

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.641.46 + 548.65 (470.21)

© Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,* д. чл. И. В. ПЕКОВ,** Л. В. ОЛЫСЫЧ,** В. МАССА,***
д. чл. О. В. ЯКУБОВИЧ,** А. Е. ЗАДОВ,**** д. чл. Р. К. РАСЦВЕТАЕВА,***** М. Ф. ВИГАСИНА**

КИАНОКСАЛИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ КАНКРИНИТА С ОКСАЛАТНЫМ ВНЕКАРКАСНЫМ АНИОНОМ ИЗ ЛОВОЗЕРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)¹

N. V. CHUKANOV, I. V. PEKOV, L. V. OLYSYCH, W. MASSA, O. V. YAKUBOVICH, A. E. ZADOV,
R. K. RASTSVETAJEVA, M. F. VIGASINA. KYANOXALITE — A NEW CANCRINITE-GROUP MINERAL
WITH EXTRA-FRAMEWORK OXALATE ANION, FROM LOVOZERO ALKALINE MASSIF,
KOLA PENINSULA

* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка;
e-mail: chukanov@icp.ac.ru

** Московский государственный университет, 119991, Москва, Воробьевы горы

*** Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, Marburg, Germany

**** НИИП «Теплохим», 127238, Москва, Дмитровское шоссе, 71

***** Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр., 59

The new cancrinite-group mineral kyanoxalite is a component of specific hydrothermally altered peralkaline rocks and pegmatites of Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. It was found on the Karnasurt Mt (holotype) in association with nepheline, aegirine, sodalite, nosean, albite, lomonosovite, murmanite, fluorapatite, loparite and natrolite, and on the Alluaiv Mt in the same massif. Kyanoxalite is transparent, colored bright blue, greenish-blue, grayish-blue or colorless. It is brittle, Mohs' hardness 5—5.5. Cleavage is (100) perfect. Measured density is 2.30(1), calculated density — 2.327 g/cm³. Optically uniaxial, negative, $\omega = 1.494(1)$, $\varepsilon = 1.491(1)$. Pleochroism is distinct: $E =$ colourless, $O =$ light blue. IR spectrum shows the presence of oxalate anions ($C_2O_4^{2-}$) and H_2O molecules and the absence of CO_3^{2-} anions. The presence of oxalate ions was confirmed using anion chromatography. Chemical composition (electron microprobe, water — by modified Penfield method, carbon — by selective sorption from the pyrolysis products, wt %): Na₂O 19.70, K₂O 1.92, CaO 0.17, Al₂O₃ 27.41, SiO₂ 38.68, P₂O₅ 0.64, SO₃ 1.05, C₂O₃ 3.23, H₂O 8.42, total 101.18. The empirical formula ($Z = 1$) is as following: $(Na_{6.45}K_{0.41}Ca_{0.03})_{\Sigma 6.89}(Si_{6.53}Al_{5.46}O_{24})[(C_2O_4)_{0.455}(SO_4)_{0.13}(PO_4)_{0.09}(OH)_{0.01}]_{\Sigma 0.68} \cdot 4.74H_2O$. The simplified formula is: $Na_7(Al_{5-6}Si_{6-7}O_{24})(C_2O_4)_{0.5-1.0} \cdot 5H_2O$. Kyanoxalite is hexagonal, space group $P6_3$, $a = 12.744(8)$, $c = 5.213(6)$ Å. The strongest lines of the X-ray powder diffraction pattern [d , Å (I , %)(hkl)] are: 6.39(44) (110), 4.73 (92) (101), 3.679 (72) (300), 3.264 (100) (211, 121), 2.760 (29) (400), 2.618 (36) (002), 2.216, (29) (302, 330). According to structural data (single-crystal study, $R = 0.033$), two independent C_2O_4 groups occupy statistically the sites on the axis 6_3 . Kyanoxalite is the first natural silicate with an organic additional anion and the most hydrated cancrinite-group mineral. The name reflects its coloring (κυανός — blue, Greek) and presence of species-defining oxalate anion. The holotype specimen is deposited in the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, with registration № 3735/1.

Ключевые слова: кьяноксалит, группа канкринита, оксалат-ион, Ловозерский массив.

Key words: kyanoxalite, cancrinite group, oxalate-ion, Lovozero massif.

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.641.46 + 548.65 (470.21)

© Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,* д. чл. И. В. ПЕКОВ,** Л. В. ОЛЫСЫЧ,** В. МАССА,***
д. чл. О. В. ЯКУБОВИЧ,** А. Е. ЗАДОВ,**** д. чл. Р. К. РАСЦВЕТАЕВА,***** М. Ф. ВИГАСИНА**

КИАНОКСАЛИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ КАНКРИНИТА С ОКСАЛАТНЫМ ВНЕКАРКАСНЫМ АНИОНОМ ИЗ ЛОВОЗЕРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)¹

N. V. CHUKANOV, I. V. PEKOV, L. V. OLYSYCH, W. MASSA, O. V. YAKUBOVICH, A. E. ZADOV,
R. K. RASTSVETAJEVA, M. F. VIGASINA. KYANOXALITE — A NEW CANCRINITE-GROUP MINERAL
WITH EXTRA-FRAMEWORK OXALATE ANION, FROM LOVOZERO ALKALINE MASSIF,
KOLA PENINSULA

* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка;
e-mail: chukanov@icp.ac.ru

** Московский государственный университет, 119991, Москва, Воробьевы горы

*** Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, Marburg, Germany

**** НПП «Теплохим», 127238, Москва, Дмитровское шоссе, 71

***** Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр., 59

The new cancrinite-group mineral kyanoxalite is a component of specific hydrothermally altered peralkaline rocks and pegmatites of Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. It was found on the Karnasurt Mt (holotype) in association with nepheline, aegirine, sodalite, nosean, albite, lomonosovite, murmanite, fluorapatite, loparite and natrolite, and on the Alluav Mt in the same massif. Kyanoxalite is transparent, colored bright blue, greenish-blue, grayish-blue or colorless. It is brittle, Mohs' hardness 5—5.5. Cleavage is (100) perfect. Measured density is 2.30(1), calculated density — 2.327 g/cm³. Optically uniaxial, negative, $\omega = 1.494(1)$, $\varepsilon = 1.491(1)$. Pleochroism is distinct: *E* = colourless, *O* = light blue. IR spectrum shows the presence of oxalate anions (C₂O₄²⁻) and H₂O molecules and the absence of CO₃²⁻ anions. The presence of oxalate ions was confirmed using anion chromatography. Chemical composition (electron microprobe, water — by modified Penfield method, carbon — by selective sorption from the pyrolysis products, wt %): Na₂O 19.70, K₂O 1.92, CaO 0.17, Al₂O₃ 27.41, SiO₂ 38.68, P₂O₅ 0.64, SO₃ 1.05, C₂O₃ 3.23, H₂O 8.42, total 101.18. The empirical formula (*Z* = 1) is as following: (Na_{6.45}K_{0.41}Ca_{0.03})_{Σ6.89}(Si_{6.53}Al_{5.46}O₂₄)[(C₂O₄)_{0.455}(SO₄)_{0.13}(PO₄)_{0.09}(OH)_{0.01}]_{Σ0.68}·4.74H₂O. The simplified formula is: Na₇(Al₅₋₆Si₆₋₇O₂₄)(C₂O₄)_{0.5-1.0}·5H₂O. Kyanoxalite is hexagonal, space group P6₃, *a* = 12.744(8), *c* = 5.213(6) Å. The strongest lines of the X-ray powder diffraction pattern [*d*, Å (*I*, %)(*hkl*)] arc: 6.39(44) (110), 4.73 (92) (101), 3.679 (72) (300), 3.264 (100) (211, 121), 2.760 (29) (400), 2.618 (36) (002), 2.216, (29) (302, 330). According to structural data (single-crystal study, *R* = 0.033), two independent C₂O₄ groups occupy statistically the sites on the axis 6₃. Kyanoxalite is the first natural silicate with an organic additional anion and the most hydrated cancrinite-group mineral. The name reflects its coloring (κυανός — blue, Greek) and presence of species-defining oxalate anion. The holotype specimen is deposited in the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, with registration № 3735/1.

Ключевые слова: кианоксалит, группа канкринита, оксалат-ион, Ловозерский массив.

Key words: kyanoxalite, cancrinite group, oxalate-ion, Lovozero massif.

¹ Новый минерал кианоксалит и его название утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов ММА 12 ноября 2008 г., ИМА No 2008-041.

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы канкринита широко распространены в магматических породах щелочных комплексов — как интрузивных (сиенит-миаскитовых, агпайтовых, карбонатитовых), так и эффузивных. Еще более характерны они для постагматических образований, связанных с этими породами: пегматитов, гидротермалитов, различных метасоматитов. Некоторые из этих минералов (канкринит, вишневит, давин) могут быть породообразующими. Проявляя широкую изменчивость химического состава и кристаллических структур, которые зависят от условий образования и связаны с типом геологической формации, члены группы канкринита имеют важное индикаторное значение в геохимии и петрологии.

Группа канкринита объединяет гексагональные и тригональные фельдшпатоиды, в цеолитных полостях которых наряду с катионами, из которых главными являются Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , находятся дополнительные анионы (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , S^{2-}), а в большинстве случаев также молекулы воды. Разнообразие этих минералов определяется: 1) строением алюмосиликатного каркаса, 2) составом и распределением по позициям внекаркасных анионов и катионов.

Каркасы минералов группы канкринита образованы шестичленными кольцами тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , лежащими в плоскости xy . Кольца, центрированные осями шестого или третьего порядка [$1/3\ 2/3\ z$], [$2/3\ 1/3\ z$] и [$0\ 0\ z$], принято обозначать буквами A , B и C соответственно. В каркасе можно выделить уровни, в пределах каждого из которых кольца тетраэдров относятся к одному сорту (A , B или C) и не соприкасаются между собой: каждое кольцо сочленяется по общим O -вершинам тетраэдров с тремя кольцами вышележащего уровня и с тремя — нижележащего. Тип каркаса определяется последовательностью чередования этих трех типов тетраэдрических колец вдоль оси c (Ballirano et al., 1996; Bonaccorsi, Merlino, 2005).

Наиболее распространенные члены группы канкринита имеют простейший каркас с законом чередования слоев $(AB)_\infty$ и параметры элементарной ячейки $a \approx 12.6\text{--}13.0\ \text{\AA}$, $c \approx 5.1\text{--}5.4\ \text{\AA}$. Каркасы этих минералов, которые могут быть выделены в подгруппу собственно канкринита (канкринита *s. s.*), пронизаны вытянутыми вдоль z узкими каналами, образованными цепочками так называемых канкринитовых полостей, и параллельными им широкими цеолитными каналами. К этому структурному типу относятся канкринит, вишневит, давин, гидроксиканкринит и канкрисилит (Bonaccorsi, Merlino, 2005).

Новый минерал **кианоксалит**, описываемый в настоящей статье, также является представителем подгруппы канкринита *s. s.* Его отличительная особенность — присутствие в качестве главного внекаркасного (дополнительного) аниона оксалатной группы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Эта черта, вместе с характерной для минерала голубой окраской (*κυανός* — по-гречески голубой), отражена в его названии.²

Крианоксалит установлен нами в двух местах Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове (Россия): сначала в горных выработках и отвалах рудника Умбозеро на западном склоне горы Аллуйв, позже — в отвалах карьера на северном склоне горы Карнасург. Пристальное внимание этому «канкриниту» было уделено благодаря необычности его ИК-спектра: картина в области валентных и деформационных колебаний C—O не могла быть удовлетворительно объяснена без предположения, что в минерале присутствуют карбоксилатные группы. Характерные особенности ИК-спектра, подробно обсуждаемые ниже, воспроизводятся для всех (более двух десятков) изученных нами образцов из обоих проявлений. Исследование минерала тремя независимыми методами (анионная хроматография, рентгеноструктурный ана-

² Английская транслитерация *kyanoxalite*, а не *cyanoxalite* выбрана потому, что корень *cyan* в названии минерала, содержащего органический анион, может создать ошибочное впечатление о присутствии цианидных групп $\text{—C}\equiv\text{N}$; в латиноязычных терминах, в том числе минералогических,

лиз, в том числе при низкой температуре, и ИК-спектроскопия) однозначно показало, что главным внекаркасным анионом в нем является оксалат-ион.

Наиболее детально изученный материал с горы Карнасурт рассматривается как голити кианоксалита, а с горы Аллуайв — как котип. Голитипный образец передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве, регистрационный номер 3735/1.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

На горе Карнасурт кианоксалит выступает породообразующим минералом специфической пойкилитовой уртитоподобной породы, найденной в пределах расслоенного комплекса, состоящего в основном из луавритов, уртитов и фойяитов III эруптивной фазы массива. В коренном залегании породе с кианоксалитом не встречается. Судя по материалу в отвалах, протяженность ее тел не менее первых десятков метров, мощность — не менее 0.5 м, а форма их, скорее всего, линзовидная. Главный минерал этой породы — светло-серый нефелин, слагающий ее более чем на 60 об. %; он образует в разной степени идиоморфные кристаллы — укороченные гексагональные призмы размером от 0.5 до 3 мм. Ведущий темноцветный минерал (в среднем 10 % от объема породы) — черный эгирин в виде хорошо образованных призматических кристаллов длиной от 0.1 до 1 см, насыщенных пойкилитовыми вростками (до 1 мм) нефелина. Типичные компоненты породы — фельдшпатоиды с дополнительными анионами. Они представлены промежуточным членом ряда содалит—нозеан (встречаются индивиды как с $Cl > S$, так и с $S > Cl$) и кианоксалитом. Содержание каждого из них в породе колеблется от 5 до 10 %, участками достигая 20 % и более. Минерал ряда содалит—нозеан образует серые изометричные зерна от 0.1 до 5 мм. В небольших количествах (обычно < 1 %, участками до 2—3 %) в породе наблюдаются альбит, ломоносвит (частично или полностью измененный в мурманит), фторапатит, лопарит и натролит.

Кианоксалит (рис. 1) формирует в интерстициях между кристаллами нефелина и эгирина призматические и изометричные индивиды до 2 мм, полуограненные или неправильной формы, их агрегаты до 7 мм в поперечнике и прожилки мощностью до 0.5 мм. Кроме того, он замещает зерна содалит—нозеана с образованием кайм толщиной до 1 мм, а иногда и полных псевдоморфоз (до 3 мм). Кианоксалит — поздний минерал по отношению к другим фельдшпатоидам, эгирину, ломоносовиту, апатиту и лопариту, но более ранний, чем натролит.

Нахождение ломоносовита является индикатором ультраагпаитового характера породы (Хомяков, 1990), а факт развития по нему мурманита и присутствие натролита указывает на то, что она подверглась гидротермальному изменению.

Горная порода, похожая на описанную, была найдена И. В. Буссен и А. С. Сахаровым на горе Лепхе в центральной части Ловозерского массива и охарактеризована как пойкилитовый уртит II эруптивной фазы. До 75 % этой породы составляет нефелин и содалит (в том числе в виде пойкилитовых вростков в кристаллах эгирина и щелочного амфибола), альбита и калиевого полевого шпата мало, а акцессории представлены титанитом, мурманитом, апатитом, эвдиалитом. Канкринит, которого в породе несколько процентов, «цементирует» группы зерен нефелина, а также образует относительно крупные кристаллы, содержащие пойкилитовые вростки нефелина и содалита (Буссен, Сахаров, 1972). Состав внекаркасных анионов этого канкринита не изучался, и нельзя исключить, что он содержит оксалат-анионы.

На горе Аллуайв кианоксалит приурочен в основном к ультраагпаитовым пегматитам, пространственно и, очевидно, генетически связанным с крупнозернистыми науяитами II эруптивной фазы, залегающими в виде реликтов среди пород расслоенного комплекса уртитов—фойяитов—луавритов. Кроме того, он встречается в самих науяитах в зоне контакта с этими пегматитами и в пойкилитовой уртитоподобной породе, подобной карнасуртской.

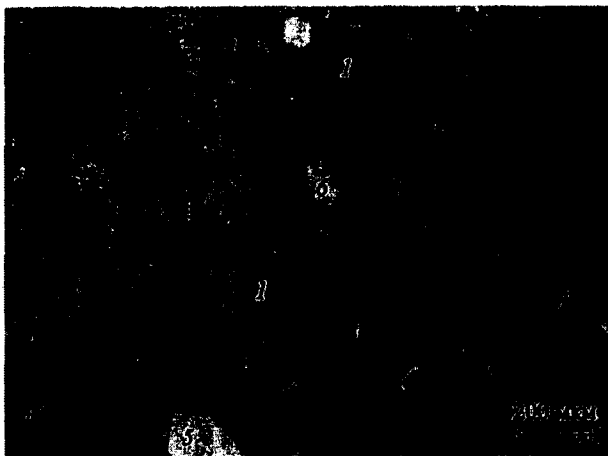


Рис. 1. Кианоксалит в интерстициях между кристаллами нефелина в уртитоподобной породе, гора Карнасурт. Полированный шлиф, изображение в отраженных электронах.

1 — нефелин, 2 — кианоксалит, 3 — содалит, 4 — натролит, 5 — эгирин, 6 — фторапатит.

Fig. 1. Cyanoxalite in interstices between nepheline crystals in an urtite-like rock, Kamasurt Mt; polished section, reflected electron image. 1 — nepheline, 2 — cyanoxalite, 3 — sodalite, 4 — natrolite, 5 — aegirine, 6 — fluorapatite.

Пегматиты с кианоксалитом образуют линзы и тела сложной формы, достигающие по простиранию 15—20 м, а по мощности 2—3 м. Их главные минералы — натрий-калиевые полевые шпаты, нефелин, содалит, эгирин, амфиболы ряда арфведсонит—магнезиоарфведсонит и эвдиалит, типичны лоренценит, ильменит, а в ядрах дифференцированных тел — уссингит, анальцим, мурманит, марганнептунит; в полостях развиты натриевые цеолиты — натролит, гоннардит (тетранатролит) и гмелинит-Na. В изобилии встречаются элатолиты — полости растворения скелетных кристаллов виллиомита. Новый минерал в основном находится в окружающей уссингитовые гнезда гигантозернистой анальцим-нефелин-содалит-полевошпатовой зоне с эгирином и мурманитом, где образует короткопризматические монокристалльные зерна, редко превышающие 0.5 см, и их скопления до 1 см между индивидами полевого шпата, нефелина и эгирина, а также прожилки и частичные либо полные псевдоморфозы по содалиту. В неравномернозернистой эгирин-содалит-нефелин-полевошпатовой краевой зоне пегматитов и в окружающем науците того же минерального состава кианоксалит встречается в виде призматических индивидов до 3 мм и зернистых агрегатов того же размера, имеющих интерстициальный характер. Очень редко вместе с массивными обособлениями нового минерала в мелких полостях пегматитов попадают его гексагональные короткопризматические с грубообразованными моноэдрическими головками кристаллы, достигающие 2 мм (рис. 2).

В отвалах рудника Умбозеро также найдены обломки серовато-белой пойкилитовой уртитоподобной породы с содалитом, лопаритом, мурманитом и кианоксалитом (до 1—2 %), похожей на описанную выше породу с горы Карнасурт. Кроме интерстициальных выделений и прожилков псевдоморфоз по содалиту, новый минерал образует здесь короткопризматические индивиды до 5 мм, содержащие вроски нефелина и содалита и напоминающие по облику пойкилобласты в метаморфитах. Эта порода еще более, чем карнасуртская, похожа на пойкилитовый уртит с содалитом и канкринитом, описанный И. В. Буссен и А. С. Сахаровым (1972) на горе Лепхе, хотя и отличается набором аксессуарных минералов.

Кианоксалит сформировался на поздних стадиях эволюции уртитоподобной поро-

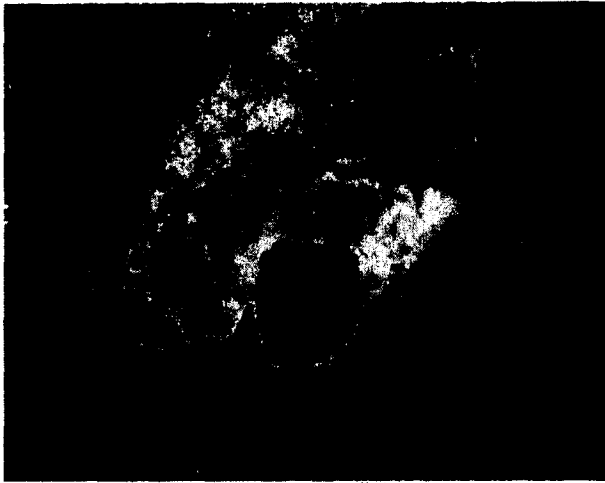


Рис. 2. Кристаллы кианоксалиста в полости ультраапатитового пегматита, гора Аллуайв. Фото А. В. Касаткина.

Fig. 2. Crystals of kyanoxalite in a cavity in peralkaline pegmatite from the Alluaiv Mt. Photograph of A. V. Kasatkin.

шпатов и ранней генерации эгирина. Возможно, он кристаллизовался уже на гидротермальном этапе, но определенно раньше большинства цеолитов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кианоксалист характеризуется значительными вариациями окраски — от ярко-голубой, зеленовато- и серовато-голубой до бесцветной. Первоначально он привлек внимание именно ярким голубым цветом на поверхности обломков породы, в течение нескольких лет находившихся в отвалах. На свежем сколе этих же штуфов минерал, как правило, оказывается светлее — бледно-голубым до бесцветного, хотя иногда и в этом случае наблюдалась ярко-голубая окраска. В целом же наши наблюдения говорят о том, что кианоксалист приобретает насыщенный голубой цвет в основном при нахождении на дневной поверхности. Причины, вызывающие усиление его окраски, неясны. Возможно, оно связано с длительным воздействием солнечного света или с начальной стадией гипергенного изменения минерала. Кианоксалист прозрачный, со стеклянным блеском и белой чертой. Люминесценция в ультрафиолетовых и катодных лучах не проявляется. Минерал медленно разлагается при комнатной температуре в соляной кислоте без газовой выделения (в отличие от канкринита и канкрисилита, растворение которых в HCl сопровождается выделением пузырьков CO_2), с образованием геля кремнезема.

Кианоксалист хрупкий, обладает совершенной спайностью по $\{100\}$. Твердость по шкале Мооса 5—5.5. Плотность голотипного образца, измеренная методом уравновешивания в тяжелых жидкостях, равна 2.30(1), вычисленная — 2.327 г/см³. Измеренное значение плотности для котипа с горы Аллуайв составляет 2.285(15) г/см³.

Новый минерал оптически одноосный, отрицательный. Показатели преломления для голотипного образца: $n_o = 1.494(1)$, $n_e = 1.491(1)$, а для котипа (гора Аллуайв): $n_o = 1.494(2)$, $n_e = 1.486(2)$. Плеохроизм отчетливый: кристалл бесцветный вдоль E , голубой вдоль O .

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектры кианоксалита регистрировались на двухлучевом спектрофотометре SPECORD 75 IR в диапазоне волновых чисел 400—4000 см^{-1} . Калибровка шкалы волновых чисел производилась с использованием в качестве эталонов полистирола и газообразного аммиака. Образцы готовились в виде таблеток с бромистым калием. При записи спектра в пучок сравнения помещалась аналогичная таблетка из чистого KBr. Волновые числа полос ИК-спектра (см^{-1} , sh — плечо, волновые числа наиболее сильных полос подчеркнуты, см. рис. 3, а) и их отнесения для голотипного образца кианоксалита следующие: 3454 (O—H-валентные колебания молекул H_2O); 1702 (антисимметричные валентные колебания карбоксилатных групп —COO в оксалатном анионе); 1641 (деформационные колебания молекул H_2O); 1369 (симметричные валентные колебания групп —COO в оксалатном анионе); 1140sh, 988 (валентные колебания тетраэдрического каркаса); 734 (деформационные колебания оксалатного аниона); 688, 669, 627, 567, 505sh, 463, 435 (деформационные колебания тетраэдрического каркаса).

По сравнению с канкринитом кианоксалит характеризуется более интенсивной полосой O—H-валентных колебаний молекул воды, а также более прочными водородными связями, проявляющимися в сильном длинноволновом сдвиге этой полосы.

Полосы карбонатных групп (в диапазоне 1380—1510 и при 860 см^{-1}), характерные для других углеродсодержащих минералов группы канкринита (рис. 3, в), в спектре кианоксалита отсутствуют. Дублет C—O-валентных колебаний (1369 + 1702 см^{-1} для голотипа, рис. 3, а; 1373 + 1713 см^{-1} для образца с Si : Al \approx 6.8 : 5.2, рис. 3, б) с величиной расщепления 333—340 см^{-1} относится к карбоксилатным группам. Заметим, что максимальная величина расщепления полосы валентных колебаний карбонатных групп не превышает 220 см^{-1} , но даже такое расщепление (от 150 до 220 см^{-1}) возможно для карбонатов лишь в случае сильных водородных связей с CO_3^{2-} в сочетании с влиянием сильно поляризующих катионов, например Zr (велоганит) или UO_2 (андерсонит).

Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии в кианоксалите ионов CO_3^{2-} . Напротив, для карбоксилатных соединений (в частности, для оксалатов — Ito, Bernstein, 1956; Wilson et al., 1980; Frost et al., 2003) типичные значения разностей частот наиболее сильных полос симметричных и антисимметричных C—O-валентных колебаний превышают 300 см^{-1} (например, для минералов класса оксалатов это расщепление составляет: натроксалат — 320, уэвеллит — 305, глушинскит — 314—336 см^{-1} и т. п.), причем высокочастотная компонента, как правило, более интенсивная, чем низкочастотная. Образование прочных водородных связей между молекулами воды и оксалатными анионами приводит к коротковолновому сдвигу частоты антисимметричных валентных колебаний карбоксилатных групп (полоса в диапазоне 1702—1713 см^{-1}) по сравнению с типичными для оксалатов значениями 1630—1690 см^{-1} . Для сравнения можно отметить, что в предельном случае протонизации карбоксилатной группы (с образованием карбоксильной группы —COOH) эта полоса смещается к 1740—1750 см^{-1} .

В соответствии с известной корреляцией между соотношением Si : Al в тетраэдрическом алюмосиликатном анионе и средневзвешенной частотой (Si,Al)—O-валентных колебаний (Чуканов, 1995), соответствующая полоса в ИК-спектре голотипного образца (при 988 см^{-1} , рис. 3, а) смещена в область низких частот по сравнению с более высококремнистым образцом с Si : Al \approx 6.8 : 5.2 (рис. 3, б). Как следствие этого сдвига, характеристическая полоса оксалатных групп с максимумом при 817 см^{-1} (деформационные колебания фрагмента O—C—O, в комбинации с C—C-валентными колебаниям) в ИК-спектре голотипного образца перекрывается с более сильной полосой (S,Al)—O-валентных колебаний и проявляется в виде плеча. В образце с Si : Al \approx 6.8 : 5.2 (рис. 3, б) полоса при 817 см^{-1} наблюдается в виде отчетливого мак-

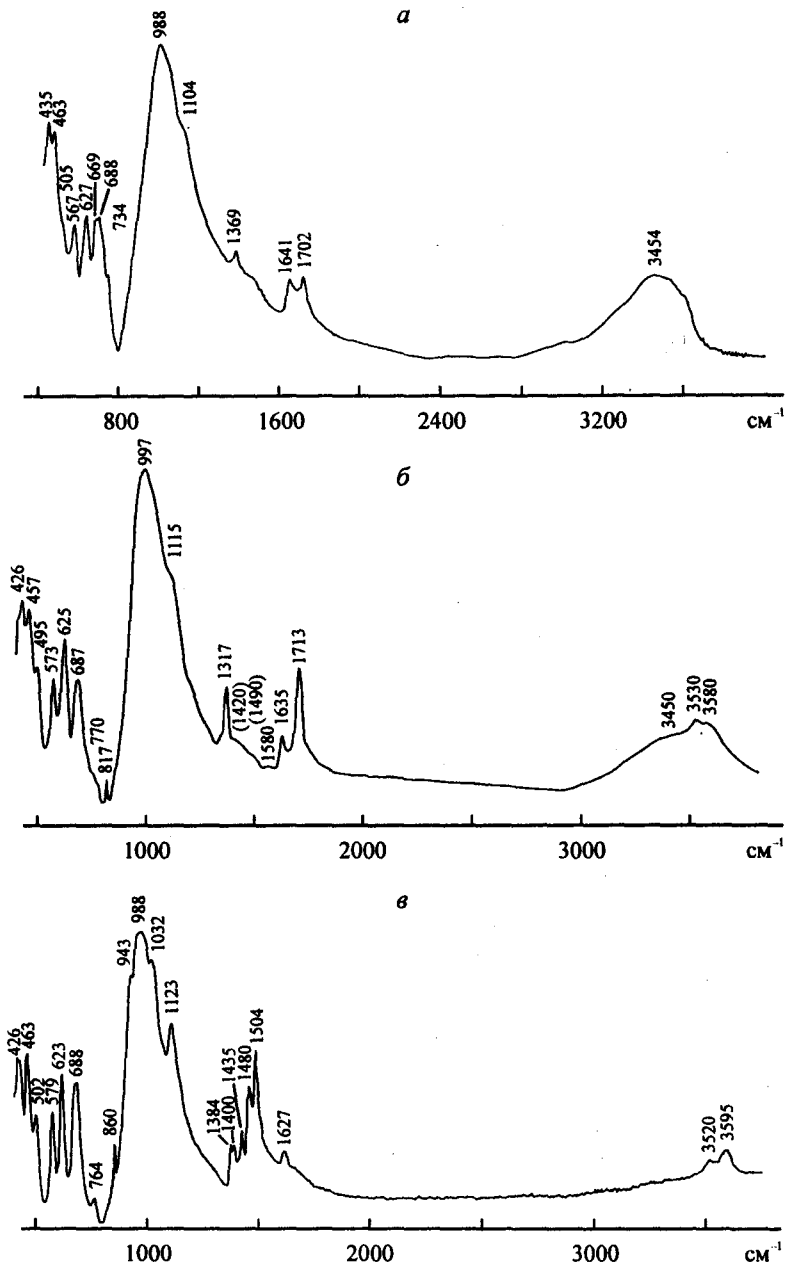


Рис. 3. ИК-спектры голотипного образца кьяноксалита с горы Карнасурт (а), высококремниевго кьяноксалита с горы Аллуайв (б) и канкринита (в).

Fig. 3. IR spectra of the holotype kyanoxalite from the Karnasurt Mt (a), the silica-rich kyanoxalite from the Al-luiv Mt (b) and cancrinite (c).

Характеристические полосы примесных ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} в ИК-спектре не проявляются из-за их перекрывания с гораздо более сильными полосами тетраэдрического каркаса (диапазоны 550—700 и 1000—1200 см^{-1}). Отдельный эксперимент с высокой концентрацией минерала в таблетке с КВг показал, что характеристические узкие полосы ковалентных связей С—Н (диапазон 2800—3100 см^{-1}) в ИК-спектре нового минерала отсутствуют. Это однозначно свидетельствует о том, что карбоксилатные группы принадлежат именно оксалатным анионам $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ так как все прочие карбоксилатные соединения содержат углеводородные группы.

ИК-спектр кианоксалита в диапазоне 1300—4000 см^{-1} индивидуален и может служить надежной диагностической характеристикой минерала.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав кианоксалита (табл. 1) изучен методом электронно-зондового анализа на цифровом сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300, оснащенный YAG-детектором вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым (Si-Li) детектором Link INCA Energy, при ускоряющем напряжении 15.7 кВ, токе зонда 0.5 нА и площади сканирования 16×16 мкм (аналитик А. А. Муханова). Содержание воды определено методом Пенфилда, модифицированным для малых навесок (метод поглотительных трубок Алимарина). Содержание углерода определено методом селективной сорбции (на аскаритовом сорбенте) CO_2 из газообразных продуктов прокаливания минерала при 1000 °С в токе кислорода.

Эмпирическая формула голотипного образца, рассчитанная на $(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24}$, следующая: $(\text{Na}_{6.45}\text{K}_{0.41}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma 6.89}(\text{Si}_{6.53}\text{Al}_{5.46}\text{O}_{24})[(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.455}(\text{SO}_4)_{0.13}(\text{PO}_4)_{0.09}(\text{OH})_{0.01}]_{\Sigma 0.68} \cdot 4.74\text{H}_2\text{O}$; отношение $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ вычислено из условия баланса зарядов. Упрощенная формула может быть записана в виде $\text{Na}_7[\text{Si}_6(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_{24}](\text{C}_2\text{O}_4, \text{SO}_4, \text{PO}_4)_{1-y} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 1$, $y \leq 0.5$) или, без учета второстепенных внекаркасных анионов, как $\text{Na}_7(\text{Al}_{6-5}\text{Si}_{6-7}\text{O}_{24})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5-1} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При записи упрощенной формулы приняты во внимание вариации локальных составов каркасной части — от $[\text{Al}_{5.91}\text{Si}_{6.09}\text{O}_{24}]$ до

Таблица 1

Химический состав кианоксалита (мас. %; среднее из 6 локальных анализов для голотипа и среднее из 3 локальных анализов для котипа)

Chemical composition of кианоксалит (wt %, mean of 6 point analyses for the holotype and mean of 3 point analyses for the cotype)

Компонент	Голотип (гора Карнасурт)		Котип (гора Аллуайв)		Эталон
	среднее содержание	пределы содержания	среднее содержание	пределы содержания	
Na_2O	19.70	18.5—20.0	19.79	19.2—20.5	Альбит
K_2O	1.92	1.7—2.1	0.37	0.3—0.5	Микроклин
CaO	0.17	0—0.2	0.14	0.07—0.25	Волластонит
Al_2O_3	27.41	26.5—29.7	25.82	24.9—26.4	Al_2O_3
SiO_2	38.68	36.0—40.1	40.97	40.8—41.2	SiO_2
P_2O_5	0.64	0.0—1.6	0.40	0.36—0.43	LaPO_4
SO_3	1.05	0.7—1.8	0.49	0.4—0.7	FeS_2
C_2O_3	3.23		3.53		
H_2O	8.42		8.48		
Сумма	101.18		99.99		

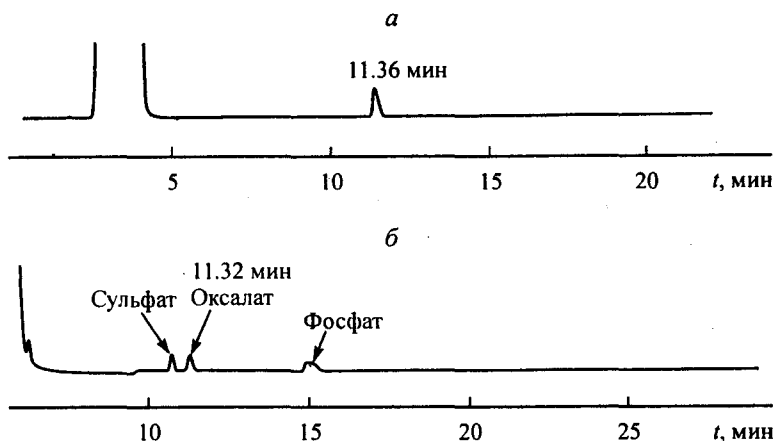


Рис. 4. Хроматографические кривые.

a — контрольный эксперимент с раствором щавелевой кислоты; *б* — эксперимент с раствором кианоксалита.

Fig. 4. Chromatographic curves: *a* — check experiment with a solution of oxalic acid; *b* — experiment with a solution of kyanoxalite.

$[Al_{5,24}Si_{6,76}O_{24}]$ для голотипа и от $[Al_{5,95}Si_{6,05}O_{24}]$ до $[Al_{5,12}Si_{6,88}O_{24}]$ для других образцов, диагностированных на основании данных ИК-спектроскопии.

Присутствие в кианоксалите оксалатных анионов подтверждено независимо методом анионной хроматографии (рис. 4). С этой целью были проведены два эксперимента: для кианоксалита и для обычного канкринита из Хибинского массива, в котором присутствие ионов CO_3^{2-} и отсутствие ионов $C_2O_4^{2-}$ подтверждено данными рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. В обоих экспериментах образец минерала (навески составляли соответственно 1.4 и 5.0 мг) растворялся в 2.5 мл 1*N* HCl, после чего раствор разбавлялся 5 мл деионизированной воды. Спустя 24 ч, после двукратного разбавления, оба раствора анализировались на ионном хроматографе ICS-3000 (аналитики А. Д. Смоленков и М. Г. Чернобровкин, химический факультет МГУ). Предварительно был проведен контрольный хроматографический эксперимент с раствором щавелевой кислоты. Опыт с канкринитом показал, что содержание оксалатных ионов в нем ниже порога обнаружения хроматографическим методом, т. е. < 0.002 мас. %. В кианоксалите содержание оксалатных групп в тысячи раз превышает величину порога обнаружения.

Верность определений химического состава, показателей преломления и плотности голотипного кианоксалита подтверждается хорошей сходимостью по критерию Гладстоуна—Дейла: значение $1 - K_p/K_c$ составляет 0.021 для вычисленной и 0.009 для измеренной плотности.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Рентгенограмма порошка (табл. 2) голотипного кианоксалита снята с помощью монокристалльного дифрактометра STOE IPDS II, оснащенного IP-детектором, позволяющим получать порошковые рентгеновские картины (геометрия Дебая—Шеррера), на MoK_{α} -излучении. Рассчитанные по ней параметры гексагональной элементарной ячейки: $a = 12.744(8)$, $c = 5.213(6)$ Å, $V = 733.2(1.1)$ Å³. В табл. 2 приведены также рентгенографические данные для котипа (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200, $Cu K_{\alpha}$ -излучение, шаг сканирования 2 град/мин). По порошковой рентгенограмме кианоксалит близок к другим членам подгруппы канкринита *s. s.*

Монокристалльные исследования голотипного образца выполнены в Марбургском университете на дифрактометре с высокочувствительным IP-детектором системы

Порошковые рентгенографические данные для кианоксалита

X-ray powder diffraction data for cyanoxalite

Голотип (гора Карнасурт)						Котип (гора Аллуайв)	
$I_{\text{нзм}}$	$d_{\text{нзм}}$	$d_{\text{выч}}$	$I_{\text{выч}}$ (100 К)	$d_{\text{выч}}$ (100 К)	hkl	$I_{\text{нзм}}$	$d_{\text{нзм}}$
44	6.39	6.372	20	6.340	110	48	6.28
92	4.73	4.714	100	4.683	101	32	4.66
11	4.18	4.172, 4.172	7, 24	4.150, 4.150	210, 120	18	4.12
72	3.679	3.679	77	3.660	300	77	3.636
100	3.264	3.257, 3.257	60, 54	3.238, 3.238	211, 121	100	3.216
3	3.024	3.001	4	2.989	301	4	3.007
29	2.760	2.759	47	2.745	400	47	2.727
36	2.618	2.607	35	2.589	002	18	2.608
24	2.437	2.439	35	2.425	401	24	2.413
15	2.275	2.278, 2.278	5, 10	2.265, 2.265	321, 231	9	2.250
13	2.193	2.186, 2.186	4, 3	2.175, 2.175	411, 141		
29	2.126	2.127, 2.124	10, 11	2.114, 2.113	302, 330	4	2.160
11	1.898	1.895	12	1.883	402	7	1.874
9	1.816	1.816, 1.816, 1.814, 1.814	3, 4, 3, 4	1.805, 1.805, 1.805, 1.805	322, 232, 430, 340		
13	1.768	1.769, 1.769, 1.767, 1.767	5, 4, 7, 3	1.758, 1.758, 1.758, 1.758	412, 142, 520, 250	11	1.748
8	1.717	1.717, 1.714, 1.714	3, 2, 3	1.705, 1.705, 1.705	103, 431, 341		
7	1.674	1.674, 1.674	3, 3	1.665, 1.665	521, 251		
9	1.648	1.657, 1.647	4, 5	1.646, 1.637	203, 332		
18	1.600	1.604, 1.604, 1.602, 1.602	7, 7, 2, 2	1.594, 1.594, 1.593, 1.593	213, 123, 611, 161	5	1.583
14	1.507	1.511, 1.511, 1.509, 1.509, 1.509	2, 1, 2, 4, 4	1.501, 1.501, 1.501, 1.501, 1.501	313, 133, 531, 351, 701	6	1.491
14	1.468	1.470, 1.468, 1.468	10, 1, 2	1.461, 1.461, 1.461	403, 621, 261	6	1.447
6	1.437	1.433, 1.433	2, 2	1.424, 1.424	323, 233	3	1.419
5	1.418	1.414, 1.414	0.5, 0.5	1.406, 1.406	612, 162		
8	1.361	1.364, 1.364, 1.359	1, 1, 11	1.357, 1.357, 1.352	541, 451, 442	4	1.345
8	1.333	1.334	12	1.327	801	3	1.318
5	1.305	1.307, 1.307, 1.305, 1.305	2, 2, 1, 2	1.299, 1.299, 1.299, 1.299	513, 153, 721, 271		
4	1.271	1.277, 1.275, 1.275	2, 2, 1	1.268, 1.268, 1.268	114, 712, 172		
4	1.254	1.255, 1.255, 1.254	2, 2, 2	1.247, 1.247, 1.247	433, 343, 811		
6	1.225	1.228, 1.227, 1.227, 1.226	1, 3, 2, 1	1.220, 1.220, 1.220, 1.220	304, 632, 362, 900		

Примечание. Величины $I_{\text{выч}}$ (100 К) и $d_{\text{выч}}$ (100 К) рассчитаны из структурных данных, полученных для «термически сжатого» при температуре 100 К монокристалла с параметрами ячейки $a = 12.6792$, $c = 5.1772$ Å.

STOE (IPDS-II, Imaging Plate Diffraction System. Software Version 2/2002. STOE & CIE, Darmstadt) с использованием MoK_{α} -излучения (графитовый монохроматор) при 100 К. Вследствие теплового сжатия величины параметров гексагональной ячейки $a = 12.6792(6)$ и $c = 5.1772(2)$ Å несколько ниже значений, рассчитанных из порошковых дифрактометрических данных, полученных при комнатной температуре.

Зарегистрированные на том же дифрактометре интенсивности отражений скорректированы с учетом фактора Лопеня и поляризационного эффекта. В интенсивно-

**Кристаллографические характеристики, данные эксперимента
и уточнения структуры ксианоксалита**

**Crystallographic characteristics, experimental data
and data on refinement of the kyanoxalite structure**

Структурная формула	$\text{Na}_{6,4}\text{K}_{0,6}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{4,4}$
Пространственная группа, Z	$P6_3, 1$
Параметры элементарной ячейки, Å	
a	12.6792(6)
c	5.1772(2)
Объем элементарной ячейки $V, \text{Å}^3$	720.79(6)
Плотность $\rho_x, \text{г/см}^3$	2.346
Поглощение $\mu, \text{мм}^{-1}$	0.816
Дифрактометр	IPDS-II area detector system (STOE)
Излучение	MoK_α (графитовый монохроматор)
Температура (К)	100(2)
Область съемки: $2\theta_{\text{max}}, \text{град}$	55.94
Общее число отражений	7218
Число отражений: независимых/наблюдаемых $s / > 1.96\sigma (I)$	1148/1095
Способ уточнения	по F^2
Число уточняемых параметров	95
Поправка на поглощение	Эмпирическая
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.860, 0.906
R_{int}, R_σ	0.108, 0.044
Коэффициент вторичной экстинкции	0.012(2)
Соотношение компонентов в двойнике мероздрического типа	0.37:0.63
Факторы недостоверности:	
R (для наблюдаемых отражений)	0.0333
wR_2 (для всех независимых отражений)	0.0834
s	1.108
Остаточная электронная плотность $\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}, \text{э/Å}^3$	0.312, -0.313

сталла. Все вычисления проведены с помощью комплекса программ SHELX (Sheldrick, 1997a, b). Используются кривые атомного рассеяния и поправки на аномальную дисперсию (Prince, 2004). Найденная прямыми методами в рамках пр. гр. $P6_3$ кристаллическая структура уточнена с учетом вторичной экстинкции в анизотропном приближении до $R = 0.033$. В качестве базовой при расчетах принята структурная модель неупорядоченного распределения ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в каналах. В процессе расчетов координаты атомов С и О, формирующих две независимые оксалатные группы, были зафиксированы, а уточнялись их тепловые параметры и степени заселенности. Изученный кристалл представляет собой мероздрический двойник с соотношением компонентов 037 : 0.63. Рассчитанная из структурных данных формула $\text{Na}_{6,4}\text{K}_{0,6}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{4,4}$ близка к эмпирической формуле (см. выше). Корректность структурной модели подтверждается близким сходством экспериментальной и вычисленной порошкограмм (табл. 2). Кристаллографические характеристики ксианоксалита, данные монокристалльного рентгеновского эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 3, координаты базисных атомов с тепловыми поправками — в табл. 4, межатомные расстояния — в табл. 5.

Основа структуры ксианоксалита — отрицательно заряженный каркас с тем же законом чередования слоев $(AB)_\infty$, что и у других минералов подгруппы канкринита *s. s.* Атомы Si и Al каркаса упорядочены в тетраэдрических позициях. Длины связей Si—O изменяются от 1.600(4) до 1.613(3) Å (ср. 1.605 Å); они существенно меньше межатомных расстояний катион—кислород в тетраэдрах Al, которые лежат в интервале 1.727(3)—1.732(4) Å (ср. 1.729 Å). В тетраэдрическом каркасе выделяются три типа

Координаты атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты кваноксалита

Atomic coordinates and equivalent thermal coefficients of kyanoxalite

Атом	Симметрия позиции	Количество атомов в ячейке	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Атомы каркаса						
Si	1	6	0.33034(12)	0.91666(9)	0.207(4)	0.0171(2)
Al	1	6	0.58514(10)	0.92342(10)	0.206(4)	0.0168(3)
O1	1	6	0.4323(3)	0.8776(2)	0.183(4)	0.0326(6)
O2	1	6	0.3552(3)	0.0258(3)	0.011(4)	0.0268(7)
O3	1	6	0.2026(3)	0.8007(4)	0.130(4)	0.0263(5)
O4	1	6	0.3243(4)	0.9611(3)	0.493(4)	0.0257(7)
Внкаркасные атомы						
Na1	3	1.66(2)	0.33333	0.66667	0.071(4)	0.0301(8)
Na2	1	4.746(7)	0.1406(3)	0.2801(3)	0.737(4)	0.051(1)
K	1	0.576(6)	0.088(2)	0.187(1)	0.747(5)	0.073(6)*
O5	1	2	0.303(2)	0.690(2)	0.650(4)	0.066(4)
C1A	3	0.268(4)	0	0	0.703	0.030(5)
C2A	3	0.268(4)	0	0	0.413	0.030(5)
O6A	1	0.534(3)	0.088	0.089	0.803	0.102(11)
O7A	1	0.534(3)	-0.093	0.918	0.809	0.102(11)
C1B	3	0.268(4)	0	0	0.542	0.030(5)
C2B	3	0.268(4)	0	0	0.253	0.030(5)
O6B	1	0.534(3)	0.023	0.096	0.140	0.102(11)
O7B	1	0.534(3)	-0.014	0.904	0.160	0.102(11)
O8	1	2.010(16)	-0.007(2)	0.1004(16)	0.472(4)	0.085(6)*
O9	3	0.34(2)	0.33333	0.66667	0.071(4)	0.0301(8)

Примечание. Звездочками отмечены изотропные тепловые параметры.

Таблица 5

Межатомные расстояния в структуре кваноксалита, Å

Interatomic distances in the structure of kyanoxalite, Å

Si-тетраэдр		Na2-семивершинник	
Si—O3	1.600(4)	Na2—O2	2.396(5)
Si—O1	1.603(4)	Na2—O3	2.433(3)
Si—O4	1.604(3)	Na2—O8	2.33(2)
Si—O2	1.613(3)	Na2—O4	2.393(5)
<Si—O>	1.605	Na2—O8'	2.51(2)
Al-тетраэдр		Na2—O2	2.857(5)
Al—O2	1.727(3)	Na2—O4	2.908(5)
Al—O1	1.727(4)	<Na2—O>	2.547
Al—O4	1.731(3)	K-пятивершинник	
Al—O3	1.732(4)	K—O2	2.98(2)
<Al—O>	1.729	K—O2'	3.14(2)
Na1-восьмивершинник		K—O3	3.08(2)
Na1—O5	2.262(9)×2	K—O4	2.92(2)
Na1—O1	2.389(2)×3	K—O4'	3.28(3)
Na1—O3	2.923(2)×3	<K—O>	3.08

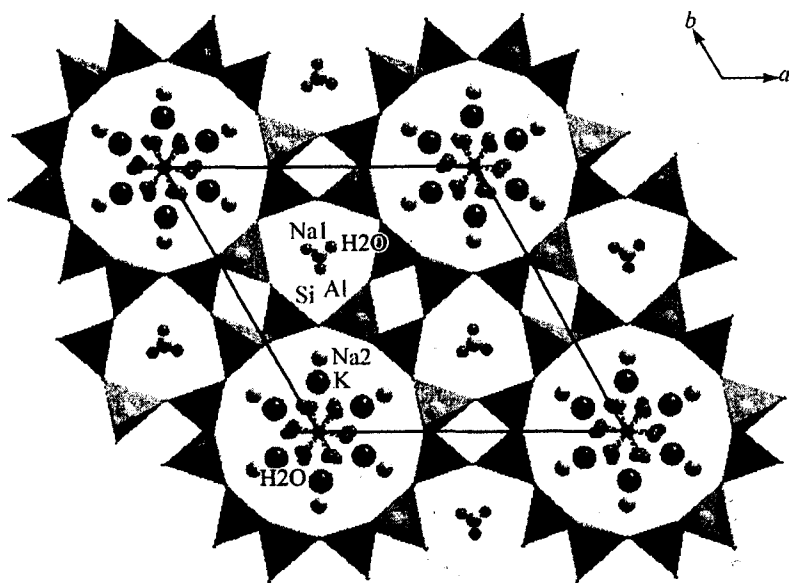


Рис. 5. Кристаллическая структура кьяноксалиита в проекции xy .

Fig. 5. Crystal structure of kyanoxalite in the basis xy plane projection.

каналов, параллельных оси c и ограниченных «открытыми окнами» из 4-, 6- и 12-членных колец (рис. 5). Часть атомов натрия (Na1) и молекул воды (O9) статистически (в соотношении $\approx 5 : 1$) заселяет частную позицию на оси третьего порядка в каналах гексагонального сечения. В тех же каналах располагаются молекулы воды O5, участвующие в координации катионов Na^+ . Короткие расстояния $\text{O5}—\text{O5} = 1.01(2)$ Å обуславливают статистический характер распределения соответствующих атомов кислорода с вероятностью $1/3$. Межатомные расстояния в восьмивершиннике Na1 изменяются от $2.262(9)$ Å (до атома O5) до $2.923(2)$ Å (до атомов кислорода каркаса).

Большая часть внекаркасных катионов, молекулы воды (O8) и дополнительные анионы располагаются в широких каналах. «Запрещенные» расстояния $\text{Na2}—\text{K} = 1.03(2)$ Å допускают лишь статистический характер заселения щелочными катионами позиций общего типа Na2 и K в 12-членных каналах с вероятностями 79 и 10 % соответственно. Координационный многогранник Na2 представляет собой семивершинник с расстояниями $\text{Na2}—\text{O}$ в интервале $2.396(5)—2.905(5)$ Å, крупный кислородный полиэдр вокруг атома K — пятивершинник, в котором длины связей $\text{K}—\text{O}$ варьируют от $2.92(2)$ до $3.28(3)$ Å.

Оксалатные группы (C_2O_4) центрируют крупные каналы с 12-членными окнами; они вытянуты параллельно оси c и «нанизаны» на винтовые оси b_3 , соответствующие $[0\ 0\ z]$. Согласно модели неупорядоченного распределения оксалат-ионов вдоль направления $[001]$ (рис. 6), две независимые группы (C_2O_4) статистически занимают позиции на оси b_3 . Симметрически независимый фрагмент каждого оксалатного аниона представляет собой группу $\text{O}_2\text{C}—\text{C}$; еще два атома кислорода «порождаются» осью b_3 , действие которой (поворот плюс трансляция $c/2$) статистическим образом обеспечивает необходимое расстояние $\text{O}—\text{O} \approx 2.5$ Å в оксалатном комплексе в направлении, параллельном связи $\text{C}—\text{C} = 1.50$ Å (рис. 7). Длины связей $\text{C}—\text{O}$ лежат в интервале $1.21—1.29$ Å (среднее значение около 1.24 Å), углы $\text{O}—\text{C}—\text{O}$ меняются от 127 до 129° (среднее 128°). Эти величины близки к геометрическим параметрам аниона $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ в типичных оксалатах. Например, в $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ длина связи $\text{C}—\text{C}$ равна 1.55 Å, длины связей $\text{C}—\text{O}$ варьируют от 1.25 до 1.26 Å, а углы $\text{O}—\text{C}—\text{O}$ — от 126 до 127° (Deganello et al., 1981).

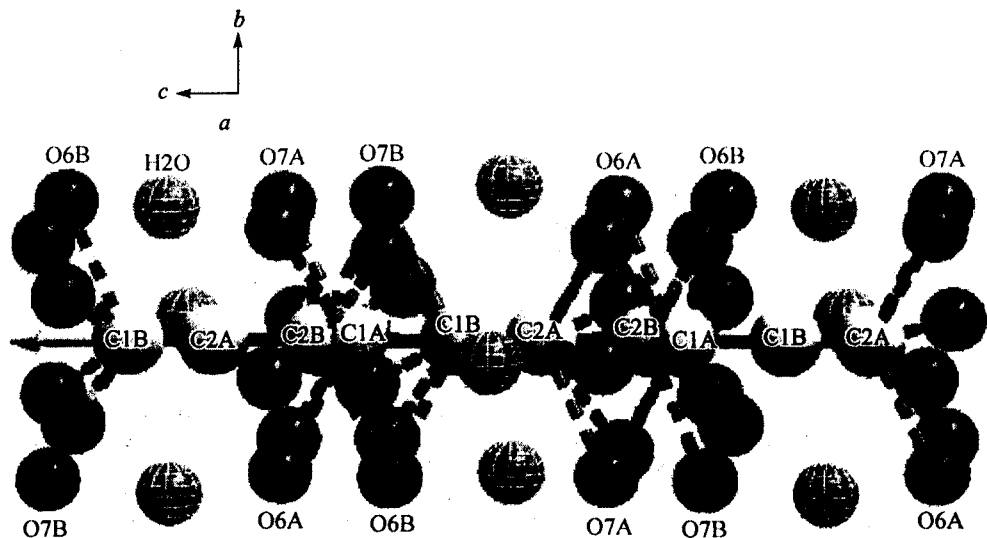


Рис. 6. Суперпозиция оксалатных групп и молекул воды в широких каналах, вытянутых вдоль [001], в структуре кяноксалита.

Fig. 6. Superposition of oxalate groups and H₂O molecules in wide channels stretched along [001] in the structure of kyanoxalite.

Известно, что протонизация одной из карбоксилатных групп в оксалатном анионе сопровождается уменьшением длины связи C—C до 1.39—1.40 Å (Wójcik et al., 2003). Образование прочных водородных связей с оксалатными группами также должно приводить к некоторому уменьшению длины связи C—C. Такая ситуация имеет место в кяноксалите, поскольку находящиеся в том же канале молекулы воды, согласно ИК-спектроскопическим данным, образуют водородные связи с атомами О оксалатной группы.

В структуре кяноксалита атомы кислорода оксалатных анионов «размножаются» за счет действия винтовой оси b_3 . Это приводит к суперпозиции симметрически эквивалентных позиций, проявляющихся в виде двенадцати (6 + 6) максимумов электронной плотности вместо четырех (2 + 2) для атомов О каждой гантелеобразной группы C₂O₄. Таким образом, каждая из двух независимых оксалатных групп C₂O₄ статистически характеризуется одной из трех возможных ориентаций относительно главной оси.

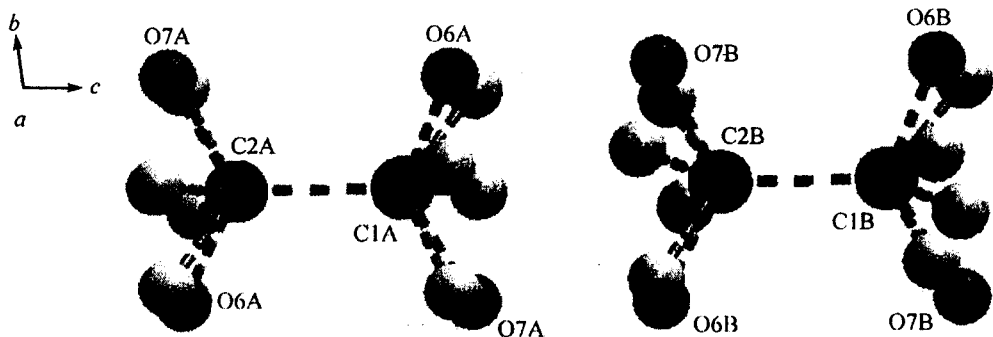


Рис. 7. Две независимые оксалатные группы в широком канале кяноксалита в проекции vz.

Типичные для канкринита плоские (или близкие к плоским) углерод-центрированные треугольные группы, которые могли бы интерпретироваться как карбонатные анионы, в структуре кианоксалита отсутствуют. Группы SO_4 и PO_4 не удалось надежно локализовать в структуре из-за низкого содержания этих анионов в изученном образце.

Монокристалльные исследования котипного образца кианоксалита с горы Ал-луайв, выполненные в Институте кристаллографии РАН с помощью дифрактометра Xcalibur S (MoK_{α} -излучение, CCD-детектор), показали, что он, как и голотип, характеризуется каркасом канкринитового *s. s.* типа с законом чередования слоев $(AB)_{\infty}$, пр. гр. $P6_3$ и элементарной ячейкой с параметрами: $a = 12.738(2)$, $c = 5.335(1)$ Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кианоксалит — первый природный силикат с органическим дополнительным анионом. От других минералов группы канкринита он отличается не только присутствием оксалатной группы в качестве главного внекаркасного аниона, но и другими особенностями химического состава (табл. 6). Одна из них — необычно большое количество воды (до 5 молекул H_2O на элементарную ячейку); это наиболее гидратированный среди всех членов группы канкринита. Также отметим, что в кианоксалите впервые для минералов этой группы обнаружена значимая (десятые доли мас. %) примесь фосфора, фиксирующаяся в большинстве изученных образцов.

Таблица 6

Сравнительные данные для углеродсодержащих минералов подгруппы канкринита *s. s.*

Comparative data for carbon-bearing minerals of the cancrinite *s. s.* subgroup

Минерал	Кианоксалит	Канкринит	Канкрисилит
Формула ($Z = 1$)	$Na_7(Al_{5-6}Si_{6-7}O_{24})(C_2O_4)_{0.5-1} \cdot 5H_2O$	$(Na,Ca)_{7-8}(Al_6Si_6O_{24})(CO_3)_{1-2} \cdot 2H_2O$	$Na_7(Al_5Si_7O_{24})(CO_3) \cdot 3H_2O$
Сингония, пространственная группа	Гексагональная, $P6_3$	Гексагональная, $P6_3$	Гексагональная, $P6_3mc$
a , Å	12.744	12.58—12.76	12.575
c , Å	5.213	5.1—5.2	5.105
Сильные линии рентгенограммы d , Å (I , %)	6.39 (44) 4.73 (92) 3.679 (72) 3.264 (100) 2.760 (29) 2.618 (36) 2.437 (24) 2.126 (29)	4.64 (90) 3.64 (70) 3.21 (100) 2.099 (70) 1.488 (50) 1.447 (50)	6.30 (70) 4.61 (50) 3.65 (90) 3.22 (100) 2.722 (50) 2.597 (20) 2.402 (20) 2.097 (20)
Волновые числа полос ИКС в диапазоне 1300—1800 cm^{-1}	1.702 1641* 1369	1627* 1504 1480 1435 1400 1384	1620* 1453
Оптические данные:			
ω	1.494	1.507—1.528	1.509
ϵ	1.491	1.495—1.503	1.490
Знак	—	—	—
Плотность, g/cm^3	2.327 (выч.) 2.30 (измер.)	2.42—2.51	2.39 (выч.) 2.40 (измер.)
Источники	Настоящая работа	Anthony et al., 1995; наши данные	Хомяков и др., 1991

Примечание. Звездочкой отмечена полоса деформационных колебаний молекул H_2O .

Органические вещества довольно широко распространены в пегматитах Ловозерского массива и приурочены главным образом к минеральным ассоциациям поздне-пегматитового и гидротермального генезиса (Чуканов и др., 2005, 2006; Chukanov et al., 2008). Для этих ассоциаций характерны как битумоподобные образования, содержащие карбоксилатные соединения, так и минералы класса оксалатов — натроксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и узвеллит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Присутствие органических соединений свидетельствует о восстановительной обстановке на поздних стадиях эволюции ультраагпаитовых пегматитово-гидротермальных систем. Как правило, пегматиты Ловозера имеют зональное строение. В большинстве из них можно выделить зону, обогащенную эгирином с очень низким содержанием салитовой составляющей. Наличие стадии, на которой происходит массовая кристаллизация эгирина, связано с общими закономерностями эволюции высокощелочных комплексов. Одна из них — резко выраженный максимум щелочности (Хомяков, 1990). Высокая активность натрия является на этой стадии важнейшим фактором, жестко контролирующим направленность процессов минералообразования. Одним из главных генетических следствий является то, что доминирующим минералом железа становится эгирин, где этот элемент находится в трехвалентном состоянии благодаря необходимости соблюдения баланса зарядов при вхождении в пироксен одновалентного Na. В таком процессе каждый атом Fe, переходя из флюида в фазу эгирина, необратимо «уносит с собой» не 1, а 1.5 атома кислорода.

Главные окислительно-восстановительные равновесия в пегматитообразующем растворе-расплаве могут быть записаны в виде следующих упрощенных схем: $\text{Fe}^{3+} + (\text{анионы}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + (\text{анионы})'$; $\text{Mn}^{3+} + (\text{анионы}) \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + (\text{анионы})'$; $\text{S}^{6+}\text{O}_4 \leftrightarrow \text{S}^{4+}\text{O}_3 + \text{O}$; $\text{S}^{4+}\text{O}_3 \leftrightarrow \text{S}^{2+} + 3\text{O}$; $\text{CO}_2 \leftrightarrow (\text{CO, органические соединения}) + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na} + \text{OH} + \text{CO} \leftrightarrow \text{HCOONa}$; $2\text{HCOONa} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$. Заметим, что две последние реакции применяются для основно-каталитического синтеза формиата и оксалата натрия при температурах соответственно 160—200 и 360 °С (Лебедев, 1988). Если принять во внимание, что железо является в щелочных пегматитах главным элементом с переменной валентностью, то можно заключить, что в ходе отвода железа из подвижной фазы в твердую в форме Fe^{3+} (т. е. при массовой кристаллизации эгирина) все вышеприведенные окислительно-восстановительные равновесия в растворо-расплавной минералообразующей среде будут непрерывно смещаться в направлении восстановленных форм (Ермолаева и др., 2008). Подтверждением этого является тот факт, что в описанной выше породе с горы Карнасурт силикат с S^{6+} — содалит—нозеан — со временем сменяется не карбонатным минералом группы канкринита, а кианоксалитом.

Известно, что состав пироксенов и амфиболов не отражает по примесным компонентам состава агпаитовой магмы, из которой происходила кристаллизация этих минералов, если последние характеризуются высокими содержаниями натрия (Marks et al., 2004). Наиболее вероятной причиной этих расхождений нам представляется тот факт, что кристаллизация эгирина и высокощелочных амфиболов происходит при жестком контроле натрия, высокие содержания которого в темноцветных минералах диктуют, через преобладающее трехвалентное состояние видообразующего железа, кристаллохимические ограничения для вхождения в их структуры многих примесных элементов, характерных для пироксенов и амфиболов с Mg и Fe^{2+} .

Не менее показательны сравнение агпаитовых пегматитов двух кольских щелочных массивов — Ловозера и Ковдора. Ковдорские пегматиты характеризуются повышенной ролью Ca и Mg, поэтому в отличие от пегматитов Ловозера в них низкотемпературной стадии предшествовала кристаллизация пироксенов диопсид—геденбергитового ряда и железистого флогопита, в составе которых Fe^{2+} преобладает над Fe^{3+} (Моисеев, Чуканов, 2006). В результате остаточная среда оказывается более окислительной, что сказывается на составе поздних минералов. Например, члены группы эвдиалита, характерные для пегматитов Ковдора (фекличевит, голышевит, моговидит), содержат железо в основном в форме Fe^{3+} в отличие от типичных эвдиалитов Хибинно-Ловозерского комплекса с $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. В агпаитовых пегматитах Ковдора не найдено скоплений битумов, которые характерны для пегматитов Хибин и Ловозера. Не

встречен в Ковдоре и кианоксалит: породообразующие минералы группы канкринита представлены здесь канкринитом, реже вишневитом (Ольсыч и др., 2008).

Таким образом, появление кианоксалита — фельдшпатоида с оксалатным, а не карбонатным дополнительным анионом — именно в существенно натриевых ультраагпайтовых системах закономерно, и одним из главных факторов здесь является характер эволюции окислительно-восстановительного баланса в минералообразующей среде.

Авторы благодарны А. А. Мухановой за выполнение микрозондовых анализов, а С. Н. Бритвину и Л. А. Левицкой — за помощь в съемке порошкограмм.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 07-05-00130-а и 08-05-00077-а, 09-05-91330-ННИО а, гранта президента РФ НШ-863.2008.5 и гранта Фонда содействия отечественной науке (И.В.П.).

Список литературы

- Буссен И. В., Сахаров А. С.* Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука, 1972. 296 с.
- Ермолаева В. Н., Чуканов Н. В., Пеков И. В., Козгарко Л. Н.* О роли органических веществ в переносе и концентрировании тория и других редких элементов в щелочных пегматитах Ловозерского и Хибинского ультраагпайтовых массивов // ЗРМО. 2008. № 5. С. 17—33.
- Лебедев Н. Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 589 с.
- Моисеев М. М., Чуканов Н. В.* Минералогия щелочных пегматитов и гидротермалитов Ковдорского массива // Новые данные о минералах. 2006. Т. 41. С. 56—70.
- Ольсыч Л. В., Пеков И. В., Чуканов Н. В., Вигасина М. Ф.* Состав и типохимизм минералов группы канкринита из Ковдорского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) / Матер. VI Междунар. симпозиума «Минералогические музеи». СПб., 2008. С. 196—199.
- Хомяков А. П.* Минералогия ультраагпайтовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
- Хомяков А. П., Семёнов Е. И., Победимская Е. А., Надеждина Т. Н., Расцветаева Р. К.* Канкрисилит $\text{Na}_7[\text{Al}_5\text{Si}_7\text{O}_{24}]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал семейства канкринита // ЗВМО. 1991. Вып. 6. С. 80—84.
- Чуканов Н. В.* О инфракрасных спектрах силикатов и алюмосиликатов // ЗВМО. 1995. Вып. 3. С. 80—85.
- Чуканов Н. В., Ермолаева В. Н., Пеков И. В., Соколов С. В., Некрасов А. Н., Соколова М. Н.* Редкометаллическая минерализация, связанная с битуминозными веществами в поздних ассоциациях пегматитов Хибинского и Ловозерского массивов // Новые данные о минералах. 2005. Т. 40. С. 80—95.
- Чуканов Н. В., Пеков И. В., Соколов С. В., Некрасов А. Н., Чуканова В. Н., Наумова И. С.* К вопросу об образовании и геохимической роли битуминозных веществ в пегматитах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия. 2006. № 7. С. 774—789.
- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C.* Handbook of Mineralogy. Vol. II: Silica, Silicates. Tucson, Mineral Data Publishing, 1995. 904 p.
- Bonaccorsi E., Merlino S.* Modular microporous minerals: Cancrinite-Davyne Group and C—S—H Phases // Reviews in Mineralogy and Geochemistry., 2005. Vol. 57. P. 241—290.
- Chukanov N. V., Pekov I. V., Ermolaeva V. N.* The role of organic matter in peralkaline pegmatites: comparison of minerogenetic and technological processes // Minerals as Advanced Materials I. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008. P. 221—229.
- Deganello S., Kampf A. R., Moore P. B.* The crystal structure of calcium oxalate trihydrate: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)$ // Amer. Miner. 1981. Vol. 66. P. 859—865.
- Frost R. L., Yang J., Ding Z.* Raman and FTIR spectroscopy of natural oxalates: implications for the evidence of life on Mars // Chinese Science Bulletin. 2003. Vol. 48. P. 1844—1852.
- Ito K., Bernstein H. J.* The vibrational spectra of the formiate, acetate and oxalate ions // Canadian Journal of Chemistry. 1956. Vol. 34. P. 170—178.
- Marks M., Halama R., Wenzel T., Markl G.* Trace element variations in clinopyroxene and amphibole from alkaline to peralkaline syenites and granites: implications for mineral-melt trace-element partitioning // Chem. Geol. 2004. Vol. 211. P. 185—215.
- Prince E., ed.* International Tables, C, 3rd edtn. 2004. Tables 4.2.6.8 and 6.1.14.
- Sheldrick G. M.* CHELXS97, Program for the solution of crystal structures. Universität Göttingen, Germany, 1997a.
- Sheldrick G. M.* CHELXS97, Program for the refinement of crystal structures from diffraction data, Universität Göttingen, Germany, 1997b.

Wilson M. J., Jones D., Russell J. D. Glushinskite, a naturally occurring magnesium oxalate // Miner. Mag. 1980. Vol. 43. P. 837—840.

Wójcik M. J., Szczeponek K., Boczar M. Theoretical study of multidimensional proton tunnelling in benzoic acid dimer // Int. J. Molec. Sci. 2003. Vol. 4. P. 422—433.

Поступила в редакцию
20 февраля 2009 г.

УДК 549 (047)

ЗРМО, № 6, 2009 г.
Zapiski RMO, N 6, 2009

© Д. чл. В. Н. СМОЛЯНИНОВА

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ. LXIII

V. N. SMOLYANINOVA. NEW MINERALS. LXIII

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН),
119017, Москва, Старомонетный пер., 35;
e-mail: smolvern@andex.ru, smvn@igem.ru

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ, КАРБИДЫ, ФОСФИДЫ, СУЛЬФИДЫ, СУЛЬФОСОЛИ

1. Нильсенит (nielsenite) — PdCu_3 . Тетр. с. $P4mm$. $a = 3.7125$, $c = 25.26$ Å. $Z = 4$. В виде отдельных зерен, каплособразных или неправильной формы включений 5—50 мкм в сульфидсодержащих зернах. Цв. сталь-но-серый. Черта белая. Бл. металл. Легко режется. В отр. св. кремово-белый. R на воздухе и в масле (%): 57.6 и 47.5 при 470 нм, 60.85 и 50.8 при 546, 62.8 и 53.0 при 589, 66.7 и 57.5 при 650 нм. Хим. (м. з., средн. из 11 опр.): Pd 29.86, Pt 3.08, Au 3.70, Cu 61.96, Fe 0.59, Pb 0.17, сумма 99.36. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.137 (100)(117), 1.8596(70)(200), 1.8337(40)(0014), 1.3126 (60)(220), 1.1188 (55)(317), 1.0663 (30)(2214). В толстовом габбро интрузии Скаергаард (Гренландия), с плагиоклазом, пироксенном, ильменитом, титанитом, магнетитом, фаялитом, акцессорными минералами гр. хлорита, ферросапонитом, роговой обманкой, актинолитом, минералами гр. эпидота, кальцитом, анкеритом, бадделситом. Находится в микроглобулах, состоящих в основном из борнит-халькозита, халькозита, дигенита, халькопирита, кобальт-пентландита, сфалерита, минералов платиновой гр. (скарсгардита, кейтконнита, василита, звягинцевита, сплавов (Cu, Pd, Au), (Pd, Cu, Sn), (Pt, Fe, Cu, Pd) и не названных Au_3Cu и PdAuCu). Назван в честь датского геолога Т. Ф. Д. Нильсена (Troels F. D. Nelsen, p. 1950). Утв. КНМ ММА.

McDonald A. M., Cabri L. J., Rudashevsky N. S., Stanley C. J., Rudashevsky V. N., Ross K. C. Can. Miner., 2008. v. 46, N 3, p. 709 (англ.).

2. Цюйсунит (qusongite) — WC . Гекс. с. $P6m2$. $a = 2.902$, $c = 2.831$ Å. $Z = 1$. Неправильные, гранулированные или пластинч. зерна до 4—8 мкм, редко до $0.2 \times 0.3 \times 0.25$ мм. Непрозрачный. Цв. сталь-но-серый. Черта черная. Бл. метал., серовато-желтые рефлексы. Изл. раков. Микротв. 1553 (средн., изм.). Плотно. 15.84 (предполагаемая по эмпирической ф-ле). Анизотропия средняя от темно-серого до светло-коричневого. R (%): 36.41 при 470 нм, 38.1 при 546, 42.47 при 589, 45.16 при 650 нм. Хим. (м. з., средн. из 14 опр.): W 93/435, С 6.073, Cr 0.039, Ni 0.012, Ti 0.007, сумма 99.566. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.833 (44)(1), 2.511 (94)(10), 1.8778 (90)(11), 1.449 (25)(110), 1.291 (36)(111). Установлен в тяжелой фракции хромитита в рудном районе Лобуса, уезд Цюйсун, Тибет (Китай). Ассоциирует с хромовым хлоритом, кальцитом, (W,Ti)C и (Ti,W)C сплавами и хромитом. Назван по месту находки. Утв. КНМ ММА.

Fang Q., Bai W., Yang J., Xu X., Li G., Shi N., Xiong M., Rong H. Amer. Miner., 2009, v. 94, N 2/3, p. 387 (англ.).

3. Андрейивановит (andreyivanovite) — FeCrP . Ромб. с. $Pnma$. $a = 5.833$, $b = 3.569$, $c = 6.658$ Å. Отдельные линейно-расположенные зерна до 8 мкм. В отр. св. кремово-белый. Бл. метал. Хим. (м. з., средн. из 9 опр.): Mg 0.29, Al 0.02, Si 0.89, P 20.67, S 0.2, Ti 2.60, V 3.70, Cr 21.33, Fe 50.54, Mn 0.09, Co 0.33, Ni 3.82, сумма 104.48. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.258 (46)(210), 2.247 (100)(112), 2.139 (81)(211), 1.885 (34)(013), 1.785 (43)(020). В Кайдунском месторождении с флоренскинитом, Fe-Ni- и Fe-Ni-Cr-сульфидами. Назван в честь российского геохимика и минералога Андрея Иванова (Andrey Ivanov, p. 1937). Утв. КНМ ММА.

Zolensky M., Gounelle M., Mikouchi T., Ohsumi K., Le L., Hagiya K., Tachikawa O. Amer. Miner., 2008, v. 93, N 8/9, p. 1295 (англ.).

4. Рудашевскит (rudashevskite) — $(\text{Fe,Zn})\text{S}$ — Fe-доминантный аналог сфалерита. Куб. с. $F\bar{4}3m$. $a = 5.426$ Å. $Z = 4$. Крист. стр. рещина. Ксеноморфные поликристаллические зерна размером 5—120 мкм. Цв. черный. Черта коричнево-черная. Бл. смол. до субметал. Хрупкий. Микротв. 353 (средн.). В отр. св. се-