

УДК 549.642.4

Токкоит — новый минерал чароититов *

К. А. Лазебник, Л. В. Никишова, Ю. Д. Лазебник

Новый минерал токкоит встречен в чароититах южной части Мурунского щелочного массива. Форма выделений — радиально-лучистые агрегаты, слагающие мономинеральные зоны или шпироподобные выделения, в которых он ассоциирует с чароитом, тинакситом, мизеритом, эгирином и калиевым полевым шпатом. Цвет минерала светло-желтый, блеск стеклянный, твердость 4—5, плотность 2,76 г/см³. Токкоит двуосный, положительный ($2V \approx 38^\circ$). Показатели преломления $n_g = 1,577$, $n_p = 1,570$; дисперсия оптических осей слабая по схеме $r < v$. Химический состав, определенный с помощью микрозондового и классического мокрого метода, рассчитывается на формулу $K_2Ca_4Si_7O_{17}(O, OH, F)_4$, сингония триклинная, параметры элементарной ячейки: $a = 1,037$ (3) нм; $b = 2,539$ (5); $c = 0,727$ (1) нм; $\alpha = 91,67^\circ$, $\beta = 100,66^\circ$; $\gamma = 92,09^\circ$; $V = 1,878$ нм³; $Z = 4$. Минерал назван по месту нахождения (водораздел рек Чары и Токко).

Новый минерал обнаружен в южной части Мурунского щелочного массива (юго-западная Якутия, Чаро-Токкинское междуречье) в чароититах, где слагает почти мономинеральные выделения в виде зон мощностью иногда до первых сантиметров или небольшие шпироподобные обособления. В этих выделениях наряду с токкоитом в незначительном количестве присутствуют чароит, тинаксит, мизерит, эгирин и калиевый



Рис. 1. Форма зерен токкоита, видна одновременность в наступлении состояния погасания Николи+, ув. 100.

полевой шпат. С первыми тремя минералами токкоит участками образует тесные сростания, что сильно затрудняет отбор материала для аналитических исследований.

Радиально-лучистые или шестоватые агрегаты токкоита из-за наличия двух систем спайности: весьма совершенной (010) и совершенной (110), относительно легко дезинтегрируются на сильно уплощенные и удлиненные призмы, размеры которых варьируют в широких пределах.

* Минерал рассмотрен и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 3 октября 1984 г. и Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 4 мая 1985 г.

Цвет минерала в больших массах светло-коричневый, в отдельных кристаллах бледно-желтый. Блеск стеклянный, излом занозистый. Твердость по шкале Мооса 4—5. Плотность, определенная методом «тонет — всплывает», $2,76 \pm 0,01$ г/см³.

В проходящем свете минерал бесцветный, форма зерен — сильно удлинённые призмы, для которых состояние погасания обычно наступает не одновременно, что объясняется широким развитием двойников (рис. 1). Погасание относительно призматической спайности близко к прямому ($cn_g = 0 \div 15^\circ$), удлинение положительное. Минерал двуосный, положительный, угол $2V$, определенный по одному выходу оптической оси, равен 38° (5). Показатели преломления: $n_g = 1,577$ (2) и $n_p = 1,570$ (2). Отмечается слабая дисперсия оптических осей по схеме $r < v$.

Учитывая большое количество сростков, материал для аналитических исследований отбирали особенно тщательно. Для получения дебаеграмм, рентгеноспектрального и электронно-микроскопического изучения минерал отбирали под бинокулярной лупой и проверяли в иммерсии. Образцы токкоита, используемые для получения дифрактограмм, термических кривых, ИК-спектров, а также для проведения химического анализа мокрым методом, возможно, содержали некоторое количество примесей, но не более 3 %.

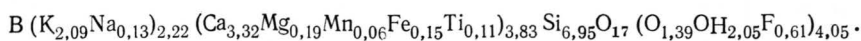
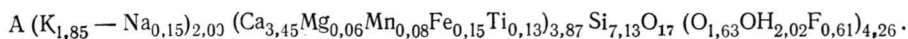
Химический состав токкоита определен классическим мокрым и рентгеноспектральными методами. Рентгеноспектральные данные получены на приборе Camebax-Micro, эталоны сравнения на главные компоненты (SiO₂ и CaO) — волластонит, на K₂O — ортоклаз. Съёмка произведена при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе на образце 40 нА. Результаты химических анализов, полученные различными методами (табл. 1), отличаются незначительно.

Таблица 1. Химический состав токкоита, мас. %

Компоненты	Мокрый метод (А)	Рентгеноспектральный метод		
		1	2	Средний (Б)
SiO ₂	55,65	54,25	54,09	54,17
TiO ₂	1,42	1,22	1,14	1,18
Fe ₂ O ₃	1,58	1,53	1,60	1,57
MnO	0,70	0,56	0,53	0,54
MgO	0,30	0,95	1,02	0,98
CaO	25,10	23,99	24,31	24,15
Na ₂ O	0,60	0,40	0,42	0,41
K ₂ O	11,33	13,02	12,88	12,95
H ₂ O	2,40	2,40	2,40	2,40
F	1,50	1,50	1,50	1,50
F=O ₂	-0,63	-0,63	-0,63	-0,63
С у м м а	99,95	99,19	99,26	99,22

Примечание. В анализах, выполненных рентгеноспектральным методом, все железо пересчитано на Fe₂O₃ — форму, в которой оно обнаружено при проведении анализа мокрым методом.

Для расчета формулы токкоита использованы отношения между числом атомов кислорода и катионов, а также числом атомов кремния и суммой прочих катионов, полученные по данным анализов. Эти отношения равны соответственно $\sim 1,6$ и $\sim 1,2$. Проверив основанные на них варианты, авторы пришли к эмпирической формуле M₆Si₇O₂₁ или K₂Ca₄Si₇O₁₇(O, OH, F)₄, на которую реальный состав минерала и пересчитан катионным методом. В результате получены следующие кристаллохимические формулы токкоита:



В обоих случаях наблюдается некоторый дефицит в группе R²⁺, в которую нами помещены все катионы, кроме кремния и щелочей, в том числе трехвалентное железо и титан.

С помощью спектральных анализов в токкоите установлено присутствие до 0,1 % стронция, а также сотые доли процента циркония и ниобия и тысячные доли бериллия, меди, ванадия, серебра, иттрия и иттербия. Интересен факт отсутствия в токкоите бария, постоянно встречаемого в минералах чароитов.

ИК-спектры токкоита характеризуются широкой полосой поглощения в области 1080—800 см⁻¹ с четко выделяющимися максимумами при 920—970—1020—1080 см⁻¹,

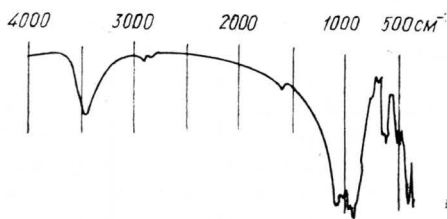


Рис. 2. ИК-спектр поглощения токкоита.

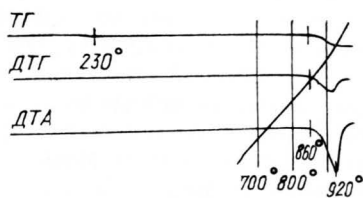


Рис. 3. Кривые ТГ, ДТА и ДТГ токкоита.

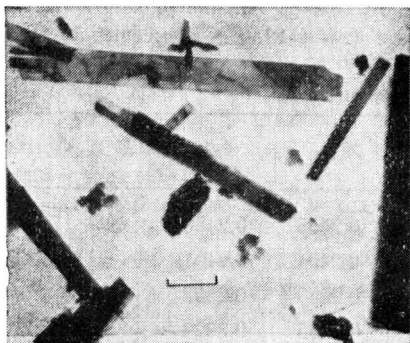


Рис. 4. Планкообразные формы микрокристаллов токкоита.

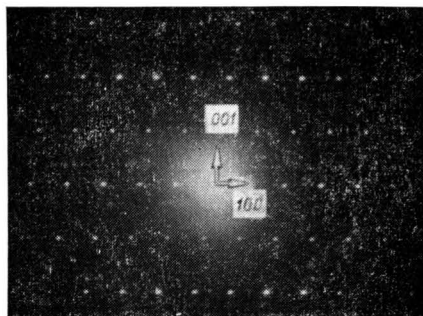


Рис. 5. Типичная микродифракционная картина от кристалла токкоита, сечение (010)*, β* — 80°.

отражающими валентные колебания Si—O в тетраэдрах SiO₄ (рис. 2). Полосы 3450 и 1595 см⁻¹ соответствуют валентным и деформационным колебаниям гидроксильной группы (ОН).

При нагревании до 860 °С минерал постепенно теряет в массе около 0,5 %, далее в интервале 860—990° на кривых ДТА и ДТГ проявляется четкий эндотермический эффект, с которым связана потеря еще 1,5 мас. % (рис. 3). Отсутствие эндотермического эффекта почти до 900 °С согласуется с данными ИК-спектроскопии, подтверждающими присутствие в токкоите воды только в виде гидроксильной группы (ОН). В результате прокаливания токкоит приобретает бледно-сиреневую окраску, очень похожую на окраску чаройта.

Рентгеновские исследования токкоита проведены на дифрактометре ДРОН-2. С учетом морфологии кристаллов получены дифрактограммы для ориентированного и неориентированного препарата, снятые в одинаковых условиях. Выделить монокристаллы токкоита для расчета параметров элементарной ячейки рентгеновскими методами невозможно, поэтому их определяли методом микродифракции электронов. Препараты, полученные из водной суспензии минерала, обработанной в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т в течение 2 мин при 22 кГц, исследовались под электронным микроскопом ЭВМ-100 ЛМ с гониометрической приставкой ГС-3, в результате чего выяснилось, что даже на микроскопическом уровне токкоит представляет собой сростки тонких планкообразных кристаллов (рис. 4).

При анализе более 30 микродифракционных картин от кристаллов токкоита, лежащих на естественных гранях, установлено, что на всех электронограммах рефлексы распределены по жосоугольному мотиву и период вдоль удлинения составляет около 0,7 нм. Наиболее часто встречающиеся и самые симметричные по распределению интенсивностей рефлексов картины от широких планок (рис. 5) принимались нами за ко-

ординатную плоскость (010)* с периодами $c \cdot \sin \beta = 0,713$ нм вдоль удлинения и под углом 100° к этому направлению, вдоль слоев, $a \cdot \sin \beta = 0,102$ нм. Эти картины получены при небольшом наклоне гониометра (около $2-3^\circ$) от исходного положения, что совместно с косоугольным мотивом распределения рефлексов на всех электронограммах указывало на триклинность ячейки. К сожалению, ограниченные технические возможности гониометра не позволили нам экспериментально установить период по третьей оси.

Принимая во внимание результаты микродифракционного исследования токкоита и особенности дифрактограммы текстурированного образца, где наиболее четко фиксируются отражения от сеток, параллельных оси удлинения, можно было проиндексировать первые отражения на дифрактограммах следующим образом: $1,25 \text{ нм} = d(010)$ или $d(020)$; $1,03 = d(100)$; $0,776 = d(110)$ или $d(120)$; $0,62 = d(111)$ или $d(101)$; $0,522 = d(111)$; $0,3567 \text{ нм} = d(002)$. Используя эти отражения в качестве опорных и испробовав указанные варианты их индексирования на ЭВМ СМ-1 по программе расчета параметров элементарной ячейки [2], для токкоита определены следующие значения параметров триклинной ячейки: $a = 1,037$ (3) нм; $b = 2,539$ (5); $c = 0,727$ (1) нм; $\alpha = 91,67^\circ$; $\beta = 100,66^\circ$; $\gamma = 92,09^\circ$ (значения углов рассчитывались с точностью до $0,01^\circ$). В этих параметрах по программе индексирования порошкограмм [1] вполне удовлетворительно проиндексирована полная дифрактограмма токкоита (табл. 2). В объеме выбранной на-

Таблица 2. Результаты расчета дифрактограммы токкоита, нм

<i>l</i>	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>	<i>l</i>	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>
10	1,25	1,27	020	10	0,2455	0,2450	$\bar{1}72$
45	1,03	1,02	100	20	0,2401	0,2401	$18\bar{2} \bar{1}33$
12	0,78	0,777	120	26	0,2369	0,2368	$\bar{3}80 \ 123$
8ш	0,62	0,623	$\bar{1}11 \ \bar{1}01$	16	0,2325	0,2324	$023 \ \bar{2}62$
42	0,52	0,522	111	12	0,2392	0,2297	$2\bar{2}3$
20	0,48	0,483	$04\bar{1} \ 121$	14	0,2248	0,2249	$411 \ \bar{2}82$
20	0,466	0,466	$220 \ 041$	14	0,2222	0,2223	$\bar{4}61 \ 262$
7	0,392	0,389	240	14	0,2196	0,2198	$182 \ 43\bar{2}$
26	0,357	0,357	002	27	0,2157	0,2157	$46\bar{1} \ \bar{4}42$
42	0,343	0,343	$\bar{1}22 \ 231$	29	0,2103	0,2103	$\bar{2}53 \ 441$
23	0,339	0,338	$\bar{3}10 \ 300$	14	0,2059	0,2058	$47\bar{1} \ 38\bar{2}$
55	0,334	0,335	$310 \ 04\bar{1}$	11	0,2008	0,2008	$153 \ \bar{2}23$
85	0,332	0,332	$\bar{2}60 \ 13\bar{2}$	7	0,1984	0,1984	$233 \ \bar{2}.10.2$
49	0,326	0,327	$\bar{1}32 \ 161$	8	0,1935	0,1935	$1.12.1 \ 163$
100	0,315	0,3149	$\bar{1}42 \ 112$	4	0,1868	0,1869	$501 \ 49\bar{1}$
85	0,3125	0,3125	$\bar{2}61 \ 12\bar{2}$	4	0,1861	0,1861	$183 \ 19\bar{3}$
62	0,3075	0,3079	$\bar{1}71 \ 26\bar{1}$	8ш	0,1799	0,1799	$273 \ \bar{3}13$
91ш	0,3044	0,3048	$\bar{3}40$	33	0,1779	0,1780	$22\bar{4} \ \bar{2}93$
30	0,2944	0,2940	$340 \ 171$	7ш	0,1757	0,1755	$58\bar{1} \ 463$
15	0,2888	0,2894	270	23	0,1712	0,1712	$193 \ \bar{5}03$
13	0,2847	0,2850	$18\bar{1}$	18	0,1673	0,1673	$620 \ 4.11.0$
10	0,2790	0,2795	$\bar{1}81$	11	0,1648	0,1648	$\bar{6}22 \ \bar{4}83$
36	0,2711	0,2711	$\bar{2}52$	13	0,1617	0,1617	$\bar{6}61 \ 52\bar{2}$
37	0,2694	0,2697	$202 \ 212$	15	0,1604	0,1604	$293 \ 16\bar{4}$
33	0,2672	0,2673	$331 \ 332$	12	0,1597	0,1596	$154 \ 18\bar{4}$
44	0,2611	0,2611	$222 \ 232$	9	0,1568	0,1568	$\bar{1}7\bar{4} \ 44\bar{3}$
13	0,2572	0,2575	$\bar{1}91$	13	0,1550	0,1551	$39\bar{3} \ 660$
20	0,2500	0,2497	$072 \ 281$	8*	0,1534	0,1533	$094 \ \bar{6}51$

ми ячейки ($V=1,878 \text{ nm}^3$) содержится четыре формульных единицы токкоита, а $d_{\text{выч}}=2,77 \text{ г/см}^3$.

На рассмотрение Комиссии по новым минералам и названиям минералов ММА представлен иной вариант написания формулы токкоита: $\text{K}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{P}_{15}(\text{OH}, \text{F})$, но при такой формуле на ячейку приходится пять формульных единиц. Многочисленные проверки показали, что кристаллографические параметры нами определены правильно — легко индицируются картины микродифракции, полученные от случайно ориентированных кристаллов. С учетом этого оставался единственный путь — изменение химической формулы минерала. Комиссия предложила нам пересчитать химический анализ на формулу $\text{K}_2\text{Ca}_7\text{Si}_{14}\text{O}_{34}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_6$ с $Z=2$, но в этом случае получается несоответствие между $d_{\text{выч}}$ ($2,63 \text{ г/см}^3$) и $d_{\text{изм}}$ ($2,76 \text{ г/см}^3$). Найденный нами вариант формулы токкоита $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_7\text{O}_{17}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$ с $Z=4$ удовлетворяет всем требованиям.

Щелочные кальциевые силикаты, к которым относятся токкоит, чароит, денисовит, канасит, мизерит и тинаксит, характеризуются близостью химического состава и физических свойств, включая параметры элементарной ячейки, что в ряде случаев создает значительные трудности при их диагностике.

По рентгеновским данным, токкоиту наиболее близок тинаксит, но у последнего существенно выше показатели преломления и двупреломления, кроме того, они значительно различаются по химическому составу.

Несмотря на близость химических составов и рентгенограмм, токкоит однозначно отличается от чароита цветом, текстурными особенностями и характером картин микродифракции.

Макроскопически и в шлифах токкоит больше всего похож на мизерит, самым надежным и простым критерием их отличия является знак удлинения, всегда отрицательный у мизерита.

Минерал назван по месту находки.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить сотрудников Института геологии ЯФ СО АН СССР В. Ф. Махотку и Д. А. Кулагину за определение состава минерала, а также Т. Ф. Тронину — за съемку многочисленных вспомогательных дебаграмм.

Эталонный образец токкоита передан в минералогический музей Института геологии и геофизики СО АН СССР г. Новосибирска.

SUMMARY. New mineral, tokkoite, is met in charoitites of the southern part of the Murunian alkaline massif as radial-beam columnar aggregates forming monomineral zones or schlieren-like phenocrysts in which this mineral associates with charoite, tinaksite, miserite, aegirine and potash feldspar. The colour of mineral is light-yellow, vitreous lustre, hardness — 4-5, density — 2.76 g/s^3 . Tokkoite is biaxial, positive ($2V \approx 38^\circ$). Refractive indices: $n_g=1.577$, $n_p=1.570$; dispersion of optic axes is weak by the scheme $r < v$. Chemical composition determined by means of microprobe and classical wet method is calculated for the formula $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_7\text{O}_{17}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$, triclinic syngony, parameters of a unit cell: $a=1.037$ (3) nm; $b=2.539$ (5); $c=0.727$ (1) nm; $\alpha=91.67^\circ$, $\beta=100.66^\circ$; $\gamma=92.09^\circ$; $V=1.878 \text{ nm}^3$; $Z=4$. The mineral is named after location (the water shed of the Chary and Tokko rivers).

1. Антошульский А. Г., Нахмансон М. С. Индицирование порошковых рентгенограмм в режиме диалога с ЭВМ // Аппаратура и методы рентген. анализа.—1984.— Вып. 33.— С. 35—42.
2. Нахмансон М. С., Антошульский А. Г. Методика расчета параметров элементарной ячейки по рентгенограммам порошков с помощью ЭВМ // Аппаратура и методы рентген. анализа.—1984.— Вып. 33.— С. 27—35.

Ин-т геологии Якут. фил. Сиб. отд-ния АН СССР,
Якутск

Поступила 09.09.85