

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.0

© 1991 г.

Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ, д. чл. Е. И. СЕМЕНОВ, д. чл. Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ,
д. чл. Т. Н. НАДЕЖИНА, Р. К. РАСЦВЕТАЕВА

**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 КАНКРИНИТА¹**

В настоящей работе приводится описание нового, индивидуального по составу, структуре и свойствам минерала канкрисилита (cancrisilite), в названии которого отражены его принадлежность к кристаллохимическому семейству канкринита и аномально высокое для представителей данного семейства Si/Al-отношение. Минерал обнаружен в ультраагпаитовых пегматитах Ловозерского щелочного массива и кратко охарактеризован в более ранних публикациях под условными названиями карбонат-вишневит (Семенов и др., 1984) и M11 (Хомяков, 1990).

Расширившееся в последние годы за счет новых представителей кристаллохимическое семейство канкринита объединяет большое число природных и искусственных соединений гексагональной сингонии с типовой формулой $\text{A}_{6-8}[\text{T}^{\text{I}}\text{T}^{\text{II}}\text{O}_4]_6\text{X}_{1-4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$, $\text{T}^{\text{I}} = \text{Al}^{3+}$, $\text{T}^{\text{II}} = \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{2-}$ и т. д. Квадратными скобками в этой формуле объединены элементы стабильной части структуры, представляющей собой ажурный каркас из TO_4 -тетраэдров, пронизанный вдоль оси с системой широких каналов, в которых локализируются внекаркасные катионы (А), анионы (Х) и молекулы воды. Состав внекаркасных компонентов, в основном определяющий фазовое разнообразие канкринитов, подвержен существенным колебаниям в зависимости от условий минералообразования, в то время как содержание тетраэдрических катионов обычно характеризуется большой стабильностью и весьма слабо зависит от этих условий.

Во всех детально изученных минералах данного семейства атомное отношение Si/Al либо равно единице, либо отклоняется от этой величины не более чем на 10 % (Leoni e. a., 1979), что вполне объяснимо с кристаллохимической точки зрения, поскольку Si и Al, составляющие основу жесткого каркаса структуры, распределены в нем упорядоченно по двум типам разновеликих тетраэдров.² Например, в собственно канкрините (Grundy, Hassan, 1982) расстояния

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 19 апреля 1989 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 31 мая 1990 г.

² По заключению С. Мерлино (Merlino, 1984), несмотря на то что кристаллические структуры ряда аналогов канкринита — лосода, лиоттита, афганита, джузеппетита — уточнены на основе пространственных групп, допускающих неупорядоченное распределение тетраэдрических катионов, близость Si/Al-отношения к единице с несомненностью указывает на существенное Si-Al-упорядочение каждой из этих фаз, а наблюдаемое разупорядочение является усредненным эффектом доменной структуры, построенной на основе упорядочения противоположных доменов.

Т а б л и ц а 1

Химический состав канкрисилита (мас. %)
Chemical content of cancrisilite

Компонент	Образец	
	1	2
Na ₂ O	21.30	20.91
K ₂ O	0.10	0.40
CaO	0.68	0.50
MnO	0.11	0.12
Fe ₂ O ₃	0.33	0.38
Al ₂ O ₃	24.42	24.57
SiO ₂	43.11	43.62
CO ₂	4.82	4.04
SO ₃	0.36	—
H ₂ O	5.01	5.80
С у м м а	100.24	100.34

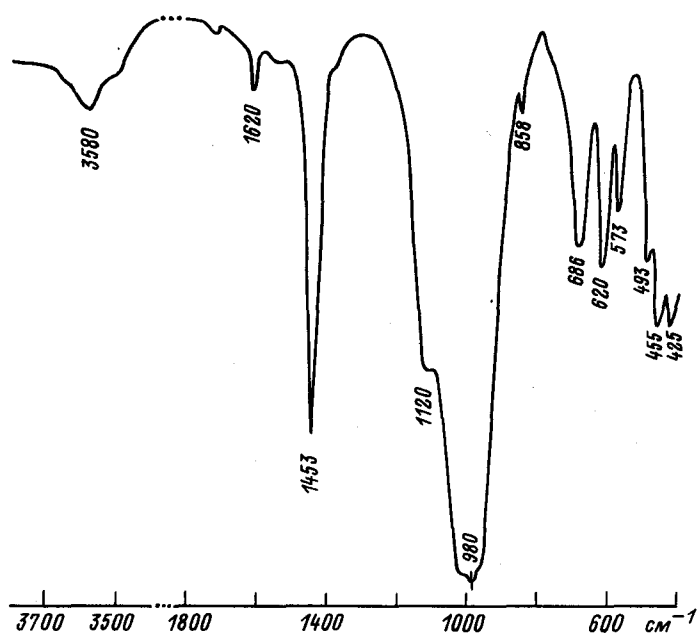
П р и м е ч а н и е. Аналитики Г. Е. Черепивская (обр. 1) и М. Е. Казакова (обр. 2); обр. 1 — гора Аллуайв, обр. 2 — р. Чингласуай.

Si—O и Al—O равны соответственно 1.601—1.621 и 1.717—1.747Å, что и ограничивает изоморфную смесимость рассматриваемых катионов. Существенное отклонение от указанной закономерности обычно трактуется как результат механического загрязнения или аналитической ошибки. Так, большой избыток кремния, обнаруженный в образце Na-канкринита из пегматита р. Чингласуай Ловозерского щелочного массива (Семенов, 1964), первоначально был отнесен за счет возможной примеси уссингита, хотя не исключалась и изоморфная природа этой аномалии.

Минерал, названный нами канкрисилитом, почти точно повторяет состав образца из долины р. Чингласуай (табл. 1). Он встречен А. П. Хомяковым в том же массиве, в пегматитовых породах района горы Аллуайв. Поскольку качество материала, тщательность его отборки и анализа исключали возможность существенных ошибок, найденный избыток кремния над алюминием (Si/Al=1.5) заставил обратить на этот факт серьезное внимание и провести комплекс специальных исследований.

Результаты химического анализа канкрисилита (ан. 1 в табл. 1) приводят при Al+Si=12 к эмпирической формуле (Na_{6.89}K_{0.02}Ca_{0.12}Fe_{0.04}Mg_{0.03})(Al_{4.80}Si_{7.20})O_{24.10}(CO₃)_{1.10}(SO₄)_{0.04}·2.79H₂O, весьма близкой к формуле образца (ан. 2 в табл. 1) из пегматита р. Чингласуай: (Na_{6.70}K_{0.08}Ca_{0.09}Fe_{0.05}·Mg_{0.03})(Al_{4.79}Si_{7.21})O_{24.26}(CO₃)_{0.91}·3.20H₂O, причем обе они отвечают общей идеализированной формуле Na₇Al₅Si₇O₂₄CO₃·3H₂O. Минерал легко разлагается при комнатной температуре 10 %-ными HCl, HNO₃ и H₂SO₄ с довольно бурным выделением пузырьков CO₂.

В пегматитах горы Аллуайв канкрисилит слагает ксеноморфные зерна до 1—3 мм и гнездообразные агрегаты диаметром до 10—15 мм. На светлом фоне породы он резко выделяется яркой сиреневой окраской. Водяно-прозрачный, местами мутноватый, с сильным стекляннным блеском, раковистым изломом; в тонких сколах и под микроскопом бесцветный. Хрупкий. Черта белая. Твердость 5. Плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, равна 2.40±0.02 г/см³, что в пределах точности метода соответствует плотности, вычисленной для эмпирической формулы — 2.39 г/см³. Оптически одноосный, отрицательный, N_e=1.490, N_o=1.509 (±0.002). В ультрафиолетовых лучах



ИК-спектр канкрисилита.

Fig. 1. Cancrisilite IR-spectrum.

наблюдается яркое желтое свечение, характерное для фельдшпатоидов, содержащих S^{2-} - или SO_4^{2-} -ионы. В ИК-спектре поглощения минерала (рис. 1) имеются следующие четкие максимумы: 425, 455, 493, 573, 620, 686, 858, 980, 1120, 1453, 1560, 1620 и 3580 cm^{-1} . Рентгенограмма порошка (табл. 2) в целом соответствует полученной при тех же условиях рентгенограмме обычного канкринита. Наиболее интенсивными являются линии 6.30(70) (110), 4.61(50) (101), 3.65(90) (300), 3.22(100) (211), 2.722(50) (400), 2.597(20) (311).

В процессе рентгеноструктурного анализа (Хомяков и др., 1991) в массиве интенсивностей отражений от монокристалла канкрисилита, полученных на автодифрактометре ПІ «Синтекс», обнаружены закономерные погасания $l=2n+1$ в отражениях типа $00l$ и hkl , что свидетельствует о более высокой симметрии этого минерала в сравнении с собственно канкринитом и его ближайшими аналогами, имеющими пространственную группу $P6_3$. В результате проведенного исследования установлена ацентричная пространственная группа $P6_3mc$; параметры гексагональной ячейки $a=12.575(3)$, $c=5.105(2)$ Å, $Z=1$. Остов структуры минерала составляет AlSiO-каркас, в котором по 12-кратной тетраэдрической позиции статистически (изоморфно) распределены 7.2 атомов Si и 4.8 атомов Al. В каналах на осях третьего порядка и в широких каналах вокруг оси шестого порядка располагаются атомы натрия и молекулы воды, а в каналах второго типа — дополнительно группы CO_3 . Специфической особенностью структуры канкрисилита является высокая неупорядоченность всех внекаркасных компонентов. Результаты рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с данными химического анализа и позволяют представить кристаллохимическую формулу канкрисилита в виде $Na_{7.2}[Si_{7.2}Al_{4.8}O_{24}](CO_3)_{1.2} \cdot 2.8H_2O$. Локализация атомов алюмосиликатного каркаса в рамках нестандартной для канкринитов группы $P6_3mc$ служит доказательством открытия впервые встреченного в природе аналога канкринита с неупорядоченным распределением

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета рентгенограммы порошка канкрисилита
Results of cancrisilite powder X-ray diagramm calculation

<i>I</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>
70	6.30	6.29	110	10	1.855	1.862	402
10	5.39	5.44	200	7	1.791	{ 1.790	430
50	4.61	4.62	101			{ 1.785	322
15	4.09	4.12	210	10	1.746	{ 1.744	520
90	3.65	3.63	300			{ 1.739	412
100	3.22	3.20	211	5	1.689	1.689	431
10	3.04	3.02	310	10	1.574	{ 1.573	213
50	2.722	2.723	400			{ 1.572	440
20	2.597	2.600	311	7	1.490	1.488	701
15	2.554	2.552	002	5	1.484	{ 1.483	313
10	2.499	2.498	320			{ 1.479	602
20	2.402	2.402	401	7	1.444	{ 1.443	403
10	2.246	2.244	321			{ 1.442	710
10	2.175	2.169	212	3	1.406	1.406	323
10	2.154	2.154	411	3	1.337	{ 1.341	503
20	2.097	2.096	330			{ 1.338	442
6	2.003	2.003	501				

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН-1, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, внутренний стандарт Si, интенсивности оценивались по высоте пиков.

тетраэдрических катионов, который занимает промежуточное положение между обычными канкринитами ($P6_3$) и канкринитоподобными природными и искусственными соединениями (афганитом, быстримом, синтетическим $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т. д.), характеризующимися более высокой симметрией, удвоенными параметрами элементарной ячейки, увеличенным содержанием внекаркасных катионов и анионов.

Возвращаясь к констатации того факта, что во всех изученных до настоящего времени минералах семейства канкринита, образовавшихся в самых разнообразных природных условиях, отношение Si/Al неизменно близко к единице независимо от состава внекаркасных катионов и анионов, попытаемся объяснить образование канкрисилита крайней спецификой пегматоидных пород Ловозерского массива, в которых встречен этот необычный минерал. Специфика же состоит в их принадлежности к ультраагпаитовому типу, характеризующемуся резкой пересыщенностью щелочными, летучими и редкими элементами (Хомяков, 1990). Для пегматитов района горы Аллуайв, как и для ультраагпаитовых пегматитов в целом, характерно чрезвычайное разнообразие минеральных видов. В основном они состоят из калиевого полевого шпата, нефелина, гакманита, канкрисилита, арфведсонита, призматического и волокнистого эгирина. В подчиненных количествах присутствуют анальцит, натролит, альбит, уссингит, макатит, грумантит, вуоннемит, ломоносвит, соболевит, серандит, лоренценит, нептунит, лампрофиллит, астрофиллит, эвдиалит, паракелдышит, терскит, цирсиалит, казаковит, беловит, пирротин, молибденит, клейофан, виллиомит, акцессорные лопарит, ловчоррит и стенструпин. Из перечисленных минералов особого внимания заслуживают макатит $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и грумантит $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, присутствие которых в данной ассоциации свидетельствует о пересыщенности пегматитообразующего расплава—раствора в отношении силиката натрия. Это в сочетании с резким дефицитом алюминия в конечных дифференциатах агпаитовых магм, очевидно, и определяет условия,

благоприятные для образования канкрисилита.³ Открытие канкрисилита и выявление условий его образования в природе открывает широкие горизонты в создании нового типа пористых кристаллов канкринитоподобной структуры с неупорядоченным распределением тетраэдрических катионов, перспективных для использования в различных областях науки и техники в качестве пьезоэлектриков, сорбентов и других материалов с ценными техническими свойствами.

Одной из важных задач дальнейших исследований следует считать изучение образцов высококремнистых канкринитов Хибин и Ловозера, переходных ($\text{Si/Al}=1.2-1.3$) к канкринитам со стандартным отношением кремния к алюминию. Можно ожидать, что в этих образцах также будет установлено неупорядоченное распределение тетраэдрических катионов, а их кристаллическая структура повторит основные особенности структуры канкрисилита.

Эталонные образцы канкрисилита переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана (Москва) и Государственный геологический музей им. В. И. Вернадского (Москва).

Список литературы

Косова Т. Б., Демьянец Л. Н. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Синтез и устойчивость гидроканкринита в растворах NaOH при температурах 200—400 °C // Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М.: Наука, 1977. С. 19—42.

Семенов Е. И. О канкрините щелочных пегматитов // Минералогия и генетические особенности щелочных массивов. М.: Наука, 1964. С. 29—32.

Семенов Е. И., Хомяков А. П., Черепивская Г. Е., Угрюмова Н. Г. Натриевые канкриниты Ловозерского щелочного массива // Минер. ж. 1984. Т. 6. № 2. С. 50—54.

Хомяков А. П. Минералогия ультрааппаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.

Grundy H. D., Hassan I. The crystal structure of a carbonate-rich cancrinite // Can. Miner. 1982. Vol. 20. N 2. P. 239—251.

Leoni L., Mellini M., Merlino S., Orlandi P. Cancrinite-like minerals: new data and crystal chemical considerations // Red. Soc. It. Miner. Petrol. 1979. Vol. 35. N 2. P. 713—719.

Merlino S. Feldspathoids: their average and real structures // Feldspars and feldspathoids / Ed. by W. L. Brown. D. Reidel Publishing Company. 1984. P. 435—470.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
(ИМГРЭ) АН СССР, Москва
Московский университет
Институт кристаллографии АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
11 апреля 1991 г.

³ Экспериментальные работы по синтезу канкринитов (Косова, Демьянец, 1977 и др.) показывают, что при отсутствии в кристаллизационной среде углекислоты образуются канкриниты с систематическим избытком SiO_2 .