

Хомяков А. П., Воронков А. А., Полежаева Л. И., Смольянинова Н. Н. (1983). Костылевит $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ — новый минерал. ЗВМО, вып. 4.

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

Производственное объединение «Северкварцсамоцветы»,
Ленинград,

Геологический институт
Кольского филиала АН СССР,
Апатиты.

УДК 549.0

Д. члены А. П. ХОМЯКОВ, А. А. ВОРОНКОВ, Л. И. ПОЛЕЖАЕВА,
Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА

КОСТЫЛЕВИТ $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

При изучении керна буровой скважины, пробуренной в восточной части Хибинского щелочного массива в долине р. Вуоннемиок, одним из авторов (А. П. Хомяковым) были встречены шестоватые кристаллы бесцветного прозрачного минерала, не отождествлявшегося по оптическим свойствам и рентгенограмме порошка ни с одним из известных природных или искусственных соединений. Детальное исследование этих кристаллов привело к открытию нового цирконосиликата калия, который назван костылевитом (kostylevite) в память о Екатерине Евтихиевне Костылевой-Лабунцовой (1894—1974 гг.), внесшей значительный вклад в минералогию рассматриваемого массива и, в частности, в изучение цирконосиликатов (Чухров и др., 1975).

Минерал найден в протолочке пегматоидной породы, сложенной крупными кристаллами калиевого полевого шпата и интерстиционным агрегатом зерен эгирина, натролита, пектолита, ломоносовита, щербаковита, расвумита, арктита $Na_2(Ca, Ba)_4(PO_4)_3F$ (Хомяков и др., 1981), тригонального молибденита, виллиомита, галита и тенардита, а также нескольких щелочных цирконосиликатов — костылевита, умбита (Хомяков и др., 1983), вадеита и эвдиалита. Цирконосиликаты находятся в тесных взаимных сростаниях. Наиболее ранним среди них является эвдиалит, представленный реликтовыми зернами неправильной формы, наиболее поздним — костылевит, кристаллы которого нарастают на пластинчатые выделения умбита. Вадеит отмечен в виде нескольких тонких пластинок, образующих параллельные сростки с умбитом.

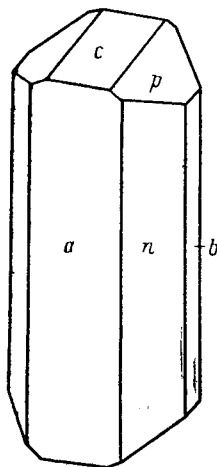
Кристаллы костылевита имеют призматический облик, вытянуты по оси *c*, образованы формами (001), (010), (100), (110) и (011). Грани (010) и (011) присутствуют не на всех кристаллах. Встречаются простые двойники, сростаются по (100). На рисунке изображен идеализированный кристалл с полным набором граней. Индексы граней установлены на основании результатов исследований, проведенных монокристалльными рентгенографическими методами (А. А. Воронков), с помощью двукружного гониометра Гольдшмидта (Н. Н. Смольянинова) и универсального столика Фе-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 9 марта 1982 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 7 сентября 1982 г.

дорова (А. П. Хомяков). Приводимые ниже сферические координаты граней кристалла костылевита вычислены из рентгеновских данных ($a : b : c = 1.1231 : 1 : 0.5598$):

Символы граней	c (001)	b (010)	a (100)	n (110)	p (011)
φ	90°00'	0°00'	90°00'	42°44'	26°15'
ρ	15°26'	90°00'	90°00'	90°00'	31°58'

Минерал бесцветный, водяно-прозрачный, со стекляннм блеском, совершенной спайностью по (110). Твердость, определенная на двух зернах методом микровдавливания при нагрузке 30 г, находится в пределах 428—535 кгс/мм² (~5 по шкале Мооса). Плотность, определенная микрометодом, 2.74 г/см³, вычисленная для идеализированной формулы — 2.79 г/см³. Минерал быстро разлагается на холоде 10%-ной HCl. Оптически двуосный, положительный. Угол $2V$, измеренный на федоровском столике, равен 48°. Наблюдается слабая дисперсия $r < v$. Кристаллографическая ось b совпадает с осью Np оптической индикатрисы, ось c кристалла наклонена к осям Nm и Ng оптической индикатрисы под углом около 45°. Показатели преломления определены иммерсионным методом: $Np = 1.595$, $Nm = 1.598$, $Ng = 1.610$ (± 0.002).



Кристаллы костылевита.

Рентгеновское исследование минерала проведено А. А. Воронковым. Методами Лауэ и качания установлена его принадлежность к моноклинной сингонии и определены параметры элементарной ячейки, которые уточнены с помощью монокристалльного автодифрактометра «Энраф-Нониус». $a = 13.171$ (4), $b = 11.727$ (4), $c = 6.565$ (2) Å, $\beta = 105.26^\circ$, $V_0 = 978.2$ Å³, $Z = 2$. Пространственная группа $P2_1/a = C_{2h}^5$. Рентгенограмма порошка минерала индивидуальна (табл. 1). Рентгенограмма термически обработанного костылевита (600 °C) визуально подобна рентгенограмме вадейта.

Для определения химического состава минерала использованы три независимых метода: полуколичественный лазерный спектральный анализ (Г. Л. Васильева, ИГЕМ АН СССР), расшифровка кристаллической структуры (Илюшин и др., 1981б), количественный микронзондовый анализ (Л. И. Полежаева).

Первоначально методом лазерной спектроскопии было установлено присутствие в минерале более 10 мас. % Zr и Si, 0.0n—0.n% Ti, Nb, Mn, Fe, зафиксировано отсутствие в нем Na и Ca, после чего, исходя из геохимических особенностей минерального парагенезиса, сделано предположение о вероятном наличии в составе минерала существенного количества K, не определяемого данным методом. Структурной расшифровкой определены координаты атомов и порядковые номера элементов, входящих в состав рассматриваемого цирконосиликата. Установлено, что независимая часть его элементарной ячейки содержит один атом Zr, 3Si, 2K и 10 атомов кислорода, один из которых в соответствии с длинами связей и требованиями локального баланса валентностей принадлежит молекулам воды.² Отсюда простейшая формульная единица имеет вид $K_2ZrSi_3O_9 \times H_2O$ ($Z = 4$), т. е. отвечает «гидратированному вадейту». Найденная формула подтверждена результатами микронзондового анализа (табл. 2), которые после округления коэффициентов могут быть представлены эмпирической формулой $K_2(Zr_{0.87}Ti_{0.12}Hf_{0.01})Si_3O_9 \cdot H_2O$.

Содержание H₂O (4.39%) в приведенной таблице вычислено, исходя из формулы минерала, установленной структурным анализом. Разность

² Присутствие в минерале молекул воды подтверждается также наличием сильных полос поглощения 1680 и 3340 см⁻¹ в его ИК спектре.

Таблица 1

Результаты расчета рентгенограммы порошка костылевита

I	d _{эксп}	d _{внч}	hkl	I	d _{эксп}	d _{внч}	hkl	I	d _{эксп}	d _{внч}	hkl	I	d _{эксп}	d _{внч}	hkl
47	6.42	6.35	200	11	2.557	2.557	241	8	1.829	{ 1.832 1.828 1.823 }	352	5	1.495	1.498	643
31	5.86	{ 5.86 5.59 5.60 }	{ 020 210 011 }	12	2.476	{ 2.484 2.471 2.387 }	{ 510 232 422 }	16	1.458	{ 1.456 1.455 }	{ 161 152 }	5	{ 1.2411 1.2178 1.1904 1.1746 1.1468 1.1327 1.1219 }	{ 1.460 1.456 1.455 1.443 1.439 1.439 }	{ 951 681 392 871 10.5.1 574 683 }
60	5.60	{ 5.57 5.23 }	{ 011 201 }	8	2.390	2.346	332	15	1.780	{ 1.777 1.754 1.745 }	133	5	1.441	{ 1.443 1.439 1.439 }	{ 811 363 214 }
34	5.24	4.72	111	8	2.207	2.200	250	17	1.750	{ 1.754 1.745 1.724 }	432	5	1.429	{ 1.429 1.428 }	{ 5.10.1 11.5.3 265 }
4	4.74	{ 4.317 4.303 }	{ 121 021 }	7	2.154	{ 2.154 2.118 }	611	7	1.726	{ 1.724 1.700 1.695 }	550	5	1.429	{ 1.429 1.428 }	{ 1.0318 1.0316 1.0126 0.9949 0.9831 0.9325 0.9327 }
17	4.008	3.984	310	5	2.118	2.114	600	7	1.697	{ 1.670 1.671 1.646 }	313	8	1.409	{ 1.410 1.410 1.407 }	{ 963 1.12.2 }
15	3.745	3.736	130	5	2.118	2.114	322	13	1.671	{ 1.670 1.646 }	623	8	1.361	{ 1.362 1.360 1.359 }	{ 346 12.3.5 14.0.0 14.4.2 13.6.1 2.13.1 }
20	3.440	{ 3.333 3.329 }	{ 320 230 }	17	2.091	{ 2.092 2.084 }	{ 003 313 610 }	8 ш.	1.644	{ 1.646 1.583 1.579 }	801	8	1.3301	{ 1.3303 1.3301 }	{ 0.9178 0.9174 0.9076 0.8952 0.8950 0.8889 }
53	3.336	{ 3.327 3.197 }	031	17	2.091	2.084	610	12	1.582	{ 1.548 1.529 1.525 1.523 }	004	8	1.2906	{ 1.2905 1.2902 }	
12	3.195	{ 3.189 3.084 }	{ 202 211 }	13	2.031	{ 2.035 2.029 }	{ 521 351 }	11	1.548	{ 1.548 1.529 1.525 1.523 }	602	4	1.3150	{ 1.3151 1.3147 1.3019 1.2905 }	
100	3.087	{ 3.077 3.066 }	{ 212 410 }	5	1.999	{ 1.996 1.937 }	441	5	1.527	{ 1.523 1.4910 1.310 1.868 1.868 1.866 }	271	7	1.3025	{ 1.3019 1.2905 }	
46	2.940	2.932	040	7	1.936	1.935	242	5	1.527	{ 1.523 1.4910 1.310 1.868 1.868 1.866 }	742	7	1.2906	{ 1.2905 1.2902 }	
27	2.862	2.857	140	20	1.912	{ 1.910 1.868 1.868 1.866 }	{ 423 631 }	5	1.527	{ 1.523 1.4910 1.310 1.868 1.868 1.866 }	514	7	1.2906	{ 1.2905 1.2902 }	
53	2.802	2.802	222	11	1.865	1.865	631	5	1.527	{ 1.523 1.4910 1.310 1.868 1.868 1.866 }	423	7	1.2906	{ 1.2905 1.2902 }	
12	2.666	{ 2.664 2.661 }	141	11	1.865	{ 1.868 1.868 1.866 }	333	11	1.865	{ 1.868 1.868 1.866 }	333	7	1.2906	{ 1.2905 1.2902 }	
23	2.606	{ 2.613 2.599 }	{ 402 122 }	11	1.865	{ 1.868 1.868 1.866 }	601	7	1.2906	{ 1.2905 1.2902 }	363	7	1.2906	{ 1.2905 1.2902 }	

Примечание. Условия съемки: камера РКУ-114.6 мм, $\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni-фильтр, внутренний стандарт NaCl, интенсивности оценывались визуально по шкале из марок почернения. Индексы прокорректированы с помощью массива отражений, полученного от монокристалла на ангодифрактометре, ш. — широкая линия.

Т а б л и ц а 2
Результаты микрозондового анализа костылевита

Компо- ненты	Мас. %	Пересчет на 100, мас. %	Атомные количества	Пересчет на $Z_{\text{кат}} = 6$
SiO ₂	42.01	44.27	0.7356	3.01 ≈ 3
ZrO ₂	23.90	25.18	0.2044	0.84
HfO ₂	0.61	0.64	0.0030	0.01
TiO ₂	2.06	2.17	0.0272	0.11
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.0002	—
K ₂ O	22.14	23.33	0.4953	2.03 ≈ 2
H ₂ O	—	(4.39)	(0.4873)	(2.00)
Сумма	90.74	100.00		

Примечание. Среднее из анализов двух зерен. Na и Ca не обнаружены. Анализ проведен на электронном микроанализаторе MS-46 фирмы «Камека» с использованием следующих эталонов: вадлит (Si, K), ZrO₂ (Zr), металлический гафний (Hf), Fe₂O₃ (Fe), TiO₂ (Ti); ускоряющее напряжение 15 кВ (Si, K, Fe) и 30 кВ (Zr, Hf, Ti); ток 20 нА (Si, K, Fe, Ti) и 40 нА (Zr, Hf).

между 100% и суммой микрозондовых определений (9.26%) не может быть целиком принята за содержание воды в минерале, так как при удвоенном числе молекул воды в формуле вычисленные значения плотности (2.91 г/см³) и среднего показателя преломления (1.633) оказываются намного выше экспериментальных значений (соответственно 2.74 г/см³ и 1.601). В то же время при одной молекуле воды в формуле вычисленные значения указанных величин (2.79 г/см³ и 1.591) весьма близки к экспериментально установленным, что свидетельствует о корректности выполненного пересчета данных табл. 2.

Т а б л и ц а 3
Сравнительная характеристика костылевита и умбита

Свойства минералов	Костылевит K ₄ Zr ₂ [Si ₆ O ₁₈]·2H ₂ O	Умбит K ₂ ZrSi ₃ O ₉ ·H ₂ O
Сингония, пр. группа	Моноклиная, P2 ₁ /a	Ромбическая, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a ₀ , Å	13.171	10.208
b ₀ , Å	11.727	13.241
c ₀ , Å	6.565	7.174
β, град	105.26	90
V ₀ , Å ³	978.2	969.7
Z	2	4
Наиболее интенсивные линии рентгенограммы порошка, d (I)	6.42 (5) 5.86 (3) 5.60 (6) 3.336 (5) 3.087 (10) 2.802 (5)	6.56 (6) 5.91 (9) 3.31 (7) 3.02 (10) 2.87 (8) 1.797 (3)
D, г/см ³	2.74	2.79
Np	1.595	1.596
Nm	1.598	1.610
Ng	1.610	1.619
2V	48° (+)	80° (—)
Габитус кристаллов	Призматический	Пластинчатый
Спайность	Совершенная по (110)	Совершенная по (010), ясная по (100)
Ориентировка оптич. индикатрисы	Np = b, cNm ≈ cNg ≈ 45°	Np = c, Nm = b, Ng = a

По соотношению главных компонентов в химической формуле костылевит соответствует умбиту (Хомяков и др., 1983), отличающемуся от описываемого минерала сингонией, параметрами элементарной ячейки, рентгенограммой порошка, физическими и оптическими свойствами, ориентировкой оптической индикатрисы (табл. 3). Индивидуальность сравниваемых K,Zr-силикатов, находящихся в тесных сростаниях друг с другом, обусловлена особенностями их кристаллической структуры (Илюшин и др., 1981а, 1981б). Прежде всего это касается формы кремнекислородного радикала: вместо характерных для умбита бесконечных цепей $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ в костылевите реализуется островная циклическая группировка — кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Именно в силу этого обстоятельства структурная формула костылевита приобретает вид $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основу строения костылевита составляет каркас смешанного типа $\{\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}_{\infty\infty}^{2-}$, в котором каждое кольцо из Si-тетраэдров (по два кольца на ячейку) опирается на шесть Zr-октаэдров, а каждый октаэдр в свою очередь связан с тремя шестами. Вдоль оси *c* каркас пронизан широкими каналами, придающими структуре цеолитоподобный характер. В этих каналах размещается половина атомов K и молекулы H_2O . Остальные атомы K заселяют крупные полости между трансляционно-идентичными вдоль оси *c* кремнекислородными кольцами. Наличие в кристаллах костылевита совершенной спайности по $(110)^3$ объясняется тем, что параллельно этой плоскости проходят слои, заключающие в себе все Si-кольца и часть Zr-октаэдров, т. е. систему наиболее прочных связей Si—O и Zr—O, в то время как между этими слоями действуют лишь слабые силы K—O и разреженная сетка связей Zr—O. Основу строения второго цирконосиликата — умбита — также составляет каркас смешанного типа $\{\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]\}_{\infty\infty}^{2-}$, но в отличие от предыдущего минерала кремнекислородный радикал в нем представлен волластонитовыми цепочками $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$ (по четыре цепочки на ячейку), идущими вдоль оси *a* и связанными между собой одиночными Zr-октаэдрами. Между соседними цепями параллельно тому же направлению проходят сквозные каналы, в которых размещаются атомы K и молекулы H_2O .

Таким образом, костылевит и умбит представляют собой совершенно разные структурные модификации соединения $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нахождение этих двух минералов в тесных взаимных сростаниях указывает на близкие физико-химические условия их образования. Нарастание на кристаллы умбита косвенно указывает на сравнительную низкотемпературность костылевита.

Костылевит и умбит — типоморфные минералы калиевой ветви ультраалгаитовых пегматитов и гидротермалитов, кристаллизовавшихся из пересыщенных щелочными, летучими и редкими элементами остаточных силикатно-солевых растворов на заключительных стадиях формирования Хибинского массива (Костылева-Лабунцова и др., 1978; Хомяков, 1978).

Оригиналы исследования костылевита переданы на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Москва) и Геологический музей Кольского филиала АН СССР (Апатиты).

Литература

Илюшин Г. Д., Пудовкина Э. В., Воронков А. А., Хомяков А. П., Илюшин В. В., Пятенко Ю. А. (1981а). Кристаллическая структура новой природной модификации $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. ДАН СССР, т. 257, № 3.

³ В работе Г. Д. Илюшина и соавторов (1981б) в обозначении индексов граней, плоскостей спайности и сростания допущены ошибки.

Илюшин Г. Д., Хомяков А. П., Шумяцкая Н. Г., Воронков А. А., Невский Н. Н., Илюхин В. В., Белов Н. В. (1981б). Кристаллическая структура нового природного цирконосиликата $K_4Zr_2Si_8O_{18} \cdot 2H_2O$. ДАН СССР, т. 256, № 4.

Костылева-Лабунцова Е. Е., Боруцкий Б. Е., Соколова М. Н., Шлюкова З. В., Дорфман М. Д., Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Икорский С. В. (1978). Минералогия Хибинского массива. Т. 1, 2. «Наука».

Хомяков А. П. (1978). Типоморфизм минералов ультраагпаитовых пегматитов. В кн.: XI съезд Междунар. минералог. ас. Тез. докл., т. 1. Новосибирск.

Хомяков А. П., Быкова А. В., Курова Т. А. (1981). Арктит $Na_2Ca_4(PO_4)_3F$ — новый минерал. ЗВМО, вып. 4.

Хомяков А. П., Воронков А. А., Кобяшев Ю. С., Полежаева Л. И. (1983). Умбит и параумбит — новые цирконосиликаты калия из Хибинского щелочного массива. ЗВМО, вып. 4.

Чухров Ф. В., Борнеман И. Д., Петровская Н. В., Шадлун Т. Н., Гинзбург А. И., Боруцкий Б. Е. и др. (1975). Памяти Екатерины Евтихевны Костылевой-Лабунцовой. ЗВМО, вып. 4.

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

Геологический институт
Кольского филиала АН СССР, Апатиты,

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
АН СССР (ИГЕМ), Москва.

УДК 549.0

Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ, Т. А. КУРОВА, д. чл. Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ,
Г. О. ПИЛОЯН

БАРЕНЦИТ $Na_7AlH_2(CO_3)_4F_4$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Новый минерал, являющийся единственным из установленных к настоящему времени представителей природных Na-Al карбонатов с добавочными анионами фтора, встречен А. П. Хомяковым в 1979 г. на Кольском п-ове, в высокощелочных гидротермалитах Хибинского массива. Название баренцит (barentsite) дано по имени Виллема Баренца (1550—1597) — известного голландского мореплавателя, в честь которого названо также одно из северных морей, омывающих Кольский п-ов.

Описываемый минерал обнаружен на глубине свыше 600 м от дневной поверхности в керне буровой скважины, пробуренной на горе Ретиньон (северо-восточная часть Хибинского массива). На площади развития пород комплекса фойяитов скважиной вскрыты пестрые по составу, существенно калишпатовые, содалитовые, альбитовые, канкринитовые, анальцимовые, натролитовые и другие пегматоидные породы, насыщенные прожилками и вкрапленностью карбонатов натрия и других необычных минералов, включая баренцит. Последний встречен в штокверке подобных гидротермальных прожилков, сложенном пластинчатыми кристаллами (до 10 мм и более) шортита, альбита и натролита, промежутки между которыми заполнены ксеноморфными зернами троны, безводного карбоната натрия — натрита, виллиомита, скрытокристаллическими массами щелочного гидросиликата, напоминающего гизингерит. В подчиненных количествах агрегат перечисленных минералов содержит включенные иголок эгирина, дипирамидальные кристаллы циркона размером

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 22 ноября 1982 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 14 февраля 1983 г.