

© Н. В. ЧУКАНОВ,* Ш. МЁККЕЛЬ,** Р. К. РАСЦВЕТАЕВА,*** А. Е. ЗАДОВ****

**ГРАЙФЕНШТЕЙНИТ $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —
НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ГРАЙФЕНШТЕЙНА, САКСОНИЯ¹**N. V. CHUKANOV, S. MÖCKEL, R. K. RASTSVETAeva, A. E. ZADOV.
GREIFENSTEINITE $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — A NEW MINERAL
FROM GREIFENSTEIN, SAXONY

* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., п. Черноголовка

** Alpha-geophysik in Sachsen, Neudorfer Str. 18, D-09629 Burkhardtsdorf

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

**** НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 1

A new mineral greifensteinite, Fe-dominant analog of roschelite and zanazziite, has been found in Li-rich granite pegmatite at Greifenstein, in Saxony (Germany) together with albite, potassic feldspar, roschelite, viitaniemiite, childrenite, quartz, apatite, herderite, elbaite and montmorillonite. The mineral forms olive green radiated aggregates up to 5 mm in size. Greifensteinite is brittle; Mohs' hardness 4.5, cleavage good on {100}; biaxial, negative, $\alpha = 1.624(2)$, $\beta = 1.634(2)$, $\gamma = 1.638(2)$, $D_{\text{calc}} = 2.95(2)$ g/cm³, $D_{\text{meas}} = 2.93(2)$ g/cm³. The crystal structure is studied, $R = 0.047$. Greifensteinite is monoclinic, space group $C2/c$, $a = 15.903(7)$, $b = 11.885(7)$, $c = 6.677(3)$ Å, $\beta = 94.68(4)^\circ$. Chemical composition (microprobe; BeO was determined using atomic absorption spectrometry; H₂O — by thermogravimetric procedure in vacuum, mass %): CaO 9.98, MgO 0.34, MnO 5.56, FeO 22.42, Al₂O₃ 1.05, P₂O₅ 38.36, BeO 9.24, H₂O 13.6, total 100.55. By Mössbauer spectroscopic data all iron is present as Fe²⁺. Empirical formula: $\text{Ca}_{0.99}\text{Be}_{2.05}(\text{Fe}_{1.73}\text{Mn}_{0.44}\text{Al}_{0.11}\text{Mg}_{0.05})\text{E}_{2.33}[\text{PO}_4]_3(\text{OH})_{1.86} \cdot 3.26\text{H}_2\text{O}$. Simplified formula: $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 4$). Strong lines of X-ray powder diffraction pattern, d (Å, hkl) are: 9.48(10, 110), 5.94(8, 020), 3.96(9, 400), 2.982(7, 202), 2.783(8, 240), 2.638(7, 600). $1-K_p/K_c = 0.006$. Type material is deposited at the Museum für Mineralogie and Geologie (Staatliche Naturhistorische Sammlungen) in Dresden, Germany.

Бериллиевый фосфат рошерит был впервые описан в гранитных пегматитах месторождения Грайфенштейн (Greifenstein) в Саксонии (Slavík, 1914; Lindberg, 1958) как моноклинный пр. гр. $C2/c$ минерал с формулой $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Be}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Позже (Fanfani e. a., 1977) было показано, что наряду с моноклинной существует триклинная (пр. гр. $C1$) модификация этого минерала, для которой на основании структурных данных предложена формула $(\text{Me}_{2/3}^{3+} \square_{1/3}) \square_1 \text{Ca}_2\text{Me}_4^{2+}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где \square — вакансия. Для моноклинного же рошерита по аналогии с его структурно изученным Mg-доминантным аналогом (впоследствии получившим название «занациит») предложена кристаллохимическая формула $(\text{Me}_{2/3}^{3+} \square_{1/3})_2 \text{Ca}_2\text{Me}_4^{2+}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fanfani e. a., 1977). Как в типовом моноклинном рошерите из Саксонии, так и в структурно изученном триклинном «рошерите» из Фут Майн (Foote Mine — Северная Каролина, США) среди катионов Me^{2+} преобладает марганец.

Неоднократно под названием «рошерит» описывались также железистые аналоги моноклинного рошерита — из Nevel Quarry (Мэн, США) и Sapucaia (Минас Жерис, Бразилия) (Lindberg, 1958) и из Gunnislake (Корнуолл, Великобритания) (Clark e. a., 1983). Соотношение Mn:Fe в данной группе минералов варьирует в широких пределах — от 0.86:0.14 для собственно рошерита из типового месторождения Грайфенштейн (данные авторов) до 0.015:0.985 (Clark e. a., 1983).

В настоящей работе проведено более полное изучение железистого аналога моноклинного рошерита из гранитного пегматита месторождения Грайфенштейн (Саксония, Германия). Минерал получил название **грайфенштейнит** (по месту находки).

Грайфенштейнит найден в миароловых полостях в ассоциации с альбитом, калиевым полевым шпатом, рошеритом, виитаньемиитом, чилдренитом, кварцем, апатитом, гердеритом, эльбаитом, монтмориллонитом. Минерал образует субпараллельные

¹ Рассмотрено КНМНМ ВМО 27 июня 2001 г. Утверждено КНМНМ ММА 4 октября 2001 г.

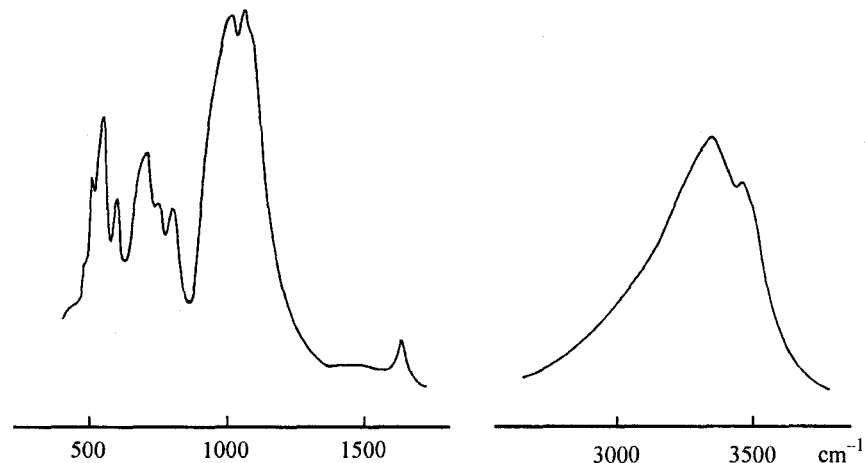


Рис. 1. ИК-спектр грайфенштейнита.

Fig. 1. IR spectrum of greifensteinit.

и радиально-лучистые агрегаты плохо образованных кристаллов темно-оливкового цвета размером до 5 мм. Хрупкий, твердость по Моосу 4.5, спайность не наблюдается, излом неровный. В направлении {100} проявляется отдельность, обусловленная щелевидными полостями типа отрицательных кристаллов.

Грайфенштейнит оптически отрицательный, двуосный; $n_p = 1.624(2)$, $n_m = 1.634(2)$, $n_g = 1.638(2)$ ($X = b$). Плеохроизм по N_p — светлый голубовато-зеленый, по N_m — светло-зеленый, по N_g — буро-зеленый.

По ИК-спектру (рис. 1) грайфенштейнит близок к рошериту и занациниту; волновые числа полос (см^{-1} ; с — сильная полоса; пл — плечо): 3450, 3345 с, 1658, 1110 пл, 1079 с, 1032 с, 960 пл, 813, 760, 720 с, 695 пл, 610, 559 с, 523, 490, 440 пл. Присутствие в ИК-спектре полосы (H—O—H)-деформационных колебаний при 1658 см^{-1} однозначно свидетельствует о присутствии молекул воды в структуре минерала. Сильная полоса при 720 см^{-1} относится к валентным колебаниям тетраэдров BeO_4 .

Кристаллическая структура грайфенштейнита (рис. 2) изучена на монокристалльном зерне размером $0.2 \times 0.13 \times 0.07 \text{ мм}$, $R = 0.047$. Минерал моноклинный, пространственная группа $C2/c$, $a = 15.903(7)$, $b = 11.885(7)$, $c = 6.677(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.68(4)^\circ$, $V = 1257.8(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Грайфенштейнит изоструктурен с занацинитом $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Mg,Fe})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fanfani e. a., 1975; Leavens e. a., 1990). Основу его структуры составляют четверные кольца, образованные двумя тетраэдрами PO_4 и двумя — BeO_4 . Кольца соединяются между собой в цепочки в направлении диагонали AC дополнительными тетраэдрами PO_4 . Связь между тетраэдрическими цепочками осуществляется через пары сочлененных по ребру октаэдров $M1$ и через колонки вершинно-связанных более крупных октаэдров $M2$, причем последние заселены не полностью. Кальций координирован двумя молекулами воды, одной группой OH и четырьмя атомами кислорода. Кристаллохимическая формула грайфенштейнита: ${}^{\text{VII}}\text{Ca}(\square, \text{Mn, Fe}^{2+})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn, Al})_2\text{Be}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 4$).

Вычисленная плотность минерала $2.95(2) \text{ г/см}^3$, плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания, $2.93(2) \text{ г/см}^3$.

Химический состав голотипного образца грайфенштейнита (микронзонд, среднее из 5 анализов; для BeO — атомная абсорбционная спектроскопия; для H_2O — вакуумная термогравиметрия) и других образцов минералов ряда грайфенштейнит—рошерит из Грайфенштейна приведен в табл. 1. Трехвалентное железо не обнаружено: в мёссбауэровском спектре присутствует только дублет Fe^{2+} (рис. 3). Эмпирическая формула голотипного грайфенштейнита (обр. 1 в табл. 1) в расчете на $(\text{PO}_4)_3$:

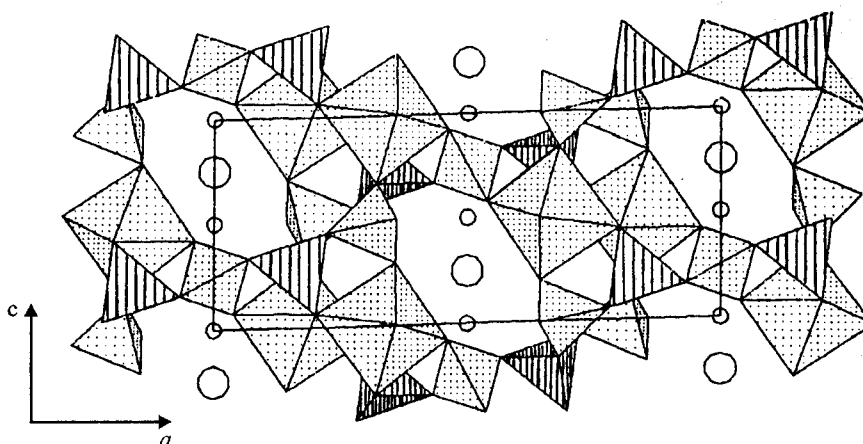


Рис. 2. Кристаллическая структура грайфенштейнита: проекция (010).

Октаэдры соответствуют позиции железа M1, существенно вакантная позиция M2 показана мелкими кружками, атомы Ca — крупными кружками, тетраэдры BeO₄ выделены штриховкой.

Fig. 2. Crystal structure of greifensteinit: (010) projection. Octahedra correspond to the site M1 occupied by Fe; small circles indicate essentially vacant M2 site; large circles correspond to Ca atoms; BeO₄ tetrahedra are shown by shading.

$\text{Ca}_{0.99}\text{Be}_{2.05}(\text{Fe}_{1.73}^{2+}\text{Mn}_{0.44}^{2+}\text{Al}_{0.11}\text{Mg}_{0.05})[\text{PO}_4]_3(\text{OH})_{1.86} \cdot 3.26\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 4$). Упрощенная формула: $\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 2$).

Эмпирические формулы других членов ряда грайфенштейнит—рошерит из Грайфенштейна (см. табл. 1) в расчете на $\text{Be}_2[\text{PO}_4]_3$, в предположении о том, что все железо присутствует в двухвалентном состоянии:

$(\text{Ca}_{0.98}\text{Ba}_{0.02})\text{Be}_2(\text{Fe}_{1.09}^{2+}\text{Mn}_{1.00}^{2+}\text{Al}_{0.15}\text{Mg}_{0.05})[\text{PO}_4]_3(\text{OH})_{1.73} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (обр. 2, периферическая часть сферолита);

$(\text{Ca}_{0.93}\text{Ba}_{0.06})\text{Be}_2(\text{Mn}_{1.11}^{2+}\text{Fe}_{1.02}^{2+}\text{Mg}_{0.08}\text{Al}_{0.06})[\text{PO}_4]_3(\text{OH})_{1.58} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (обр. 2, центральная часть сферолита);

$\text{Ca}_{0.99}\text{Be}_2(\text{Mn}_{1.87}^{2+}\text{Fe}_{0.31}^{2+}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.02})[\text{PO}_4]_3(\text{OH})_{1.59} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (обр. 3).

Таблица 1

Химический состав (мас. %) грайфенштейнита и рошерита из Грайфенштейна

Chemical composition of greifensteinit and roscherite from Greifenstein

Компонент	Грайфенштейнит, обр. 1 (голотип)	Грайфенштейнит, обр. 2 (периферическая часть сферолита)	Рошерит, обр. 2 (центральная часть сферолита)	Рошерит, обр. 3
MgO	0.34	0.38	0.57	0.14
CaO	9.98	9.84	9.39	9.94
BaO	He обн.	0.44	1.73	He обн.
FeO	22.42	14.05	13.12	3.95
MnO	5.56	12.64	14.21	23.64
Al ₂ O ₃	1.05	1.35	0.57	0.61
P ₂ O ₅	38.36	38.07	38.27	38.40
BeO	9.24	—	—	—
H ₂ O	13.6	—	—	—
Сумма	100.55	76.77	77.86	76.68

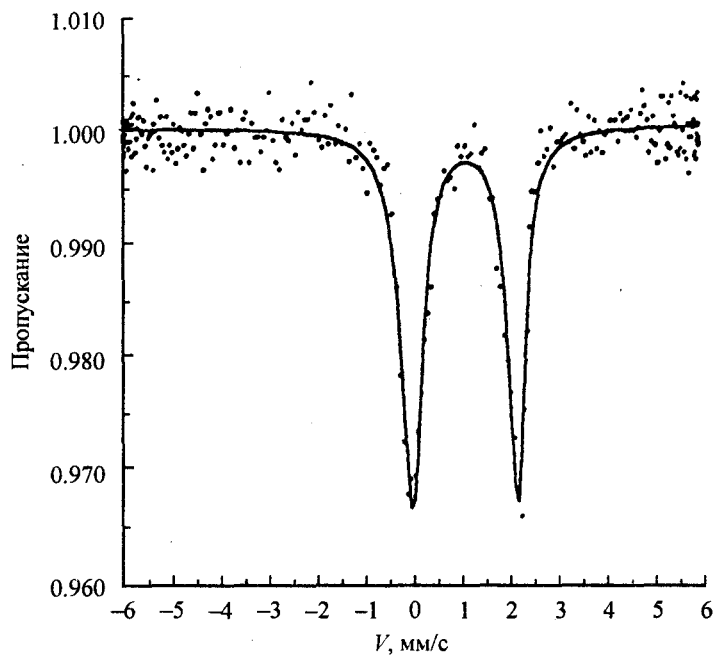


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр грайфенштейнита.

Fig. 3. Mössbauer spectrum of greifensteinite.

Таблица 2

Рентгенографические данные для грайфенштейнита

X-ray powder diffraction data for greifensteinite

<i>I</i>	$d_{изм}, \text{Å}$	$d_{выч}, \text{Å}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{изм}, \text{Å}$	$d_{выч}, \text{Å}$	<i>hkl</i>
10	9.48	9.51	110	2	2.354	2.353	$\bar{3}32$
8	5.94	5.94	020	4	2.235	2.241	332
1	5.31	5.28	300	5	2.221	2.224	710
6	4.82	4.83	310	2	2.181	2.170	512
1	4.46	4.43	021	4	2.052	2.050	$\bar{5}32$
9	3.96	3.96	400	2	1.981	1.981	800, 060
1	3.85	3.84	130	1	1.768	1.767	$\bar{8}02$
4	3.32	3.33	002	1	1.740	1.742	910
6	3.068	3.063	510	2	1.702	1.702	062
7	2.982	2.982	202	2	1.662	1.664	004
4	2.904	2.903	022	2	1.647	1.648	840
4	2.838	2.840	$\bar{3}12$	1	1.612	1.610	$\bar{3}14$
8	2.783	2.782	240	1	1.584	1.585	660
7	2.638	2.642	600	1	1.542	1.541	462
1	2.541	2.541	$\bar{1}32$	2	1.493	1.493	$\bar{9}32$
1	2.491	2.491	132	3	1.391	1.391	480
5	2.412	2.414	620				

Таблица 3

Сравнительные данные для грайфенштейнита и родственных ему минералов
Comparative data for greifensteinite and related minerals

Характеристика	Грайфенштейнит (обр. 1)	Грайфенштейнит?	Рошерит	Рошерит (обр. 3)	Занацитт	«Триклинный рошерит»
Упрощенная формула	$\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn})_{2.5-3}\text{Be}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{2-3} \cdot 3-2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Be}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Be}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Me}_{2/3}^{3+}\square_{1/3})\square_1\text{Ca}_2\text{Me}_4^2\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C1</i>
<i>a</i> , Å	15.90	15.83	15.88	15.90	15.87	15.92
<i>b</i> , Å	11.885	11.88	11.90	11.88	11.85	11.965
<i>c</i> , Å	6.68	6.62	6.66	6.69	6.605	6.74
α , °	90	90	90	90	90	91.07
β , °	94.68	95	94.7	94.7	95.35	94.35
γ , °	90	90	90	90	90	89.99
<i>Z</i>	2	4	4	2	2	2
Сильные линии рентгенограммы <i>d</i> , Å (<i>I</i>)	9.48 (10), 5.94 (8), 3.96 (9), 2.982 (7), 2.783 (8), 2.638 (7)	9.42 (9), 5.88 (6), 3.32 (3.5), 3.156 (10), 2.771 (7), 2.628 (6)	9.58 (9), 5.96 (10), 4.84 (4), 3.18 (7), 2.796 (5), 2.652 (4)	9.54 (10), 5.89 (9), 4.82 (8), 3.18 (10), 2.771 (9), 2.639 (10)	9.50 (9), 5.91 (10), 3.16 (7), 3.05 (5), 2.766 (5), 2.682 (4)	
<i>n_p</i>	1.624	1.628	1.636		1.606	
<i>n_m</i>	1.634	1.644	1.641		1.610	
<i>n_g</i>	1.638	1.650	1.651		1.620	
<i>D_{изм}</i>	2.93	2.96	2.93		2.76	
Mn:Fe:Mg	0.20:0.78:0.02	0.015:0.985:0	0.59:0.41:0	0.85:0.14:0.01	0.05:0.33:0.62	0.90:0.09:0.01
Месторождение	Грайфенштейн, Саксония, Германия	Гуннислэйк, Корнуолл, Англия	Грайфенштейн, Саксония, Германия	Грайфенштейн, Саксония, Германия	Лавра да Ила, Минас-Жераис, Бразилия	Фу Майн, Северная Каролина, США
Литературная ссылка	Настоящая работа	Clark e. a., 1983	Lindberg, 1958; ASTM 11-355	Настоящая работа	Leavens e. a., 1990	Fanfani e. a., 1977

Дебаграмма грайфенштейнита ($\text{Fe}_{K\alpha}$ -излучение, диаметр камеры 86 мм, эталон — кремний) хорошо индицируется в пространственной группе $C2/c$ с параметрами моноклинной ячейки, найденными для монокристалла (табл. 2). Сходимость химического состава, оптических констант и плотности по Гладстону—Дейлу хорошая: $1 - K_p/K_c = 0.006$.

Как отмечалось выше, грайфенштейнит может рассматриваться как Fe^{2+} -доминантный член группы изоструктурных минералов, включающей также рошерит (моноклинный) и занациит. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие факты.

1. Близость эмпирических формул грайфенштейнита (обр. 1) и рошерита (обр. 3) из Грайфенштейна, отличающихся главным образом соотношением $\text{Mn}:\text{Fe}$ (соответственно 0.20:0.78, и 0.85:0.14, см. табл. 3).

2. Существование промежуточных по составу разновидностей, а также кристаллов, содержащих Fe - и Mn -доминантные зоны (обр. 2 в табл. 1).

3. Сходство рентгенограмм порошка и физических свойств грайфенштейнита и рошерита (табл. 2, 3).

Сравнительные характеристики этих минералов, в том числе данные, полученные в настоящей работе для высокомарганцевого рошерита из Грайфенштейна, приведены в табл. 1. Так называемый «триклинный рошерит» (Fanfani *et al.*, 1977), вероятно, должен рассматриваться как самостоятельный минеральный вид. Эталонный образец грайфенштейнита находится на хранении в Государственном музее минералогии и геологии (Дрезден, ФРГ).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 01-05-64739).

Список литературы

- Clark A. M., Fejer E. E., Couper A. G., von Knorring O., Turner R. W., Barstow R. W. Iron-rich roschelite from Gunnislake, Cornwall // *Miner. Mag.* 1983. Vol. 47. N 342. P. 81—83.
- Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P. F., Zanzari A. R. The crystal structure of roschelite // *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.* 1975. Vol. 22. P. 266—277.
- Fanfani L., Zanazzi P. F., Zanzari A. R. The crystal structure of triclinic roschelite // *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.* 1977. Vol. 24. P. 169—178.
- Leavens P. B., White J. S., Nelen Y. A. Zanzaziite a new mineral from Minas Gerais, Brazil // *Miner. Record.* 1990. Vol. 21. P. 413—417.
- Lindberg M. L. The beryllium content of roschelite from the Sapucaia Pegmatite Mine, Minas Gerais, Brazil, and from other localities // *Amer. Miner.* 1958. Vol. 43. N 9. P. 824—838.
- Slavík F. Neue Phosphate vom Greifenstein bei Ehrenfriedersdorf // *Akad. Ceska, Bull. intern. Acc. Sc. Bohême.* 1914. N 4. P. 108—123.

Поступила в редакцию
26 декабря 2001 г.