

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.752.13 + 548.736.453

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,** И. М. КУЛИКОВА,*** Н. В. ЗУБКОВА,*
О. Д. КРОТОВА,* Н. И. СОРОКИНА,**** д. чл. Д. Ю. ПУЩАРОВСКИЙ*

НОВЫЙ МИНЕРАЛ БАРИООЛЬГИТ $Ba(Na, Sr, REE)_2Na[PO_4]_2$ И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, I. M. KULIKOVA, N. V. ZUBKOVA, O. D. KROTOVA, N. I. SOROKINA,
D. Yu. PUSHCHEVSKY. NEW MINERAL BARIO-OLGITE, $Ba(Na, Sr, REE)_2Na[PO_4]_2$
AND ITS CRYSTAL STRUCTURE

* Московский университет, 119899, Москва, Воробьевы горы

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

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

**** Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр-т, 59

New mineral bario-oligite, Ba-dominant analogue of oligite, was found in hyperagpaite pegmatite «Palitra» at Mt. Kedykverpakhk, Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. It is associated with manaksite, natrosilite, villiaumite, aegirine, ussingite, sodalite, serandite, chkalovite, vuonnemite, etc. It occurs as grains up to 1.5×1 cm, rarely pyramidal-prismatic crystals (class 3) formed by faces: $\{100\}$, $\{-100\}$, $\{101\}$, $\{-101\}$, $\{10-1\}$ and $\{-10-1\}$. Transparent, light green, streak white, lustre vitreous. Brittle, cleavage not observed. Mohs' hardness 4–4.5. Measured density 4.00, calculated 3.986 g/cm^3 . Optically uniaxial, negative, ω 1.628, ε 1.623. Chemical composition (electron probe, wt%) is: Na_2O 14.78, K_2O 0.87, CaO 0.32, SrO 16.57, BaO 31.17, MnO 0.39, La_2O_3 2.41, Ce_2O_3 1.90, Pr_2O_3 0.10, Nd_2O_3 0.16, SiO_2 0.08, P_2O_5 31.77, total 100.52. The empirical formula calculated on O_8 is: $(Na_{2.14}K_{0.08}Ca_{0.03}Mn_{0.02}Sr_{0.72}Ba_{0.91}La_{0.07}Ce_{0.05})_{\Sigma 4.02}P_{2.01}O_8$. The simplified formula ($Z = 1$): $Ba(Na, Sr, REE)_2Na[PO_4]_2$. Trigonal, $P3$. Unit cell dimensions: $a = 5.549(1)$, $c = 7.032(2)$ Å, $V = 187.5(1)$ Å³. The strongest reflexes of X-ray powder pattern (d , Å— $I[hkl]$) are: 7.044–22[001], 3.964–60[101, 011], 2.839–100[012], 2.774–100[110], 1.984–40[202], 1.611–26[21–2, 122]. IR spectrum is given. The crystal structure was refined on single crystal, $R = 0.038$. Isostructural with oligite but different cation distribution has been found. Isomorphism $2Sr^{2+} \leftrightarrow Na^+ + REE^{3+}$ allows to suppose an existence of the compound $NaBa(Na_{1.5}REE_{0.5})[PO_4]_2$ as Sr-free end-member of the oligite — bario-oligite series. Type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

Барий и стронций часто рассматриваются в геохимии вместе как элементы с близким поведением. Однако их сходство проявляется далеко не всегда. В частности, формы концентрирования этих элементов в агпаитовых массивах различны. В щелочных магматических породах барий главным образом рассеян в полевых шпатах, где он замещает калий, и в гораздо меньших количествах содержится в минералах стронция (в первую очередь в лампрофиллите). Основная масса стронция в этих породах присутствует в виде изоморфной примеси в кальциевых и натриевых минералах — в апатите, эвдиалите, лопарите, амфиболах. Геохимически значимые концентрации его собственного минерала — лампрофиллита — встречаются сравнительно нечасто. В пегматитах агпаитовых массивов барий и стронций образуют де-

¹ Рассмотрено КНМНМ ВМО 1 декабря 2002 г. Утверждено КНМНМ ММА 4 апреля 2003 г.

сятки собственных минералов, в большинстве из которых изоморфная смесимость этих элементов ограничена. Характерные концентраты стронция, бедные барием — нордит, анкилит, члены группы эвдиалита, томсонит и др.; минералы, накапливающие барий практически без стронция — щербаковит, лабунцовит, лейкофенит, эдингтонит и др. Однако в этих объектах известен и ряд минералов, для которых типичен широкий изоморфизм между барием и стронцием. Это члены серии лампрофиллит—баритолампрофиллит, представители групп пирохлора, бербанкита и маккельвиита.

Для относительно высокотемпературных ассоциаций ультраагпаитовых пегматитов характерны безводные фосфаты натрия и стронция — беловит $\text{Sr}_3\text{NaREE}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и ольгит $\text{Na}(\text{Sr},\text{Ba})\text{PO}_4$ (Хомяков и др., 1980; Хомяков, 1990; Пеков, 2001). Недавно у них обнаружены бариевые аналоги. Так, в щелочном комплексе Илимаусак в Южной Гренландии открыт изоструктурный с беловитом куаннерсуит-(Ce), $\text{Ba}_3\text{NaCe}(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$, а в настоящей статье охарактеризован барий-доминантный аналог ольгита. Этот минерал изучен нами из Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове и получил название **баривоольгит** (bario-oligite).

Условия нахождения. Баривоольгит найден в ультраагпаитовом пегматите «Палитра», вскрытом летом 2002 г. подземной выработкой на горе Кедыкверпахк в северо-западной части Ловозерского массива. Это крупнейший «сухой» ультраагпаитовый пегматит Ловозера: поздняя гидротермальная деятельность в нем практически не получила развития, и поэтому сохранились в свежем виде все ранние безводные гиперщелочные минералы. Пегматит имеет форму толстой линзы протяженностью 7 м при мощности более 1.5 м и залегает в породах расслоенного уртит-фойяит-луявритового комплекса. «Палитра» обладает зональностью. Вдоль верхнего контакта наблюдается оторочка нефелина мощностью до 12 см, которая книзу сменяется арфведсонито-эвдиалито-эгирино-микроклиновой зоной. Между крупными обособлениями главных минералов располагаются агрегаты нефелина, содалита, лоренценита, лампрофиллита и виллиомита. Эта зона мощностью до 1.5 м составляет более 70 % от всего вскрытого объема пегматита. Внутри ее локализованы гнезда, достигающие 1×0.7 м и сложенные комплексом самых высокощелочных минералов. Главными составляющими этой зоны являются содалит, анальцит, уссингит, виллиомит и натросилит, который образует индивиды до 30 см. В существенных количествах здесь находятся манаксит, микроклин, ломоносовит и натролит, а в качестве второстепенных компонентов присутствуют эгирин, вуоннемит, серандит, капустинит, сфалерит и стенструпин-(Ce). Акцессорные минералы — нордит-(Ce), ферронордит-(Ce), витусит-(Ce), фосинаит-(Ce), беловит-(Ce), баривоольгит, баритолампрофиллит, борнеманит, казаковит, манганнептунит, чкаловит, торостенструпин, налипоит, галенит, вюртцит, лёллинит, бартонит, хлорбартонит, троилит и др. Наиболее поздняя минерализация представлена незначительными количествами захаровита и ревидита. Баривоольгит приурочен к манаксито-виллиомито-натросилитовым гнездам, причем наиболее часто его обособления находятся непосредственно внутри манаксита, кристаллы которого достигают здесь размера 20×8 см (!), или на его границе с натросилитом, виллиомитом, эгирином, вуоннемитом и чкаловитом. Весь парагенезис, содержащий новый минерал, представлен безводными минералами, включая крайне неустойчивые в присутствии H_2O натросилит и манаксит, и, вероятно, образовался путем кристаллизации последних порций пересыщенного Na и F «сухого» пегматитового расплава при температурах приблизительно 300—350 °С.

Морфология и свойства. Баривоольгит дает зерна неправильной формы, обычно изометричные или уплощенные. Иногда они имеют шестиугольное сечение, а в размерах достигают 1.5×1 см. Очень редко встречаются вросшие в виллиомит ограниченные кристаллы (класс симметрии 3) длиной до 3 мм, вытянутые вдоль главной оси и образованные гранями тригональных призм $\{100\}$ и $\{T00\}$ и тригональных пирамид $\{101\}$, $\{T01\}$, $\{10T\}$ и $\{T0T\}$ (рис. 1). Визуально они напоминают кристаллы кварца, а неравное развитие граней разных пирамид на головках подчеркивает примитивную симметрию минерала.

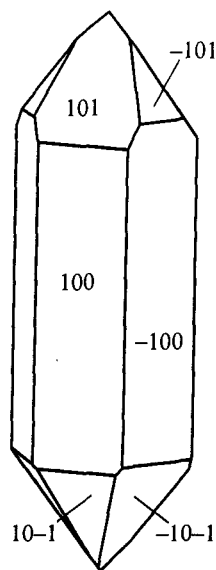


Рис. 1. Кристалл бариоольгита.

Fig. 1. Bario-oligite crystal.

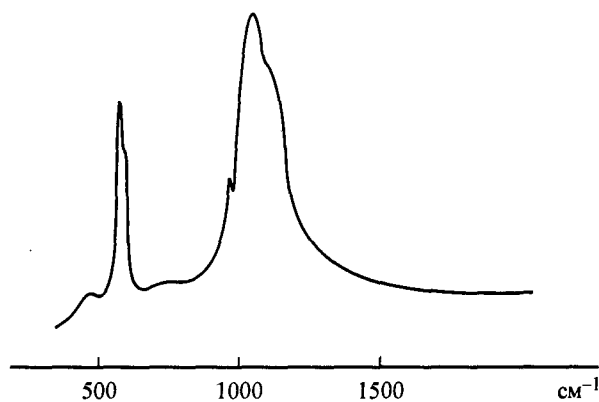


Рис. 2. ИК-спектр бариоольгита.

Fig. 2. IR spectrum of bario-oligite.

Бариоольгит — прозрачный минерал светло-зеленого цвета, с белой чертой и стекляннм блеском. В коротковолновых ультрафиолетовых лучах он проявляет яркую розово-оранжевую люминесценцию, а в длинноволновых — очень слабую розово-красную. Минерал хрупкий, твердость по Моосу 4—4.5. Спайность макроскопически не наблюдается, но под микроскопом видны два направления несовершенной спайности: по (001) и (hk0). Излом неровный. Плотность, измеренная методом уравнивания в тяжелых жидкостях, составляет 4.00(5), вычисленная — 3.986 г/см³. Оптически одноосный, отрицательный, $n_c = 1.623(2)$, $n_o = 1.628(2)$. Под микроскопом бесцветный, не плеохроирует.

ИК-спектр бариоольгита (рис. 2) близок к спектру ольгита. Оба спектра очень простые и содержат лишь по три максимума поглощения в области 400—1200 см⁻¹: 1035, 946, 563 см⁻¹ (подчеркнуты наиболее интенсивные полосы). Сдвиг всех полос в спектре бариоольгита в низкочастотную область по сравнению с ольгитом (табл. 1) — результат замещения Sr более крупным катионом Ba. Отсутствие полос поглощения в областях 1200—1700 и 3000—3800 см⁻¹ указывает на то, что минерал не содержит карбонатных, боратных и гидроксильных групп, а также молекул воды.

Химический состав бариоольгита определен электронно-зондовым методом (Camebax micro beam, 15 кВ, 30 нА, анализ в режиме раstra, пучок расфокусирован до площадки 10 × 10 мкм). Средние по 12 точкам значения содержаний компонентов (мас.%; в скобках даны стандартные отклонения): Na₂O 14.78(0.4), K₂O 0.87(0.1), CaO 0.32(0.05), SrO 16.57(0.2), BaO 31.17(0.5), MnO 0.39(0.05), La₂O₃ 2.41(0.5), Ce₂O₃ 1.90(0.5), Pr₂O₃ 0.10(0.1), Nd₂O₃ 0.16(0.1), SiO₂ 0.08(0.05), P₂O₅ 31.77(0.4), сумма 100.52. Содержания Mg, Fe, Zn, Pb, Al, Y, Th, U, F, Cl, лантаноидов тяжелее Nd — ниже пределов обнаружения. Состав минерала выдержанный, без существенных вариаций. Эмпирическая формула, рассчитанная на O = 8 (Z = 1): $(\text{Na}_{2.14}\text{K}_{0.08}\text{Ca}_{0.03}\text{Mn}_{0.02}\text{Sr}_{0.72}\text{Ba}_{0.91}\text{La}_{0.07}\text{Ce}_{0.05})_{\Sigma 4.02}\text{P}_{2.01}\text{O}_8$.

Рентгеновские данные. Рентгеновское исследование монокристалла бариоольгита выявило его тригональную симметрию, а уточнение кристаллической структуры подтвердило принадлежность минерала к пр. гр. P3, характерной для ольгита (Соколова и др., 1984). Кристаллографические характеристики, а также основные параметры эксперимента и уточнения структуры бариоольгита приведены в табл. 2,

Сравнительная характеристика ольгита и бариоольгита
Comparative characteristics of olgite and bario-olgite

Характеристика	Ольгит	Бариоольгит
Развернутая структурная формула ($Z=1$)	$(\text{Sr}_{0.52}\text{Ba}_{0.48})(\text{Sr}_{0.58}\text{Na}_{0.42})(\text{Na}_{0.81}\text{Sr}_{0.19})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$	$(\text{Ba}_{0.94}\text{K}_{0.06})(\text{Na}_{0.50}\text{Sr}_{0.28}\text{REE}_{0.18}\text{Ca}_{0.04})(\text{Na}_{0.62}\text{Sr}_{0.38})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$
Идеализированная формула ($Z=1$)	$(\text{Sr}, \text{Ba})(\text{Sr}, \text{Na})(\text{Na}, \text{Sr})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$	$\text{Ba}(\text{Na}, \text{Sr}, \text{REE})(\text{Na}, \text{Sr})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$
Преобладающие катионы (по позициям)		
<i>M1</i>	Sr	Ba
<i>M2</i>	Sr	Na
<i>M3</i>	Na	Na
<i>M4</i>	Na	Na
Упрощенная брутто-формула для конечного члена	$\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Na})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$ (конечный член без Ba, REE)	$\text{Ba}(\text{Na}_{1.5}\text{REE}_{0.5})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$ (конечный член без Sr)
Симметрия, пространственная группа	Тригональная, <i>P3</i>	Тригональная, <i>P3</i>
Параметры элементарной ячейки:		
<i>a</i> , Å	5.565	5.549
<i>c</i> , Å	7.050	7.032
<i>V</i> , Å ³	189.1	187.5
Плотность, г/см ³	3.94	4.00
Оптические данные	Одноосный (-)	Одноосный (-)
<i>n_e</i>	1.623	1.628
<i>n_p</i>	1.619	1.623
Главные линии порошкограммы, <i>d</i> , Å— <i>l</i>	3.97—41 2.842—100 2.763—100 1.982—63 1.607—37	3.964—60 2.839—100 2.774—100 1.984—40 1.611—26
Частоты полос поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹	575 955 1065	563 946 1035
Источники	Хомяков и др., 1980; Соколова и др., 1984	Настоящая работа

координаты и температурные параметры атомов даны в табл. 3, а состав позиций и межатомные расстояния в координационных полиэдрах — в табл. 4.

По порошковой рентгенограмме (табл. 5) бариоольгит близок к ольгиту. Вычисленные из порошковых данных размеры элементарной ячейки нового минерала следующие: $a = 5.549(1)$, $c = 7.032(2)$ Å, $V = 187.5(1)$ Å³. Незначительная разница в величинах параметров ячеек бариоольгита и ольгита (табл. 1) связана с компактностью «сверхплотнейших» структур глазеритового типа, которая обуславливает незначительные вариации в межатомных расстояниях, а значит и в размерах полиэдров при катионных изоморфных замещениях (Moore, 1976; Соколова и др., 1990). В то же время замена стронция барием — катионом со значительно большим атомным номером — заметно сказывается на частотах полос поглощения в ИК-спектрах, плотности и показателях преломления (табл. 1). Небольшое уменьшение величин межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки бариоольгита по сравнению с ольгитом (Хомяков и др., 1980; Соколова и др., 1984, 1990), скорее всего, является следствием того, что существенная часть (>15 %) крупных катионов Ba и Sr в новом минерале замещена более мелкими — Na, REE, Ca и Mn.

Кристаллическая структура и сравнительная кристаллохимия. В качестве исходной модели для уточнения кристаллической структуры бариоольгита

Таблица 2

Кристаллографические характеристики барнольгита и данные эксперимента
по уточнению его кристаллической структуры

Crystallographic characteristics of bario-oligite and experimental data to improve its crystal structure

Параметры элементарной ячейки, * Å	$a=5.541(2)$ $c=7.020(3)$
Объем элементарной ячейки, * Å ³	$V=186.6$
Пространственная группа	$P3$
Излучение; λ , Å	$Mo_{K\alpha}$, 0.71069
μ , мм ⁻¹	9.995
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4F
Область съемки	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 13$
Θ_{\max} , град.	45
Общее число отражений	1536
Число независимых отражений, $ F_{hkl} > 4\sigma F_{hkl} $	601
Число уточняемых параметров	73
Факторы расходимости $R(F)/R_w(F)$	0.038/0.022
Программа уточнения	JANA 98**

Примечание. * Данные, полученные для монокристалла; ** Petricek, Dusek, 1998.

Таблица 3

Координаты атомов, кратность позиций (Q) и параметры атомных смещений ($U_{\text{экв}}$)
в структуре барнольгита

Coordinates of atoms, multiplicity of sites (Q) and parameters of atomic displacements ($U_{\text{экв}}$)
in the bario-oligite structure

Позиция	x/a	y/b	Z/c	Q	$U_{\text{экв}}, * \text{Å}^2$
$M1$	0	0	0	1	0.0439(4)
$M2$	2/3	1/3	0.335(1)	1	0.0348(6)
$M3$	1/3	2/3	0.664(1)	1	0.0067(4)
$M4$	0	0	0.505(1)	1	0.0142(5)
P (1)	1/3	2/3	0.225(1)	1	0.0105(7)
P (2)	2/3	1/3	0.792(1)	1	0.026(1)
O (1)	0.795(1)	0.182(2)	0.702(1)	3	0.046(3)
O (2)	0.170(1)	0.821(1)	0.294(1)	3	0.051(2)
O (3)	1/3	2/3	-0.000(2)	1	0.035(3)
O (4)	2/3	1/3	-0.008(2)	1	0.039(3)

Примечание. * — Величины $U_{\text{экв}}$ рассчитаны на основе анизотропных тепловых атомных смещений.

была взята структура высокобариевой разновидности ольгита с составом $Na_{1.0}(Ba_{0.81}Sr_{0.19})(Na_{0.60}Sr_{0.40})(Na_{0.77}Sr_{0.23})(PO_4)_2$ (Соколова и др., 1990). Редкоземельные элементы условно заданы f -кривой церия. Полученный вариант распределения катионов по четырем неэквивалентным позициям $M1$, $M2$, $M3$ и $M4$ (табл. 3 и 4) установлен на основе уточнения их электронного содержания, соответствия структурной формулы данным электронно-зондового анализа, сохранения электронной-тральности формулы, а также приблизительного равенства средних межатомных

Таблица 4

Характеристика координационных полиэдров в структуре барноольтита
 Characteristics of coordination polyhedra in the bario-oligite structure

Позиция	Состав	КЧ	Расстояния катион—кислород, Å		
			мин.	макс.	среднее
<i>M1</i>	0.94Ba+0.06K	12	2.660(9)	3.199(2)	2.965
<i>M2</i>	0.50Na+0.18Ce+0.28Sr+0.04Ca	10	2.40(1)	2.91(1)	2.78
<i>M3</i>	0.62Na+0.38Sr	10	2.36(1)	3.01(9)	2.82
<i>M4</i>	1Na	6	2.24(1)	2.32(1)	2.28
P (1)	1 P	4	1.58(1)	1.60(1)	1.59
P (2)	1 P	4	1.40(1)	1.48(1)	1.46

Таблица 5

Результаты расчета порошковой рентгенограммы барноольтита
 X-ray powder diffraction pattern of bario-oligite

$I_{изм}, \%$	$d_{изм}, \text{Å}$	$I_{выч}, \%$	$d_{выч}, \text{Å}$	hkl
22	7.044	2	7.032	001
10	4.799	27	4.806	100
60	3.964	14	3.968	101, 011
100	2.839	62	2.838	012
100	2.774	100	2.775	110
13	2.580	2	2.581	111, 11 $\bar{1}$
20	2.344	9	2.344	003
19	2.272	9	2.274	021
9	2.177	2	2.178	112, 11 $\bar{2}$
7	2.106	4	2.107	013
40	1.984	28	1.984	202
3	1.815	2	1.816	120, 210
11	1.792	14	1.791	113, 11 $\bar{3}$
9	1.758	4	1.759	12 $\bar{1}$, 211
9	1.652	9	1.651	014, 104
26	1.611	20	1.614	21 $\bar{2}$, 122
10	1.601	16	1.602	300
2	1.566	1	1.562	301, 031
3	1.486	2	1.485	114, 11 $\bar{4}$
3	1.455	1	1.458	302, 032
4	1.435	2	1.436	21 $\bar{3}$, 123
10	1.419	8	1.419	204, 024
19	1.387	13	1.387	220
5	1.349	5	1.350	015, 105
10	1.247	10	1.246	13 $\bar{2}$, 312

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН УМ-1, Co_K -излучение, Fe-фильтр; * — вычислено из структурных данных (при выборе индексов hkl использовались рефлексы теоретической порошкограммы с $I \geq 1\%$).

расстояний сумме ионных радиусов катиона и аниона в соответствующих полиэдрах. Найденное распределение катионов подтверждено минимальным значением R -фактора. Полученная структурная формула $(Ba_{0.94}K_{0.06})(Na_{0.50}REE_{0.18}Sr_{0.28}Ca_{0.04})(Na_{0.62}Sr_{0.38})(Na_{1.0})[PO_4]_2$, где в круглых скобках последовательно дано содержимое позиций $M1$, $M2$, $M3$ и $M4$ (табл. 4), вполне согласуется с электронно-зондовыми

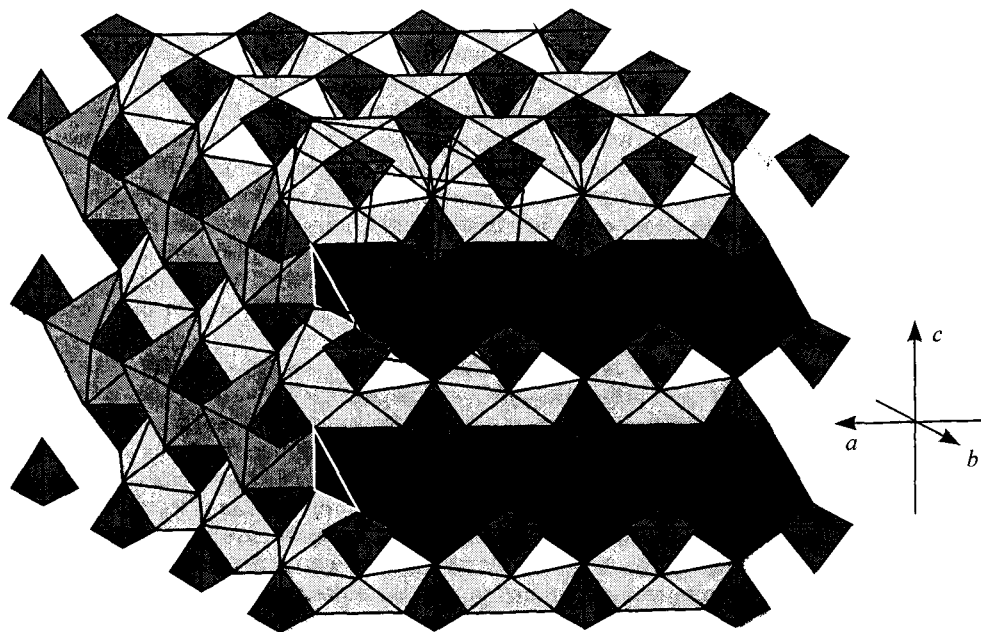


Рис. 3. Кристаллическая структура барьоолигита: 12-вершинники $M1$ показаны белым цветом, 10-вершинники $M2$ и $M3$ — темно- и светло-серым соответственно, октаэдры $M4$ — черным.

Fig. 3. Crystal structure of bario-oligite: the 12-apiced polyhedra $M1$ are shown white, 10-apiced polyhedra $M2$ and $M3$ — dark-gray and light-gray, respectively, the $M4$ octahedra — black.

данными. С возможностью небольших вариаций содержаний катионов в позициях, по-видимому, связано несколько завышенное значение $U_{\text{экв}}$ катионов, локализованных в полиэдрах $M1$ и $M2$, по сравнению с величинами $U_{\text{экв}}$, выявленными для позиций $M3$ и $M4$.

Структура олигита (Соколова и др., 1984, 1990) и барьоолигита (рис. 3) является производной структурного типа глазерита (афтиталита) (Moore, 1976, 1981). Ее основу составляют два типа чередующихся слоев, параллельных (001): 1) слои из $M1$ -икосаэдров, связанных между собой общими ребрами, и PO_4 -тетраэдров; 2) слои из $M4$ -октаэдров, связанных общими ребрами, и десятивершинников $M2$ и $M3$. Октаэдры $M4$ (среднее расстояние $M4\text{—O} = 2.28 \text{ \AA}$) нацело заполнены Na, наибольшие полиэдры $M1$ ($M1\text{—O} = 2.97 \text{ \AA}$) заняты только самыми крупными катионами Ba и K, а десятивершинники $M2$ ($M2\text{—O} = 2.78 \text{ \AA}$) и $M3$ ($M3\text{—O} = 2.82 \text{ \AA}$) имеют смешанное заселение (Na, Sr, REE). Неэквивалентное заполнение позиций $M1$, $M2$ и $M3$ в олигите и барьоолигите обуславливает понижение симметрии этих минералов до $P3$ по сравнению с $P\text{—}3m1$ у глазерита, где все эти позиции заняты атомами K.

Новый минерал характеризуется полным разделением Ba и Sr по разным позициям. В табл. 1 видно, что в олигите Sr является преобладающим катионом в полиэдрах $M1$ и $M2$, а Na доминирует в позициях $M3$ и $M4$. В барьоолигите двенадцати-вершинники $M1$ полностью заняты Ba с небольшой примесью K, а в позициях $M2$, $M3$ и $M4$ главным компонентом является Na. Это ярко иллюстрирует различия в кристаллохимических свойствах Ba и Sr, связанные с разницей в их ионных радиусах.

Упрощенную формулу барьоолигита по аналогии с традиционной записью формулы олигита $\text{Na}(\text{Sr}, \text{Ba})\text{PO}_4$ (Хомяков и др., 1980) можно представить так: $\text{Na}(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{REE})\text{PO}_4$. Однако данная формула лишь показывает «валовый» химический состав минерала и позволяет провести формальную границу между олигитом и барьоолигитом по точке с равными содержаниями Ba и Sr, но не отражает распределения катионов и их изоморфизма. В связи с этим для идеализированной

формулы бариоольтита более удачной представляется развернутая запись: $\text{Ba}(\text{Na}, \text{Sr}, \text{REE})(\text{Na}, \text{Sr})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$ (табл. 1) или $\text{Ba}(\text{Na}, \text{Sr}, \text{REE})_2\text{Na}[\text{PO}_4]_2$. Последняя формула особенно наглядно демонстрирует изотипию минералов ряда ольтита со структурно родственным глазеритом $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (Moore, 1981).

Ольтит и бариоольтит не только изоструктурны, но и формируют непрерывный ряд твердых растворов. Его промежуточным членом является фаза *M58* А. П. Хомякова — минерал с практически равными содержаниями Sr и Ba, образующий зеленые шестиугольные зерна (до 1 см и более) в уссингитовой прожилке на г. Аллуайв в Ловозерском массиве. В опубликованных анализах фазы *M58* барий преобладает над стронцием ($\text{Ba} \geq \text{Sr}$), т. е. эта фаза, особенно с учетом того что позиция *M1* в ее структуре занята барием (Хомяков, 1990; Соколова и др., 1990), может быть отнесена к бариоольтиту.

Высказывалось предположение, что изоморфизм в серии ольтита ограничен рамками $\text{Na}(\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{PO}_4$ — $\text{Na}(\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25})\text{PO}_4$ из-за того, что катион Ba в «сверхплотной» структуре глазеритового типа может занимать только самую крупнообъемную позицию *M1* (Соколова и др., 1990). Действительно, случаев вхождения бария в другие позиции этой структуры не зафиксировано, и, учитывая относительные размеры катионных полиэдров, реализация конечного члена с валовым составом NaBaPO_4 в ряду ольтита представляется весьма маловероятной. Однако характер изоморфизма в серии ольтита сложнее по сравнению со схемой $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Sr}$. В позициях *M2* и *M3* в достаточно широких пределах может происходить замещение $2\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{REE}^{3+}$, что позволяет предположить существование, в том числе и в природе, соединения с составом $\text{NaBa}(\text{Na}_{1,5}\text{REE}_{0,5})[\text{PO}_4]_2$. Эту гипотетическую фазу можно рассматривать как бесстронциевый конечный член в ряду ольтит—бариоольтит. В качестве безбариевых конечных членов возможны соединения $\text{Sr}(\text{SrNa})\text{Na}[\text{PO}_4]_2$ и, принимая во внимание факт замещения части Ba в бариоольтите на K, также $\text{Na}(\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5})(\text{SrNa}_{0,5}\text{REE}_{0,5})[\text{PO}_4]_2$. Существование калийсодержащей фазы представляется даже более вероятным, чем чисто стронциевой, с учетом крупного объема полиэдра *M1*.

В качестве критерия отнесения к одному из двух минеральных видов в серии ольтита нами предлагается преобладание Sr или Ba в «валовой» эмпирической формуле, что легко определяется с помощью электронно-зондового анализа. Содержание бария в изученном нами образце бариоольтита близко к максимально возможному.

Ольтит и бариоольтит, как и прочие безводные высоконатриевые фосфаты (олимпит, налипоит, витусит и др.) и силикофосфаты (ломоносовит, вуоннемит, фосинаит и др.), способны формироваться только в относительно «сухих» ультраагпаитовых обстановках и становятся неустойчивыми даже при небольшом понижении щелочности и особенно при росте активности воды. Они являются хорошими индикаторами таких условий, а Sr/Ba отношение в минералах серии ольтита, очевидно, отражает локальные геохимические особенности объекта.

Эталонный образец бариоольтита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве, регистр. № 2908/1.

Авторы благодарят В. Г. Гришину и А. Е. Задова за помощь. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (03-05-64054) и Ведущей научной школы (НШ-1087-2003-5), а также гранта поддержки молодых ученых (МК-1046.2004.5).

Список литературы

Соколова Е. В., Егоров-Тисменко Ю. К., Ялнова Н. А., Симонов М. А. Кристаллическая структура ольтита $\text{Na}(\text{Sr}_{0,52}\text{Ba}_{0,48})(\text{Sr}_{0,58}\text{Na}_{0,42})(\text{Na}_{0,81}\text{Sr}_{0,19})[\text{PO}_3,40][\text{F}_{0,76}\text{O}_{3,88}]$ // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 6. С. 1079—1083.

Соколова Е. В., Надеждина Т. Н., Хомяков А. П. Рентгеноструктурное исследование высокобариевого ольтита // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. 1990. № 1. С. 87—91.

Пеков И. В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001. 432 с.

- Хомяков А. П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
 Хомяков А. П., Семенов Е. И., Шуляцкая Н. Г., Тимошенков И. М., Лапутина И. П., Смольянинова Н. Н. Олигит Na(Sr, Ba)PO₄ — новый минерал // ЗВМО. 1980. № 3. С. 347—351.
 Moore P. B. The glaserite, K₃Na(SO₄)₂, structure type as a «super» dense-packed oxide: evidence for icosahedral geometry and cation-anion mixed layer packings // N. Jb. Miner. Abb. 1976. Vol. 127. N2. P. 187—196.
 Moore P. B. Complex crystal structures related to glaserite, K₃Na(SO₄)₂: evidence for dense packings among oxysalts // Bull. Miner. 1981. Vol. 104. P. 536—547.
 Petricek V., Dusek M. JANA98: Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Praha, 1998.

Поступила в редакцию
22 сентября 2003 г.

УДК 549.657 + 548.736.6

ЗВМО, № 1, 2004 г.
Zapiski VMO, N 1, 2004

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ, * д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ, ** Г. В. ШИЛОВ, **
Н. Н. КОНОНКОВА, *** А. Е. ЗАДОВ****

ЛЕПХЕНЕЛЬМИТ-Zn, Ba₂Zn(Ti,Nb)₄[Si₄O₁₂]₂(O,OH)₄ · 7H₂O — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, G. V. SHILOV, N. N. KONONKOVA, A. E. ZADOV. LEPKHENELMITE-Zn,
Ba₂Zn(Ti,Nb)₄[Si₄O₁₂]₂(O,OH)₄ · 7H₂O — A NEM MINERAL OF THE LABUNTSOVITE GROUP
AND ITS CRYSTAL STRUCTURE

* Московский университет, геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы
 ** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка
 *** Институт геохимии и аналитической химии РАН, 117975, Москва, ул. Косыгина, 19
 **** НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 6, к. 302

Lepkhenelmite-Zn, a new mineral of the labuntsovite group (the kuzmenkoite subgroup), was found in cavities of eudialyte-aegirine-feldspar pegmatite at Lepkhe-Nelm Mt., Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. It is a hydrothermal mineral associated with lamprophyllite, natrolite, halloysite, rancieite, kuzmenkoite-Zn, tsepinite-Na, paratsepinite-Ba, vinogradovite, apatite, etc. Occurs as coarse flattened-prismatic crystals up to 7 × 2.5 × 0.5 mm and crystal clusters up to 1 × 0.5 cm. Transparent. Pale brown. Streak white. Lustre vitreous. Brittle, cleavage not observed, fracture uneven. Mohs' hardness ~5. *D*(meas.) is 2.96, *D*(calc.) is 3.07 g/cm³. Optically biaxial (+), α 1.683, β 1.692, γ 1.795, 2*V*(meas) 25(10)°, 2*V*(calc.) 34.5°. Chemical composition (electron probe, H₂O by TGA), wt %: Na₂ 0.59, K₂O 1.98, CaO 1.16, SrO 1.79, BaO 11.04, MgO 0.02, MnO 0.81, FeO 0.21, ZnO 3.66, Al₂O₃ 0.42, SiO₂ 37.01, TiO₂ 18.56, Nb₂O₅ 10.60, H₂O 11.80, Total 99.65. The empirical formula calculated on (Si,Al)₈O₂₄(O,OH)₈ is: (Ba_{0.92}K_{0.54}Ca_{0.26}Na_{0.24}Sr_{0.22})Σ2.18(Zn_{0.58}Mn_{0.15}Fe_{0.04}Mg_{0.01})Σ0.78(Ti_{2.97}Nb_{1.02})Σ3.99(Si_{7.89}Al_{0.11})Σ8O₂₄(O_{2.01}(OH)_{1.99})Σ4 · 7.39H₂O. Simplified formula is: Ba₂Zn(Ti,Nb)₄[Si₄O₁₂]₂(O,OH)₄ · 7H₂O (*Z* = 2). Lepkhenelmite-Zn forms an isomorphous series with kuzmenkoite-Zn. Crystal structure was studied, *R* = 0.099. Monoclinic, *Cm*. Unit cell dimensions: *a* = 14.381(3), *b* = 13.889(3), *c* = 7.793(2) Å, β = 117.52(3)°, *V* = 1380.4(5) Å³. The strongest lines of X-ray powder pattern (*d*, Å—*I*[*hkl*]) are: 6.95 – 37[020, 001], 6.39 – 10[20 – 1, 200], 3.194 – 100[42 – 1, 40 – 2, 400], 3.101 – 22[041, 022], 3.050 – 8[24 – 1, 240], 2.906 – 6[42 – 2, 420], 2.585 – 6[24 – 2, 420]. The IR spectrum is given. Lepkhenelmite-Zn is named for the locality where it was discovered and Zn prevailing in *D*-site. Type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

Щелочные и щелочноземельные водные титано- и ниобосиликаты, относящиеся к группе лабунцовита, вызывают в последние годы повышенный интерес благодаря своему уникальному структурному мотиву, разнообразию химических составов и очень специфическим кристаллохимическим особенностям. Яркое выраженное цео-

¹ Рассмотрено КНМНМ ВМО 4 декабря 2002 г. Утверждено КНМНМ ММА 4 апреля 2003 г.