

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

### ГИДРОКСИКАНКРИНИТ $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ<sup>1</sup>

Предположение о существовании природного аналога гидроканкринита<sup>2</sup>  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , многократно синтезированного экспериментаторами в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , впервые было высказано около четверти века назад (Семенов, 1964), но лишь недавно такой аналог удалось обнаружить на Кольском полуострове, в Ловозерском массиве нефелиновых сиенитов. Он назван гидроксиканкринитом (hydroxycancrinite) в связи с преобладанием гидроксильных групп среди дополнительных анионов химической формулы минерала. Гидроксиканкринит встречен А. П. Хомяковым в северной части массива (гора Карнасурт), в пегматоидных прожилках ультрааглитового типа, характеризующихся резкой пересыщенностью щелочными, летучими и редкими элементами (Хомяков, 1990).<sup>3</sup> Прожилки мощностью 1—5 см, секущие расслоенные уртит-луаврит-фойяиты близ горизонта малиньитов, в осевой зоне слагаются гидроксиканкринитом, по зальбандам оторочены натролитом и скоплениями ромбовидных кристаллов стенструпина. В подчиненных количествах присутствует вуоннемит, подвергшийся частичной гидратации с переходом в эпистолит. Кроме того, прожилки содержат пустотки, заполненные рыхловатым агрегатом маунтинита и ильмайтита, к которым приурочены скопления настрюфита.

Новый минерал образует массивный агрегат разноориентированных зерен неправильной формы размером 10—15 мм. Агрегаты имеют голубую окраску, стеклянный блеск, ступенчатый излом, в тонких сколах и под микроскопом бесцветный, прозрачный. Хрупкий. Плотность, определенная методом гидростатического взвешивания,  $2.32 \pm 0.02$  г/см<sup>3</sup>, что несколько выше вычисленной для эмпирической формулы ( $2.26$  г/см<sup>3</sup>). Черта белая. Твердость 6. В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует. Оптически одноосный, положительный,  $N_o = 1.494$ ,  $N_e = 1.501 (\pm 0.002)$ . Спайность совершенная по {100}.

Результаты химического анализа минерала (табл. 1) пересчитываются при  $\text{Al} + \text{Si} = 12$  на эмпирическую формулу  $(\text{Na}_{7.46}\text{K}_{0.10}\text{Ca}_{0.16}\text{Mg}_{0.03}\text{Fe}_{0.02}) \cdot (\text{Al}_{6.03}\text{Si}_{5.97})\text{O}_{24.00}(\text{OH})_{1.23}(\text{CO}_3)_{0.36} \cdot 2.35\text{H}_2\text{O}$ , близкую к идеальной формуле гидроканкринита. Согласно данным ДТА (рис. 1), потеря массы при нагревании гидроксиканкринита до 1000 °С составляет 8.4 %. Эта величина за вычетом 1.6 %  $\text{CO}_2$  (табл. 1) косвенно указывает на более высокое содержание воды в минерале (6.8 %), что соответствует упрощенной формуле  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot (\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , где  $x \approx 0.35$ , или идеализированной формуле  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Вхождение в структуру гидроксиканкринита примеси

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Термин «гидроканкринит» (Wyart, Michel-Levy, 1949) предложен для обозначения гексагональной синтетической фазы  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  по аналогии с термином «гидросодалит», относящимся к кубической фазе того же состава. В ряде работ эту фазу описывают как основной (basic) канкринит.

<sup>3</sup> В цитируемой работе он условно обозначен как минерал M10, в более ранней публикации (Семенов и др., 1984) — как гидроксил-вишневит.

Таблица 1

Химический состав гидроксиканкринита  
Chemical composition of  
hydroxycancrinite

Компонент	Мас. %	Si+Al=12
Na <sub>2</sub> O	23.43	7.46
K <sub>2</sub> O	0.45	0.10
CaO	0.92	0.16
MgO	0.11	0.03
MnO	0.03	0.004
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.15	6.03
SiO <sub>2</sub>	36.32	5.97
CO <sub>2</sub>	1.59	0.36
H <sub>2</sub> O	5.41	5.93
С у м м а	99.59	

Примечание. Аналитик Г. Е. Черепивская.

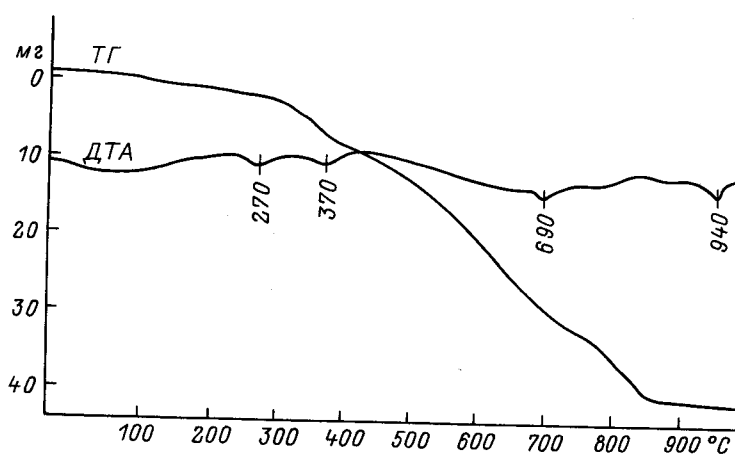


Рис. 1. Термограмма гидроксиканкринита. Навеска 500 мг, потеря массы 42 мг=8.4 %.

Fig. 1. Thermogram of hydroxycancrinite.

углерода доказывается наличием в его ИК-спектре (рис. 2, кривая 1) двух небольших максимумов 1375 и 1460  $\text{см}^{-1}$  поглощения карбонат-ионов.<sup>4</sup> Минерал легко разлагается при комнатной температуре 10%-ными HCl, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, однако в отличие от обычного карбонат-канкринита, разлагающегося с бурным выделением крупных газовых пузырьков, разложение гидроксиканкринита сопровождается спокойным выделением мелких пузырьков углекислого газа.

<sup>4</sup> Представленный для сравнения на том же рисунке ИК-спектр канкрисилита — карбонатного высококремнистого аналога канкринита (Хомяков и др., 1991) — отличается гораздо более сильным поглощением карбонат-ионов в полосе 1453  $\text{см}^{-1}$ . Гидроканкринит, синтезированный без введения карбонат-иона, также содержит 0.6—0.9 мас. % CO<sub>2</sub> (Косова, Демьянец, 1977), что, вероятно, обусловлено частичной карбонатизацией используемых при синтезе реактивов (NaOH) атмосферной углекислотой.

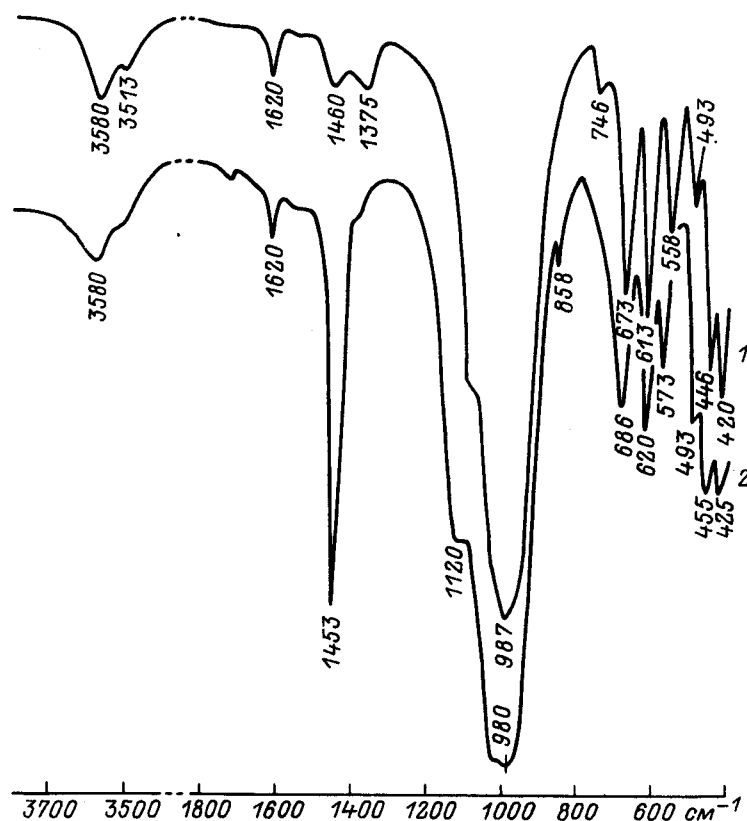


Рис. 2. ИК-спектры гидроксиканкринита (1) и канкрисилита (2).  
Fig. 2. IR-spectrums of hydroxy-cancrinite (1) and cancrisilite (2).

Рентгенограмма порошка минерала представлена в табл. 2. При общей близости к рентгенограмме собственно канкринита она характеризуется рядом особенностей, в том числе индивидуальным соотношением интенсивностей линий. Наиболее интенсивные линии: 6.43 (25) (110), 4.70 (60) (101), 3.68 (70) (300), 3.26 (100) (211), 2.756 (50) (400), 2.433 (30) (401).

С целью более строгой индивидуализации гидроксиканкринита проведена расшифровка его кристаллической структуры (Надежина и др., 1991). Параметры гексагональной ячейки определены с помощью монокристалльного автодифрактометра Pī Syntex:  $a=12.740$  (3),  $c=5.182$  (2) Å.  $Z=1$ , пр. группа  $P3$ . В соответствии с результатами структурной расшифровки (фактор расхождения 0.039) структура гидроксиканкринита в целом может быть отождествлена со структурой гидроканкринита (Klaska e. a., 1979; Bresciani e. a., 1982) только в отношении основных элементов тетраэдрического каркаса — Al, Si, O и атомов натрия, тогда как фрагменты структуры, приуроченные к каналам, образованным 12-членными (ось  $b_3$ ) и 6-членными (ось  $z$ )  $AlSiO$ -кольцами каркаса, достаточно индивидуальны. В частности: в гидроксиканкрините в отличие от гидроканкринита в крупных полостях, примыкающих к оси  $b_3$ , наряду с OH-ионами и молекулами воды присутствуют  $CO_3$ -группы; в малых полостях молекулы воды располагаются в общих положениях (как в обычном канкрините), а не на тройной оси, как в синтетическом аналоге. Структурная формула гидроксиканкринита имеет вид  $[Na_6(OH)_{1.4}(CO_3)_{0.3}(H_2O)_4] \cdot [Na_2(H_2O)_2] [Al_6Si_6O_{24}]$ , где квадратные скобки объединяют компоненты

Таблица 2

Результаты расчета рентгенограммы порошка  
гидроксиканкринита  
Results of hydroxycancrinite X-ray diagram  
calculation

<i>I</i>	<i>d</i> <sub>эксп</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>эксп</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>hkl</i>
25	6.43	6.37	110				
60	4.70	4.69	101	10	1.762	{ 1.767	520
20	4.17	4.17	210			{ 1.763	412
70	3.68	3.68	300	3	1.713	1.712	431
100	3.26	3.25	211	3	1.675	{ 1.679	502
3	3.07	3.06	310			{ 1.672	521
50	2.756	2.758	400	20	1.593	{ 1.596	213
15	2.636	2.635	311			{ 1.592	440
20	2.592	2.592	002	7	1.506	{ 1.508	701
6	2.526	2.531	320			{ 1.499	602
30	2.433	2.435	401	10	1.463	{ 1.464	403
8	2.272	2.274	321			{ 1.461	710
8	2.185	2.184	411	5	1.358	{ 1.363	541
20	2.122	2.123	330			{ 1.360	503
5	1.979	1.982	510	5	1.332	{ 1.333	801
10	1.886	1.888	402			{ 1.330	423
3	1.855	1.851	511	3	1.302	{ 1.302	153
15	1.811	{ 1.814	430			{ 1.296	004
		{ 1.810	322				

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

соответственно широкого канала, узкого канала и тетраэдрического остова. Установленная формула содержит в два с лишним раза больше молекул воды, чем эмпирическая. Однако такое же несоответствие отмечается и в работах по синтетическому гидроканкриниту (Klaska e. a., 1979; Bresciani e. a., 1982).

В целом полученные результаты указывают, с одной стороны, на конституционную близость гидроксиканкринита к гидроканкриниту, а с другой стороны — на его несомненную индивидуальность в сравнении с известными карбонатными и сульфатными аналогами (табл. 3).

Наиболее важным диагностическим признаком изученного минерала является положительный оптический знак, позволяющий легко отличать его от оптически отрицательных канкринита и вишневиты. Эту особенность гидроксиканкринита можно объяснить, по И. Костову (1971), поляризацией кислородных атомов ОН-групп вдоль оси *c* кристаллической структуры и, как следствие, более высоким преломлением света в направлении *Ne* оптической индикатрисы.

Согласно данным экспериментальных исследований (Косова, Демьянец, 1977 и др.), синтез гидроканкринита в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  осуществляется при 200—400 °С и концентрации NaOH в растворе порядка

Таблица 3

Сравнение гидроксиканкринита с канкринитом и вишневитом  
Comparison of hydroxycancrinite with cancrinite and vishnevite

Свойства	Гидроксиканкринит	Канкринит	Вишневит
Формула	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6 \cdot \text{O}_{24}] (\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{6-8} [\text{Al}_6 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{24}] \text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Сингония	Тригональная	Гексагональная	Гексагональная
Пр. группа	$P3$	$P6_3$	$P6_3$
$a$ , Å	12.74 (12.71)	12.75	12.97
$c$ , Å	5.183 (5.20)	5.14	5.30
$V$ , Å <sup>3</sup>	728.5 (727.5)	723.6	772.1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.32 (2.32)	2.42—2.51	2.32—2.51
Сильные линии на рентгенограмме порошка, $d(I)$	6.43 (25)	4.64 (90)	6.5 (70)
	4.70 (60)	3.64 (70)	4.83 (100)
	3.68 (70)	3.21 (100)	3.72 (100)
	3.26 (100)	2.73 (40)	3.255 (100)
	2.756 (50)	2.408 (40)	3.779 (90)
	2.433 (30)	2.099 (70)	2.446 (100)
Оптический характер	Положительный	Отрицательный	Отрицательный
$N_o$	1.494 (1.496)	1.515—1.528	1.490—1.499
$N_e$	1.501 (1.502)	1.496—1.503	1.488—1.493

Примечание. В скобках для гидроксиканкринита — параметры элементарной ячейки, плотность и показатели преломления искусственного аналога.

10—20 мас.%. Необходимым условием успешного синтеза этого соединения является высокая чистота исходных веществ, так как в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  и (или) карбонат-иона вместо гидроканкринита при тех же концентрациях  $\text{NaOH}$  образуется канкринит или натродэвин. Можно предположить, что в аналогичных условиях чрезвычайно высокой щелочности среды и резкого дефицита  $\text{Ca}^{2+}$ - и  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов кристаллизовался природный аналог гидроксиканкринита, описанный в настоящей работе.

Эталонные образцы гидроксиканкринита 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  $\text{NaOH}$  при температурах 200—400 °C // Рост кристаллов из высоко-температурных водных растворов. М.: Наука, 1977. С. 19—42.
- Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 585 с.
- Надежина Т. Н., Расцветаева Р. К., Победимская Е. А., Хомяков А. П. Особенности кристаллической структуры природного гидроксилсодержащего канкринита // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 3. С. 591—595.
- 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 // Минерал. ж. 1984. Т. 6. № 2. С. 50—54.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраагапитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Хомяков А. П., Семенов Е. И., Победимская Е. А., Надежина 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.

Bresciani P. N., Calligaris M., Randaccio L. Structure of a basic cancrinite // Acta Cryst. 1982. В 38. N 3. P. 893—895.

Klaska R., Klaska K.-H., Jarchow O. Strukturelle Ergebnisse zu Hydrothermalsynthesen von Tetraedergerüststrukturen  $M^pX_pY_{p(1+n)}O_{4p+2n}$  // Z. Krist. 1979. В. 149. N 1—2. S. 137.

Wiart J., Michel-Levy M. Crystallization des melange  $Na_xK_{1-x}AlSiO_4$  en presence d'eau sous pression (formation de nepheline, kalsilite, hydrocancrinite, hydrosodalite, mica) // C. r. Acad. Sci. Paris. 1949. Vol. 229. N 2. P. 131—133.

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

Поступила в редакцию  
20 июля 1991 г.

Московский университет  
Институт кристаллографии РАН  
Москва

УДК 549.0

© ЗВМО, № 1, 1992 г.

Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ, д. чл. Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Е. А. СОКОЛОВА,  
Г. И. ДОРОХОВА

**КВАДРУФИТ  $Na_{14}CaMgTi_4[Si_2OH_7]_2PO_4]_4O_4F_2$  И ПОЛИФИТ  
 $Na_{17}Ca_3Mg(Ti, Mn)_4[Si_2O_7]_2[PO_4]_6O_2F_6$  — НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ  
СЕМЕЙСТВА ЛОМОНОСОВИТА<sup>1</sup>**

Кристаллохимическое семейство ломоносавита объединяет слоистые титано-ниобосиликаты с общей формулой  $A_xB_y[Si_2O_7]_2[PO_4]_m(O, F)_n$ , где  $A=Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn$ ;  $B=Ti, Nb, Ta, Zr, Mn$  (Расцветаева и др., 1971; Хомяков, 1976). В основе их строения лежат трехслойные титано-необосиликатные пакеты, между которыми размещаются часть крупных катионов и фосфатные группы, сравнительно слабо связанные с остальной частью структуры, что объединяет способность отдельных минералов легко терять фосфат натрия при обработке водой и замещаться гидратными аналогами с образованием структурных псевдоморфоз. Это уникальное свойство, впервые отмеченное в ряду ломоносавит—мурманит И. Д. Борнеман-Старынкевич (1946), находит важное применение при палеоминералогических реконструкциях (Хомяков, 1976; Хомяков, Юшкин, 1981) и стимулирует всестороннее изучение минералов рассматриваемого семейства. В последние годы оно существенно расширилось за счет открытия вуоннемита и борнеманита (Буссен и др., 1973; Меньшиков и др., 1975; Хомяков и др., 1975), затем соболевита (Хомяков и др., 1983).

Два новых члена этого семейства — квадруфит (quadruphite) и полифит (polyphite) — названы по числу фосфатных групп в формульной единице (от сочетаний лат. quadruplex — учетверенный и греч. πολυ — много с элементом фосфором), что подчеркивает основную специфику конституции новых минералов.

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 27 июля 1989 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 2 августа 1990 г.