

УДК 549.752/757 (470.21)

Ю. Л. КАПУСТИН, А. В. БЫКОВА и В. И. БУКИН

НАТРОФОСФАТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

При изучении пегматита горы Юкспор в Хибинском массиве в 1960 г. нами встречен новый минерал — водный фосфат натрия — $\text{Na}_6\text{H}(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$. Минерал назван по составу.

Пегматит горы Юкспор — изометричное тело (в поперечнике свыше 200 м), залегающее среди ийолит-уртитов, сложен крупнозернистым до гигантозернистого агрегатом полевого шпата, нефелина и эгирина. Акцессорные минералы — эвдиалит, лампрофиллит, ильменит, апатит, сфен, ломоносовит. Во внутренних зонах пегматит имеет местами кавернозное строение, поверхность кристаллов первичных минералов корродирована. Первичные минералы частично замещены характерной поздней ассоциацией: дельхайелит, канасит, фенаксит, чинглусуит, виллиомит, пектолит, цеолиты (Дорфман и др., 1959; Дорфман, Абрашев, 1963). В пустотах породы здесь развиты друзы кристаллов натролита, рамзаита, виноградовита, лабунцовита, лопарита, эгирина III, эльпидита, радиальнолучистого сфена. Отдельные пустоты заполнены светло-желтым порошковатым стронциевым апатитом, виллиомитом или спутанноволокнистым эгирином. Часто встречаются полости с характерной поверхностью «элатолита», но без следов выполняющих минералов.

Натрофосфат обнаружен в центральной кавернозной зоне пегматита в тесной ассоциации с волокнистым эгирином III, дельхайелитом, стронциевым апатитом, натролитом, пектолитом и виллиомитом в пустотах, стенки которых выстланы друзами мелких кристаллов альбита, эгирина, реже — виллиомита. Натрофосфат образует сплошные мономинеральные агрегаты неправильной формы размером до 5×3 см (рис. 1), нередко окруженные оторочками кристаллов виллиомита (рис. 2). Следует отметить, что, хотя образцы пород с натрофосфатом взяты с глубины свыше 200 м, выделения натрофосфата растворены с поверхности, а в отдельных пустотах сохранились лишь его мелкие реликты. По виду натрофосфат напоминает лед. Он бесцветен и совершенно прозрачен. Центральные части его зерен исключительно чисты, а в периферических иногда присутствуют редкие мелкие (менее 0.1 мм) жидкие включения, замутняющие минерал. На растворенной поверхности натрофосфата заметна несовершенная спайность по октаэдру. На свежем сколе спайность незаметная, излом раковистый, блеск стеклянный до жирного. При хранении на воздухе излом минерала быстро тускнеет, и поверхность покрывается вторичными порошковатыми налетами. Твердость минерала около 2.5 по шкале Мооса. Удельный вес натрофосфата 1.71—1.722 (определен В. Ф. Недобой методом гидростатического взвешивания, ИМГРЭ). На рис. 3 приведена кривая нагревания минерала. В ультрафиолетовых лучах натрофосфат слабо люминесцирует оранжевым светом, в катодных лучах свечение усиливается. По физическим свойствам натрофосфат отличается от известных

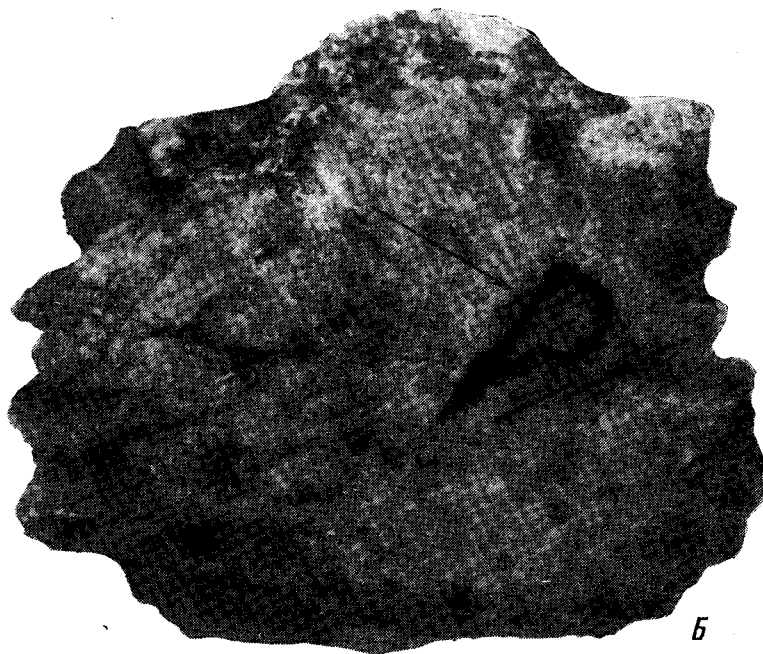
¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 16 июня 1971 г.

фосфатов натрия и гипергенного фосфата, описанного М. Д. Дорфманом и К. К. Абрашевым (1963). Кристаллы натрофосфата не встречены, и внешняя симметрия его не установлена. Под микроскопом минерал постоянно изотропен: показатель преломления его $N=1.460-1.462$ (табл. 1). Теоретический показатель преломления минерала колеблется в пределах 1.453—1.458 (вычислен по формуле Гладстона и Дэли), что хорошо соответствует экспериментальным данным (табл. 1). Натрофосфат отнесен к кубической сингонии.

Дебаеграмма натрофосфата аналогична дебаеграмме синтетического соединения $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) и не находит аналогов среди природных минералов. Она резко отличается и от порошкограммы фосфата, изучен-



А



Б

Рис. 1. Агрегаты натрофосфата в массивном пегматите (А, белое — натрофосфат) и пустоте пегматита (Б), растворенные с периферии (указано стрелкой). Увел. 2 (А) и натур. вел. (Б).

ного М. Д. Дорфманом и К. К. Абрашевым (1963). При рентгеновском излучении с железным и медным антикатадами дебаеграммы минерала (при обычных условиях съемки) имеют частично диффузный характер, проявляется относительно небольшое число хорошо индицируемых линий. Наилучшая дебаеграмма получена при хромовом антикатоде (с ванадиевым фильтром). Поскольку минерал разлагается на воздухе, особенно при тонком растирании, съемка производилась 5 раз с изо-

ляцией порошка воздухонепроницаемой пленкой резинового клея. Полученные межплоскостные расстояния проиндцированы в предположении кубической сингонии минерала, параметр элементарной ячейки $a_0 = 27.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$. По рентгенограммам качания и лауэграммам также установлено, что натрофосфат принадлежит к кубической сингонии и

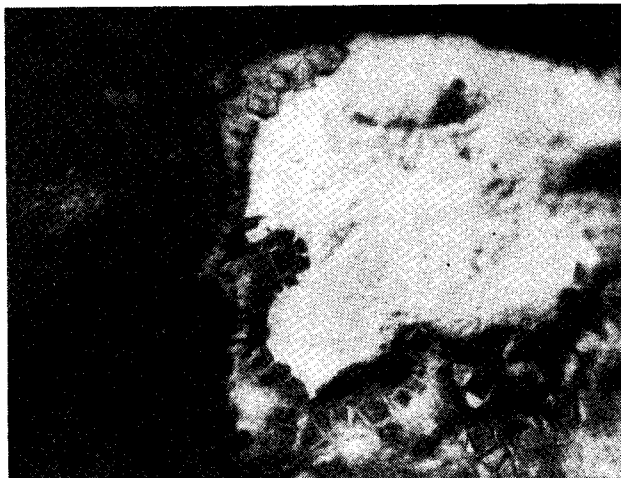


Рис. 2. Оторочка кристаллов виллиомита вокруг натрофосфата. Увел. 8.

имеет гранецентрированную ячейку Бравэ с параметром элементарной ячейки $a_0 = 27.79 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Развертки нулевой, 1-й и 2-й слоевых линий вокруг оси Q подтвердили гранецентрированность ячейки. Из отражений $hK0$ присутствуют только линии с $h+k=4n$, а из отражений hhl — только линии с $l=2n$. Следовательно, ячейка минерала принадлежит к гексоктаэдрическому виду симметрии кубической сингонии. Пространственная группа $O_h^8 - Fd\bar{3}c$ та же, что и у синтетического соединения $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ (Neuman, 1933).

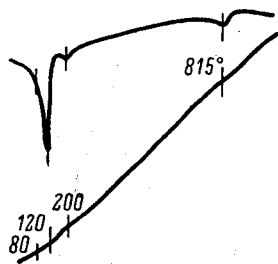


Рис. 3. Кривая нагревания натрофосфата (аналитик Н. С. Горохова, ИМГРЭ).

В соответствии с измеренным параметром элементарной ячейки минерала объем ее $V_0 = 21484.952 \text{ \AA}^3$. Рассчитанные ранее теоретически для соединения $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ удельный вес $d = 2.217$ и $z = 40$ (Neuman, 1933). При этих данных вычисленный показатель преломления минерала должен быть $N = 1.5660$, что не совпадает с полученными нами эмпирическими результатами.

А. В. Быковой выполнен химический анализ трех образцов натрофосфата. Кроме основных компонентов — Na, F, P и H_2O — присутствуют лишь K (вероятно, изоморфно замещающий Na) и следы Mn (менее 0.01%). В ходе анализа установлено отсутствие Al, Si, Ti, Mg, Fe, Ca. Спектральным анализом Л. Г. Логиновой (ИМГРЭ) определены Mn, Ba, Fe, Ca и Sr в количестве менее 0.0001%. Хибинский натрофосфат по химическому составу отличается от синтетических фосфатов Na и от «гипергенного фосфата», описанного ранее М. Д. Дорфманом и К. К. Абрашевым (1963). В одном из наших анализированных образцов (обр. 1 в табл. 1) обнаружено пониженное содержание фтора, в прочих количество фтора близко к теоретическому для соединения $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Химический состав и свойства натрофосфата и других фосфатов

Компоненты	Натрофосфат						Искусственный $\text{Na}_6\text{H}(\text{PO}_3)_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_7(\text{PO}_3)_6 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$		Фосфат М. Д. Дорфмана и К. К. Абра- шова, 1963 (в вес. %)		
	обр. 1		обр. 2		обр. 3		обр. 4		обр. 5		обр. 6		обр. 7 (в вес. %)	
	вес. %	атомные количе- ства	вес. %	атомные количе- ства	вес. %	атомные количе- ства	вес. %	атомные количе- ства	вес. %	атомные количе- ства	вес. %			атомные количе- ства
Na_2O	28.40	0.9116	28.35	0.9145	29.15	0.9403	28.18	0.9090	28.42	—	22.63	30.42	39.86	
K_2O	0.32	0.0068	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
P_2O_5	22.10	0.3113	21.86	0.3079	21.42	0.3045	21.56	0.3037	21.80	20.02	26.67	20.02	35.50	
F	0.42	0.0221	2.79	0.1468	2.60	0.1368	2.80	0.1421	2.91	2.66	2.69	2.66	0.90	
H_2O	49.20	5.4645	48.45	5.3833	48.10	5.3444	48.31	5.3677	47.97	48.02	48.01	48.02	9.90	
Прочие	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14.57	
$-\text{O}=\text{F}_2$	0.17	—	1.18	—	1.07	—	1.15	—	—	—	—	1.12	0.43	
Сумма	100.27	—	100.27	—	100.20	—	99.70	—	100.00	—	100.00	100.00	100.30	
Удельный вес	1.71	—	1.72	—	1.72	—	1.73	—	—	—	2.2165	—	—	
Сингония	—	—	Кубическая	—	—	—	—	—	—	—	Кубическая?	—	Ромбическая	
Параметры решетки (в Å)	27.8±0.1	—	27.79±0.05	—	27.8±0.1	—	27.8±0.1	—	—	—	27.8	—	$a_0=7.15$ $b_0=18.25$ $c_0=8.31$	
Пространственная груп- па	—	—	$\text{O}_h^8-\text{Fd}\bar{3}\text{C}$	—	—	—	—	—	—	—	$\text{O}_h^8-\text{Fd}\bar{3}\text{C}?$	—	$D_{2d}-\text{mmmm}$	
$N_{\text{взмер.}}$	1.464±0.002	—	1.460±0.002	—	1.460±0.002	—	1.461±0.002	—	—	—	—	—	$N_g=1.465$	
$N_{\text{ввчисл.}}$	1.45349	—	1.45706	—	1.45754	—	1.45724	—	—	—	1.5668	—	$N_p=1.462$	

Примечание. Обр. 1—4 проанализированы А. В. Быковой; данные по обр. 6 приведены по Г. Бакеру (Baker, 1885); обр. 5 и 7 — теоретический состав соединений.

Таблица 2

Дебаграммы натрофосфата и «гипергенного» фосфата

Образцы натрофосфата										Обр. 5 — «гипергенный» фосфат	
1		2		3			4		I	d	
I	d	I	d	I	d	hkl	I	d			
7	8.18	8	8.12	8	8.09	222	8	8.01			
2	7.03	3	7.01	4	7.00	400	6	6.96			
5	4.93	6	4.94	8	4.92	440	7	4.90	8	5.52	
2	4.70	2	4.70	2	4.69	531	1	4.66	8	4.78	
5	4.06	6	4.03	6	4.02	444	6	4.00	2	4.06	
3	3.78	2	3.72	2	3.71	642	2	3.68	1.5	3.74	
3	3.46	3	3.46	4	3.48	800	4	3.47	10	3.39	
3	3.19	4	3.21	5	3.21	751	5	3.18	—	—	
6	3.05	6	3.07	7	3.11	840	7	3.08			
5	2.90	6	2.90	7	2.92	931	6	2.90	10	2.97	
2	2.84	2	2.83	3	2.83	844	2	2.82	2.5	2.80	
10	2.67	10	2.68	10	2.68	951, 666, 10.2.2	10	2.67	2	2.64	
1	2.58	1	2.58	1	2.58	864	1	2.56	2	2.51	
9	2.42	9	2.43	9	2.426	971, 11.3.1	10	2.420	—	—	
4	2.318	4	2.317	4	2.314	884, 12.0.0	4	2.305	2	2.30	
3	2.193	3	2.193	3	2.192	12.4.0	3	2.186	1.5	2.22	
2	2.113	2	2.113	2	2.120	11.7.1	2	2.116	2	2.10	
1	2.073	2	2.072	2	2.069	13.3.1, 11.7.3	2	2.063	—	—	
5	1.948	5	1.950	6	1.950	13.5.3, 11.9.1	5	1.943	2	1.98	
1	1.884	1	1.884	1	1.882		1	1.882	1	1.83	
3	1.844	4	1.843	1	1.842					—	
2	1.805	1	1.805	1	1.803					—	
2	1.757	2	1.758	2	1.760				1	1.76	
2	1.724	2	1.724							—	
2	1.670	2	1.670						1	1.66	
3	1.633	2	1.634							—	
3	1.602	3	1.600						1	1.61	
1	1.580	1	1.581						0.5	1.56	
2	1.480	2	1.480						0.5	1.478	
2	1.440	2	1.440						1.5	1.423	
1	1.410	1	1.411							—	
2	1.391	1	1.390							—	
1	1.375	1	1.374						1	1.377	
1	1.371	—	—							—	
1.5	1.357	1	1.360						0.5	1.358	
1.5	1.347	1	1.348							—	
1	1.320	1	1.321							—	
1	1.315	1	1.316						0.5	1.294	
1	1.302	1	1.304						0.5	1.250	
3	1.287	3	1.288						0.5	1.234	
2	1.270	2	1.270						0.5	1.215	
2	1.265	1	1.265						0.5	1.192	
2	1.248	1	1.246						0.5	1.177	
1	1.239	1	1.240						1	1.153	
1	1.220	1	1.220						0.5	1.135	
2	1.205	1	1.206						0.5	1.121	
2	1.193	1	1.192						1	1.096	
2	1.186	1	1.190						1	1.074	
2	1.175								0.5	0.976	
2	1.170								0.5	0.959	
1	1.155								0.5	0.936	
2	1.150								0.5	0.872	

Примечание. Условия съемки: для обр. 1 и 2 — Сг излучение, V фильтр; для обр. 3 — Си излучение, Ni фильтр; камера РКД, $D=57.3$, $d=0.6$. Аналитики: Н. Г. Климович, ИМГРЭ (обр. 1 и 2) и В. В. Букин, ГЕОХИ (обр. 3 и 4). Обр. 1—3 — природный натрофосфат (1 — гидроксильная разновидность, 2 и 3 — фтористая); обр. 4 — синтетический «натрофосфат», обр. 5 — по М. Д. Дорфману и К. К. Абрашеву (1963).

Расчет формулы обр. 1 проведен в предположении замещения F на группу (OH), как это имеет место во многих минералах (апатите, слюдах, бастнезите и др.). Сначала расчет велся по катионам, атомное количество фосфора приравнялось двум. Формулы, полученные при таком способе пересчета, отличаются от ранее предложенной для синтетического вещества $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$: обр. 1 — $\text{Na}_{5,85}\text{K}_{0,049}(\text{PO}_4)_{2,000}\text{F}_{0,141} \cdot 17,52\text{H}_2\text{O}$, обр. 2 — $\text{Na}_{5,935}(\text{PO}_4)_{2,000}\text{F}_{0,957} \cdot 17,475 \text{H}_2\text{O}$, обр. 3 — $\text{Na}_{6,186}(\text{PO}_4)_{2,000}\text{F}_{0,900} \cdot 17,578 \text{H}_2\text{O}$.

При попытке пересчета по 7 атомам Na получаются дробные коэффициенты при группе $(\text{PO}_4)^{3-}$. В связи с постоянным отклонением результатов химических анализов минерала от формулы $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, а также учитывая близость формульного коэффициента при Na к шести, а не к семи, мы высказали предположение о содержании 6 атомов Na на формульную единицу и о присутствии компенсирующего недостающую валентность катиона H^+ . В этом случае формулы натрофосфата приобретают вид: Обр. 1 — $(\text{Na}_{5,850}\text{K}_{0,049})_{5,899}\text{H}_{1,101}(\text{PO}_4)_{2,000}[\text{F}_{0,141}(\text{OH})_{0,859}]_{1,000} \cdot 16,540 \text{H}_2\text{O}$, обр. 2 — $\text{Na}_{5,935}\text{H}_{1,065}(\text{PO}_4)_{2,000}[\text{F}_{0,957}(\text{OH})_{0,043}]_{1,000} \cdot 16,924 \text{H}_2\text{O}$, обр. 3 — $\text{Na}_{6,186}\text{H}_{0,814}(\text{PO}_4)_{2,000}[\text{F}_{0,900}(\text{OH})_{0,100}]_{1,000} \cdot 17,121 \text{H}_2\text{O}$. В последнем варианте коэффициенты при основных компонентах близки к целым числам. При этом в формульной единице постоянно содержится 5,998—6,176 атомов Na, 0,824—0,956 атомов H и около 17 молекул воды. Вероятно, идеализированная формула минерала не $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$, а $\text{Na}_6\text{H}(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ при незначительном замещении ионов Na и H (менее 20%) и упорядоченном распределении этих атомов в кристаллической решетке. При этой формуле и объеме элементарной ячейки $V_0=21484,952 \text{ \AA}^3$, $z=56$.

Синтетическое соединение $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ оказалось недостаточно изученным. Известен единственный его химический анализ, выполненный в 1885 г. (обр. 6 в табл. 1), который не рассчитывается на эту формулу. Соотношение в нем $\text{PO}_4^{3-} : \text{F} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 0,8 : 14$. Измеренный удельный вес его $d=2,2165$ значительно отличается от удельного веса хибинского минерала. Вычисленный показатель преломления синтетического вещества при этом удельном весе должен быть $N=1,5665$, что превышает на 0,1 эмпирический для натрофосфата. Однако дебаграммы обоих веществ идентичны, и они несомненно представляют собой один минеральный вид.

Нами был получен синтетический аналог натрофосфата по способу, указанному Е. В. Нойманом (Neuman, 1933). Это вещество легко кристаллизуется из горячего водного раствора при сливании растворов метафосфата и фторида Na с прибавлением H_3PO_4 . При охлаждении раствора из него выпадает масса хорошо образованных октаэдрических кристаллов натрофосфата с блестящими ровными гранями. Свойства, дебаграммы и состав этого вещества приведены в табл. 1 и 2. Они совершенно идентичны эмпирическим характеристикам хибинского минерала. Попытки синтезировать это же соединение из щелочного раствора не увенчались успехом. Соединение $\text{Na}_6\text{H}(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется лишь из раствора, к которому приливалась H_3PO_4 . Ранее предполагалось, что прибавление H_3PO_4 необходимо для нейтрализации избытка Na или NaOH в растворе (Neuman, 1933). Однако при применении чистых реактивов, не содержащих избытка Na, или слабом подкислении раствора соляной или уксусной кислотой рассматриваемое соединение не выпадает. По-видимому, $\text{Na}_6\text{H}(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в кислой среде, содержащей избыток H^+ и PO_4^{3-} , и H^+ входит в его состав. Водная вытяжка хибинского минерала имеет слабокислую реакцию, так же как и раствор, из которого кристаллизуется синтетическое соединение. Вероятно, состав всех изученных ранее соединений рассматриваемой группы $\text{R}_7^+(\text{XO}_4)_2\text{F} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R}^{1+} = \text{Na}$ и H, а X—P, V, As, не $\text{Na}_7(\text{XO}_4)_2\text{F} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$, а $\text{Na}_6\text{H}(\text{XO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

Натрофосфат из Хибин представлен двумя разновидностями: фтористой и гидроксильной (рис. 3). Во всех соединениях рассмотренного типа, видимо, возможно замещение F на OH.

Натрофосфат образуется на заключительной (низкотемпературной) стадии гидротермального процесса, развитого в центральной части пегматита горы Юкспор. Очевидно, гидротермальные изменения обусловлены воздействием остаточных растворов, содержащихся в первичном пегматитовом расплаве. В измененных, кавернозных участках пегматита нефелин выщелочен или замещен агрегатом натролита, ранние темноволнистые минералы — тонковолокнистым эгирином III. Эвдиалит превращен в ячеисто-каркасные псевдоморфозы, сложенные агрегатом эльпидита и цеолитов, а лампрофиллит и ломоносовит — в белаякинитоподобный агрегат или замещены игольчатым рамзаитом. Интенсивное растворение в пегматите, вероятно, происходило под воздействием горячих водных растворов фтористо-фосфатного характера, на что указывает ассоциация образующихся минералов (апатит, натрофосфат и виллиомит). Щелочные породы массива весьма богаты фосфором и фтором, которые могли сохраняться в растворе на гидротермальной стадии, а также в больших количествах экстрагироваться из пород горячими растворами.

Натрофосфат — неустойчивый минерал. В зоне гипергенеза он слабо растворяется в воде, а при длительной инфильтрации поверхностных вод в породах растворяется нацело. Возможно, фосфаты близкого типа и другие растворимые щелочные минералы гораздо шире распространены в щелочных породах, чем это представляется сейчас. В пегматитах Хибинского и Ловозерского, а также некоторых тувинских массивов постоянно встречаются пустоты, стенки которых имеют ступенчатые, бороздовые и другие структуры, или пустоты «элатолитового» типа. Некоторые из этих пустот содержат реликты кальцита, сфалерита, флюорита, но подавляющее большинство их не содержит никаких реликтов и, возможно, было заполнено первоначально легкорастворимыми минералами.

При хранении на воздухе образцы минерала покрываются тонким налетом вторичных фосфатов. Были встречены также и агрегаты натрофосфата, на 20% замещенные с периферии вторичными продуктами. Среди них определен виллиомит, но присутствуют и другие фосфаты Na, изучение которых нами еще не закончено. Фтористая разновидность минерала при хранении на воздухе в течение 3—4 лет покрылась лишь тончайшим налетом вторичных продуктов, в то время как гидроксильная выветривается значительно быстрее (за 6 мес. образовалась пленка толщиной 2 мм).

Образцы минерала по окончании изучения будут переданы в Минералогический музей АН СССР в Москве.

Литература

- Д о р ф м а н М. Д., К. К. А б р а ш е в. (1963). О гипергенном фосфате натрия в Хибинском массиве нефелиновых сиенитов. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 14.
- Д о р ф м а н М. Д., Д. Л. Р о г а ч е в, З. И. Г о р о щ е н к о, А. В. М о к р е ц о в а. (1959). Фенаксит — новый минерал. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 9.
- В а к е р Н. (1885). The Ortho-Vanadates of Sodium and their Analogues. J. Chem. Soc., v. 47, London.
- Neuman E. W. (1933). Röntgenographische Untersuchung an Natriumfluorophosphat. Zs. Krist., Bd. 86.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
(ИМГРЭ), Москва.