

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.6

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

ФТОРКАФИТ $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ СО СТРУКТУРНЫМ МОТИВОМ АПАТИТА¹

A. P. KHOMYAKOV, I. M. KULIKOVA, R. K. RASTSVETAeva. FLUORCAPHITE
 $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – A NEW MINERAL WITH THE APATITE
STRUCTURAL MOTIF

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

** Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский просп., 59

The new mineral of composition $\text{Ca}_{3,2}\text{R}_{1,8}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($\text{R}_{1,8} = \text{Sr}_{1,2}\text{Ce}_{0,3}\text{Na}_{0,3}$), named fluorcapthite for the principal elements in the chemical formula, was found in hyperagpaitic pegmatites of the Khibina alkaline massif, Kola Peninsula. It occurs as subhedral prismatic crystals up to 5 mm in size or their clusters. The mineral is hexagonal, space group $P6_3$, $a = 9.485$, $c = 7.000$ Å, $Z = 2$. It can be regarded as a homeotype of fluorapatite with a highly ordered distribution of CaR-cations or as the Ca-dominant analog of strontium-apatite.

В 1994 г. при минералогическом изучении пегматитовых пород из района горы Коашва Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) А. П. Хомяковым были выявлены сростки трех необычных фосфатов, уверенно различавшихся по оптическим и другим свойствам. Дальнейшие исследования показали, что все три минерала принадлежат единому семейству структурных типов, в основе которого лежит структурный тип фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, и состоят из одинакового набора видообразующих элементов – Na, Ca, Sr, REE, P, O, F. Соотношения же указанных элементов в каждом минерале индивидуальны и отвечают следующим трем химическим формулам: $\text{NaSr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и $\text{Ca}_{3,2}\text{Sr}_{1,2}\text{Ce}_{0,3}\text{Na}_{0,3}(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Только первый из указанных фосфатов удалось отождествить с известным минералом беловитом-(Ce); два других были отнесены к новым минеральным видам, официально утвержденным соответственно как делонейт-(Ce) (Хомяков и др., 1996) и описываемый ниже фторкафит (fluorcapthite). Название новому минералу дано по главным элементам его химической формулы – фтору, кальцию и фосфору.² Авторами настоящей статьи выполнено детальное исследование фторкафита и показано, что он может рассматриваться как гомеотип фторапатита с высокоупорядоченным распределением CaR-катионов ($\text{R} = \text{Sr}, \text{REE}, \text{Na}$) или как существенно кальциевый аналог стронциоapatита.

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 3 июля 1996 г.

² В предыдущих публикациях этот минерал условно обозначен как „NaSrCe-апатит” (Хомяков и др., 1996) и „R-апатит” (Расцветаева, Хомяков, 1996а).

Таблица 1

Сравнительная характеристика фторкафита¹ и фторапатита²

Comparison of fluorcarphite with fluorapatite

Минерал Формула	Фторкафит (Ca, Sr, Ce, Na) ₅ (PO ₄) ₃ F	Фторапатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
Сингония	Гексагональная	Гексагональная
Пр. группа	$R\bar{6}_3$	$R\bar{6}_3/m$
a , Å	9.485	9.3684
c , Å	7.000	6.8841
V , Å ³	545.4	523.2
Z	2	2
Наиболее интенсивные линии, $d(I)$ (hkl)	3.498 (45) (002)	3.442 (40) (002)
	3.218 (20) (102)	2.800 (100) (211)
	3.104 (22) (210)	3.067 (18) (210)
	2.838 (100) (211)	2.772 (55) (112)
	2.814 (48) (112)	2.702 (60) (300)
	2.740 (53) (300)	2.624 (30) (202)
	2.278 (20) (130)	2.250 (20) (130)
	1.963 (21) (222)	1.937 (25) (222)
	1.865 (31) (213)	1.837 (30) (213)
	$2V$, град	0 (—)
n_e	1.637	1.629–1.633
n_o	1.649	1.634–1.636
$n_o - n_e$	0.012	0.003–0.005
D , г/см ³	3.60	3.18
Цвет	Желтый	Зеленый, желтый, голубой, серый, белый

Примечание. ¹ — данные настоящей работы, ² — по: McConnell, 1973 и др. источникам.

В рассматриваемом районе Хибинского массива широко развиты пегматиты ультраапатитового типа, характеризующиеся резкой обогащенностью щелочными, летучими и редкими элементами, а также большим разнообразием минеральных видов (Хомяков, 1990; Кхомяков, 1995). Пегматитовое тело, в котором обнаружен фторкафит, залегает в апатитоносных ийолит-уртитах, имеет линзовидную форму и мощность в раздуже около 2 м. В нем выделяется лейкократовое ядро, сложенное грубозернистой пектолит-натролитовой породой, и окаймляющая его эгириновая зона с калиевым полевым шпатом и содалитом. Фторкафит отмечен только в центральной части тела, где он представлен редкими вкраплениями полугогранных призматических кристаллов размером до 5 мм и их агрегатами до 10–15 мм, приуроченными к пустотам породы с кристаллами натролита и пектолита, а также кристаллами измененного ломоносавита и ситинакита. Из прочих минералов вместе с фторкафитом отмечены щелочной амфибол, лампрофиллит, лабунцовит (?), вадеит, сазыкинаит-(Y), сфалерит, галенит, флюорит и графит (?). Кроме того, в постоянной ассоциации с ним находятся беловит-(Ce) и делонеит-(Ce), образующие в кристаллах фторкафита эпитаксические вставки размерами от 0.05–0.5 до 1–1.5 мм.

Данные о составе и основных свойствах нового минерала и его ближайших аналогов представлены в табл. 1–4.

Кристаллы фторкафита прозрачные или слегка мутноватые, со стеклянн

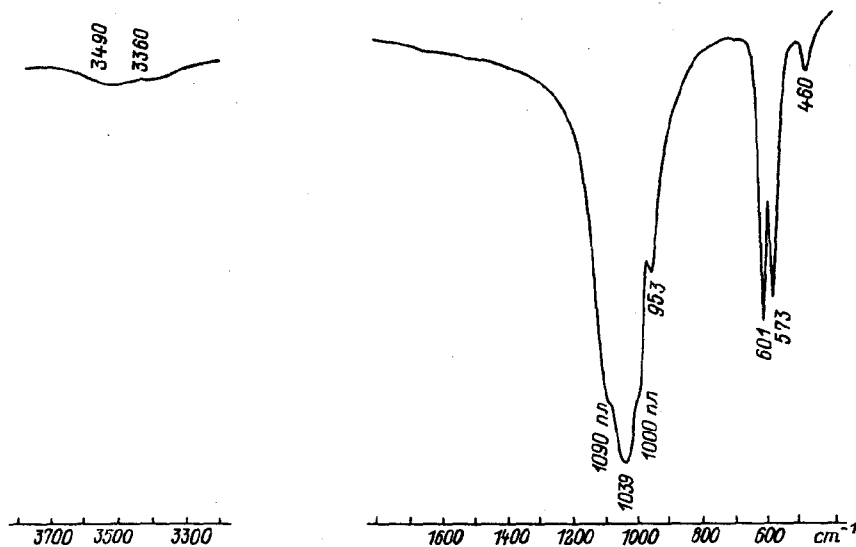


Рис. 1. ИК-спектр фторкафита.

Fig. 1. IR spectrum of fluorcaphite.

блеском, раковистым изломом. Цвет бледно-желтый, в отдельных участках, чаще в краевых зонах кристаллов ярко-желтый благодаря наличию включений делонита и беловита. Твердость 5 по шкале Мооса. Хрупкий. Легко разлагается при комнатной температуре 10 %-ными HCl и HNO₃. Плотность, определенная погружением зерен в тяжелые жидкости, равна 3.60 (5) г/см³, вычисленная для эмпирической формулы 3.57 г/см³. Оптически одноосный, отрицательный. Показатели преломления определены иммерсионным методом: $n_e = 1.637$ (2), $n_o = 1.649$ (2).

ИК-спектр фторкафита (рис. 1) содержит серию четких полос поглощения в основной области (см⁻¹): 460, 573, 601, 953, 1000пл, 1039, 1090пл и два слабых пика 3360, 3490 в области колебаний протон-кислородных группировок. По общему характеру он близок к спектрам фторапатита и стронциоапатита (Пеков и др., 1995). От первого из указанных аналогов он отличается небольшим смещением конкретных пиков в сторону более низких частот, от второго – в сторону более высоких частот. Так, перечисленным выше полосам в основной области спектра фторкафита отвечают серии полос 463, 574, 600, 966, 1045, 1096 в спектре фторапатита и 469, 569, 595, 953, 1034, 1087 в спектре стронциоапатита. Наличие плеча 1000 см⁻¹ является индивидуальной особенностью спектра фторкафита, сближающей этот минерал с делонитом и беловитом.

Рентгенограмма порошка фторкафита по общему характеру весьма близка к рентгенограмме фторапатита (табл. 2). От фторапатита рентгенограмму изученного минерала отличает прежде всего систематическое смещение линий в сторону более высоких значений d и ослабление интенсивностей многих линий (например, 202, 301, 212, 302, 322), что обусловлено соответственно различием в параметрах элементарных ячеек сравниваемых минералов и более сильной дифференциацией позиций А-катионов в кристаллической структуре фторкафита (см. ниже). Некоторые из довольно интенсивных линий фторапатита (100, 111) фиксируются лишь на теоретической рентгенограмме фторкафита, а на экспериментальной их интенсивности не превышают фона. Существенно повышены у фторкафита интенсивности лишь для небольшого числа средних и слабых линий (200, 102, 400). Гораздо большего сходства рентгенограмм следует ожидать для сближенных по составу

Результаты расчета рентгенограммы порошка фторкафита (1) и фторапатита (2)
X-ray powder diffraction data for fluorapatite (1) and fluorapatite (2)

1				2				1				2				1			
I	d _{эксп}	d _{выч}	hkl	I	d _{эксп}	d _{выч}	hkl	I	d _{эксп}	d _{выч}	hkl	I	d _{эксп}	d _{выч}	hkl	I	d _{эксп}	d _{выч}	hkl
-	-	8.214	100	8	8.12	1.884	230	4	1.862	1.884	230	2	1.420	1.422	413				
1.5	5.33	5.328	101	4	5.25	1.865	213	30	1.837	1.865	213	30	1.386	1.419	422				
1	4.72	4.742	110	1	4.684	1.821	321	16	1.797	1.820	321	16	1.361	1.388	134				
11	4.103	4.107	200	8	4.055	1.793	140	14	1.771	1.792	140	14	1.344	1.360	152				
-	-	3.926	111	8	3.872	1.772	402	14	1.748	1.771	402	14	1.344	1.344	601				
1	3.550	3.542	201	1	3.494	1.747	004	16	1.722	1.750	004	16	1.343	1.343	503				
45	3.498	3.500	002	40	3.442	1.738	411	-	-	1.736	411	-	1.327	1.343	115				
20	3.218	3.220	102	14	3.167	1.712	104	1	1.684	1.712	104	1	1.316	1.326	431				
22	3.104	3.105	210	18	3.067	1.659	322	6	1.637	1.659	322	6	1.310	1.315	520				
100	2.838	2.838	211	100	2.800	1.645	500	-	-	1.643	500	-	1.293	1.309	333				
48	2.814	2.816	112	55	2.772	1.642	114	-	-	1.642	114	-	1.282	1.293	251				
53	2.740	2.738	300	60	2.702	1.630	313	4	1.607	1.630	313	4	1.281	1.292	243				
10	2.662	2.664	202	30	2.624	1.599	501	2	1.580	1.599	501	2	1.276	1.282	234				
1.5	2.548	2.550	301	6	2.517	1.595	412	-	-	1.595	412	-	1.275	1.276	215				
2.5	2.321	2.323	212	8	2.289	1.581	330	1	1.562	1.581	330	1	1.260	1.275	602				
20	2.278	2.278	130	20	2.250	1.552	240	6	1.534	1.552	240	6	1.252	1.260	342				
2.5	2.246	2.246	221	4	2.218	1.542	331	4	1.524	1.542	331	4	1.252	1.253	610				
		2.244	103	-	-	1.524	124	4	1.501	1.524	124	4	1.247	1.252	144				
4	2.166	2.166	131	6	2.140	1.518	241	4	1.497	1.516	241	4	1.232	1.252	144				
1	2.154	2.157	302	4	2.128	1.488	502	4	1.487	1.488	502	4	1.197	1.247	513				
8	2.091	2.094	113	6	2.061	1.475	510	6	1.474	1.475	510	6	1.231	1.233	611				
4	2.054	2.054	400	2	2.028	1.475	304	8	1.467	1.475	304	8	1.187	1.233	252				
3	2.026	2.029	203	4	1.997	1.466	323	6	1.467	1.466	323	6	1.187	1.198	504				
21	1.963	1.963	222	25	1.937	1.445	511	7	1.445	1.445	511	7	1.187	1.186	440				
14	1.909	1.909	312	14	1.884	1.441	332	14	1.884	1.441	332	14	1.187	1.186	440				

Примечание. Условия съемки: 1 - дифрактометр, SiK_α-излучение, графитовый монохроматор. Индексы линий прокорректированы по массиву отражений от монокристалла; из каждой пары сопряженных индексов типа hkl и khl сохранен один, соответствующий более интенсивному отражению на теоретической рентгенограмме порошка (данные настоящей работы); 2 - дифрактометр, CuK_α-излучение (JCPDS 15-876).

Таблица 3

Химический состав мас.% фторкафита, беловита-(Ce) и делонейта-(Ce)
 Chemical composition (wt. %) of fluorcaphite, belovite-(Ce) and deloneite-(Ce)

Компонент	Фторкафит		Беловит-(Ce)	Делонейт-(Ce)
	мас. %	O + (F, OH) = 26	мас. %	мас. %
Na ₂ O	1.74 (1.46–1.85)	0.65	4.60	4.45
K ₂ O	–	–	–	0.07
CaO	30.46 (28.34–33.29)	6.31	3.84	14.77
SrO	20.78 (19.92–23.08)	2.33	36.82	18.19
BaO	0.03 (0.00–0.06)	–	0.26	0.10
La ₂ O ₃	2.61 (2.03–3.62)	0.19	6.66	8.12
Ce ₂ O ₃	4.78 (3.36–5.93)	0.34	11.22	13.15
Pr ₂ O ₃	0.34 (0.15–0.60)	0.02	1.11	1.13
Nd ₂ O ₃	1.48 (1.37–1.73)	0.10	3.53	3.81
Sm ₂ O ₃	0.14 (0.02–0.35)	0.01	0.29	0.34
Y ₂ O ₃	Не обн.	–	0.01	0.02
ThO ₂	Не обн.	–	0.20	0.02
SiO ₂	0.57 (0.33–0.88)	0.11	0.26	0.74
P ₂ O ₅	36.23 (35.48–36.93)	5.93	30.70	30.71
F	2.17 (1.91–2.54)	1.33	1.69	2.03
H ₂ O	0.52	0.67	0.49	0.38
-OF ₂	0.91	–	0.71	0.85
Сумма	100.94	–	100.97	97.18

Примечание. Микросонд. Аналитик И. М. Куликова. Усредненные данные для семи зерен фторкафита (в скобках – пределы колебаний), пяти зерен беловита-(Ce) и пяти зерен делонейта-(Ce). Содержание H₂O расчетное. Условия анализа для беловита-(Ce) и делонейта-(Ce) те же, что указаны в тексте для фторкафита.

и полностью изоструктурных фторкафита и стронциоапатита. К сожалению, отсутствие в доступных авторам информационно-диагностических системах адекватных по качеству рентгенографических данных для второго минерала воспрепятствовало такому сопоставлению.

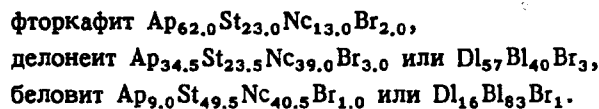
Химический состав фторкафита (табл. 3) изучен И. М. Куликовой на рентгеновском микроанализаторе Camebax microbeam. Анализировался состав семи зерен при параметрах 20 кВ, 20 нА, для фтора – 10 кВ, 20 нА. В качестве стандартов использовались накафит (Na), фторапатит (Ca), SrSO₄ (Sr), BaSO₄ (Ba), фосфаты индивидуальных REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y), ThO₂ (Th), Mg₂SiO₄ (Si), CePO₄ (P) и MgF₂ (F). Анализ на воду не проводился, но в связи с наличием в ИК-спектре минерала полос поглощения в области протон-кислородных группировок допускается, что этот компонент присутствует во фторкафите в виде изоморфных с фтором OH-ионов.

Пересчет полученных результатов на O + (F, OH) = 26 (Z = 1) приводит к эмпирической формуле (Ca_{6,31}Sr_{2,33}Na_{0,65})_{Σ 9,29}(Ce_{0,34}La_{0,19}Nd_{0,10}Pr_{0,02}Sm_{0,01})_{Σ 0,66}·(P_{5,93}Si_{0,11})_{Σ 6,04}O₂₄F_{1,33}(OH)_{0,67}. Упрощенная формула при Z = 2: Ca_{3,2}Sr_{1,2}Ce_{0,3}·Na_{0,3}(PO₄)₃F или (Ca, Sr, Ce, Na)₅(PO₄)₃F. Упростить же формулу фторкафита до Ca₅(PO₄)₃F не представляется возможным, так как такое чисто кальциевое (или с умеренным содержанием примесей Sr, Na и REE) соединение имеет более высоко-

симметричную пространственную группу $P6_3/m$, т. е. кристаллизуется в ином нежели фторкафит структурном виде. В качестве альтернативы можно предложить записывать идеализированную формулу фторкафита в общем виде $(Ca, R)_5(PO_4)_3F$ и относить к данному минеральному виду все потенциально возможные разновидности фосфатов с пространственной группой $P6_3$, удовлетворяющие этой формуле при условии преобладания Ca над любым из R-катионов, независимо от качественного состава и количественных соотношений катионов, а также от характера их интракристаллического распределения. Отметим, что условие преобладания Ca над любым из R-катионов в предлагаемой брутто-формуле является необходимым, но не достаточным, так как удовлетворяющие ему соединения могут кристаллизоваться в нескольких разных структурных типах, примером чего может служить делонеит-(Ce), имеющий пространственную группу $P3$ при брутто-формуле $Ca_{1.8}Sr_{1.2}Ce_{1.0}Na_{1.0}(PO_4)_3F$.

Для сравнения в табл. 3 приведены результаты микронзондовых анализов беловита и делонеита, находящихся в сростаниях с фторкафитом. Эмпирические формулы этих минералов в пересчете на $O + F + OH = 26$ имеют следующий вид: беловит - $Na_{2.06}(Sr_{0.94}Ca_{0.95}Ba_{0.02})_{\Sigma 5.91}(Ce_{0.95}La_{0.57}Nd_{0.29}Pr_{0.09}Sm_{0.02}Th_{0.01})_{\Sigma 1.93}(P_{6.01}Si_{0.06})_{\Sigma 6.07}O_{24}F_{1.24}(OH)_{0.76}$; делонеит - $(Na_{1.93}K_{0.02})_{\Sigma 1.95}(Ca_{3.54}Sr_{2.36}Ba_{0.01})_{\Sigma 5.91}(Ce_{1.08}La_{0.67}Nd_{0.30}Pr_{0.09}Sm_{0.03})_{\Sigma 2.17}(P_{5.81}Si_{0.17})_{\Sigma 5.98}O_{24}F_{1.44}OH_{0.56}$.

Наглядно химические различия входящих в сростки сложных фосфатов можно выразить через процентные содержания четырех относительно простых по набору элементов конечных членов (миналов), которые обозначены нами (Хомяков и др., 1996б) как фторапатитовый (Ap) - $Ca_5(PO_4)_3F$, стронциоапатитовый (St) - $Sr_5(PO_4)_3F$, „NaCe-апатитовый” (Nc) - $Na_{2.5}Ce_{2.5}(PO_4)_3F$ и бритолитовый (Br) - $Ca_2Ce_3(SiO_4)_3F$. В качестве дополнительных могут быть использованы также следующие миналы: делонеитовый (Dl) - $NaCa_3Ce(PO_4)_3F$ и беловитовый (Bl) - $NaSr_3Ce(PO_4)_3F$. Выраженные через них формулы рассматриваемых минералов имеют следующий вид:



Не останавливаясь на деталях различий, отметим, что фторкафит отличается от делонеита и беловита прежде всего максимальным содержанием апатитового и минимальным количеством „NaCe-апатитового” миналов. Довольно примечательным является различие сравниваемых минералов по „изоморфной емкости” в отношении примесного бритолитового минала, распределившегося между фторкафитом, беловитом и делонеитом в пропорции 2:1:3. Вместе с тем все три фосфата роднит между собой эквивалентность чисел атомов Na и REE в эмпирических формулах (0.65 и 0.66 во фторкафите, 1.95 и 2.17 в делонеите, 2.06 и 1.93 в беловите), что свидетельствует о преимущественной реализации в каждом из них обычного для минералов семейства апатита изоморфизма по схеме $NaREE = 2Ca$. Отметим также, что при общей для трех сравниваемых фосфатов цериевой специфике состава REE каждый из них занимает вполне определенное место в ряду сравнительной лантанфильности минералов (Хомяков, 1970): максимальным La/Nd отношением (2.2) характеризуется делонеит-(Ce), проомежуточным (2.0) беловит-(Ce) и минимальным (1.9) фторкафит. Из этого, а также из того факта, что в Хибинах уже описан беловит-(La) (Пеков и др., 1996), следует, в частности, высокая вероятность открытия в данном массиве La-доминантного аналога делонеита, тогда как возможности обнаружения здесь лантановых разновидностей фторкафита не столь благоприятны.

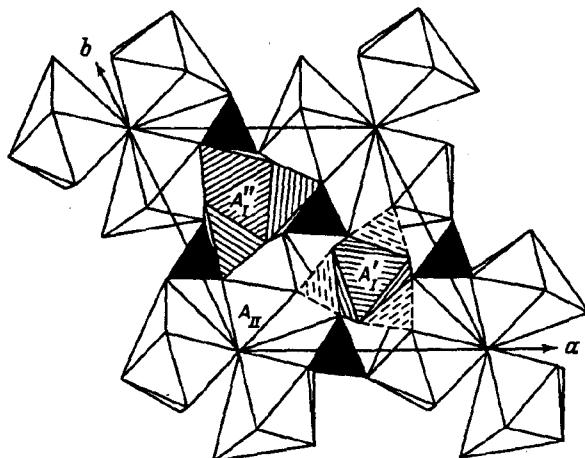


Рис. 2. Проекция (001) кристаллической структуры фторкафита на уровне $z = 0.5$. Черным выделены R-тетраэдры, линейной штриховкой – девятивершинники, комбинированной штриховкой – полиэдры с координацией $6 + 3$, не заштрихованы – семивершинники.

Fig. 2. (001) projection of the fluorapatite crystal structure.

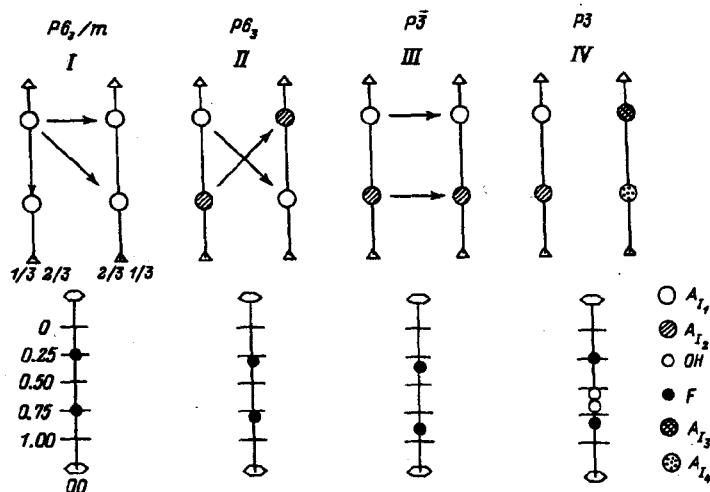


Рис. 3. Схематическое изображение позиций крупных катионов на осях третьего порядка и дополнительных анионов на координатной оси $6_3(3)$ в гексагональных и тригональных структурах апатитоподобных минералов.

I – фторапатит, гидроксапатит и др.; II – фторкафит, стронциоапатит; III – беловит; IV – делонит.
Fig. 3. Schematic representation of the large cations sites on threefold axes, and the additional cations sites on the coordinate $6_3(3)$ axis in hexagonal and trigonal structures of apatite-like minerals.

Кристаллическая структура фторкафита изучена до R-фактора 2.9% (Расцветова, Хомяков, 1996а). С помощью монокристалльного автодифрактометра Энраф-Нониус установлена его принадлежность к гексагональной системе: пространственная группа $R6_3$, $a = 9.485(3)$, $c = 7.000(1)$ Å, $V = 545.4(6)$ Å³, $Z = 2$. Результатам структурной расшифровки соответствует кристаллохимическая формула минерала $(Sr_{0.5}Na_{0.3}Ca_{0.2})Ca(Ca_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1})_3(PO_4)_3F_{0.7}(OH)_{0.3}$, хорошо согласующаяся

Таблица 4

Распределение катионов по А-позициям в структурах фторапатита (1), фторкафита (2), стронциоапатита (3), беловита-(Ce) (4) и делонейта-(Ce) (5)

Distribution of cations of the A-positions in the structures of fluorapatite (1), fluorcaphite (2), strontium-apatite (3), belovite-(Ce) (4) and deloneite-(Ce) (5)

№ п. п.	$A_{I,1}$ (1/3 2/3 0)	$A_{I,3}$ (2/3 1/3 0)	$A_{II,1}$ (x y 1/4)
1	$Ca_{1,0}$	$Ca_{1,0}$	$Ca_{3,0}$
2	$Sr_{0,5}Na_{0,3}Ca_{0,2}$	$Ca_{1,0}$	$Ca_{2,1}Sr_{0,6}Ce_{0,3}$
3	$Ca_{0,7}Sr_{0,3}$	$Sr_{0,7}Ca_{0,25}$	$Sr_{2,6}Ca_{0,4}$
4	$Na_{0,5}Ca_{0,25}Ce_{0,2}$	$Na_{0,5}Ca_{0,25}Ce_{0,2}$	$Sr_{2,8}Ce_{0,1}Ca_{0,05}$
5	$Na_{0,5}Ce_{0,3}Ca_{0,2}$	$Ca_{0,7}Ce_{0,3}$	$Sr_{2,3}Ca_{0,7}$

№ п.п.	$A_{I,2}$ (1/3 2/3 1/2)	$A_{I,4}$ (2/3 1/3 1/2)	$A_{II,2}$ (x y 3/4)
1	$Ca_{1,0}$	$Ca_{1,0}$	$Ca_{3,0}$
2	$Ca_{1,0}$	$Sr_{0,5}Na_{0,3}Ca_{0,2}$	$Ca_{2,1}Sr_{0,6}Ce_{0,3}$
3	$Sr_{0,7}Ca_{0,25}$	$Ca_{0,7}Sr_{0,3}$	$Sr_{2,6}Ca_{0,4}$
4	$Ce_{0,7}Sr_{0,2}$	$Ce_{0,7}Sr_{0,2}$	$Sr_{2,8}Ce_{0,1}Ca_{0,05}$
5	$Na_{0,5}Ce_{0,25}Ca_{0,25}$	$Ca_{0,7}Ce_{0,3}$	$Na_{1,0}Ca_{1,0}Ce_{1,0}$

Примечание. Фторапатит (по: McConnell, 1973); фторкафит, гора Кошва, Хибинь (данные настоящей работы); стронциоапатит, гора Расвумчорр, Хибинь (Пушаровский и др., 1987); беловит-(Ce), гора Карнасурт, Ловозеро (Надежина и др., 1987); делонейт-(Ce), гора Кошва, Хибинь (Расцветаева, Хомяков, 1996). В соответствии с симметрией $R\bar{6}_3$ для фторкафита (и стронциоапатита) позиция $A_{I,3}$ эквивалентна $A_{I,2}$ и $A_{I,4}$ эквивалентна $A_{I,1}$.

с эмпирической. Главные особенности строения фторкафита отражены на рис. 2, а его структурные связи с родственными фосфатами проиллюстрированы на рис. 3 и в табл. 4.

Для более глубокого понимания излагаемого ниже материала напомним, что кристаллохимическое семейство апатита объединяет большое число принадлежащих различным классам природных и искусственных соединений с общей формулой $A_{10}(TO_4)_6X_2$, где $A = Ca, Sr, Ba, Na, REE$ и др., $T = P, As, V, Si$ и др., $X = F, Cl, OH$ и др. (McConnell, 1973). Все они имеют один и тот же структурный мотив, но относятся к нескольким разным структурным типам, отличающимся друг от друга симметрией и характером распределения катионов и анионов по структурным позициям.

Подавляющая часть апатитоподобных соединений кристаллизуется в структурном типе фторапатита и обладает центросимметричной пространственной группой $R\bar{6}_3/m$. Как известно, в данном структурном типе крупные катионы распределяются по четырехкратной A_I и шестикратной A_{II} -позициям, образуя девятивершинные полиэдры на осях 3-го порядка и семивершинники вокруг оси b_3 . В структуре же фторкафита А-катионы распределены по трем кристаллографически независимым позициям. Единая четырехкратная A_I -позиция фторапатита распадается в ней на две двукратные – смешанную стронциево-натриево-кальциевую ($A_{I,1}$) и чисто кальциевую ($A_{I,2}$); позиция A_{II} , в основном заселенная атомами Са, остается недифференцированной. Наглядно отличие фторкафита от фторапатита можно представить путем сравнения их структурных

формул³ – соответственно $(\text{Sr, Na, Ca})_2^{\text{IX}} \text{Ca}_2^{\text{IX}} (\text{Ca, Sr, Ce})_6^{\text{VII}} (\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$ и $\text{Ca}_4^{\text{IX}} \text{Ca}_6^{\text{VII}} (\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$.

Следствием упорядочения катионов по позициям структуры фторкафита является неэквивалентность форм и размеров $A_{I,1}$ - и $A_{I,2}$ -полиэдров. Первый из них (на рис. 2 выделен комбинированной штриховкой) характеризуется координационным числом 6 + 3 (расстояния от центрального катиона до ближайших шести атомов О изменяются в узких пределах 2.40–2.43 Å, а три других увеличены до 2.99 Å), тогда как второй представляет собой компактный девятивершинник с расстояниями Ca–O в пределах 2.5–2.7 Å.

Во многом аналогичные описанным выше особенности строения присущи изоструктурному с фторкафитом стронциоапатиту $(\text{Ca, Sr})_2^{\text{IX}} (\text{Sr, Ca})_2^{\text{IX}} (\text{Sr, Ca})_6^{\text{VII}} (\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$ (Пушаровский и др., 1987), А-катионы которого распределены по тем же трем независимым позициям $A_{I,1}$, $A_{I,2}$ и A_{II} . Различия касаются лишь заселенности позиций атомами конкретных элементов и заключаются, в частности, в том, что при переходе от фторкафита к стронциоапатиту существенно кальциевая шестикратная позиция A_{II} становится существенно стронциевой.

Наряду с фторкафитом и стронциоапатитом в число высокоупорядоченных апатитоподобных минералов входят также беловит $\text{NaSr}_3 \text{Ce}(\text{PO}_4)_3 \text{F}$ (Надежина и др., 1987; Пеков и др., 1995, 1996) и делонейт $\text{NaCa}_2 \text{SrCe}(\text{PO}_4)_3 \text{F}$ (Хомяков и др., 1996; Расцветаева, Хомяков, 1996б), вызывающие особый интерес в связи с обнаружением трехминеральных эпитаксиальных фторкафито-беловито-делонейтовых сростков, в которых все три совместно образовавшихся минерала при близком качественном составе и одинаковом мотиве строения существенно отличаются друг от друга стехиометрией и характером распределения катионов и анионов по структурным позициям. Весьма показательным в этом отношении является наличие в структуре каждого из рассматриваемых минералов двух пар полиэдров 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 $A_{I,2} + A_{I,3}$ во фторкафите. Но если в первом минерале каждая такая пара занимает позиции 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 послыно (на разных уровнях по z), а во фторкафите в шахматном порядке. Столь различный характер распределения катионов безусловно свидетельствует о кристаллохимической индивидуальности трех сравниваемых минералов и подчеркивает их принадлежность к разным структурным типам.

Анализ полученных к настоящему времени фактических данных показывает, что если генетически и с точки зрения химического состава фторкафит явно тяготеет к делонейту и беловиту – высокоредкоземельным тригональным представителям семейства апатита, то в структурном отношении он более тесно связан с существенно кальциевыми и кальциево-стронциевыми гексагональными представителями, причем его можно рассматривать, с одной стороны, как низкосимметричный гомеотип фторапатита с высокоупорядоченным распределением Ca, R-катионов ($R = \text{Sr, REE, Na}$), а с другой – как существенно кальциевый аналог стронциоапатита.

Обращает на себя внимание, что все высокоупорядоченные минералы рассматриваемого семейства содержат в разных пропорциях повышенные количества Na, Sr и REE. Перечисленные элементы максимально концентрируются в дифферен-

³ Римскими цифрами в структурных формулах обозначены координационные числа катионов.

циатах щелочных магм, выделяемых как ультраапатитовые пегматиты и гидротермалиты (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995). Этим и объясняется тот факт, что находки указанных минералов были сделаны только в подобных образованиях. Чисто кальциевый фторapatит в пегматитах и гидротермалитах этого типа не встречается, и вместо него здесь присутствуют либо перечисленные выше высокоупорядоченные аналоги, либо разновидности фторapatита с существенно повышенными содержаниями Sr и REE (до 24,8 мас.% SrO и до 16,7 мас.% REE₂O₃). Не исключено, что фторкафит распространен в рассматриваемых пегматоидах значительно шире, чем представляется в настоящее время. В связи с этим целесообразно ревизия ранее изученных разновидностей фторapatита с наиболее высокими содержаниями элементов-примесей.

Для сравнения отметим, что фторapatит из хибинских апатитовых месторождений и вмещающих их щелочных пород обычно содержит не выше 1-3 % REE₂O₃ и 4-8 % SrO (Минералогия Хибинского массива, 1978). Было показано (Худоложкин и др., 1973; Hughes e. a., 1991), что изоморфные примеси Na, Sr и REE избирательно распределяются по позициям A_I и A_{II} структуры апатита, причем при низких и умеренных содержаниях примесей обе позиции остаются недифференцированными, хотя степень заселенности каждой позиции тем или иным элементом варьирует в зависимости от разных факторов, прежде всего от валовых концентраций примесей. Данные настоящей и ряда других работ показывают, что при высоких содержаниях Na, Sr и REE происходит дифференциация указанных позиций, причем, если в структурах фторкафита, стронциоapatита и беловита она затрагивает только четырехкратную позицию A_I, которая распадается на две самостоятельные двукратные позиции, то в структуре делонейта четырехкратная позиция A_I распадается на 4 самостоятельные, а шестикратная позиция A_{II} – на две трехкратные позиции (Расцветаева, Хомяков, 1996б). Характерно, что в последней структуре единая тетраэдрическая позиция также распадается на две отдельные позиции с разным средним расстоянием P–O и, таким образом, на сегодняшний день делонейт является единственным представителем апатитоподобных соединений, структура которого содержит восемь (максимально возможное число в рамках тригональной симметрии) независимых катионных позиций.

Охватывая взглядом всю совокупность сопоставляемых минералов, отметим, что расположенные в последовательности возрастания степени упорядочения катионов они образуют ряд фторapatит–стронциоapatит + фторкафит–беловит–делонейт, которому соответствует ряд последовательного снижения симметрии пространственных групп $P6_3/m - P6_3 - P\bar{3} - P3$. Наглядно взаимоотношения между различными членами упорядочивающейся серии апатитоподобных фосфатов отражены на рис. 3, где отчетливо прослеживаются особенности распределения А-катионов и дополнительных (внерадикальных) анионов при смене минералов в указанной выше последовательности. Большинство из известных в настоящее время природных минералов семейства апатита (фторapatит, хлорapatит, пироморфит, миметезит, ванадинит, караколит, бритолит и др.) кристаллизуется в наименее катионоупорядоченном структурном типе с пространственной группой $P6_3/m$. Наиболее упорядоченные минералы не пользуются сколько-нибудь значительным распространением. Как следует из рассмотренных выше данных, практически все они, включая изученный нами фторкафит, кристаллизуются на относительно низкотемпературной, гидротермальной стадии формирования ультраапатитовых пегматитов – весьма специфических образований земной коры – и относятся к минералогическим редкостям.

Эталонный образец фторкафита передан в Минералогический музей имени А. Е. Ферсмана, Москва. Регистрационный номер 1681/1.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундамен-

тальных исследований (гранты 96-05-64344 и 96-05-64381). Авторы выражают благодарность Г. К. Кривоконевой и Н. В. Чуканову за помощь в получении некоторых важных характеристик изученного минерала.

Список литературы

- Минералогия Хибинского массива / Е. Е. Костылева-Лабунцова, В. Е. Боруцкий, М. Н. Соколова и др. / Под ред. Ф. В. Чухрова. М.: Наука, 1978. Т. 2. 586 с.
- Надежина Т. Н., Пушаровский Д. Ю., Хомяков А. П. Уточнение кристаллической структуры беловита // Минер. журн. 1987. Т. 9. № 2. С. 45–48.
- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Елецкая О. В., Хомяков А. П., Меньшиков Ю. П. Беловит-(Ce): новые данные, уточненная формула и соотношение с другими минералами группы апатита // ЗВМО. 1995. № 2. С. 98–110.
- Пеков И. В., Куликова И. М., Кабалов Ю. К., Елецкая О. В., Чуканов Н. В., Меньшиков Ю. П., Хомяков А. П. Беловит-(La) $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{La}, \text{Ce})[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{OH})$ – новый редкоземельный минерал из группы апатита // ЗВМО. 1996. № 3. С. 101–109.
- Пушаровский Д. Ю., Надежина Т. Н., Хомяков А. П. Кристаллическая структура стронций-апатита из Хибин // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 891–896.
- Расцветова Р. К., Хомяков А. П. Особенности строения нового природного представителя ряда фторапатит–делонеит // Кристаллография. 1996а. Т. 41. № 5. С. 831–834.
- Расцветова Р. К., Хомяков А. П. Кристаллическая структура делонеита-(Ce) – высокоупорядоченного Са-аналога беловита // Докл. РАН. 1996б. Т. 349. № 3. С. 354–357.
- Хомяков А. П. Вывод ряда сравнительной лантанофильности минералов // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 4. С. 940–943.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Хомяков А. П., Лисицин Д. В., Куликова И. М., Расцветова Р. К. Делонеит-(Ce) $\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – новый минерал с беловитоподобной структурой // ЗВМО. 1996. № 5. С. 83–94.
- Худоложкин В. О., Урусов В. С., Тобелко К. И. Структурные упорядочения атомов редкоземельных элементов в изоморфном ряду апатит–бритолит (абукумалит) в зависимости от состава и температуры // Геохимия. 1973. № 11. С. 1595–1602.
- Hughes J. M., Cameron M., Mariano A. N. Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth bearing apatites // Amer. Miner. 1991. Vol. 76. N 7–8. P. 1165–1173.
- Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperapatic alkaline rocks. Oxford: Clarendon Press, 1995. 224 p.
- McConnell D. Apatite: Its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. N. Y.: Springer-Verlag, 1973. 111 p.

Поступила в редакцию
11 декабря 1996 г.