

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.6

© 1994 г.

Д. члены А. П. ХОМЯКОВ, Л. И. ПОЛЕЖАЕВА, Е. В. СОКОЛОВА

КРОФОРДИТ $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ СЕМЕЙСТВА
БРЕДЛИИТА¹A. P. Khomjakov, L. I. Polezhaeva, E. V. Sokolova. Crawfordite $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ — a new mineral from the bradleyite family

The mineral has been found within ultraaluminous pegmatites of Khibiny alkaline massif in the form of rare irregular grains with size 0.5—1.0 mm. It is colourless, with glassy lustre, transparent or cloudy. Hardness — 3.0, density — 3.05 g/cm³. All the necessary optical, crystallographical parameters and microprobe analysis data are presented in the paper. According to the formula type and elementary cell parameters, crawfordite is similar to bradleyite, sidorenkite and bonshedtite, but it has a peculiar crystal structure. The mineral has crystallized during hydrothermal stage of the pegmatite forming process from a silicate-salt liquids oversaturated with alkali, fugacious and rare elements. This new mineral has been named to the memory of Scotland doctor and chemist A. Crawford (1748—1795) — the discoverer of strontium salts.

Кристаллохимическое семейство бредлиита объединяет карбонатфосфаты с общей формулой $\text{Na}_3\text{M}^{2+}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$, где M^{2+} — двухвалентные катионы. Кроме собственно бредлиита $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ (Fahey, Tunel, 1949) оно включает сидоренкит $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ (Хомяков и др., 1979) и бонштедтит $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ (Хомяков и др., 1982), а также новый минерал состава $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$. Данные о составе и свойствах перечисленных карбонатфосфатов сопоставлены в табл. 1. Как показал структурный анализ (см. ниже), изученный минерал кристаллохимически вполне индивидуален и, в частности, отличается от своих ближайших аналогов совершенно иной структурной позицией $\text{M}^{2+}=\text{Sr}$, определяемой принадлежностью стронция к «крупным катионам». Учитывая важную роль этого элемента в кристаллохимии и минералогенезисе, авторы предложили назвать новый минерал крофордитом (crawfordite) в честь первооткрывателя солей стронция, шотландского врача и профессора химии А. Крофорда (1748—1795).²

Крофордит встречен одним из авторов (А. П. Хомяковым) в юго-восточной части Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров), в районе горы Коашва. Он обнаружен в пегматитовых породах, вскрытых буровой скважиной на глубине около 300 м от поверхности. Породы слагаются калиевым полевым шпатом, нефелином, содалитом, игольчатым и волокнистым эгирином, щелочным амфиболом, в агрегате которых рассеяны пектолит, Mg-астрофиллит, баритолампрофиллит, шербаковит, вуоннемит, казаковит, ершовит, чкаловит,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-05-8694).

² Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 13 мая 1993 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 сентября 1993 г.

Таблица 1

Сравнительная характеристика крофордита и его аналогов
Comparative characteristic of crawfordite and its analogues

Константы, характеристики	Минерал			
	крофордит	бредлиит	сидоренкит	богшитедит
Формула	Na ₃ SrPO ₄ CO ₃	Na ₃ MgPO ₄ CO ₃	Na ₃ MnPO ₄ CO ₃	Na ₃ FePO ₄ CO ₃
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/m</i>	<i>P2₁/m</i>	<i>P2₁/m</i>
<i>a</i> , Å	9.187	8.841	8.997	8.8955
<i>b</i> , Å	6.707	6.620	6.741	6.629
<i>c</i> , Å	5.279	5.117	5.163	5.149
β , град	89.98	90.42	90.16	90.45
<i>V</i> , Å ³	325.3	299.5	313.1	303.6
<i>Z</i>	2	2	2	2
Наиболее сильные линии, <i>d</i> (I)	2.708 (100)	8.75 (50)	8.97 (20)	8.923 (20)
	2.648 (90)	3.31 (70)	3.36 (100)	3.318 (100)
	2.172 (100)	2.655 (100)	2.99 (12)	2.662 (30)
	1.891 (80)	2.576 (35)	2.69 (15)	2.578 (20)
	1.415 (70)	2.208 (14)	2.243 (12)	2.146 (18)
	1.129 (60)	1.655 (25)	1.682 (20)	1.658 (18)
<i>N_p</i>	1.520	1.487	1.521	1.520—1.539
<i>N_m</i>	1.564	1.546	1.563	1.568—1.578
<i>N_g</i>	1.565	1.560	1.587	1.591—1.605
2 <i>V</i> , град	20(—)	49(—)	68(—)	68(—)
<i>D</i> , г/см ³	3.05	2.720	2.90	2.95
Цвет	Белый	Белый	Розовый	Желтоватый, зеленоватый

натрит, виллиомит и расвумит. По набору перечисленных минералов эти породы следует рассматривать как пересыщенные щелочными, летучими и редкими элементами пегматоидно-гидротермальные образования ультраапатитового типа (Хомяков, 1990).

Изученный минерал спорадически рассеян в породе в виде единичных зерен неправильной формы размерами до 0.5—1 мм в поперечнике. Бесцветный, прозрачный или мутноватый, с тусклым стекляннм блеском, раковистым изломом. Твердость 3 по шкале Мооса. Плотность, измеренная микрометодом, 3.05 г/см³, вычисленная — 3.08 г/см³. Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления определены иммерсионным методом: *N_p* = 1.520, *N_m* = 1.564, *N_g* = 1.565 (± 0.002). Угол 2*V*, измеренный на федоровском столике, 20(1)°, вычисленный — 17°. Ориентировка оптической индикатрисы: *a* \approx *N_g*, *b* \approx *N_p*, *c* \approx *N_m*. В ультрафиолетовых лучах имеет довольно яркое зеленовато-желтое свечение. ИК-спектр содержит максимумы поглощения, характерные для карбонатов (1445 см⁻¹) и фосфатов (575, 1055 см⁻¹). При комнатной температуре минерал бурно, со вскипанием растворяется в 10%-ной HCl и лимонной кислоте.

Химический состав минерала исследован Л. И. Полежаевой на микроанализаторе MS-46 Сатска. Анализировался состав двух зерен с использованием следующих эталонов: Na — лоренценит, K — вадеит, Ca — диопсид, Sr — стронциевый апатит, P — апатит. В связи с нестабильностью минерала под зондом съемка производилась широким пучком (≈ 20 мкм) при одновременном ручном сканировании. Mg, Mn, Fe, Ba и прочие элементы с атомным номером больше 8 не обнаружены. Содержание CO₂ рассчитано на основе рентгеноструктурных данных. Результаты анализа (табл. 2) пересчитываются при 0=7

Таблица 2

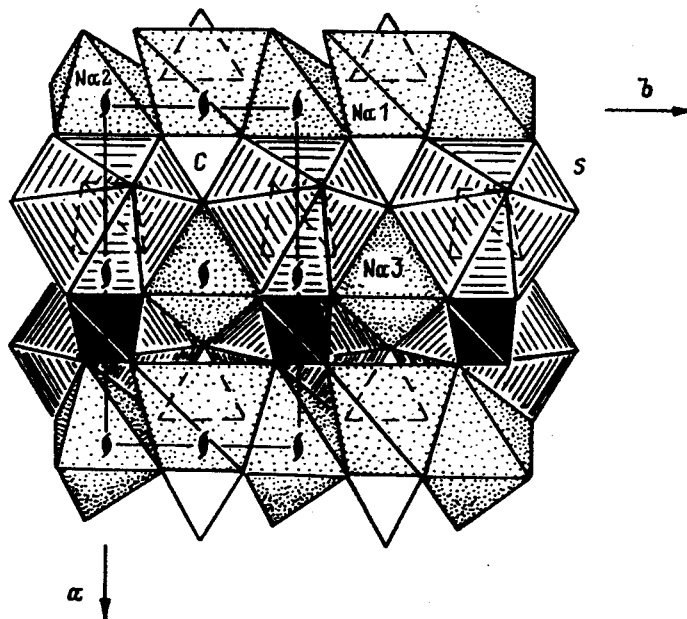
Химический состав крофордита (мас.%)
Chemical composition of crawfordite (% wt)

Компонент	Зерно 1	Зерно 2	Среднее	0-7
Na ₂ O	32.40	31.26	31.83	3.13
K ₂ O	0.18	0.27	0.22	0.01
CaO	1.32	1.59	1.45	0.08
SrO	27.52	27.32	27.42	0.81
P ₂ O ₅	23.55	23.73	23.64	1.01
CO ₂	—	—	(14.47)	1.00
Сумма			99.03	

на эмпирическую формулу $\text{Na}_{3.03}(\text{Sr}_{0.81}\text{Na}_{0.10}\text{Ca}_{0.08}\text{K}_{0.01})\text{P}_{1.01}\text{C}_{1.00}\text{O}_{7.00}$. Идеализированная формула — $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$.

Рентгеноструктурное исследование крофордита выполнено на монокристаллическом автодифрактометре P1 Syntex (Соколова, Хомяков, 1992). Сингония минерала моноклиническая (псевдоромбическая), пространственная группа $P2_1$, $a = 9.187(3)$, $b = 6.707(2)$, $c = 5.279(1)$ Å, $\beta = 89.98(3)^\circ$, $V = 325.3(2)$ Å³, $Z = 2$. Рентгенограмма порошка (табл. 3) индивидуальна и хорошо индицируется на основе приведенных выше параметров элементарной ячейки.

В кристаллической структуре крофордита (см. рисунок) выделяются параллельные (100) массивные слои двух типов. Слой I образован натриевыми октаэдрами и тетраэдрами, слой II — дискретными (PO₄)- и (CO₃)-группами, Na-октаэдрами и Sr-восьмигранниками. Как следует из сравнительных данных (табл. 1), в основе строения изученного минерала лежит элементарная ячейка бредлиита, сидоренкита и бонштедита, имеющих тот же тип химической формулы $\text{Na}_3\text{M}^{2+}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$. Однако структурная формула крофордита совершенно иная (в качестве представителя группы бредлиита рассматривается



Проекция структуры крофордита на плоскость (010).
Projection of crawfordite structure upon the (010) plane.

Таблица 3

Результаты расчета рентгенограммы порошка крофордита
 Calculated X-ray powder analysis data on crawfordite

I	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	I	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	I	$d_{\text{эксп}}$
40	5.37	5.42	110	10	1.775	1.784	421, 42 $\bar{1}$	40	1.231
		5.28	001			1.772	510	20	1.209
20	4.59	4.59	200	30	1.716	1.718	322, 32 $\bar{2}$	10	1.206
		4.58	101, 10 $\bar{1}$	50	1.676	1.677	040	40	1.186
10	3.77	3.78	111, 11 $\bar{1}$	10	1.608	1.610	520	10	1.174
10	3.48	3.47	201, 20 $\bar{1}$	10	1.597	1.599	232, 23 $\bar{2}$	20	1.155
50	3.35	3.35	020			1.598	041	10	1.140 -
20	3.08	3.08	211, 21 $\bar{1}$			1.596	213, 213	60	1.129
		3.06	300	20	1.555	1.558	023	60	1.106
10	2.834	2.831	021	30	1.537	1.541	521, 52 $\bar{1}$	20	1.093
100	2.708	2.709	220			1.540	422, 42 $\bar{2}$	40	1.086
		2.705	121, 12 $\bar{1}$	20	1.525	1.536	123, 12 $\bar{3}$	40	1.083
90	2.648	2.649	301, 30 $\bar{1}$	10	1.507	1.526	303, 303	10	1.073
		2.639	002	20	1.470	1.508	502, 50 $\bar{2}$	40	1.064
10	2.538	2.537	102, 10 $\bar{2}$	20	1.415	1.471	340	10	1.052
10	2.470	2.464	311, 31 $\bar{1}$	70	1.398	1.470	601, 60 $\bar{1}$	40	1.040
20	2.407	2.410	221, 22 $\bar{1}$	10	1.387	1.415	042	40	1.037
20	2.372	2.373	112, 11 $\bar{2}$	20	1.374	1.399	142, 14 $\bar{2}$	30	1.029
20	2.285	2.289	202, 20 $\bar{2}$	20	1.348	1.397	403, 40 $\bar{3}$	30	1.022
30	2.258	2.261	320	20	1.324	1.389	323, 323	30	1.020
100	2.172	2.173	410	20	1.324	1.376	522, 52 $\bar{2}$	10	1.013
		2.172	130	20	1.348	1.353	242, 24 $\bar{2}$	10	1.010
50	2.080	2.079	321, 32 $\bar{1}$	40	1.324	1.347	621, 62 $\bar{1}$	20	1.005
5	2.022	2.023	122, 12 $\bar{2}$	40	1.284	1.325	602, 60 $\bar{2}$	40	1.002
40	2.006	2.009	131, 131	40	1.271	1.324	233, 233	20	1.000
		2.000	302, 30 $\bar{2}$	5	1.249	1.285	342, 34 $\bar{2}$	20	0.984
80	1.891	1.891	222, 22 $\bar{2}$	10	1.271	1.271	503, 503	10	0.982
5	1.840	1.837	500	10	1.249	1.251	711, 71 $\bar{1}$	30	0.977

Примечание. Условия съемки: камера РКД-57, 3 мм, F_{Cu} , β -излучение. Индексы линий прокорректированы по массиву отражений от монокристалла, полученному на автодифрактометре PI Sulex.

боншtedтит): крофордит: $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3) = \text{Na}^{\text{IV}}\text{Na}^{\text{VI}}\text{Sr}^{\text{VIII}}\text{Na}^{\text{VI}}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$, боншtedтит: $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3) = \text{Na}^{\text{VI}}\text{Na}^{\text{VI}}\text{Na}^{\text{VII}}\text{Fe}^{\text{VI}}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$.³ В новой структуре атомы Sr^{2+} располагаются не на месте Fe^{2+} , а в совершенно иной структурной позиции, что служит наглядной иллюстрацией, определяющей роли крупных катионов при формировании кристаллических построек. Замена Na-семивершинника Sr-восьмивершинником с параллельной заменой Fe^{2+} Na^+ в октаэдрической позиции приводит к полной перестройке структурного типа бредлиита и его трансформации в структурный тип крофордита. Вместе с тем наличие целого ряда общих структурных элементов позволяет рассматривать все сравниваемые минералы в рамках единого кристаллохимического семейства. Общей чертой их строения является, в частности, необычное реберное сочленение (CO_3) -групп с катионными полиэдрами, в котором участвуют все три ребра C-треугольника.

Крофордит — гидротермальный минерал, кристаллизующийся на заключительных стадиях формирования ультраапатитовых пегматитов из пересыщенных щелочными и летучими компонентами остаточных силикатно-солевых жидкостей.

Эталонные образцы крофордита сданы на хранение в минералогический музей им. А. Е. Ферсмана Российской академии наук, Москва. Регистрационный номер 1334/1.

Авторы выражают благодарность сотруднику Национального музея Шотландии д-ру А. Ливингстону, предоставившему в их распоряжение обширные материалы об открытии солей стронция Адаиром Крофордом, включая копию его оригинальной статьи об этом открытии (Crawford, 1790).

Список литературы

- Соколова Е. В., Хомяков А. П. Кристаллическая структура нового минерала $\text{Na}_3\text{Sr}[\text{PO}_4](\text{CO}_3)$ из группы бредлиита // Докл. АН СССР, 1992. Т. 322. № 3. С. 531—535.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Хомяков А. П., Александров В. Б., Краснова Н. И. и др. Боншtedтит $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ — новый минерал // ЗВМО. 1982. Вып. 4. С. 491—495.
- Хомяков А. П., Семенов Е. И., Казакова М. Е., Шумяцкая Н. Е. Сидоренкит $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$ — новый минерал // ЗВМО. 1979. Вып. 1. С. 56—59.
- Crawford A. On the medicinal properties of the muriated barytes // Med. Commun. 1790. Vol. ii. P. 301—359.
- Fahey J. J., Tunel G. Bradleyite, a new mineral, sodium phosphate-magnesium carbonate // Amer. Miner. 1949. Vol. 26. N 11.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ), Москва
Геологический институт
Кольского научного центра РАН,
Апатиты
Московский государственный университет

Поступила в редакцию
3 декабря 1993 г.

³ Римские цифры — координационные числа катионов в соответствующих кристаллохимических позициях.