, P, S, Cl ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Эмпирическая формула, рассчитанная на $(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{36}$ по аналогии с родственными минералами групп ганофиллита и стильномелана (см. ниже), такова: $\text{K}_{3.04}(\text{Na}_{2.07}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma 2.10}(\text{Mn}_{4.95}\text{Fe}_{0.13}\text{Mg}_{0.06}\text{Ti}_{0.03}\text{Zn}_{0.03})_{\Sigma 5.20}(\text{Si}_{11.94}\text{Al}_{0.06})_{\Sigma 12}\text{O}_{27.57}(\text{OH})_{8.26}\text{F}_{0.17} \cdot 1.92\text{H}_2\text{O}$; отношение $(\text{OH}, \text{F})/\text{O}^{2-}$ вычислено по балансу зарядов, а двухвалентное состояние Mn и Fe приписано по аналогии с родственными филлосиликатами марганца. Упрощенная формула: $\text{K}_3\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{Si}_{12}(\text{O}, \text{OH})_{36} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Теоретические содержания компонентов для формулы $\text{K}_3\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{27}(\text{OH})_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляют: Na_2O 4.44, K_2O 10.12, MnO 25.41, SiO_2 51.64, H_2O 8.39, сумма 100.0 мас.%. Миддендорфит химически однороден, сколь-либо заметных колебаний состава внутри индивидов и от зерна к зерну не наблюдалось.

Кристаллографические характеристики и порошковые рентгеновские данные. Попытки монокристалльного рентгеновского изучения миддендорфита оказались безуспешными по причине кривизны его индивидов. Симметрия и размеры элементарной ячейки определены на монокристалльных частицах методом микродифракции электронов (просвечивающий электронный микроскоп Tesla BS 540; ускоряющее напряжение 120 кВ ; суспензионный препарат). Новый минерал моноклинный, пространственная группа $P2_1/m$ или $P2_1$. Полученные этим методом параметры элементарной ячейки: $a = 12.54(2)$, $b = 5.72(1)$, $c = 26.85(5)\text{ Å}$, $\beta = 114.0(1)^\circ$, $V = 1759(5)\text{ Å}^3$. Порошковая рентгенограмма (табл. 1), снятая на дифрактометре ДРОН-1.5 (FeK_α -излучение, Mn-фильтр), хорошо индицируется в этой ячейке. Уточненные по порошковой рентгенограмме параметры элементарной ячейки миддендорфита: $a = 12.55(1)$, $b = 5.721(2)$, $c = 26.86(2)\text{ Å}$, $\beta = 114.04(7)^\circ$, $V = 1761(3)\text{ Å}^3$; $Z = 2$; $a : b : c = 2.1937 : 1 : 4.6950$.

В табл. 1 видно, что отражения серии 00 l выделяются высокими значениями интенсивности. Это, очевидно, связано с преимущественной ориентировкой частиц минерала в плоском препарате. С целью проверки такого предположения была дополнительно снята порошковая дифрактограмма ориентированного образца миддендорфита, на которой наблюдается еще более сильный рост интенсивностей всех рефлексов серии 00 l , особенно 002 и 008, и резкое ослабление отражений остальных серий. Это четко подтверждает, что плоскостью весьма совершенной спайности нового минерала действительно является (001).

Обсуждение результатов. Несмотря на отсутствие прямых структурных данных для миддендорфита, не вызывает сомнения, что он родственен целой серии щелоч-

Результаты расчета порошковой рентгенограммы миддендорфита

X-ray powder data of middendorfite

$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{\AA}$	$d_{\text{выч}}, \text{\AA}$	hkl
5	24.5	24.53	001
100	12.28	12.265	002
18	11.43	11.461	100
12	8.46	8.489	103
24	6.13	6.133	004
20	5.63	5.656	103
35	5.14	5.136	201
81	4.31	4.337	114
42	4.09	4.088	006
45	3.920	3.940, 3.916	214, 115
36	3.724	3.724	015
62	3.555	3.561, 3.552	301, 212
27	3.332	3.350, 3.326, 3.325	307, 016, 208
40	3.255	3.258	115
52	3.063	3.066, 3.061	008, 316
45	2.897	2.891	317
90	2.840	2.850, 2.841, 2.830	312, 021, 309
6	2.773	2.775, 2.775, 2.766	120, 304, 122
14	2.700	2.700, 2.700	108, 023
88	2.634	2.640, 2.628, 2.628	219, 1.0.10, 124
3	2.563	2.564, 2.262, 2.561	409, 410, 207
25	2.458	2.461, 2.460, 2.457, 2.455	019, 225, 411, 418
76	2.366	2.372, 2.368, 2.360	226, 3.1.10, 323
15	2.235	2.235, 2.231, 2.230	2.0.12, 517, 321
3	2.146	2.146	209
54	2.109	2.112, 2.112, 2.108, 2.107	423, 424, 519, 414
17	2.040	2.044, 2.039	0.0.12, 1.0.11
4	1.927	1.925, 1.925	0.1.12, 3.2.10
9	1.878	1.880, 1.878, 1.877, 1.876	5.0.13, 132, 6.0.11, 523
7	1.836	1.840, 1.838, 1.835, 1.833	2.0.11, 3.2.11, 6.1.10, 134
25	1.790	1.792, 1.791, 1.790, 1.790	0.1.13, 319, 3.0.15, 1.1.12
		1.789, 1.789, 1.788	707, 520, 231
3	1.745	1.749, 1.744, 1.744	703, 521, 6.0.13
8	1.706	1.708, 1.706, 1.706, 1.706	717, 330, 425, 715, 137
		1.706, 1.706	5.1.14
64	1.669	1.671, 1.670, 1.669, 1.668	2.2.13, 3.2.13, 623, 6.1.13
12	1.657	1.659, 1.659, 1.657, 1.655	2.0.16, 628, 337, 3.0.11
56	1.614	1.614, 1.613, 1.613, 1.612	5.0.16, 137, 333, 711
7	1.534	1.535, 1.534, 1.533, 1.533	5.0.17, 1.0.15, 0.0.16, 711
3	1.498	1.499, 1.499, 1.497, 1.496	537, 7.1.14, 433, 4.3.10
3	1.472	1.474, 1.472, 1.472, 1.471	1.2.15, 722, 2.2.12, 3.0.13
6	1.447	1.448, 1.448, 1.447, 1.446	3.2.16, 607, 1.3.10, 812
9	1.410	1.410, 1.410, 1.409, 1.409	143, 3.0.19, 635, 043
4	1.384	1.384, 1.384, 1.383, 1.383	2.1.15, 9.0.10, 244, 3.2.17

но-марганцевых филлосиликатов: ганофиллита, эгглетонита, франклинфилита, баннистерита и парсеттенсита (табл. 2). Все эти минералы характеризуются рядом общих черт порошковых рентгеновских картин [важнейшая из них — нахождение самого интенсивного рефлекса в области 12.3—12.6 Å, что обусловлено толщиной тетраэдрически-октаэдрического пакета и соответственно величиной параметра c элементарной ячейки или подъячейки (Smith, Frondel, 1968; Jefferson, 1978; Kato, 1980; Eggleton, Guggenheim, 1986, 1994; Heaney *et al.*, 1992)], ИК-спектров и физических, в том числе оптических, свойств (табл. 2, рис. 2). В то же время другие известные природные слоистые силикаты марганца и щелочей — широзуллит, захаровит, шафрановскит, варенит и кумбсит — сильно отличаются от миддендорфита по кристаллографическим характеристикам, свойствам и составу. В литературе не удалось найти данных и о синтетических соединениях, родственных описываемому минералу.

Таким образом, миддендорфит структурно близок к щелочно(кальциево-)-марганцевым(-железистым, -магнезиальным) филлосиликатам группы ганофиллита (ганофиллит, эгглетонит, тамаит) и стильпноомелана (стильпноомелан, франклинфилит, ленилнапеит), а также к баннистериту и парсеттенситу.

Наиболее сильно миддендорфит отличается от родственных фаз по химическому составу. Его главной индивидуальной чертой является высокое содержание одновременно K и Na при существенно меньшем по сравнению со структурно близкими минералами суммарным количеством Mn, Fe, Mg и Zn — катионов, обычно занимающих позиции в октаэдрических слоях (табл. 2). Исходя из этого можно с большой долей вероятности предположить, что ионы Na^+ в миддендорфите располагаются не в межслоевом пространстве, где, очевидно, находятся ионы K^+ , а внутри октаэдрического слоя, подобно тому как это установлено в широкшините $\text{K}(\text{NaMg}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ — недавно открытом представителе группы слюд (Рёков *et al.*, 2003). Такая необычная для слоистых силикатов кристаллохимическая особенность скорее всего обусловлена спецификой химизма среды образования: и широкшинит, и миддендорфит известны пока лишь в составе позднегидротермальных парагенезисов ультращелочных пегматитов, вскрытых подземными выработками горизонта +252 м Кировского рудника в Хибинах. Эти пегматиты очень богаты одновременно Na и K. В отличие от миддендорфита его низкощелочные «родственники» — ганофиллит, эгглетонит, парсеттенсит, баннистерит, франклинфилит и др. — формируются в метаморфических и скарновых месторождениях, намного более бедных Na и K, что отражается на составе этих минералов.

В гидротермальных парагенезисах ультраапатитовых пегматитов Хибин известен еще один K,Na,Mn-филлосиликат, для которого доказано вхождение натрия в октаэдрический слой — тригональный шафрановскит $\text{K}_2\text{Na}_3(\text{Mn,Fe,Na})_4[\text{Si}_9(\text{O,OH})_{27}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В его структуре установлены три независимые позиции, заселенные только ионами Na^+ : две в плотноупакованном слое, образованном октаэдрами Mn и Na и «зажатом» между двумя слоями Si-тетраэдров, и одна в межпакетном пространстве, где расположены также позиции, занятые ионами K^+ и молекулами H_2O (Krivovichev *et al.*, 2004).

Очевидно, что с увеличением в минералоформирующей среде активностей (концентраций) натрия и калия растет число образуемых этими элементами собственных фаз и разнообразие их структурных типов. К гидротермальным стадиям на фоне снижения температуры усиливаются кристаллохимические различия щелочных катионов, связанные в первую очередь с их относительными размерами. Калий остается «нормальным» крупным катионом, способным формировать в структурах минералов только полиэдры с высокими координационными числами (≥ 8), а натрий приобретает двойную роль — не только крупного катиона-модификатора, обычную для него и в других обстановках, но и иона, способного выполнять ту же строительную функцию, что и катионы с более высокими силовыми характеристиками, т. е. входить в состав достаточно плотно упакованных фрагментов кристаллических построек. В случае широкшинита, шафрановскита и, скорее всего, миддендорфита это слои реберно-связанных октаэдров, куда ионы Na^+ «вытесняются», полностью или частично, из меж-

Сравнительная характеристика щелочно-марганцевых филлосиликатов, родственных ганюфиллиту и стильномелану
Comparative data for ganophyllite- and stilpnomelane-related alkali-manganese phyllosilicates

Характеристика	Милледорфит	Ганюфиллит	Эгглетонит	Франклинфилит**	Башистерит	Парсетсит
Формула	$K_3Na_2Mn_3Si_{12}(O,OH)_{36} \cdot 2H_2O$	$(K,Na,Ca)_{1-1.5}Mn_3(Si,Al)_{12}(O,OH)_{36} \cdot nH_2O^*$	$(Na,K,Ca)_2Mn_3(Si,Al)_{12}O_{36}(OH)_7 \cdot 4-6H_2O^*$	$(K,Na)_{0.7}(Mn,Zn,Mg,Fe)_3(Si,Al)_{12}(O,OH)_{36} \cdot H_2O^{**}$	$KCa(Mn,Fe,Mg)_{18}(Si,Al)_{32}(OH)_{36} \cdot 12H_2O$	$(K,Ca,Na)_{2-7.5}(Mn,Mg,Fe)_{36}(Si,Al)_{72}O_{168}(OH)_{50} \cdot nH_2O$
Сингония	Моноклиная	Монокл./Трикл.	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная	Моноклиная
Простр. группа	$P2_1/m$ или $P2_1$	$A2/a/P1$ или $P1$	$I2/a$ или $I2$	$P1$ или $P1$	$A2/a$	$C2/m$
Параметры эл. ячейки						
$a, \text{Å}$	12.55	16.6/16.5	5.55	5.5	22.2—22.3	39.1
$b, \text{Å}$	5.7	27.1/54.38	13.7	9.6	16.3—16.4	22.8
$c, \text{Å}$	26.9	50.2/28.52	25.0	36.6	24.7	12.6
$\alpha, ^\circ$	90	90/127.5	90	90	90	90
$\beta, ^\circ$	114	94/94	94	90	94	136
$\gamma, ^\circ$	90	90/96	90	90	90	90
Хим. компоненты, мас. %						
K_2O	10.2	2.6—3.2	1.3—2.7	1.5	0.9—1.2	1.0—4.3
Na_2O	4.6	1.0—1.3	1.0—2.2	0.4	0.1—0.5	0.0—0.3
CaO	0.1	0.7—1.7	1.1—1.5	0.0	1.2—1.6	0.0—0.8
MnO	24.9	34.0—35.9	31.4—35.2	22.3	19.9—24.2	31.4—37.7
$FeO+Fe_2O_3$	0.7	0.3—0.4	0.3—3.0	7.8(+MgO 6.4, ZnO 5.9)	0.1—18.6	0.2—6.6
Al_2O_3	0.2	7.9—8.6	7.6—8.0	3.6	0.0—4.7	3.8—5.0
SiO_2	50.9	40.0—40.4	39.7—41.5	44.0	44.4—46.6	41.0—46.0
H_2O	7.7	8—11	9.8—11.4	8.1 (выч.)	7.8—9.7	9.3—12.8
Главные линии порошковой рентгенограммы $d, \text{Å}—I$	12.3 — 100 4.31 — 81 3.555 — 62 2.840 — 90 2.634 — 88 2.366 — 76	12.5 — 100 3.46 — 10 3.14 — 25 2.98 — 10 2.696 — 14 2.598 — 10	12.4 — 100 3.45 — 15 3.13 — 30 2.85 — 15 2.691 — 25 2.600 — 20	12.3 — 100 2.737 — 30 2.583 — 40 2.362 — 30 1.594 — 30 1.580 — 30	12.3 — 100 4.91 — 11 4.59 — 10 4.10 — 15 3.44 — 20 3.08 — 12	12.6 — 100 4.51 — 25 4.20 — 25 3.70 — 25 2.791 — 35 2.639 — 50

Таблица 2 (продолжение)

Характеристика	Миддендорфит	Ганофилит	Эгглетонит	Франклинфилит**	Башкирцит	Парсеттенсит
Главные полосы в ИК-спектре, см ⁻¹ ***						
$\nu(\text{OH})$	3700, 3635	3590	Данные ИК-спектроскопии не проводились	3550	3630	3610
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3450	3410, 3260		3480	3510, 3355	3480, 3280
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1655, 1640	1630		1640	1635	1640, 1625
$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	1120, 1079, 1014	1100, 1070, 1005		1160, 1100, 1040	1170, 1080, 1041, 1014	1119, 1130, 1075, 1025
$\nu(\text{Si}-\text{O})$	980	960, 910			960	995
$\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$	763, 684, 601	771, 747, 640, 605		670	645	769, 722, 643, 559
$\delta(\text{Si}-\text{O}), \nu(\text{Mn}-\text{O})$	500, 436	450, 436		460	460, 445	450, 430
$D, \text{r}/\text{cm}^3$	2.60	2.75—3.0	2.76	2.6—2.8	2.83—2.84	2.6
Оптические данные						
N_p	1.534	1.56—1.70	1.566	1.545	1.544—1.574	1.546
N_m	1.562	1.59—1.72	1.606	1.583	1.586—1.611	1.576
N_g	1.563	1.59—1.73	1.606	1.583	1.589—1.612	1.576
Оптический знак, $2V$	(-) 10°	(-) 5—30°	(-) 9°	(-) 10°	(-) малый до среднего	(-) 0°
Источники	Настоящая работа	Smith, Frondel, 1968; Jefferson, 1978; Kato, 1980; Eggleton, Guggenheim, 1986; Минералы, 1992	Reasor e. a., 1984; Минералы, 1992	Dunn e. a., 1992	Нсансу е. а., 1992; Минералы, 1992	Eggleton, Guggenheim, 1994; Брусницын и др., 1999

Примечание. * Формула ганофилита приведена по данным Т. Като (Kato, 1980), тогда как Р. А. Эгглетон и С. Гуттенхейм (Eggleton, Guggenheim, 1986) дают несколько иную формулу: $\text{K}_6\text{Mn}_{24}(\text{Si}, \text{Al})_{40}\text{O}_{96}(\text{OH})_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ** франклинфилит является аналогом стильномелана с $\text{Mn} > \text{Fe}$, и его формула дана по аналогии со стильномеланом, т. е. рассчитана на $(\text{Si}, \text{Al})_{12}$; *** частично — данные настоящей работы, ν — валентные колебания, δ — колебания с существенным вкладом деформационных степеней свободы; частоты наиболее интенсивных полос выделения полужирным шрифтом; в колонке «франклинфилит» даны частоты полос ИК-спектра высокомагнитоупроченного стильномелана.

слоевых позиций более крупными ионами K^+ , чья активность в минералообразующем растворе здесь тоже очень высока.

Миддендорфит намного богаче низковалентными катионами (K^+ и Na^+) и беднее Mn , чем родственные минералы, и в этом, возможно, заключается объяснение очень низкого содержания в нем Al , обычно в значительной степени замещающего Si в подобных филлосиликатах (табл. 2). Не исключено, что это обусловлено действием следящей схемы замещения, затрагивающей тетраэдрические и октаэдрические позиции: $^{VI}Mn^{2+} + ^{IV}Al^{3+} \rightarrow ^{VI}Na^+ + ^{VI}Si^{4+}$.

В заключение отметим, что ИК-спектр миддендорфита не содержит интенсивных полос в области $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, отвечающих колебаниям связей $Si\text{—}OH$. Это может быть признаком того, что атомы Si координированы только атомами O , но не OH -группами. В таком случае, учитывая сходство миддендорфита с другими слоистыми силикатами марганца, можно предположить, что его кремнекислородный радикал будет иметь стехиометрию $(Si_{12}O_{30})$, т. е. формула может принять вид: $K_3Na_2Mn_5(Si_{12}O_{30})(OH)_3 \cdot 4.5H_2O$ — если считать, что весь марганец двухвалентен, или, при сохранении способа расчета на $Si_{12}(O,OH)_{36}$: $K_3Na_2Mn_3^{3+}Mn_2^{2+}(Si_{12}O_{30})(OH)_6 \cdot 3H_2O$. Однако эти предположения требуют прямых доказательств и в первую очередь структурного исследования.

Авторы благодарны А. С. Подлесному за предоставленные образцы, а И. М. Куликовой, Н. Н. Кононковой, В. Г. Шлыкову, А. С. Астаховой и Л. А. Паутову за помощь в проведении инструментальных исследований. Работа выполнена при поддержке гранта Ведущей научной школы Федерального агентства по науке и инновациям РФ № 2005-РП-112.0/(001)421.

Список литературы

- Брусницын А. И., Старикова Е. В., Кривовичев С. В., Чуканов Н. В. Бариевый парсеттенсит из марганцевого месторождения Кызыл-Тап (Южный Урал) // ЗВМО. 1999. № 6. С. 79—90.
- Минералы. Справочник (под ред. Ф. В. Чухрова). Т. IV. В. 2. М.: Наука, 1992. 662 с.
- Пеков И. В., Подлесный А. С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). М.: Земля, 2004. 172 с.
- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Кононкова Н. Н., Задов А. Е., Кривовичев С. В. Кухаренкоит-(La) $Ba_2(La,Ce)(CO_3)_3F$ — новый минерал из Хибинского массива, Кольский полуостров // ЗВМО. 2003. № 3. С. 55—64.
- Чуканов Н. В., Пеков И. В., Задов А. Е., Розенберг К. А., Расцветаева Р. К., Кривовичев С. В., Левицкая Л. А. Новые минералы цепинит-К и парацепинит-Ва и их соотношения с другими представителями группы лабунцовита // ЗВМО. 2003. № 1. С. 38—51.
- Dunn P. J., Peacor D. R., Su S.-C. Franklinphillite, the manganese analog of stilpnomelane, from Franklin, New Jersey // Miner. Record. 1992. Vol. 23. P. 465—468.
- Eggleton R. A., Guggenheim S. A re-examination of the structure of ganophyllite // Miner. Mag. 1986. Vol. 50. P. 307—315.
- Eggleton R. A., Guggenheim S. the use of electron optical methods to determine the crystal structure of a modulated phyllosilicate: Parsettensite // Amer. Miner. 1994. Vol. 79. P. 426—437.
- Heaney P. J., Post J. E., Evans H. T., jr. The crystal structure of bannisterite // Clays and Clay Minerals. 1992. Vol. 40. P. 129—144.
- Jefferson D. A. The crystal structure of ganophyllite, a complex manganese aluminosilicate. I. Polytypism and structure variation // Acta Cryst. 1978. Vol. A34. P. 491—497.
- Kato T. The crystal structure of ganophyllite; monoclinic subcell // Miner. Journal (Japan). 1980. N 10. P. 1—13.
- Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N., Armbruster Th., Pakhomovsky Ya. A., Weber H.-P., Depmeier W. Synchrotron X-ray diffraction study of the structure of shafranovskite, $K_2Na_3(Mn,Fe,Na)_4[Si_9(O,OH)_{27}](OH)_2 \cdot nH_2O$, a rare manganese phyllosilicate from the Kola peninsula, Russia // Amer. Miner. 2004. Vol. 89. P. 1816—1821.
- Mandarino J. A. The Gladstone-Dale relationship: Part IV. The compatibility concept and its application // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441—450.
- Middendorff A. Th. Bericht ueber einen Abstecher durch das Innere von Lappland, waehrend der Sommer-expedition, im Jahre 1840 // Beitrage zur Kenntniss des Russischen Reiches. 1845. Vol. 11. P. 137—183.
- Peacor D. R., Dunn P. J., Simmons W. B. Eggletonite, the Na analogue of ganophyllite // Miner. Mag. 1984. Vol. 48. P. 93—96.

Pekov I. V., Chukanov N. V., Ferraris G., Ivaldi G., Pushcharovsky D. Yu., Zadov A. E. Shirokshinite, $K(NaMg_2)Si_4O_{10}F_2$, a new mica with octahedral Na from Khibiny massif, Kola Peninsula: descriptive data and structural disorder // *Eur. J. Miner.* 2003. Vol. 15. P. 447—454.

Pekov I. V., Chukanov N. V., Lebedeva Yu. S., Pushcharovsky D. Yu., Ferraris G., Gula A., Zadov A. E., Novakova A. A., Petersen O. V. Potassicarfvedsonite, $KNa_2Fe^{2+}_4Fe^{3+}_8Si_8O_{22}(OH)_2$, a K-dominant amphibole of the arfvedsonite series from agpaite pegmatites — mineral data, structure refinement and disorder in the A site // *N. Jb. Miner. Mh.* 2004. N 12. P. 555—574.

Smith M. L., Frondel C. The related layered minerals ganophyllite, bannisterite and stilpnomelane // *Miner. Mag.* 1968. Vol. 36. P. 893—913.

Поступила в редакцию
7 ноября 2005 г.

УДК 549.63 (470.21)

ЗМО, № 3, 2006 г.
Записки РМО, N 3, 2006

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ, * д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ, ** И. М. КУЛИКОВА, ***
д. чл. Д. И. БЕЛАКОВСКИЙ****

ФОСФОИННЕЛИТ $Ba_4Na_3Ti_3Si_4O_{14}(PO_4,SO_4)_2(O,F)_3$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ АГПАИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ КОВДОРСКОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, I. M. KULIKOVA, D. I. BELAKOVSKY.
PHOSPHOINNELITE, $Ba_4Na_3Ti_3Si_4O_{14}(PO_4,SO_4)_2(O,F)_3$, A NEW MINERAL
FROM AGPAITIC PEGMATITES OF KOVDOR MASSIF, KOLA PENINSULA

* Московский университет, геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы

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

*** Институт минералогии, геохимии, кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) РАН,
1213576, Москва, ул. Вересаева, 15

**** Минералогический музей РАН, 117901, Москва, Ленинский пр., 18, корп. 2

Phosphoinnellite, an analogue of innelite with $P > S$, was found in agpaite pegmatite vein cross-cutting calcite carbonatite at the Phlogopite deposit, Kovdor alkaline-ultrabasic massif, Kola Peninsula, Russia. It is associated with cancrinite (partially altered to thomsonite-Ca), orthoclase, aegirine-augite, pectolite, magnesio-arfvedsonite, golvshyevite, fluorapatite, etc. It occurs as lath-like crystals up to $0.2 \times 1 \times 6$ mm typically combined in bunch-, sheaf- and rosette-like aggregates. Transparent, color yellow-brown to brown, streak pale yellowish, luster vitreous on crystal faces and greasy on broken surface. Brittle, cleavage perfect on $\{010\}$ and good on $\{100\}$, fracture stepped. Mohs' hardness 4.5—5. $D(\text{meas.})$ 3.82, $D(\text{calc.})$ 3.92 g/cm³. Optically biaxial (+), $\alpha = 1.730$, $\beta = 1.745$, $\gamma = 1.764$, $2V(\text{meas.})$ close to 90°. Orientation: $Z^{\circ}c \sim 5^{\circ}$. Chemical composition (electron probe data), wt %: Na₂O 6.06, K₂O 0.04, CaO 0.15, SrO 0.99, BaO 41.60, MgO 0.64, MnO 1.07, Fe₂O₃ 1.55, Al₂O₃ 0.27, SiO₂ 17.83, TiO₂ 16.88, Nb₂O₅ 0.74, P₂O₅ 5.93, SO₃ 5.29, F 0.14, -O=F₂ -0.06, total 99.12. The empirical formula calculated on $(Si,Al)_4O_{14}$ is: $(Ba_{3.59}Sr_{0.13}K_{0.01})_{\Sigma 3.73}(Na_{2.59}Mg_{0.21}Ca_{0.04})_{\Sigma 3.04}(Ti_{2.80}Fe^{3+}_{0.26}Nb_{0.07})_{\Sigma 3.13}[(Si_{3.93}Al_{0.07})_{\Sigma 4}O_{14}(P_{1.11}S_{0.87})_{\Sigma 1.98}O_{7.96}](O_{2.975}F_{0.10})_{\Sigma 3.075}$. The simplified formula: $Ba_4Na_3Ti_3Si_4O_{14}(PO_4,SO_4)_2(O,F)_3$. Triclinic, $P\bar{1}$ or $P1$. The unit cell dimensions are: $a = 5.38$, $b = 7.10$, $c = 14.76$ Å, $\alpha = 99.00^{\circ}$, $\beta = 94.94^{\circ}$, $\gamma = 90.14^{\circ}$, $V = 555$ Å³, $Z = 1$. The strongest reflections of X-ray powder diagram (d , Å— $1/hkl$) are: 14.5—100[001], 3.455—40[103], 3.382—35[022], 2.921—35[005], 2.810—40[114], 2.683—90[200, 201], 2.133—80[222], 2.059—40[204, 133, 221], 1.772—30[041, 127, 232, 233]. The IR spectrum is given. An admixture of P substituting S is found in innelite samples from Inagli (S. Yakutia, Russia). The innelite — phosphoinnelite isomorphous series with S/P-ratio variation is discovered. The type specimen of phosphoinnelite is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

Агпаитовые пегматиты весьма необычного минералогического-геохимического типа, развитые в Ковдорском щелочно-ультраосновном массиве на Кольском полуострове (Россия), в основном в пределах Флогопитового месторождения, известны давно, но

¹ Рассмотрено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 9 мая 2005 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 4 июля 2005 г. (IMA No. 2005-022).