

Д. чл. С. Н. БРИТВИН,* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,** Г. К. БЕКЕНОВА,*** М. А. ЯГОВКИНА,****
А. В. АНТОНОВ,***** А. Н. БОГДАНОВА,***** д. чл. Н. И. КРАСНОВА*

**КАРЧЕВСКИЙИТ $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}][\text{Sr}_2(\text{CO}_3\text{PO}_4)_9(\text{H}_2\text{O},\text{H}_3\text{O})_{11}]$ —
НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ СЕМЕЙСТВА
СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ¹**

S. N. BRITVIN, N. V. CHUKANOV, G. K. BEKENOVA, M. A. YAGOVKINA, A. V. ANTONOV,
A. N. BOGDANOVA, N. I. KRASNOVA. KARCHEVSKYITE
[$\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}][\text{Sr}_2(\text{CO}_3\text{PO}_4)_9(\text{H}_2\text{O},\text{H}_3\text{O})_{11}]$ — A NEW MINERAL IN FAMILY
OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

* Геологический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9; e-mail: sbrivin@gmail.com

** Институт химической физики РАН, 142432, Черноголовка Московской обл.

*** Институт геологии им. К. И. Ситтаева, 480100, Казахстан, Алматы, ул. Кабанбай-Батыра, 69а

**** Физико-технический институт РАН им. А. Ф. Иоффе,

194021, Санкт-Петербург, Политехническая улица, 26

***** Центр изотопных исследований, Всероссийский геологический институт (ВСЕГЕИ),

Санкт-Петербург, В. О., 21-я линия

***** Геологический институт КНЦ РАН, 184200, Анатиты, ул. Ферсмана, 14

Karchevskyite, a new mineral related to family of layered double hydroxides (LDH), has been found in Zhelezny open-pit mine at Kovdor carbonatite massif (Kola Peninsula, Russia). It forms spherulites, up to 1.5 mm in diameter, composed of thin bended platelets. Associated minerals are dolomite, magnetite, quintinite-3T and strontium carbonate-fourapatite. Karchevskyite is white in aggregates and colorless in loose platelets. Luster vitreous with pearly shine on cleavage surfaces. Non-fluorescent. Mohs' hardness 2. Cleavage perfect (micaceous) by {001}. D_{meas} 2.21(2), D_{calc} 2.18(1) g/cm³. The mineral colorless and non-pleochroic in immersion liquids. Uniaxial, negative, ω 1.542(2), ϵ 1.534(2). Chemical composition, wt % (average of 10 electron microprobe analyses, H₂O by difference, standard deviation in parentheses); MgO 29.7(1.1), Al₂O₃ 18.3(0.7), SrO 7.4(0.4), CaO 0.2(0.1), P₂O₅ 1.3(0.2), CO₂ 14.5(0.4), H₂O 28.6, total 100.0. Empirical formula based on Al = 9: Mg_{18.00}Al_{9.00}(OH)_{54.00}(Sr_{1.79}Mg_{0.48}Ca_{0.09})_{2.36}(CO₃)_{8.26}(PO₄)_{0.46}(H₂O)_{6.54}(H₃O)_{4.18}. Ideal formula [Mg₁₈Al₉(OH)₅₄][Sr₂(CO₃, PO₄)₉(H₂O, H₃O)₁₁]. Slowly dissolves in 10 % HCl with weak effervescence. Trigonal, P3, P3, P31m, P31m, P312, P321, P3m1 or P3m1; a 16.055(6), c 25.66(1) Å, V 5728(7) Å³, Z = 3. Strongest lines of powder diffraction pattern [$d(I)(hkl)$]: 8.52(10)(003), 6.41(4)(004), 5.13(3)(005), 4.27(6)(006), 3.665(9)(007), 3.547(9)(107), 3.081(6)(315). IR-spectrum (s — shoulder): 3470, 3420s, 3035, 2960s, 1650, 1426, 1366, 1024, 937, 860, 779, 678, 615s, 553, 449, 386 cm⁻¹. TGA: total weight loss 42.0 wt %, with three stages of loss: 12.2 %, max. rate at 230 °C, 6.1 %, max. rate at 320 °C, 23.7 %, max. rate at 440 °C. Late stage hydrothermal mineral. It is named in memory for Pavel Karchevsky (1976—2002), Russian mineralogist, for his contributions to study of carbonatite massifs. Type material is deposited at the Mineralogical Museum of Department of Mineralogy in the Saint-Petersburg State University, Universitetskaya Nab. 7/9, 199034, St. Petersburg, Russia, and in Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow.

Введение. Слоистые двойные гидроксиды — обширное семейство соединений, объединяющее представителей близких групп минералов — гидроталькита, манассеита, квинтинита, вудвардита (Strunz, Nickel, 2001) и большое количество их синтетических аналогов. Топология их структур определяется наличием гидроксидных слоев (пакетов) общего вида $[(M_{1-x}^{2+}M_x^{3+})(\text{OH})_2]^{x+}$, производных от аналогичных структурных единиц $[M^{2+}(\text{OH})_2]$ минералов группы брусита. В брусите и его аналогах все катионы M^{2+} двухвалентны, поэтому общий заряд гидроксидных слоев скомпенсирован (нулевой), а межслоевое взаимодействие поддерживается за счет водородных связей. Но в слоистых двойных гидроксидов часть двухвалентных катионов в гидроксидных слоях замещена трехвалентными (Al^{3+} или ионы металлов от V^{3+} до Ni^{3+}), в результате

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам ВМО 21 марта 2005 г., утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 30 июня 2005 г.

чего пакеты приобретают внедрением в межслоевое. Таким образом формируются гидроксидных пакетов. ния внутри пакетов приво. ное распределение катион. В то же время в межслоев. а также молекулы воды и р. го расстояния. При этом ре. вием чего является появле. многообразие рассматрива. сотнями наименований (см. Prinetto e. a., 2000; Khan, O. данных работах).

В настоящей статье мы относимся к слоистым д. гов среди соединений дан. рудах Ковдорского железн. чевском (1976—2002), русс. бонатитовых комплексов (в. части голотипного образца. нералогии Санкт-Петербур. ском музее им. А. Е. Ферс.

Ассоциация и физиче. натит-фоскоритовый коми. ной части. Геологическое. в ряде монографий и обзор. Zaitsev, 2004; Карчевский. разрабатываемых на магн. (Флогопитовый карьер).

Карчевский был встре. лезном руднике, организо. (F. Wall) летом 1999 года. в. вой (так называемой «канон. циации, приуроченной к ну. ром до 5—6 см) сложены. ломита розового цвета, а т. Следующим по распростра. бесцветные дискообразны. тый стронцием карбонат-ф. стоящих из мелких гексаг.

Карчевский образует. искривленными пластинча. ные очертания. Отдельные. перламутровым блеском на. дость по Моосу ~ 2. Как пр. срастания карчевскиита и. толщина мономинеральных. основании рентгеновских и. в веществе сферолитов со. до 0.1 мм, представлена об. произвести определение он.

В иммерсионных преп. ный (—), часто аномально д. мерялась под микроскопом.

КРЧЕВСКАЯ, *** М. А. ЯГОВКИНА, ***
чл. Н. И. КРАСНОВА*

$(\text{PO}_4)_9(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O})_{11}$ —
СЕМЕЙСТВА
ОКСИДОВ

YAGOVKINA, A. V. ANTONOV,
KARCHEVSKYITE
IN MINERAL IN FAMILY
OXIDES

государственного университета,
e-mail: sbrivtin@gmail.com
подмосковья Московской обл.
Алматы, ул. Кабанбай-Батыра, 69а
М. А. Ф. Иоффе,
Красная улица, 26
Геологический институт (ВСЕГЕИ),
г. Москва
Алматы, ул. Ферсмана, 14

hydroxides (LDH), has been found in Zhe-
siazia. It forms spherulites, up to 1.5 mm in
the dolomite, magnetite, quintinite-3T and
colorless in loose platelets. Luster
hardness 2. Cleavage perfect (micaceous
and non-pleochroic in immersion liquids.
6 (average of 10 electron microprobe ana-
29.7(1.1), Al_2O_3 18.3(0.7), SrO 7.4(0.4),
empirical formula based on Al = 9: $\text{Mg}_{18.00}$
 $\text{O}_{4.18}$. Ideal formula $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}]$
effervescence. Trigonal, $P3$, $P3$, $P31m$,
 $3(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$. Strongest lines of powder
(3)(005), 4.27(6)(006), 3.665(9)(007),
0s, 3035, 2960s, 1650, 1426, 1366, 1024,
loss 42.0 wt %, with three stages of loss:
rate at 440 °C. Late stage hydrothermal
Russian mineralogist, for his contributions
ological Museum of Department of Mine-
7/9, 199034, St. Petersburg, Russia, and
s, Moscow.

широкое семейство соединений,
лов — гидроталькита, манассе-
ольшое количество их синтети-
наличием гидроксидных слоев
нных от аналогичных структур-
русите и его аналогах все кати-
ксидных слоев скомпенсирован
ется за счет водородных связей.
тных катионов в гидроксидных
лов от V^{3+} до Ni^{3+}), в результате

классификацией по новым минералам ВМО
ам и названиям минералов ММА

чего пакеты приобретают положительный заряд. Компенсация заряда достигается внедрением в межслоевое пространство различных анионов (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- и др.). Таким образом формируются гибридные структуры, характеризующиеся чередованием гидроксидных пакетов и межслоевых анионных комплексов. Катионные замещения внутри пакетов приводят к разнообразным вариациям их состава, а упорядоченное распределение катионов в них — к возникновению модулированных структур. В то же время в межслоевое пространство могут входить практически любые анионы, а также молекулы воды и ряд крупных катионов, влияющих на величину межпакетного расстояния. При этом реализуются различные варианты упаковки пакетов, следствием чего является появление различных политипов. Все эти факторы обуславливают многообразие рассматриваемых соединений, публикации по которым исчисляются сотнями наименований (см.: Miyata, Kimura, 1973; Miyata, 1975; Miyata, Okada, 1977; Prinetto e. a., 2000; Khan, O'Hare, 2002; Klopogge e. a., 2002 и ссылки, приводимые в данных работах).

В настоящей статье мы представляем новый минерал карчевскиит (karchevskyite), относящийся к слоистым двойным гидроксидам, однако не имеющий прямых аналогов среди соединений данного семейства. Минерал найден в доломит-магнетитовых рудах Ковдорского железорудного месторождения. Он назван в память о Павле Карчевском (1976—2002), русском минералоге, за его вклад в изучение минералогии карбонатитовых комплексов (Karchevsky, Moutte, 2004; Карчевский, 2005). Равноценные части голотипного образца карчевскиита находятся на хранении в музее кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета и в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН.

Ассоциация и физические свойства. Ковдорский массив — крупнейший карбонатит-фоскоритовый комплекс Кольского полуострова, расположенный в его западной части. Геологическое строение, петрология и минералогия Ковдора рассмотрены в ряде монографий и обзорных статей (Кухаренко и др., 1965; Krasnova, 2001; Wall, Zaitsev, 2004; Карчевский, 2005). Породы массива хорошо обнажены в двух карьерах, разрабатываемых на магнетит, апатит, бадделеит (Железный рудник) и флогопит (Флогопитовый карьер).

Карчевскиит был встречен одним из авторов (С. Б.) во время полевых работ на Железном руднике, организованных по программе ИНТАС А. Н. Зайцевым и Ф. Уолл (F. Wall) летом 1999 года. Минерал обнаружен в глыбе флогопит-доломит-магнетитовой (так называемой «аномальной») руды, в составе поздней гидротермальной ассоциации, приуроченной к пустотам в тонкозернистом доломите. Стенки пустот (размером до 5—6 см) сложены щетками миллиметровых ромбоэдрических кристаллов доломита розового цвета, а также блестящими сантиметровыми октаэдрами магнетита. Следующим по распространенности минералом является квинтинит-3Т, образующий бесцветные дискообразные кристаллы до 3 мм в диаметре. Иногда отмечается богатый стронцием карбонат-фторапатит в виде снежно-белых сферолитов до 0.5 мм, состоящих из мелких гексагональных иголок.

Карчевскиит образует сферолиты белого цвета до 1.5 мм в диаметре, сложенные искривленными пластинчатыми кристаллами (рис. 1), иногда имеющими гексагональные очертания. Отдельные пластинки, извлеченные из сферолитов, гибки, бесцветны, с перламутровым блеском на плоскостях весьма совершенной спайности по {001}. Твердость по Моосу ~ 2. Как правило, пластинки представляют собой тончайшие соосные срастания карчевскиита и визуально неотличимого от него квинтинита-3Т, при этом толщина мономинеральных зон карчевскиита достигает нескольких микрон (рис. 2). На основании рентгеновских и микросондовых данных, среднее содержание карчевскиита в веществе сферолитов составляет 70—80 %. Внешняя зона сферолитов, шириной до 0.1 мм, представлена обычно чистым карчевскиитом. Эта особенность позволила произвести определение оптических свойств карчевскиита и оценить его плотность.

В иммерсионных препаратах карчевскиит бесцветен, без плеохроизма. Одноосный (—), часто аномально двуосен с $(-)\text{2}V$ до 20° , n_o 1.542(2), n_e 1.534(2). Плотность измерялась под микроскопом в проходящем поляризованном свете (в скрещенных ни-

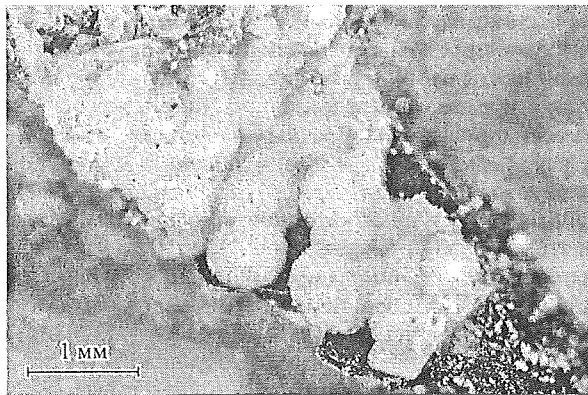


Рис. 1. Сферолиты карчевскинта на грани крупного кристалла магнетита.

Fig. 1. Spherulites of karchevskyite on a face of large magnetite crystal.

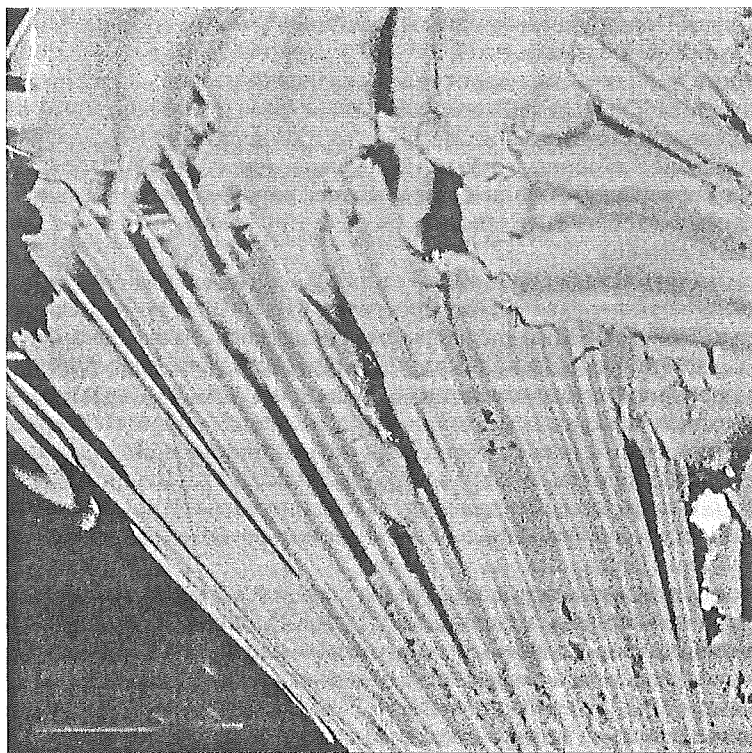


Рис. 2. Внутреннее строение сферолита карчевскинта.

Видны тонкие срастания пластинок карчевскинта (светло-серый) с квинтинитом-3Т (темно-серый). Белое включение справа внизу — стронциевый карбонат-апатит. Фото в обратнорассеянных электронах.

Fig. 2. Internal structure of the karchevskyite spherulite: thin intergrowths of karchevskyite lamellas (light grey) with quintinite-3T (dark grey); white inclusion on the right below — strontium carbonate-apatite. Back-scattered electron image.

колях) на вырезанных вне-
тяжелые жидкости (СНВ;
плотности, вычисленной
прекрасную сходимость (

Химический состав.

полнено микрондовым
определение углерода, по
данные ИК-спектроскопи
интерпретированы. Для
лись две серии анализов
табл. 1) получена на эне
лимерным окном (STRW)
В качестве стандартов ис
фторапатит (Са и Р). Сфе
сидной смолой; дальнейш
зованием водных суспенз
серия (ан. 6—10) проведе
ся углеродом; в качестве
(Sr), фторапатит (Са и Р
ускоряющее напряжение

Как видно в табл. 1, со
ношение Mg : Al близко
группы квинтинита. В со
данными рентгеновского
ита наиболее удовлетвори

Химич Chemical comp

Компо- нент	1	2
MgO	28.7	29.6
Al ₂ O ₃	17.5	18.4
SrO	7.6	7.9
CaO	0.3	0.0
P ₂ O ₅	1.2	1.7
CO ₂	14.7	14.7
H ₂ O	30.0	27.7

Ч		
Mg	18.67	18.31
Al	9.00	9.00
Sr	1.92	1.90
Ca	0.14	0.00
P	0.44	0.60
C	8.76	8.33
H	87.32	76.68

Примечание. Ап. 1—5 — 1
воды вычислено по разности до 100
принято среднее значение 14.5 %.



о кристалла магнетита.
Large magnetite crystal.



к карчевскинта.
квинтинитом-3Т (темно-серый). Белое включение — стронтий-апатит.
growths of karchevskyite lamellas (light gray) and strontium carbonate-apatite (white) below — strontium carbonate-apatite.

колях) на вырезанных внешних зонах пластинок карчевскинта, методом погружения в тяжелые жидкости ($\text{CHBr}_3\text{—CCl}_4$), и составила $2.21(2) \text{ г/см}^3$. Это значение близко к плотности, вычисленной на основании рентгеновских данных, — $2.18(1) \text{ г/см}^3$ и дает прекрасную сходимость (-0.027) по формуле Гладстона-Дэйла (Mandarino, 1979).

Химический состав. Определение химического состава карчевскинта было выполнено микрозондовым методом (табл. 1). Наибольшую сложность представляло определение углерода, поскольку из-за тонких сростаний минерала с квинтинитом-3Т данные ИК-спектроскопии и термического исследования не могли быть однозначно интерпретированы. Для перекрестной проверки корректности результатов проводились две серии анализов на различных приборах. Первая серия данных (ан. 1—5 в табл. 1) получена на энергодисперсионном комплексе Link INCA с ультратонким полимерным окном (STPW), позволяющим определять элементы, начиная с бора ($Z = 5$). В качестве стандартов использовались квинтинит-2Н (для Mg, Al и С), целестин (Sr), фторапатит (Са и Р). Сферолиты квинтинита наряду со стандартами заливались эпокси-дальной смолой; дальнейшая обработка включала шлифование и полировку с использованием водных суспензий Al_2O_3 . Аншлиф был покрыт 20 \AA пленкой золота. Вторая серия (ан. 6—10) проведена на приборе Link AN10000 с Ве-окном. Аншлиф напылялся углеродом; в качестве стандартов использованы шпинель (для Mg и Al), целестин (Sr), фторапатит (Са и Р). Условия анализа в первой и второй сериях аналогичны: ускоряющее напряжение 20 кВ , ток образца 1 нА , время счета 100 с .

Как видно в табл. 1, состав карчевскинта в целом весьма стабилен. Атомное соотношение Mg : Al близко к 2 : 1, что типично для упорядоченных структур минералов группы квинтинита. В соответствии с результатами измерения плотности минерала, данными рентгеновского исследования и электронной дифракции, состав карчевскинта наиболее удовлетворительно рассчитывается на 9 атомов Al в одной формульной

Таблица 1

Химический состав карчевскинта, мас. % (ан. 1—10)

Chemical composition (wt %) and formula coefficients of karchevskyite

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее значение
MgO	28.7	29.6	28.7	30.0	30.6	29.2	30.8	31.7	28.9	28.6	29.7
Al_2O_3	17.5	18.4	17.3	18.5	18.9	18.0	18.6	19.8	17.8	18.0	18.3
SrO	7.6	7.9	7.5	7.5	8.1	7.5	6.7	6.9	7.1	7.3	7.4
CaO	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
P_2O_5	1.2	1.7	1.5	1.2	1.4	1.1	1.1	1.3	1.1	1.0	1.3
CO_2	14.7	14.7	14.7	14.3	13.9	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
H_2O	30.0	27.7	30.3	28.3	27.1	29.4	28.1	25.6	30.3	30.4	28.6

Число атомов на формульную единицу (Al = 9)

Mg	18.67	18.31	18.89	18.46	18.43	18.47	18.85	18.23	18.48	18.09	18.48
Al	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Sr	1.92	1.90	1.92	1.80	1.90	1.84	1.60	1.54	1.77	1.80	1.79
Ca	0.14	0.00	0.00	0.09	0.00	0.14	0.09	0.08	0.14	0.09	0.09
P	0.44	0.60	0.56	0.42	0.48	0.40	0.38	0.42	0.40	0.36	0.46
C	8.76	8.33	8.86	8.06	7.67	8.40	8.13	7.63	8.49	8.40	8.26
H	87.32	76.68	89.21	77.92	73.04	83.20	76.95	65.86	86.71	86.03	79.61

Примечание. Ан. 1—5 — Link ISIS, напыление Au; 6—10 — Link AN1000, напыление углеродом. Содержание воды вычислено по разности до 100%. Содержание CO_2 в ан. 1—5 определено микрозондовым методом, для ан. 6—10 принято среднее значение 14.5%.

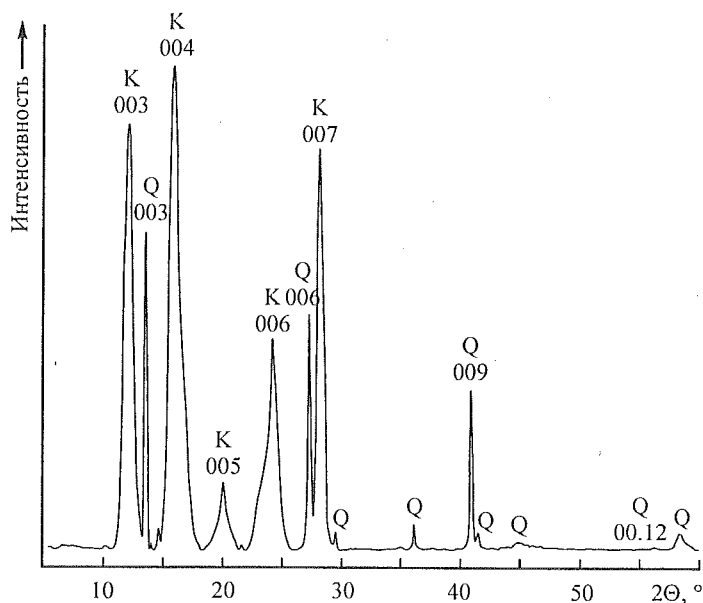


Рис. 3. Дифрактограмма текстурированного по {001} препарата карчевскиита (К) с примесью квинтинита-3Т (Q); CoK_{α} .

Fig. 3. Diffractogram of the textured by {001} specimen of karchevskyite (K) with admixture of quintinite-3T (Q); CoK_{α} .

единице. При этом «валовая» эмпирическая формула представляется как $Mg_{18.48}Al_{9.00}(Sr_{1.79}Ca_{0.09})_{1.88}(CO_3)_{8.26}(PO_4)_{0.46}(OH)_{49.82}(H_2O)_{14.90}$.

Рентгенография и электронная дифракция. Рентгеновское изучение сростаний карчевскиита и квинтинита производилось на грубо измельченных (нарезанных) фрагментах пластинок, поскольку даже минимальное, в течение нескольких секунд, растирание вещества в порошок приводит к полному исчезновению дифракционной картины и появлению галб, типичного для рентгеноаморфных веществ. Дифрактограмма препарата, преимущественно текстурированного по {001}, получена на порошковом дифрактометре Rigaku Geigerflex при следующих условиях съемки: CoK_{α} -излучение (графитовый монохроматор), 40 кВ, 60 мА, скорость сканирования 1 град/мин (рис. 3). Базальные отражения карчевскиита, показанные на рисунке, представлены серией из пяти рефлексов $[hkl(d, \text{Å})]$: 003(8.49), 004(6.47), 005(5.14), 006(4.26) и 007(3.67 Å), при этом отражения более низких и более высоких порядков отсутствуют. Относительная интенсивность рефлексов карчевскиита существенно выше интенсивности отражений квинтинита, что согласуется с преобладанием карчевскиита в изученных сферолитах по данным микронзондовых исследований (рис. 2). В то же время ширина дифракционных максимумов карчевскиита более чем в два раза превосходит ширину рефлексов квинтинита, что говорит о низкой степени кристалличности минерала.

Серия рентгенограмм порошка минерала (4 рентгенограммы) была получена методом Дебая-Шеррера в камере РКУ-114.6 мм, FeK_{α} -излучение (Mn-фильтр), 35 кВ, 20 мА, на беспорядочно ориентированных фрагментах кристаллов, закатанных в резиновые шарики. Линии квинтинита-3Т, присутствующие на рентгенограммах, не накладываются на линии карчевскиита; базальные отражения квинтинита-3Т [$c = 22.655(5) \text{ Å}$, по результатам съемки на дифрактометре] использовались для калибровки в качестве внутреннего стандарта. Усредненные данные по 4 рентгенограммам порошка карчевскиита приведены в табл. 2.

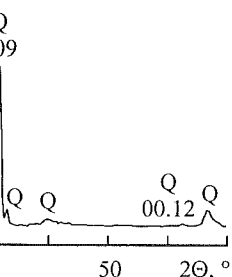
$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$
10	8.52	8.553
4	6.41	6.415
3	5.13	5.132
6	4.27	4.277
9	3.665	3.666
9	3.547	3.545
6	3.081	3.083
1	2.513	2.512
1	2.291	2.293
1	2.232	2.237
		2.226
1	2.068	2.066
1	1.907	1.907
1	1.765	1.769
		1.763
1	1.698	1.701
		1.701
		1.699
		1.698

Помимо порошковых исследований монокристалльных рентгенограмм и квинтинита, с использованием массив рефлексов получен на image plate), условия съемки 59.53°, всего отснято 90 окон. Обработка результатов (Stoe & Cie GmbH 2003) позволила измерить межплоскостные расстояния метрами, отвечающими $c = 22.70(2) \text{ Å}$. Однако при попытке выявить наличие дополнительной ячейки со сверхструктурой. Еще массив данных был получен на Bruker Smart 1K (детектор Smart 3.19, 56.73°, всего 1212 окон). Полученные рефлексы уложены в ячейку, близкую к квинтиниту. Расхождение в параметрах ячейки, обусловленное формированностью и расщеплением диффузностью рефлексов. Тем не менее, относящиеся к квинтиниту-3Т (межплоскостные расстояния наиболее сильных отражений) не совпадают с параметрами решетки карчевскиита ($d = 8.55 \text{ Å}$). Расхождение может быть объяснено, как видно на дифрактограмме квинтинита, для которого угол составляет 3—4° (2θ). Таким образом, можно было бы 6—8° (2θ), и эти д

Межплоскостные расстояния карчевскиита, Å

Interlayer distances in karchevskyite, Å

$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl
10	8.52	8.553	003	1	1.661	1.661	2.0.15
4	6.41	6.415	004			1.659	4.2.12
3	5.13	5.132	005	1	1.629	1.630	709
6	4.27	4.277	006			1.627	539
9	3.665	3.666	007			1.627	810
9	3.547	3.545	107	1	1.505	1.507	822
6	3.081	3.083	315			1.506	6.1.12
1	2.513	2.512	423			1.503	556
1	2.291	2.293	319			1.503	4.2.14
1	2.232	2.237	603			1.503	6.0.13
		2.226	520	1	1.476	1.478	5.1.14
1	2.068	2.066	1.1.12			1.477	5.2.13
1	1.907	1.907	622			1.476	824
1	1.765	1.769	618			1.475	2.0.17
		1.763	542	1	1.395	1.396	2.0.18
1	1.698	1.701	619			1.395	7.1.12
		1.701	448			1.394	8.0.11
		1.699	720			1.393	833
		1.698	1.0.15				



карчевскиита (К) с примесью квинтинита-3Т

kyite (K) with admixture of quintinite-3T

представляется как $Mg_{18.48}Al_{9.00}$

рентгеновское изучение сростаний (или измельченных (нарезанных) образцов), в течение нескольких секунд, приводит к исчезновению дифракционной картины аморфных веществ. Дифракционная картина по {001}, полученная на последующих условиях съемки: $U = 40$ кВ, $I = 60$ мА, скорость сканирования $0.03(8.49)$, $0.04(6.47)$, $0.05(5.14)$ град/сек и более высоких порядков дифракции карчевскиита существенно отличается с преобладанием карчевскиитовых исследований (рис. 2). Карчевскиит более чем в два раза отличается от низкой степени кристал-

ности (рентгенограмма) была получена методом $Mo_{K\alpha}$ -излучение (Mn-фильтр), 35 кВ, образцы кристаллов, закатанных в ре-
гионе на рентгенограммах, не на-
блюдают отражения квинтинита-3Т
[использовались для ка-
чественных данных по 4 рентгенограм-

Помимо порошковых исследований авторами предпринимались попытки получения монокристалльных рентгеновских данных с двух пластинок-сростков карчевскиита и квинтинита, с использованием двух различных типов дифрактометров. Первый массив рефлексов получен на двукружном дифрактометре Stoe IPDS-2 (детектор типа image plate), условия съемки — $Mo_{K\alpha}$ -излучение, 40 кВ, 50 мА, $2\theta_{\text{min, max}} = 2.29, 59.53^\circ$; всего отснято 90 окон с угловой величиной 2° по ω и экспозицией 300 с на окно. Обработка результатов съемки при помощи пакета программ Stoe X-Area (Stoe & Cie GmbH 2003) позволила выявить лишь ромбоэдрическую ячейку с параметрами, отвечающими минимальной ячейке гидроталькита-3R: $a = 3.047(2)$, $c = 22.70(2)$ Å. Однако при построении реконструкций обратного пространства обнаружилось наличие дополнительных слабых рефлексов, соответствующих примитивной ячейке со сверхструктурой квинтинита-3Т ($a' = 2a\sqrt{3}$) и параметром $a' = 10.55$ Å. Еще массив данных был получен с другого сростка на двукружном дифрактометре Bruker Smart 1K (детектор CCD-типа), $Mo_{K\alpha}$ -излучение, 40 кВ, 50 мА, $2\theta_{\text{min, max}} = 3.19, 56.73^\circ$; всего 1212 окон с угловой величиной 0.3° по ω и экспозицией 120 с на окно. Полученные рефлексы удалось проиндексировать в примитивной тригональной ячейке, близкой к квинтиниту-3Т: $a = 11.011(5)$, $c = 22.824(15)$ Å. Большое расхождение в параметрах ячейки, полученных на различных приборах, вызвано, очевидно, деформированностью и расщепленностью кристаллов в сростках и, как следствие, — диффузностью рефлексов. Тем не менее, оба массива содержат лишь рефлексы, относящиеся к квинтиниту-3Т (межплоскостное расстояние $d = 7.6$ Å), и не содержат даже наиболее сильных отражений, соответствующих межплоскостному расстоянию решетки карчевскиита ($d = 8.55$ Å) и четко проявленных на дифрактограммах. Данное расхождение может быть объяснено следующей причиной. Рефлексы карчевскиита, как видно на дифрактограмме (рис. 3), значительно более диффузные, чем рефлексы квинтинита, для которого угловая ширина рефлекса при монокристалльной съемке составляет $3-4^\circ (2\theta)$. Таким образом, ожидаемая ширина рефлексов карчевскиита должна быть $6-8^\circ (2\theta)$, и эти диффузные рефлексы не регистрируются детекторами

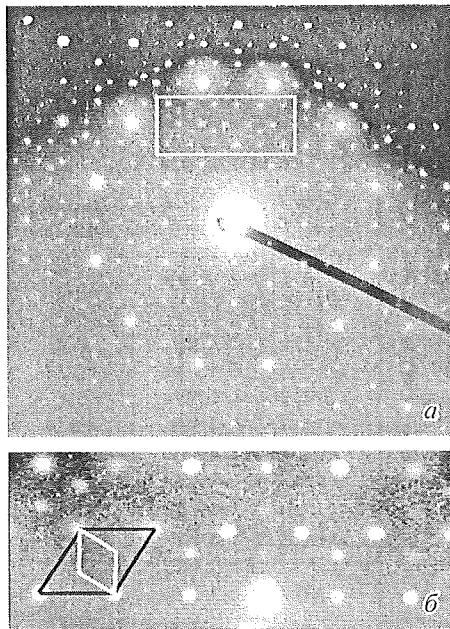


Рис. 4. Микродифракционные электронограммы карчевскиита.

a — микродифракционная электронограмма кристалла карчевскиита, плоскость (001); *b* — увеличенный фрагмент электронограммы; показаны взаимоотношения обратной ячейки карчевскиита (белый ромб, $a = 16.06 \text{ \AA}$) и утроенной обратной ячейки гидроталькита (черный ромб, $a = 9.27 \text{ \AA}$).

Fig. 4. Electron-microdiffraction pattern (*a*) of a karchevskyite crystal, by the (001) plane; magnified fragment of the pattern (*b*) with shown relationship between inverse unit cell of karchevskyite (white rhomb, $a = 16.06 \text{ \AA}$) and the triple inverse cell of hydrotalcite (black rhomb, $a = 9.27 \text{ \AA}$).

CCD- и image-plate дифрактометров, имеющими меньший динамический диапазон яркости, чем рентгеновская пленка (камера РКУ-114.6 мм) и детектор сканирующего дифрактометра (Rigaku Geigerflex).

Микродифракционные электронограммы с пластинок карчевскиита получены на просвечивающем микроскопе EMR-100M при ускоряющем напряжении 100 кВ. На рис. 4 приведена электронограмма, представляющая нулевой слой обратной решетки

карчевскиита в плоскости {001}. Интерпретация данных электронной дифракции позволяет сделать вывод, что параметр a ячейки карчевскиита, $16.06 (= 3.09 \times 3 \times \sqrt{3}) \text{ \AA}$, соответствует тройной диагонали бруситовой (= гидроталькитовой) ячейки, в нашем случае $9.27 (= 3.09 \times 3) \text{ \AA}$. Взаимоотношения ячеек показаны на рис. 4, *a*, где обратная ячейка карчевскиита представлена белым ромбом, а тройная обратная ячейка гидроталькита — черным. Таким образом, параметр a ячейки карчевскиита может быть представлен как $a = 3a' \sqrt{3}$, где a' — минимальная (бруситовая) трансляция в плоскости (001), в случае карчевскиита — 3.09 \AA .

Данные электронной дифракции и последовательность базальных рефлексов на рентгенограммах порошка (003, 004, 005, 006, 007) свидетельствуют о том, что карчевскиит кристаллизуется в тригональной сингонии с примитивным типом решетки Бравэ; возможные пространственные группы: $P\bar{3}$, $P3$, $P\bar{3}1m$, $P31m$, $P312$, $P321$, $P\bar{3}m1$, $P3m1$. Индексирование рентгенограмм порошка и уточнение параметров решетки методом наименьших квадратов привело к следующим значениям параметров ячейки: $a = 16.055(6)$, $c = 25.66(1) \text{ \AA}$, $V = 5728(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$.

Термический анализ. Интерпретация данных термического анализа минерала была весьма затруднена его тонкими сростаниями с квинтинитом-3Т (рис. 2), в связи с чем термогравиметрический анализ (ТГ) мог дать лишь общую потерю веса, вызванную дегидратацией и декарбонатизацией смеси минералов. Кривая потери веса минерала получена с навески 6.55 мг на термографе М-10 (Институт химической физики РАН). Содержание карчевскиита в навеске оценивалось в 20—30 мас. %, исходя из данных микрозондовых исследований. Прокаливание производилось в атмосфере аргона при скорости нагрева 4 град/мин в диапазоне температур от 50 до 968° С. В целях сравнения было также проведено термическое изучение классического квинтинита-2Н (Железный рудник, Ковдор). Навеска квинтинита-2Н массой 299 мг была представлена чистым минералом состава $(Mg_{3.83}Fe_{0.17}^{2+})_{4.00}Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ (по результатам микрозондового и мокрого химического анализов). Большое количество вещества квинтинита позволило получить эталонные кривые дифференциального термического (ДТА), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и термогравиметрического (ТГ) анализов. Термические кривые были получены на дериватографе Q-1000D при скорости нагрева 10 град/мин (в воздухе), в диапазоне от 50 до 900° С.

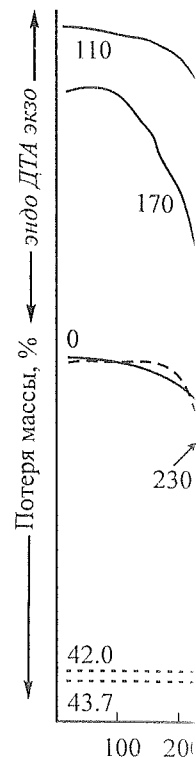


Рис. 5. Термограммы карчевскиита.

Fig. 5. Thermograms of karchevskyite.

Количество Fe^{2+} , содержащееся в карчевскиите, соответствует увеличению потерь массы при нагреве, соответствует увеличению потерь массы при нагреве.

Термограмма квинтинита массива Монт Сент-Илер (Мировая и соавторы (Stanimirova и соавторы (Stanimirova e. a., 2004), название квинтинита-2Н (название «идеальном» квинтините, Mg идентично общей потере веса по минералу из Сент-Илерского квинтинита (рис. 2) (Stanimirova e. a., 2004). На кривой масса. Первый пик — асимметричный, с максимумом при 265° С — соответствует квинтиниту-2Н (Stanimirova e. a., 2004), потеря массы с удалением гидроксидов.

Общая потеря массы у квинтинита составила 42.0% компонентов в карчевскиите 42(1) мас. % в карчевскиите.

родифракционные электрограммы карчевскиита.

акционная электрограмма кристалла карчевскиита (001); б — увеличенный фрагмент; показаны взаимоотношения обратной решетки карчевскиита (белый ромб, $a = 16.06 \text{ \AA}$) и утроенной гидрохалькита (черный ромб, $a = 9.27 \text{ \AA}$).

n-microdiffraction pattern (a) of a karchevskyite crystal, by the (001) plane; magnified fragment (b) with shown relationship between unit cell of karchevskyite (white rhomb, $a = 16.06 \text{ \AA}$) and the triple inverse cell of hydrotalcite (black rhomb, $a = 9.27 \text{ \AA}$).

ge-plate дифрактометров, имеющих динамический диапазон яркостной рентгеновской пленки (камера 100 мм) и детектор сканирующего спектрометра (Rigaku Geigerflex).

дифракционные электрограммы карчевскиита получены на электронном микроскопе EMR-100M при ускоряющем напряжении 100 кВ. На рисунке приведена электрограмма, представляющая нулевой слой обратной решетки карчевскиита, 16.06 ($= 3.09 \times 3 \times \sqrt{3}$) \AA , и гидрохалькитовой) ячейки, в нашем случае (трояная обратная ячейка гидрохалькитовой) трансляция в плоско-

ность базальных рефлексов на электрограмме свидетельствуют о том, что карчевскиит имеет примитивный тип решетки (P31m, P31m, P312, P321, P3m1, P3m1). Изменение параметров решетки и значений параметров ячейки:

термического анализа минерала карчевскиита (квинтинитом-3Т (рис. 2), в связи с чем наблюдается общая потеря веса, вызванная потерей воды. Кривая потери веса минерала (Институт химической физики РАН) в 20—30 мас. %, исходя из чего производилось в атмосфере аргона при температурах от 50 до 968° С. В результате изучения классического квинтинита-2Н массой 299 мг была предложена формула $(\text{Mg}_{0.17}^{2+})_{4.00} \text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (по результатам анализов). Большое количество кривых дифференциального термического анализа (ДТГ) и термических кривых были получены на дериватографе (в атмосфере азота), в диапазоне от 50 до 900° С.

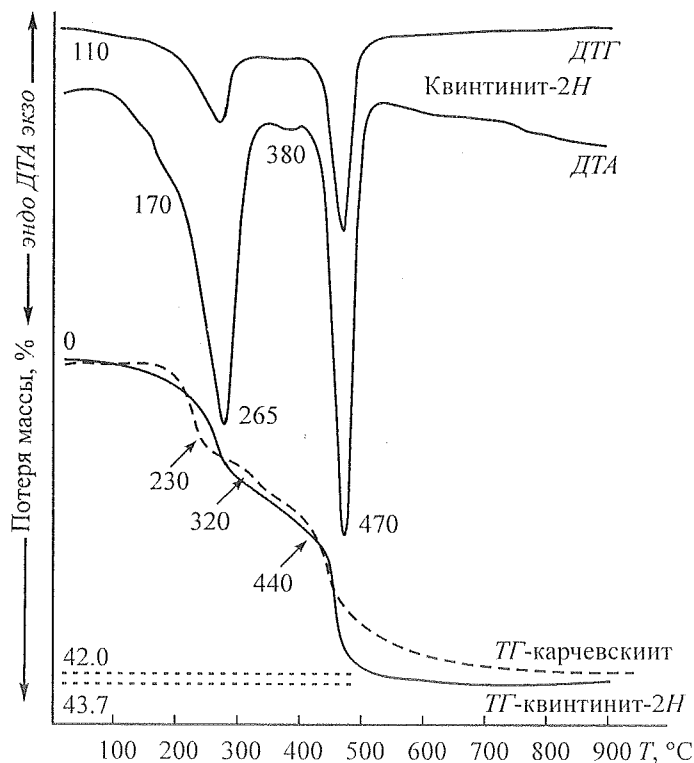


Рис. 5. Термограммы карчевскиита (ТГ, пунктирная линия) и квинтинита-2Н (ДТА, ДТГ и ТГ, сплошная линия).

Fig. 5. Thermograms of karchevskyite (TG, dotted line) and auintinite-2H (DTA, DTG and TG, continuous line).

Количество Fe^{2+} , содержащееся в исходном квинтините-2Н и окислившееся в процессе нагрева, соответствует увеличению массы в 0.3 %, что лежит в пределах погрешности измерений. Термограммы карчевскиита и квинтинита-2Н приведены на рис. 5.

Термограмма квинтинита-2Н была впервые получена на голотипном веществе из массива Монт Сент-Илер (Mont Saint-Hilaire) (Chao, Gault, 1997). Позднее Т. Станимирова и соавторы (Stanimirova e. a., 2004) провели детальное термическое исследование квинтинита-2Н (называемого авторами «2:1 гидрохалькит») из проявления Снарум (Snarum) в Норвегии. Общее содержание летучих компонентов ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) в «идеальном» квинтините, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, составляет 43.9 мас. %, что почти идентично общей потере веса квинтинита из Ковдора (43.7 %) и соответствует данным по минералу из Сент-Илера (42.1 %) и Снарума (42.8 %). Термические кривые ковдорского квинтинита (рис. 5) весьма близки к кривым минерала из Снарума (Stanimirova e. a., 2004). На кривой ДТА проявлены два четких эндотермических максимума. Первый пик — асимметричный, с небольшим плечом при 170 и максимумом при 265° С — соответствует, согласно исследованиям Т. Станимировой и соавторов (Stanimirova e. a., 2004), потере межслоевой воды ($3\text{H}_2\text{O}$). Следующий пик — симметричный, с максимумом при 470° С, вызван потерей CO_2 и разрушением бруситовых слоев с удалением гидроксильной воды.

Общая потеря массы у изученного образца карчевскиита с примесью 20—30 % квинтинита составила 42.0 %. Это позволяет сделать вывод, что содержание летучих компонентов в карчевскиите весьма близко их содержанию в квинтините, и величина 42(1) мас. % в карчевскиите отражает реальную сумму $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в минерале, позво-

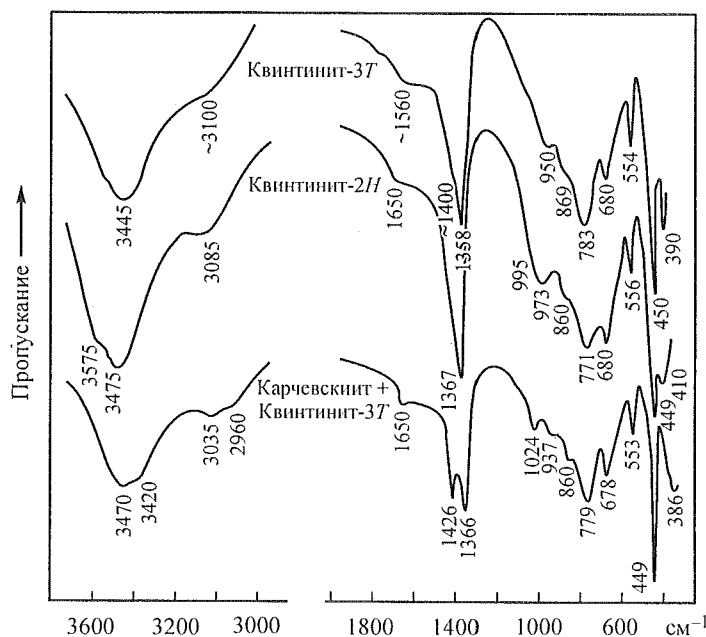


Рис. 6. ИК-спектры поглощения карчевскиита, квинтинита-3Т и квинтинита-2Н.

Fig. 6. IR absorption spectra of karchevskyite, quintinite-3T and quintinite-2H.

для утверждать, что результаты микронзондовых анализов являются корректными. В то же время индивидуальный вклад CO_2 и H_2O в потерю массы может быть интерпретирован лишь в сравнении с эталонным квинтинитом. Как видно на рис. 5, кривые потери массы карчевскиита и квинтинита очень близки, однако выделение межслоевой воды в карчевскиите начинается при более низкой температуре ($\sim 150^\circ\text{C}$) с максимумом при 230°C . Эта часть кривой соответствует $\sim 12\%$ потери массы. По-видимому, на данной стадии, наряду с H_2O , удаляется и часть CO_2 . Вторая часть ТГ кривой, с максимумом при 320°C , соответствует кривой квинтинита. Последний участок с максимумом при $440\text{--}460^\circ\text{C}$ близок к квинтиниту, однако ТГ кривая здесь существенно более пологая. Это выполаживание может быть объяснено выделением CO_2 , вызванным медленным разложением остаточного карбоната стронция.

ИК-спектроскопия. Данные по ИК-спектроскопии синтетических Mg-Al-CO_3 слоистых двойных гидроксидов широко представлены в литературе (Hernandez-Moreno e. a., 1985; Prinetto e. a., 2000; Klorogge e. a., 2002, и ссылки, приводимые в данных работах). ИК-спектры природных минералов этого типа также приводятся рядом авторов (Chao, Gaylt, 1997; Stanimirova e. a., 2004). ИК-спектр карчевскиита с примесью квинтинита получен из порошка, запрессованного в таблетку KBr, на сканирующем ИК-спектрофотометре Spexord-75 (рис. 6). Для сравнения приведены также спектры эталонного квинтинита (политипы 2H и 3T) из Железного рудника, Ковдор. Как видим, ИК-спектр карчевскиита в целом близок к спектрам квинтинита, однако содержит ряд особенностей, весьма не характерных для этой группы минералов. Наиболее существенное отличие проявляется в появлении сильной и четко выделенной полосы 1426 см^{-1} в области валентных колебаний карбонат-иона. Полоса в интервале $1410\text{--}1440\text{ см}^{-1}$ характерна для большинства карбонатов, однако в слоистых двойных гидроксидах она всегда смещена в область $1350\text{--}1365\text{ см}^{-1}$, как это видно на спектрах классических квинтинитов (рис. 6). Как правило, данная полоса асимметрична, со слабым плечом $\sim 1400\text{ см}^{-1}$, однако явное расщепление наблюдается только у карчевскиита. Этот факт позволяет предположить, что в карчевскиите присутству-

ют два типа карбонатных групп. Следует также отметить, что ИК-спектр карчевскиита практически идентичен спектру эталонных квинтинитов. По микрохимической реакции карчевскиита с шипением, растертый карчевскиит в капле 10%-ной хлорной кислоты, окисляется $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. При наличии в растворе нерастворимого в кислоте осадка, по микрохимическим исследованиям, это осадок карбоната стронция.

Дублет $1366\text{--}1426\text{ см}^{-1}$ характерен для квинтинита, однако в нем присутствуют и другие дублеты. Это дублет $3035\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ характерен для квинтинита, окисленного H_2O_2 . Симметричные валентные колебания CO_3^{2-} с понижением симметрии при наличии гидрокарбоната образуют полосы с валентными колебаниями, что указывает на содержание фосфатов в карчевскиите.

Химическая формула. Карчевскиит имеет с уверенностью состав $\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2$ гидроксидов. Очевидно, что в карчевскиите соотношение $\text{Mg}/\text{Al} = 2$, аналогично представлено как $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}]$ псевдобруситовых пакетов. Карчевскиит имеет ионные радиусы Mg^{2+} и Al^{3+} в пространстве одновременно с молекулярной H_2O и, возможно, CO_2 .

Результаты исследования карчевскиита от формы нахождения оксония, эмпирическая формула $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}]$ в виде $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}]$ оксония в виде HCO_3^- , тогда $\text{Mg}_{0.48}\text{Ca}_{0.09}\text{Sr}_{2.36}(\text{CO}_3)_{4.08}(\text{OH})_{54}$ $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}][\text{Sr}_2(\text{CO}_3)_2]$ эквивалентны. В карчевскиите, с оксонием в межслоевом пространстве, проса необходимы данные по содержанию оксония.

Вне зависимости от формы нахождения карчевскиит имеет ряд особенностей. Это — первый карбонат в межслоевом пространстве. Карчевскиит — минерал группы слоистых гидроксидов, указанный группы имеют межслоевое пространство. Карчевскиит также может быть окислен до PO_4^{3-} . Сравнение карчевскиита с другими минералами семейства слоистых гидроксидов — особенностью карчевскиита представляющего сумму в структуре минерала.

Сравнительная характеристика карчевскита и некоторых близких минералов
Comparative characteristics of karchevskite and some closely related minerals

	Карчевскит	Мотукоренит	Вермаладит	Квинтилит-37	Гидроталькит
Бруситовый слой	$[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}]^{9+}$	$[\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}]^{3+}$	$[\text{Mg}_7(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{OH})_{18}]^{2+}$	$[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$	$[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$
Межслоевые ионы	$[\text{Sr}_2(\text{CO}_3)_2\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O})_{11}]^{9-}$	$[\text{Na}(\text{SO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	$[(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	$[(\text{CO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_2]^{x-}$	$[(\text{CO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_2]^{x-}$
Ссылка		Rogers с. а., 1977; Rius, Plana, 1986	Moore 1971; Rius, Allmann 1978, 1984	Chao, Gault, 1997	Belotto с. а., 1996
Пространственная группа	$R\bar{3}^*$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c1$	$P321, P312$	$R\bar{3}m$
$a, \text{Å}$	16.06	9.17	9.30	10.56	3.05
$c, \text{Å}$	25.66	33.51	22.57	22.71	22.77
Z	3	3	2	6	3
Межслоевой интервал $d, \text{Å}$	8.55	11.17	11.29	7.57	7.59
Отношение параметра a к параметру a' гидроталькита	$3a' \sqrt{3}$	$3a'$	$3a'$	$2a' \sqrt{3}$	a'

двойных гидроксидах со В карбонатных членах межслоевого промежутка эффективному диаметру м сульфатных членов подчина $d \sim 11.2 \text{ Å}$ и толщи определяющим последни тированных ионов натрия плоскостной интервал d случае должен быть эффектив координационным полигоник $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ (Moreau также и структурный м 2005). При этом в двух на 5.8 Å и соответствует чем на 2 Å превосходит тельно, стронций в минерных ионов, а должен быть ного слоя — либо напрямую данное предположение двойных гидроксидов, в зом.

Заключение. Карчевскит образовавшийся на поздних стронцием и фосфатных поздних минералов характерной Самойлов, 1977; Булах, этом обычно в ассоциации присутствию Sr^{2+} и PO_4^{3-} проявлена в Ковдоре, что локит $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_3\text{OH})$ походка карчевскита — е

Авторы признательны организации полевых работ скит. Мы благодарны С. работа выполнена при SCOPEs.

Булах А. Г., Иваников В. 1982. 240 с.

Карчевский П. И. Сульфиды натитов Турьинского массива. 153 с.

Кухаренко А. А., Орлова дов Е. И., Ильинский Г. А., Селочных пород и карбонатитов нералогия, геохимия. М.: Нед.

Римская-Корсакова О. М. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. 1

Самойлов В. С. Карбонат Сомина М. Я. Долломитов 191 с.

Bellotto M., Rebours B., C. mistry // J. Phys. Chem. 1996. N

Z	Межслоевой интервал d , Å	Отношение параметра a к параметру a' гидроталькита
3	8.55	$3a' \sqrt{3}$
3	11.17	$3a'$
2	11.29	$3a'$
6	7.57	$2a' \sqrt{3}$
3	7.59	d'

двойных гидроксидах составляет ~ 4.8 Å, что равно периоду по c в чистом брусите. В карбонатных членах этого семейства $d \sim 7.6$ Å (табл. 3), следовательно, толщина межслоевого промежутка, занятого CO_3^{2-} и H_2O , равна ~ 2.8 Å. Это соответствует эффективному диаметру молекулы воды, который и определяет данную величину. Для сульфатных членов подобных соединений, содержащих межслоевые катионы, величина $d \sim 11.2$ Å и толщина межслоевого промежутка ~ 6.4 Å. При этом условием, определяющим последнюю величину, является наличие в этом пространстве сольватированных ионов натрия или кальция — октаэдров $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]$. В карчевскиите межслоевой интервал $d = 8.55$ Å. Очевидно, что лимитирующим фактором в данном случае должен быть эффективный диаметр гидратированного иона Sr^{2+} . Известно, что координационным полиэдром стронция в водных растворах является восьмивершинник $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ (Mogeanu e. a., 2002). Квадратная антипризма $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ определяет также и структурный мотив гидрата гидроокиси стронция (Smith, 1953; Ricci e. a., 2005). При этом в двухслойной упаковке $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ толщина одного слоя равна 5.8 Å и соответствует толщине $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ в минимальном измерении. Это более чем на 2 Å превосходит величину межслоевого промежутка в карчевскиите. Следовательно, стронций в минерале не может находиться в форме свободных гидратированных ионов, а должен быть частично координирован ионами кислорода бруситоподобного слоя — либо напрямую, либо посредством мостиковых водородных связей. Если данное предположение верно, то карчевскиит — первый представитель слоистых двойных гидроксидов, в котором гидроксидные слои соединяются подобным образом.

Заключение. Карчевскиит — низкотемпературный гидротермальный минерал, образовавшийся на поздних стадиях формирования карбонатитов из растворов, богатых стронцием и фосфатом при отсутствии сульфат-ионов. Обогащение стронцием поздних минералов характерно для многих карбонатитовых массивов (Сомина, 1975; Самойлов, 1977; Булах, Иваников, 1982; Wall, Zaitsev, 2004; Карчевский, 2005), при этом обычно в ассоциациях доминирует стронцианит. Тенденция к одновременному присутствию Sr^{2+} и PO_4^{3-} в поздних гидротермальных системах в наибольшей степени проявлена в Ковдоре, что отражается в появлении таких минералов, как стронциовитлокит $\text{Sr}_3\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$ и настрофит $\text{NaSrPO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Britvin e. a., 1991, 2002). Находка карчевскиита — еще одно подтверждение данной закономерности.

Авторы признательны фонду ИНТАС, а также лично А. Н. Зайцеву и Ф. Уолл за организацию полевых работ в Ковдоре, в процессе которых был обнаружен карчевскиит. Мы благодарны С. В. Кривовичеву за консультации в процессе работы. Данная работа выполнена при поддержке Швейцарского научного фонда по программе SCOPES.

Список литературы

- Булах А. Г., Иваников В. В. Проблемы минералогии и петрологии карбонатитов Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 240 с.
- Карчевский П. И. Сульфидная, стронциевая и редкоземельная минерализация фоскоритов и карбонатитов Турьинского массива (Россия) и месторождения Люлекоп (ЮАР). СПб.: Изд. дом Коло, 2005. 153 с.
- Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефедов Е. И., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. В. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Геология, петрология, минералогия, геохимия. М.: Недра, 1965. 658 с.
- Римская-Корсакова О. М., Краснова Н. И. Геология месторождений Ковдорского массива. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. 146 с.
- Самойлов В. С. Карбонатиты. Фации и условия образования М.: Наука, 1977. 292 с.
- Сомина М. Я. Доломитовые и анкеритовые карбонатиты Восточной Сибири. М.: Недра, 1975. 191 с.
- Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaim E. A reexamination of hydrotalcite chemistry // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 8527—8534.

- Britvin S. N., Pakhomovskii Ya. A., Bogdanova A. N., Skba V. I. Strontio whitlockite, $\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$, a new mineral species from the Kovdor deposit, Kola Peninsula, USSR // *Canad. Miner.* 1991. Vol. 29. P. 87—93.
- Britvin S. N., Ferraris G., Ivaldi G., Bogdanova A. N., Chukanov N. V. Cattiite, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Zhelezny Mine (Kovdor Massif, Kola Peninsula, Russia) // *N. Jb. Miner. Monatsheften.* 2002. B. 4. P. 160—168.
- Chao G., Gaylt R. A. Quintinite-2H, quintinite-3T, charmarite-2H, charmarite-3T and caresite-3T, a new group of carbonate minerals related to the hydrotalcite-manasseite group // *Canad. Miner.* 1997. Vol. 35. P. 1541—1549.
- Hernandez-Moreno M. J., Ulbarri M. A., Rendon J. L., Serna C. J. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds // *Phys. Chem. Miner.* 1985. Vol. 12. P. 34—38.
- Karchevsky P. I., Moutte J. The phoscorite-carbonate complex of Vuoriyarvi, northern Karelia // *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province.* Wall F. and Zaitsev A. N. (eds). Cambridge University Press. London, 2004. 498 p.
- Khan A. I., O'Hare D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 3191—3198.
- Kloprogge J. T., Wharton D., Hickey L., Frost R. L. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al hydrotalcite // *Amer. Miner.* 2002. Vol. 87. P. 623—629.
- Krasnova N. I. The Kovdor phlogopite deposit, Kola Peninsula, Russia // *Canad. Miner.* 2001. Vol. 39. P. 33—44.
- Mandarino J. A. The Gladstone-Dale relationship. III. Some general applications // *Canad. Miner.* 1979. Vol. 17. P. 71—76.
- Miuata S. The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties — I: the systems $\text{Mg}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{Cl}^-$ // *Claus and Clay Miner.* 1975. Vol. 23. P. 369—375.
- Miyata S., Kimura T. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties // *Chem. Letters.* 1973. P. 843—848.
- Miyata S., Okada A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties — the system $\text{Mg}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{SO}_4^{2-}$ and $\text{Mg}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{CrO}_4^{2-}$ // *Clays and Clay Miner.* 1977. Vol. 25. P. 14—18.
- Moore P. B. Wermlandite, a new mineral from Långban, Sweden // *Lithos.* 1971. Vol. 4. P. 213—17.
- Moreau G., Heln L., Purans J., Merbach A. E. Structural investigation of aqueous Eu^{2+} ion: comparison with Sr^{2+} using the XAFS technique // *J. Phys. Chem.* 2002. Vol. A106. P. 3034—3043.
- Prinetto F., Ghiotti G., Graffin P., Tichit D. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2000. Vol. 39. P. 229—247.
- Rey F., Fornes V., Rojo J. M. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study // *J. Chem. Soc. Faraday Transactions.* 1992. Vol. 88. P. 2233—2238.
- Ricci J. S., Stevens R. C., McMullan R. K., Klooster W. T. Structure of strontium hydroxide octahydrate, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, at 20, 100 and 200 K from neutron diffraction // *Acta Cryst.* 2005. Vol. B61. P. 381—386.
- Rius J., Allmann R. The superstructure of the double layer mineral wermlandite $[\text{Mg}_7(\text{Al}_{0.57}\text{Fe}_{0.43})(\text{OH})_{18}]^{2+} [(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$ // *Z. Krist.* 1984. B. 168. S. 133—144.
- Rius J., Allmann R. Structure of wermlandites, $[\text{Mg}_7(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{OH})_{18}]^{2+} [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ // *Fortschritt. Miner.* 1978. B. 56. S. 113—114.
- Rius J., Plana F. Contribution to the superstructure resolution of the double layer mineral motukoreaite // *N. Jb. Miner. Monatsheften.* 1986. Vol. 6. P. 263—272.
- Rodgers K. A., Chisholm J. E., Davis R. J., Nelson C. S. Motukoreaite, a new hydrated carbonate, sulfate, and hydroxide of magnesium and aluminum from Auckland, New Zealand // *Miner. Mag.* 1977. Vol. 41. P. 389—390.
- Roelofs J. C. A. A., van Bokhoven J. A., Jos van Dillen A., Geus J. W., de Jong K. P. The thermal decomposition of Mg/Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure // *Chem. Eur. J.* 2000. Vol. 8. P. 5571—5579.
- Smith H. G. The crystal structure of strontium hydroxide octahydrate, $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ // *Acta Cryst.* 1953. Vol. 6. P. 604—609.
- Stanimirova Ts., Piperov N., Petrova N., Kirov G. Thermal evolution of Mg-Al- CO_3 hydrotalcites // *Clay Miner.* 2004. Vol. 39. P. 177—191.
- Strunz H., Nickel E. H. *Strunz Mineralogical Tables / Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.* Stuttgart, 2001. 870 p.
- Wall F., Zaitsev A. N. (eds) *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province* Cambridge University Press. London, 2004. 498 p.

Поступила в редакцию
3 мая 2007 г.

© Д. чл. Л. З. РЕЗНИЦКИЙ
д. чл. З. Ф. УЩАПОВС

БАТИСИВИТ V_8Ti_6

L. Z. REZNITSKY, E. V. SKI
Yu. S. POLEKI

BATISIVITE, $\text{V}_8\text{Ti}_6[\text{Ba}(\text{Si}_2\text{O})_2]$

* Институт земл.

** Бернский ун.

*** Силезский ун.

**** Сакс.

19903.

***** Геологическ.

Batisivite has been found as Sludyanka complex in the South I (Ba, Ti, Si, V). Associated minerals: sinnskiite, ankangite, V-bearing titanite, dravite-vanadiumdravite, cl. Batisivite forms anhedral grains, choidal fracture. Color (macroscopically) colorless. VHN (load 30 g) 1220. Mineral has weak anisotropy and pleochroism. d_{111} 17.3/16.7, 480 — 17.1/16.5, 500; d_{112} 17.6/16.9, 600 — 17.7/17.0, 620; d_{113} 18.1/17.4. Triclinic, space group $P2_1$, $a = 110.20^\circ(1)$, $\beta = 103.34^\circ(1)$, $\gamma = 90^\circ$, $[d, \Delta(\rho)(hkl)]: 3.09(8)(122)$, 2.84, 1.432, 1.433(10)(322, 124). Cl Nb_2O_5 0.26, SiO_2 6.16, TiO_2 31.1, BaO 11.42, total — 99.73. Formula (with diorthogroups $\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$) $\text{V}_{4.8}\text{Cr}_{2.2}\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{8.0}(\text{Ti}_{5.4}\text{V}_{0.6}^{4+})_6\text{O}_{60}$. Crystallographic formula: $\text{V}_8^{3+}\text{Ti}_6^{4+}\text{Ba}(\text{Si}_2\text{O})_2$. Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences.

При описании нового минерала слюдянского кристаллического типа (Резницкий и др., 2001). Последнее название в ассоциации неизменно (Резницкий и др., 2001). Помимо Ti-V(Cr) оксидов, в структуре минерала присутствуют Ba, Si, Ti, V. Один из них оказался редким в России, а другой — прототипом с идеальной формулой $\text{V}_8\text{Ti}_6[\text{Ba}(\text{Si}_2\text{O})_2]$ дано по катионам, входящим в формулу. Условия нахождения минерала в слюдянских породах слюдянского при описаниях обнаружены более полно эта группа и др., 2001).

Рассмотрено и рекомендовано к публикации Утверждено Комиссией по минералогии и геохимии от 15 мая 2007 г. под № 2006-054.

З. Записки РМО, № 5, 2007 г.