

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.6

© Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ,* д. чл. Д. В. ЛИСИЦЫН,* И. М. КУЛИКОВА,** Р. К. РАСЦВЕТАЕВА***

ДЕЛОНЕИТ-(Ce) $\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ С БЕЛОВИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ¹

A. P. KHOMYAKOV, D. V. LISITSIN, I. M. KULIKOVA, R. K. RASTSVETAEVA.
DELONEITE-(Ce) $\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – A NEW MINERAL
WITH A BELOVITE-LIKE STRUCTURE

The mineral occurs in the hyperagpaitic pegmatites of Khibiny alkaline massif (Kola peninsula) in intimate intergrowths with belovite and a SrREE-rich apatite-like mineral. It is represented in sub-microscopic grains – 0.05–0.5 mm, rarely up to 1.0–1.5 mm in size. Bright-yellow, transparent, with strong vitreous lustre. Brittle. Fracture step-like. Hardness 5. Density 3.92 g/cm. Optically uniaxial, negative, $N_e = 1.660$, $N_o = 1.682$. Trigonal, space group P3, $a = 9.51$, $c = 7.01$ Å, $Z = 2$. The composition (by the microprobe analysis data) is close to the formula $\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$, which is isotypic to that of belovite $\text{NaSr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$. These minerals differ one from another not only stoichiometrically, but also in their crystal structure and some other features.

В 1994 г. при обследовании горных выработок в районе горы Коашва Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) А. П. Хомяковым и Д. В. Лисицыным была собрана коллекция интенсивно минерализованных пегматитовых пород, которая затем была тщательно изучена первым автором с применением иммерсионного метода и микрохимических реакций. В результате этого в образцах одного из пегматитовых тел были обнаружены сростки трех необычных фосфатных минералов, которые уверенно различались по оптическим свойствам. Дальнейшие детальные исследования показали, что все три фосфата состоят из одинакового набора элементов – Na, Ca, Sr, REE, P, O, F – и принадлежат единому семейству структурных типов, в основе которого лежит структурный тип фтор-апатита. При этом два фосфата были отнесены соответственно к „NaSrCe-апатиту”² (резко преобладающая фаза) и беловиту-(Ce) $\text{NaSr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$, а третий оказался ранее неизвестным беловитоподобным минералом состава $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$, отличающимся от беловита не только стехиометрией, но также структурными и рядом других особенностей (табл. 1). Новый минерал назван делонеитом-(Ce) –

* Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) РАН, 121357, Москва, ул. Вересова, 15.

** Московский университет, 119899, Москва, Воробьевы горы.

*** Институт кристаллографии РАН, Москва.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 14 декабря 1995 г.

² Используемый здесь термин „NaSrCe-апатит” является условным, так как данный минерал по своим важнейшим характеристикам (см. ниже) вполне индивидуален и может претендовать на выделение в качестве самостоятельного минерального вида.

Таблица 1

Сравнительная характеристика делонейта-(Ce) и беловита-(Ce)
Comparison of deloneite-(Ce) with belovite-(Ce)

Параметр	Делонейт-(Ce) (1)	Беловит-(Ce) (2)
Формула	$\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$\text{NaSr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Сингония	Тригональная	Тригональная
Пр. группа	$P3$	$P3$
$a, \text{Å}$	9.51	9.692
$c, \text{Å}$	7.01	7.201
$V, \text{Å}^3$	549.0	585.8
Z	2	2
Наиболее интенсивные линии, $d(I)(hkl)$	3.51(30)(002) 2.12(40)(210) 2.84(100)(211, 112) 2.753(40)(300) 1.967(30)(222) 1.870(30)(213)	3.15(60)(210) 2.87(100)(211) 2.78(70)(300) 1.998(80)(222) 1.943(70)(312) 1.900(80)(213)
$2V$, град	0(-)	0(-)
N_e	1.660	1.640
N_o	1.682	1.660
D , г/см ³	3.92	4.19
Максимумы поглощения в ИК-спектре в области 500–600, см ⁻¹	547 575 600	545 570 595

Примечание. 1 – данные настоящей работы, 2 – по Л. С. Бородину, М. Е. Казаковой (1954), Т. Н. Надежиной и др. (1987), И. В. Пекову и др. (1995).

deloneite-(Ce) – в честь Бориса Николаевича Делоне (1890–1980), выдающегося русского математика-геометра.³

Пегматитовое тело, в котором встречен делонейт, залегает в апатитоносных ийолит-уртитах, имеет линзовидную форму и мощность в раздуве около 2 м. В нем выделяются лейкократовое ядро, сложенное грубозернистой пектолитом-натролитовой породой, и эгириновая зона с калиевым полевым шпатом и содалитом. Сrostки фосфатов отмечены только в центральной части тела. Они слагают обособления неправильной формы размером от 1–5 до 10–15 мм в диаметре, тяготеющие к пустотам породы с кристаллами натролита и пектолита, а также кристаллами измененного ломоносавита, лабунцовита, ситинакита и неизвестного ситинакитоподобного минерала. Из прочих минералов здесь отмечены щелочной амфибол,

³ Б. Н. Делоне переводил свою фамилию на западноевропейские языки двояким образом: Delaunay в более ранних работах и Delone – в более поздних. Начало мировой известности ученого, современника и постоянного оппонента академика Н. В. Белова в вопросах геометрической кристаллографии, положила работа В. Н. Delaunay „Neue Darstellung der Geometrischen Kristallographie“, Z. Krist. 1933. Bd 84, H. 1–2. S. 109–149. Он также широко известен как автор метода установки кристаллов, использованного во втором издании справочника „Интернациональные таблицы по рентгеновской кристаллографии“.

лампрофиллит, вадеит, сазыкинаит-(Y), сфалерит, галенит, флюорит и графитоподобный минерал. По особенностям минерального состава изученное пегматитовое тело относится к широко развитым на горе Коашва ультраагпаитовым пегматитам и гидротермалитам – существенно новому типу пегматоидных образований, резко пересыщенных щелочными, летучими и редкими элементами и отличающихся чрезвычайным разнообразием минеральных видов (Хомяков, 1990; Khotyakov, 1995).

Делонеит, как и беловит, отмечается только в виде субмикроскопических включений в матрице „NaSrCe-апатита”. Последний представлен агрегатом полуграниченных гексагонально-призматических кристаллов или отдельными кристаллами размером до 5 мм, имеющими светло-желтую окраску, сравнительно бледную в зонах, свободных от включений, и более интенсивную в зонах, насыщенных включениями. Максимально насыщены включениями краевые участки кристаллов „NaSrCe-апатита”. Включения делонеита и беловита размерами от 0.05–0.5 до 1–1.5 мм имеют прямоугольные очертания и наиболее крупные из них могут наблюдаться невооруженным глазом. К сожалению, по внешним признакам отличить делонеит от беловита практически невозможно, но они легко диагностируются иммерсионным методом благодаря существенной разнице в показателях преломления. По данным массового просмотра материала в иммерсионных препаратах, в большинстве случаев контактирующие друг с другом индивиды делонеита, беловита и „NaSrCe-апатита” находятся в параллельных (эпитаксических) сростаниях, вследствие чего при скрещенных николях погасают одновременно.

Делонеит – ярко-желтый, прозрачный минерал с сильным стеклянным блеском, несовершенной спайностью по (10 $\bar{1}0$) и (0001). Хрупкий. Излом ступенчатый. Твердость 5 по шкале Мооса. Плотность, определенная методом погружения зерен в тяжелые жидкости, 3.92(5) г/см³, вычисленная для эмпирической формулы – 3.95 г/см³. Оптически одноосный, отрицательный. Показатели преломления определены иммерсионным методом: $N_e = 1.660(2)$, $N_o = 1.682(2)$. Минерал легко разлагается при комнатной температуре 10 %-ными HCl и HNO₃, давая положительные

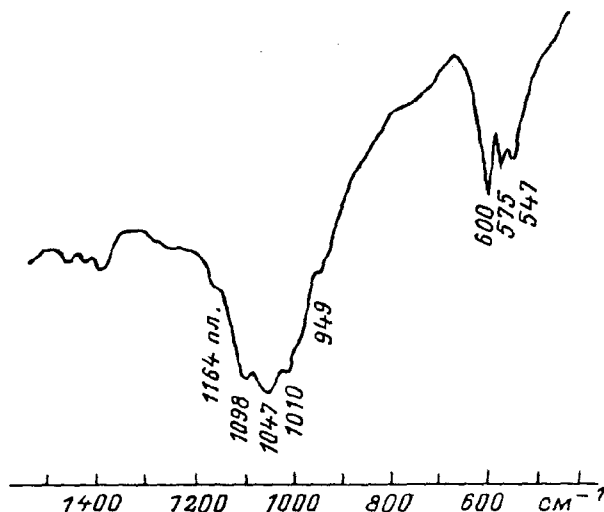


Рис. 1. ИК-спектр делонеита-(Ce).

Fig. 1. IR spectrum of deloneite-(Ce).

реакции на элементы группы редких земель с торнолом и на фосфор – с молибденовокислым аммонием.

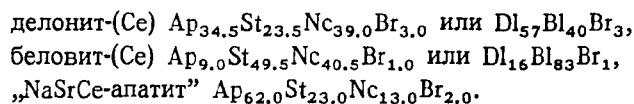
ИК-спектр делонита (рис. 1) содержит следующий набор полос поглощения: 547, 575, 600, 949, 1010, 1047, 1098 см^{-1} . По общему характеру он весьма близок к спектру беловита (Пеков и др., 1995), но отличается от беловита смещением конкретных пиков в высокочастотную область. Так, триплету 547–575–600 см^{-1} в делоните отвечает триплет 545–570–595 см^{-1} в беловите. Небезынтересно, что два из трех пиков триплета делонита имеют те же частоты (575 и 600 см^{-1}), что и приведенные в цитированной выше работе для дублета в ИК-спектре фторапатита.

Рентгенограмма порошка делонита по общему характеру близка к рентгенограмме беловита (табл. 2). Однако в связи с разницей в параметрах элементарных ячеек сравниваемых минералов (табл. 1) основная часть соответственных линий делонита несколько смещена относительно беловита в сторону более низких значений d .

Химический состав делонита (табл. 3) изучен И. М. Куликовой на рентгеновском микроанализаторе Camebax microbeam. Анализировался состав пяти зерен при параметрах 20 кВ, 20 нА, для фтора – 10 кВ, 20 нА. В качестве стандартов использовались накафит (Na), ортоклаз (K), фторапатит (Ca), SrSO_4 (Sr), BaSO_4 (Ba), фосфаты индивидуальных REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y), ThO_2 (Th), Mg_2SiO_4 (Si), CePO_4 (P) и MgF_2 (F). Кроме компонентов, перечисленных в табл. 3, в минерале дополнительно определены примеси As (0.02–0.05 %), Cl (0.00–0.01 %), а также установлено отсутствие S и других элементов с атомным номером выше 8. Анализ на воду не проводился из-за крайнего дефицита материала, но по аналогии с другими минералами данного структурного семейства допускается, что этот компонент присутствует в делоните в виде изоморфных с фтором гидроксил-ионов. Пересчет полученных результатов на $\text{O} + (\text{F}, \text{OH}) = 26$ ($Z = 1$) приводит к эмпирической формуле $(\text{Na}_{1.93}\text{K}_{0.02})_{1.95}(\text{Ca}_{3.54}\text{Sr}_{2.36}\text{Ba}_{0.01})_{5.91}(\text{Ce}_{1.08}\text{La}_{0.67}\text{Nd}_{0.30}\text{Pr}_{0.09}\text{Sm}_{0.03})_{2.17} \cdot (\text{P}_{5.81}\text{Si}_{0.17})_{5.98}\text{O}_{24}(\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56})_{2.0}$. Упрощенная формула $\text{Na}_2(\text{Ca}_{3.5}\text{Sr}_{2.5})\text{Ce}_2 \cdot (\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$ или (при $Z = 2$) $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$. Идеализированная формула $\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_3\text{F} \approx \text{NaCa}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Для сравнения в табл. 3 приведены результаты микрозондовых анализов беловита-(Ce) и „NaSeCe-апатита”, находящихся в сростаниях с делонитом. Пересчет этих результатов на той же, что и для делонита, основе ($\text{O}, \text{OH}, \text{F} = 26$) приводит к следующим эмпирическим формулам: беловит-(Ce) – $\text{Na}_{2.06}(\text{Sr}_{4.94}\text{Ca}_{0.95} \cdot \text{Ba}_{0.02})_{5.91}(\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.29}\text{Pr}_{0.09}\text{Sm}_{0.02}\text{Th}_{0.01})_{1.93}(\text{P}_{6.01}\text{Si}_{0.06})_{6.07}\text{O}_{24}\text{F}_{1.24}(\text{OH})_{0.76}$; „NaSrCe-апатит” – $(\text{Ca}_{6.31}\text{Sr}_{2.33}\text{Na}_{0.65})_{9.29}(\text{Ce}_{0.34}\text{La}_{0.19}\text{Nd}_{0.10}\text{Pr}_{0.02}\text{Sm}_{0.01})_{0.66}(\text{P}_{5.93} \cdot \text{Si}_{0.11})_{6.04}\text{O}_{24}\text{F}_{1.33}(\text{OH})_{0.67}$.

Довольно наглядно химические различия рассматриваемых сложных фосфатов можно выразить через процентные содержания четырех относительно простых по набору компонентов конечных членов (минералов), которые обозначены нами как фторапатитовый (Ap) – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, стронциоапатитовый (St) – $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, „NaCe-апатитовый” (Nc) – $\text{Na}_{2.5}\text{Ce}_{2.5}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и бритолиитовый (Br) – $\text{Ca}_2\text{Ce}_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}$. В качестве дополнительных могут быть использованы и более сложные минералы: делонитовый (Dl) – $\text{NaCa}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и беловитовый (Bl) – $\text{NaSr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Выраженные с их помощью формулы изученных минералов имеют следующий вид:



Не останавливаясь подробно на деталях различий, отметим, что делонит отличается от существенно стронциевого беловита в основном доминирующей ролью Ca среди А-катионов. Обращает на себя внимание фактическое равенство чисел

Химический состав делонейта-(Ce), беловита-(Ce) и „NaSrCe-апатита” (мас. %)
 Chemical composition (wt. %) of deloneite-(Ce), belovite-(Ce) and „NaSrCe-apatite”

Компонент	Делонейт-(Ce)		Беловит-(Ce)	„NaSrCe-апатит”
	мас. %	O + (F, OH) = 26	мас. %	мас. %
Na ₂ O	4.45	1.93	4.60	1.74
K ₂ O	0.07	0.02	—	—
CaO	14.77	3.54	3.84	30.46
SrO	18.19	2.36	36.82	20.78
BaO	0.10	0.01	0.26	0.03
La ₂ O ₃	8.12	0.67	6.66	2.61
Ce ₂ O ₃	13.15	1.08	11.22	4.78
Pr ₂ O ₃	1.13	0.09	1.11	0.34
Nd ₂ O ₃	3.81	0.30	3.53	1.48
Sm ₂ O ₃	0.34	0.03	0.29	0.14
Y ₂ O ₃	0.02	0.003	0.01	Не обн.
ThO ₂	0.02	0.001	0.20	Не обн.
SiO ₂	0.74	0.17	0.26	0.57
P ₂ O ₅	30.71	5.81	30.70	36.23
F	2.03	1.44	1.69	2.17
H ₂ O	0.38	0.56	0.49	0.52
-O = F ₂	0.85		0.71	0.91
Сумма	97.18		100.97	100.94

Примечание. Микронд. Аналитик И. М. Куликова. Усредненные данные для пяти зерен делонейта-(Ce), пяти зерен беловита-(Ce) и семи зерен „NaSrCe-апатита”. Содержания H₂O расчетные. Условия анализа беловита-(Ce) и „NaSrCe-апатита” те же, что указаны в тексте для делонейта-(Ce).

атомов Na и REE в эмпирических формулах делонейта (1.95 и 2.17), беловита (2.06 и 1.93) и „NaSrCe-апатита” (0.65 и 0.66), указывающее на преимущественную реализацию обычного для минералов семейства апатита изоморфизма по схеме NaREE = 2Ca. Максимальное содержание (3 %) бритолитового минала зафиксировано в делонейте, а минимальное (1 %) в беловите, что коррелирует с неэквивалентным положением тетраэдрических катионов в кристаллической структуре того и другого минерала (см. ниже).

Рентгеноструктурным анализом (Расцветаева, Хомяков, 1996) подтверждена кристаллохимическая индивидуальность делонейта и параллельно изучавшегося „NaSrCe-апатита”,⁴ определено место этих двух минералов в семействе структурных типов, производных от структурного типа фторапатита. Установлено, в частности, что первый из них относится к тригональной системе, пространственная группа P3, $a = 9.51(1)$, $c = 7.01(1)$ Å, $V = 549(2)$ Å³, $Z = 2$, а второй – к гексагональной системе, пространственная группа P6₃, $a = 9.485(3)$, $c = 7.000(1)$ Å, $V = 545.4(6)$ Å³, $Z = 2$. Если первый минерал принадлежит к дифракционному классу C_{3i} = 3, то второй – дифракционному классу C_{6h} = 6/m, к которому относится основная часть изученных к настоящему времени природных и искусственных соединений со структурным мотивом апатита и общей формулой A₁₀(TO₄)₆X₂, где A = Ca, Sr, Ba, Pb, Na, K, REE и др.; T = P, As, V, Cr, Si, S, C; X = F, Cl, OH, Br, I. Отметим, что почти все эти соединения характеризуются низкой степенью катионной и анионной упорядоченности. Делонейт же представляет особый интерес как минерал с макси-

⁴ Описание структуры „NaSrCe-апатита” будет дано в отдельной публикации.

мально упорядоченным (в рамках тригональной симметрии) распределением катионов и внеградикальных анионов по структурным позициям.

Как показывают результаты проведенного авторами сравнительного анализа, в рамках дифракционных классов $C_{3i} = \bar{3}$ и $C_{6h} = 6/m$ теоретически возможны четыре структурных типа апатитоподобных соединений, имеющих следующие пространственные группы: $P6_3/m$, $P6_3$, $P\bar{3}$ и $P3$ (в порядке понижения симметрии). Из них до настоящего времени лишь первые три имели своих конкретных представителей, таких как фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ ($P6_3/m$), стронциоapatит $(Sr, Ca)_5(PO_4)_3F$ ($P6_3$) и беловит $NaSr_3Ce(PO_4)_3F$ ($P\bar{3}$), тогда как четвертый до открытия делонеита оставался вакантным. Открытием этого минерала удалось, таким образом, восполнить существенный пробел в структурной минералогии апатитового семейства в целом.

Для понимания особенностей строения делонеита рассмотрим в качестве модели структурный тип фторапатита, характеризующийся наиболее высокосимметричной из указанных выше пространственной группой $P6_3/m$. Известно, что в рассматриваемой структуре крупные катионы распределяются по четырехкратной A_I и шестикратной A_{II} -позициям, образуя девятивершинные полиэдры, нанизанные на оси 3-го порядка, и семивершинники вокруг оси 6_3 . Это позволяет представить структурную формулу фторапатита в виде $A(II)_4^IX A(II)_6^{VII} (PO_4)_6 F_2$. Отметим, что в структурах стронциоapatита и беловита, обладающих более низкосимметричными пространственными группами $P6_3$ и $P\bar{3}$, единая четырехкратная A_I -позиция фторапатита распадается на две двукратные девятивершинные позиции (A_I и $A_{I'}$), что позволяет представить структурную формулу этих двух минералов в виде $A(II)_2^IX A(I')_2^IX A(II)_6^{VII} (PO_4)_6 F_2$.

Сохраняя преемственность приведенных выше обозначений при описании структуры делонеита, мы обозначали A_I и $A_{I'}$ -позиции как $A_{I, 1}$ и $A_{I, 2}$, а не выделявшиеся в рамках высокой симметрии две другие позиции на оси $\bar{3}$ – как $A_{I, 3}$ и $A_{I, 4}$ в порядке возрастания координаты z . Соответственно шестикратная позиция A_{II} дифференцирована в делонеите на две трехкратные $A_{II, 1}$ и $A_{II, 2}$, а тетраэдрическая на T_I и T_{II} .

Кристаллическая структура делонеита изучена до R -фактора 4.9% с использованием набора дифракционных данных, полученных на монокристалльном автодифрактометре Эзраф-Нониус. С учетом принятых нами обозначений (см. выше) результаты структурного анализа могут быть представлены формулой $[A_{I, 1}^{IX} A_{I, 2}^{IX}] [A_{I, 3}^{VI} A_{I, 4}^{VI}] [A_{II, 1}^{VII} F] [A_{II, 2}^{VII} (OH, F)] [T_I^{IV} T_{II}^{IV} O_{24}]$, где $A_{I, 1} = Na_{0.5} Ce_{0.3} \cdot Ca_{0.2}$, $A_{I, 2} = Na_{0.5} Ce_{0.25} Ca_{0.25}$, $A_{I, 3} = A_{I, 4} = Ca_{0.7} Ce_{0.3}$, $A_{II, 1} = Sr_{2.3} Ca_{0.7}$, $A_{II, 2} = Na_{1.0} Ca_{1.0} Ce_{1.0}$, $T_I = P_3$, $T_{II} = P_{2.8} Si_{0.2}$. Квадратными скобками в формуле выделен TO_4 -радикал и главные фрагменты катионной части структуры.

Примечательной особенностью данной структуры являются наличие большого числа кристаллографически независимых позиций и тот факт, что все шесть имеющихся в ней нететраэдрических катионных позиций являются смешанными: в двух из них ($A_{I, 1}$ и $A_{I, 2}$) доминирует Na, еще в двух ($A_{I, 3}$ и $A_{I, 4}$) Ca, в одной ($A_{II, 1}$) Sr и еще одна позиция ($A_{II, 2}$) содержит в равной пропорции Na, Ce и Ca. Кальций – единственный катион, присутствующий в каждой из шести A-позиций. REE, имеющие существенно цериевый состав, присутствуют в пяти из шести A-позиций, но ни в одной из них не являются доминирующими. Лишь в позиции $A_{II, 2}$ REE содержатся в равной пропорции с Na и Ca, что позволяет, хотя и с некоторой долей условности, квалифицировать делонеит как собственно редкоземельный минерал. Ниже будет показано, что в сравнении с делонеитом беловит характеризуется существенно иным распределением REE по структурным позициям, благодаря чему при совершенно аналогичной делонеиту брутто-формуле имеет все формальные признаки принадлежности к собственным минералам редких земель.

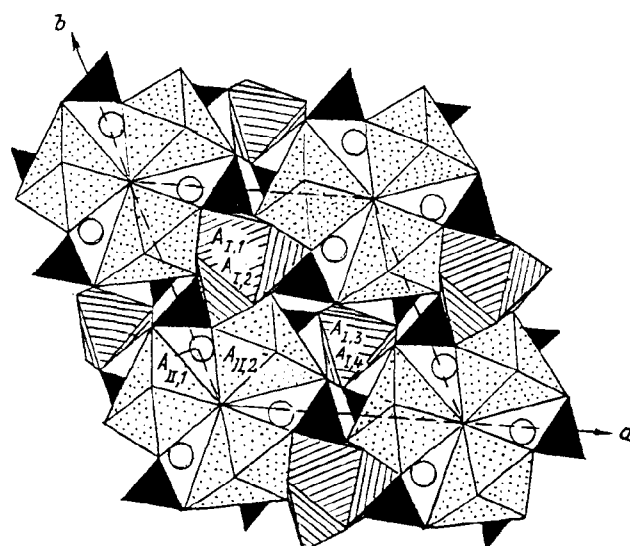


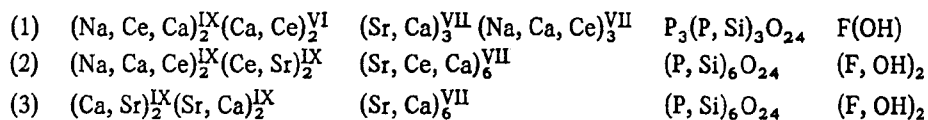
Рис. 2. Кристаллическая структура делонеита-(Ce) в проекции на (001).

Черным выделены Р-тетраэдры, линейной штриховкой — 9- и 6-вершинники, точечной штриховкой — 7-вершинники, кружками — центры полиэдров следующего слоя.

Fig. 2. Crystal structure of deloneite-(Ce) projected on (001).

Общий план структуры делонеита представлен на рис. 2, где четко различаются два типа полиэдров, нанизанных на тройные оси с координатами $(1/3 \ 2/3 \ z)$ и $(2/3 \ 1/3 \ z)$. Если на первой оси полиэдры $A_{I,1}$ и $A_{I,2}$ являются компактными девяти-вершинниками, то на второй оси обе катионные позиции характеризуются координационными числами VI + III: расстояния от центральных катионов до ближайших шести атомов O изменяются в узких пределах 2.41–2.52 и 2.33–2.52 Å соответственно, а три других атома O удалены более чем на 3 Å. Такой перепад расстояний позволяет не включать три удаленные атомы кислорода в координационную сферу катионов, и таким образом соответствующие полиэдры редуцируются до шести-вершинников, представляющих собой слегка скрученные тригональные призмы. Тенденция к уменьшению координационного числа отмечалась также в A_I -позиции структуры беловита (Надежина и др., 1987) и A_I -позиции структуры стронциоапатита (Пушаровский и др., 1987).

Большой интерес вызывает сравнительный анализ тонких особенностей распределения Na, Ca, Sr и REE по отдельным позициям структур делонеита и других минералов рассматриваемого семейства. Результаты такого анализа представлены в табл. 4, а также отображены в приводимых ниже генерализованных структурных формулах делонеита (1), беловита (2) и стронциоапатита (3), где вертикальные линии разграничивают составы главных структурных фрагментов минералов.



Не останавливаясь на достаточно очевидных чертах сходства и различия сопоставляемых минералов, обратим внимание прежде всего на большое сходство

Распределение катионов по А-позициям делонита-(Ce) (1), беловита-(Ce) (2, 3) и стронцивалита (4, 5)
Distribution of cations by A-positions in delonite-(Ce) (1), belovite-(Ce) (2, 3) and strontium-apatite (4, 5)

№ п. п.	$A_{I,1} (1/2\ 2/3\ 0)$	$A_{I,3} (2/3\ 1/3\ 0)$	$A_{I,1} + A_{I,3}$	АII, 1 (x y 1/4)	$A_{I,1} + A_{I,3} + A_{II,1}$
1	$Na_{0,5}Ce_{0,3}Ca_{0,2}$	$Ca_{0,7}Ce_{0,3}$	$Ca_{0,9}Ce_{0,6}Na_{0,5}$	$Sr_{2,3}Ca_{0,7}$	$Sr_{2,3}Ca_{1,6}Ce_{0,6}Na_{0,5}$
2	$Na_{0,5}Ca_{0,25}Ce_{0,2}$	$Na_{0,5}Ca_{0,25}Ce_{0,2}$	$Na_{1,0}Ca_{0,5}Ce_{0,4}$	$Sr_{2,6}Ce_{0,1}Ca_{0,05}$	$Sr_{2,6}Na_{1,0}Ca_{0,55}Ce_{0,4}$
3	$Na_{0,8}Ca_{0,2}$	$Na_{0,9}Ca_{0,2}$	$Na_{1,6}Ca_{0,4}$	$Sr_{2,3}Ca_{0,45}Ce_{0,05}$	$Sr_{2,3}Na_{1,6}Ca_{0,85}Ce_{0,05}$
4	$Ca_{0,7}Sr_{0,3}$	$Sr_{0,7}Ca_{0,25}$	$Sr_{1,0}Ca_{0,95}$	$Sr_{2,6}Ca_{0,4}$	$Sr_{3,6}Ca_{1,35}$
5	$Ca_{1,0}$	$Sr_{1,0}$	$Ca_{1,0}Sr_{1,0}$	$Sr_{2,0}Ca_{1,0}$	$Sr_{3,0}Ca_{2,0}$
	$A_{I,2} (1/2\ 2/3\ 1/2)$	$A_{I,4} (2/3\ 1/3\ 1/2)$	$A_{I,2} + A_{I,4}$	АII, 2 (x y 3/4)	$A_{I,2} + A_{I,4} + A_{II,2}$
1	$Na_{0,5}Ce_{0,25}Ca_{0,25}$	$Ca_{0,7}Ce_{0,3}$	$Ca_{0,95}Ce_{0,55}Na_{0,5}$	$Na_{1,0}Ca_{1,0}Ce_{1,0}$	$Ca_{1,95}Ce_{1,55}Na_{1,5}$
2	$Ce_{0,7}Sr_{0,2}$	$Ce_{0,7}Sr_{0,2}$	$Ce_{1,4}Sr_{0,4}$	$Sr_{2,8}Ce_{0,1}Ca_{0,05}$	$Sr_{3,2}Ce_{1,5}Ca_{0,05}$
3	$Ce_{1,0}$	$Ce_{1,0}$	$Ce_{2,0}$	$Sr_{2,3}Ca_{0,45}Ce_{0,05}$	$Sr_{2,3}Ce_{2,05}Ca_{0,45}$
4	$Sr_{0,7}Ca_{0,25}$	$Ca_{0,7}Sr_{0,3}$	$Sr_{1,0}Ca_{0,95}$	$Sr_{2,6}Ca_{0,4}$	$Sr_{3,6}Ca_{1,35}$
5	$Sr_{1,0}$	$Ca_{1,0}$	$Sr_{1,0}Ca_{1,0}$	$Sr_{2,0}Ca_{1,0}$	$Sr_{3,0}Ca_{2,0}$
	$A_{I,1} + A_{I,2}$	$A_{I,3} + A_{I,4}$	ΣA_I	ΣA_{II}	$\Sigma A_I + \Sigma A_{II}$
1	$Na_{1,0}Ce_{0,55}Ca_{0,45}$	$Ca_{1,4}Ce_{0,6}$	$Ca_{1,85}Ce_{1,15}Na_{1,0}$	$Sr_{2,3}Ca_{1,7}Ce_{1,0}Na_{1,0}$	$Ca_{3,55}Sr_{2,3}Ce_{2,15}Na_{2,0}$
2	$Ce_{0,9}Na_{0,5}Ca_{0,25}Sr_{0,2}$	$Ce_{0,9}Na_{0,5}Ca_{0,25}Sr_{0,2}$	$Ce_{1,8}Na_{1,0}Ca_{0,5}Sr_{0,4}$	$Sr_{5,6}Ce_{0,2}Ca_{0,1}$	$Sr_{6,0}Ce_{2,0}Ca_{1,1}Na_{1,0}$
3	$Ce_{1,0}Na_{0,8}Ca_{0,2}$	$Ce_{1,0}Na_{0,8}Ca_{0,2}$	$Ce_{2,0}Na_{1,6}Ca_{0,4}$	$Sr_{4,6}Ca_{2,1}Na_{1,6}Ca_{1,3}$	$Sr_{4,6}Ce_{2,1}Na_{1,6}Ca_{1,3}$
4	$Sr_{1,0}Ca_{0,95}$	$Sr_{1,0}Ca_{0,95}$	$Sr_{2,0}Ca_{1,9}$	$Sr_{5,2}Ca_{0,8}$	$Sr_{7,2}Ca_{2,7}$
5	$Ca_{1,0}Sr_{1,0}$	$Sr_{1,0}Ca_{1,0}$	$Ca_{2,0}Sr_{2,0}$	$Sr_{4,0}Ca_{2,0}$	$Sr_{6,0}Ca_{4,0}$

Примечание. Делонит-(Ce), гора Кошва, Хибинь (данные настоящей работы); беловит-(Ce): 2 — гора М. Пункаруайв, Ловозеро; 3 — гора Карнасурт, Ловозеро (Надежина и др., 1987); стронцивалит: 4 — гора Расвумчорр, Хибинь; 5 — массив Инагли, Якутия (Пушаровский и др., 1987). Содержания некоторых атомов изменены при округлении, данные о присутствии в отдельных позициях прочих катионов опущены.

их первого фрагмента – наличие в каждом минерале двух пар полиэдров⁵ с очень близким или идентичным катионным составом. Таковы, согласно данным табл. 4, полиэдры $A_{I,1} + A_{I,2}$ и $A_{I,3} + A_{I,4}$ в делонейте, $A_{I,1} + A_{I,3}$ и $A_{I,2} + A_{I,4}$ в беловите, $A_{I,1} + A_{I,4}$ и $A_{I,2} + A_{I,3}$ в стронциоапатите. Но если в первом минерале каждая такая пара расположена на одной тройной оси с координатами $(1/3\ 2/3\ z)$ или $(2/3\ 1/3\ z)$, то во втором и третьем минералах каждая подобная пара полиэдров располагается на двух соседних тройных осях, причем в беловите послойно (на разных уровнях по z), а в стронциоапатите в шахматном порядке. Столь различный характер распределения катионов безусловно свидетельствует о кристаллохимической индивидуальности каждого из трех сравниваемых минералов и подчеркивает их принадлежность к разным структурным типам.

Наиболее близким аналогом делонейта является беловит, имеющий тригональную симметрию и изотипную делонейту брутто-формулу $NaSr_3Ce(PO_4)_3F$. Однако особенности химического состава и условия образования этих минералов приводят к существенно различному распределению в них как катионов, так и вне-радикальных анионов, реализации в делонейте большего упорядочения и, как следствие, к дальнейшей (предельной в тригональном дифракционном классе $C_{3i} = \bar{3}$) диссимметризации. В частности, характерные для структуры беловита две двукратные 9-вершинные Na- и Ce-позиции и шестикратная 7-вершинная Sr-позиция распадаются в делонейте соответственно на четыре однократные и две трехкратные позиции. Шестикратная тетраэдрическая позиция распадается на две трехкратные с расстояниями P–O 1.46 и 1.56 Å, одна из которых (с большей величиной межатомного расстояния) благоприятна для частичного замещения фосфора кремнием. Единая двукратная (F, OH)-позиция распадается на две отдельные – чисто фтористую и существенно гидроксильную. В то же время сам факт меньшей упорядоченности беловита объясняет существование в его структуре двукратной Ce-доминантной позиции, тогда как в более упорядоченном делонейте Ce-доминантные позиции отсутствуют. В результате беловит оказывается бесспорным „собственно редкоземельным” минералом, а аналогичный статус для делонейта при том же валовом содержании REE не является столь очевидным. Подчеркнем попутно и такое различие: если в структуре беловита практически вся масса атомов REE сосредоточена в полиэдрах $A_{I,2}$ и $A_{I,4}$ на тройных осях, то в делонейте только примерно 50 % REE находятся в позициях на этих осях, другая же их половина распределена по трем семивершинникам позиции $A_{II,2}$ вокруг оси (00z).

Аналогичное явление – рост степени упорядочения катионов в кристаллической структуре – определяет снижение симметрии от $P6_3/m$ до $P6_3$ при переходе от фторапатита $Ca_5(PO_4)_3F$ к стронциоапатиту $(Sr, Ca)_5(PO_4)_3F$. Если в первом минерале атомы Ca вместе с часто присутствующими изоморфными примесями Na, Sr и REE распределены по двум кристаллографически независимым позициям, то во втором минерале эти же элементы распределены по трем независимым позициям. Отметим, что той же, что и у стронциоапатита, пространственной группой $P6_3$ обладает изоструктурный с ним „NaSrCe-апатит”, среди А-катионов которого вместо Sr доминирует Ca. Таким образом, „NaSrCe-апатит” можно рассматривать и как более низкосимметричную структурную модификацию фторапатита, и как существенно кальциевый аналог стронциоапатита.

Охватывая взглядом всю совокупность сопоставляемых минералов, отметим, что расположенные в последовательности возрастания степени упорядочения катионов они образуют ряд фторапатит–стронциоапатит + „NaSrCe-апатит”–беловит–делонейт, которому соответствует ряд последовательного снижения симметрии пространственных групп $P6_3/m$ – $P6_3$ – $P\bar{3}$ – $P3$. Значение открытия

⁵ В расчете на элементарную ячейку.

делонеита определяется его положением в указанном ряду и заключается в том, что в настоящее время этот минерал символизирует собой структуру апатитоподобного соединения с максимально высоким упорядочением катионов. Если структура беловита – ближайшего соседа делонеита по ряду – содержит четыре независимые катионные позиции (включая тетраэдрическую), то делонеит на сегодняшний день является единственным представителем апатитоподобных соединений, структура которого содержит восемь (максимально возможное число в рамках тригональной симметрии) независимых катионных позиций.

В связи с исключительной ролью апатитоподобных соединений в различных областях науки и техники к настоящему времени выполнено огромное число работ по их синтезу и, в частности, получены сотни моно- и поликатионных, в том числе REE-содержащих фосфатов, ни один из которых, однако, судя по имеющейся справочной литературе, не может быть отождествлен с делонеитом. Делонеит, таким образом, представляет собой совершенно новый объект материального мира, открытие которого является важным вкладом не только в минералогию, но и сопредельные науки.

Для выяснения условий образования делонеита важное значение имеют экспериментальные работы по кристаллизации фосфатных систем с участием Na, Ca, Sr и REE. Особенно интересна в этом отношении работа И. Майера с соавторами (Mayer e. a., 1974), который синтезировал соединения типа $\text{Na}_2\text{M}_6\text{REE}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{REE} = \text{La}, \text{Nd}$ и др., и изучил их методом процессии. Из результатов цитируемой работы следует, что эти соединения со стехиометрией делонеита и беловита относятся не к тригональной, как природные аналоги, а к гексагональной системе и обладают наиболее высокосимметричной из известных в кристаллохимическом семействе апатита пространственной группой $P6_3/m$. Таким образом, с учетом рассмотренного выше материала данные синтетические продукты и их природные аналоги могут быть противопоставлены друг другу, с одной стороны, как высоко- и низкосимметричные полиморфные модификации соединений типа $\text{Na}_2\text{M}_6\text{REE}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, а с другой – как наименее и наиболее упорядоченные (среди установленных к настоящему времени) формы существования этих соединений в кристаллическом состоянии.

Столь контрастные структурные различия аналогичных по составу искусственных и природных соединений можно объяснить, если учесть, что температура синтеза первых составляла 1100°C и намного превышала диапазон в $150\text{--}300^\circ\text{C}$, отвечающий предполагаемым температурным условиям образования делонеита и беловита на заключительных стадиях формирования пегматитов. На такие условия косвенно указывают приуроченность сростков изученных фосфатов к наиболее поздней по времени кристаллизации части пегматитового тела – цеолитному ядру, а в пределах самих сростков – максимальная концентрация делонеито-беловитовых включений в самых внешних зонах кристаллов „NaSrCe-apatita”.

Как уже отмечалось выше, макроскопически делонеит почти не отличим от беловита, за который его, возможно, иногда принимают, и, хотя он относится к минералогическим редкостям, можно думать, что этот минерал, являющийся, как и беловит, своеобразным заместителем апатита в минеральных ассоциациях ультраагпаитового типа (Хомяков, 1990), распространен в природе значительно шире, чем можно представить себе в настоящее время.⁶ По аналогии с беловитом делонеит следует рассматривать как гидротермальный минерал, образующийся

⁶ Так, судя по предварительным данным, основанным на результатах микронзондового анализа и ИК-спектроскопии, делонеитом или его структурной модификацией, возможно, является почти чисто кальциевый (SrO не выше 0.5 мас. %) аналог беловита, недавно встреченный И. В. Пековым (устное сообщение) в образцах из пегматитов щелочного массива Илимаусак в Южной Гренландии.

при кристаллизации пересыщенных щелочными, летучими и редкими элементами остаточных силикатно-солевых жидкостей на завершающих стадиях формирования ультраагпаитовых пегматитов. Нахождение включений делонейта и беловита в эпитактических сростаниях с „NaSrCe-апатитом” и зональное распределение включений в теле кристалла последнего указывают на структурно-размерное соответствие слагающих сростки минералов как важный фактор их совместной кристаллизации. Все эти наблюдения и закономерности могут подсказать экспериментаторам возможность успешного выращивания кристаллов апатитоподобных соединений с высокоупорядоченными структурами путем низкотемпературного гидротермального синтеза и использования кристаллических затравок (в том числе и природных минералов) с соответствующими структурами.

Эталонный образец делонейта-(Ce) передан в Минералогический музей имени А. Е. Ферсмана, Москва. Регистрационный номер 1614/1.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-05-64344 и 96-05-64381). Авторы выражают благодарность Г. К. Кривоконевой и Н. В. Чуканову за помощь в работе, а также Р. В. Галиулину, ученику и последователю Б. Н. Делоне, за предоставление приведенной в статье биографической справки о выдающемся российском ученом.

Список литературы

- Бородин Л. С., Казакова М. Е. Беловит – новый минерал из щелочных пегматитов // Докл. АН СССР. 1954. Т. 96. № 3. С. 613–616.
- Надежина Т. Н., Пущаровский Д. Ю., Хомяков А. П. Уточнение кристаллической структуры беловита // Минер. журн. 1987. Т. 6. № 5. С. 56–63.
- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Елецкая О. В. и др. Беловит-(Ce): новые данные, уточненная формула и соотношение с другими минералами группы апатита // ЗВМО. 1995. № 2. С. 98–110.
- Пущаровский Д. Ю., Надежина Т. Н., Хомяков А. П. Кристаллическая структура стронций-апатита из Хибин // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 891–896.
- Расцегеева Р. К., Хомяков А. П. Кристаллическая структура делонейта-(Ce), высокоупорядоченного Са-аналога беловита // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 3. С. 354–357.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaite alkaline rocks. Oxford: Clarendon Press, 1995. 224 p.
- Mayer I., Roth R. S., Brown W. E. Rare earth substituted fluoridephosphate apatites // J. Solid State Chem. 1974. Vol. 11. P. 33–37.

Поступила в редакцию
27 марта 1996 г.