

Илюхинит — новый член семейства фамильных минералов ИК РАН

Научные сообщения

Р.К.Расцветаева,

доктор геолого-минералогических наук

С.М.Аксенов,

кандидат геолого-минералогических наук

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Москва

Новый минерал илюхинит с формулой $(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ происходит из пегматитового тела горы Кукисвумчорр (Хибинский щелочной комплекс), где он присутствует в виде скоплений изометричных коричневато-оранжевых прозрачных зерен.

Илюхинит открыт с участием сотрудников Института кристаллографии имени А.В.Шубникова (ИК) РАН. История открытия минерала полна драматизма. Обломок горной породы, содержащий мурманит и эвдиалитоподобный минерал, в 1973 г. был получен от академика АН УССР А.С.Поваренных. Спустя несколько лет, когда работа с мурманитом успешно завершилась, фрагмент породы мы передали известному российскому минералогу А.П.Хомякову. Он-то и обратил внимание на эвдиалитоподобный минерал и обнаружил, что тот характеризуется аномально низкими значениями плотности и показателей преломления. Однако дальнейшие исследования этого минерала не проводились. Они возобновились лишь после того, как количественный микрозондовый анализ, выполненный в Геологическом музее Университета Осло, выявил необычный химический состав предполагаемого эвдиалита. Тогда образец вернулся к нам для проведения рентгеноструктурного анализа. Комплексное изучение (при участии ученых из других институтов) показало, что этот минерал — новый и представляет собой первый Mn-доминантный оксониевый член груп-

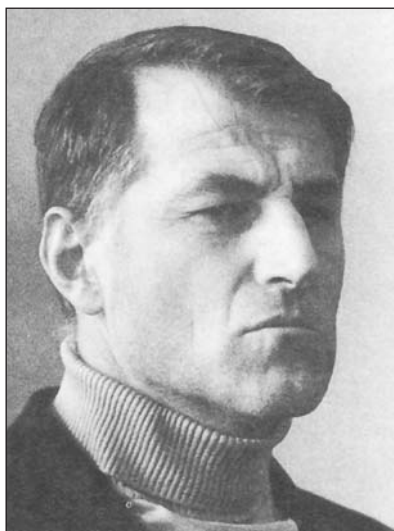
пы эвдиалита [1]. Заявка в Комиссию по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации была отправлена в середине 2015 г., и уже в конце того же года ее рассмотрели и одобрили. Но предложенное имя — манганоаквалит — вызвало нарекания некоторых членов комиссии. По их мнению, у нового минерала с таким названием должно быть больше сходства с аквалитом, также входящим в группу эвдиалита [2].

Нужно было в срочном порядке предложить новое название. По инициативе руководителя научной группы структурной минералогии (Р.К.Расцветаевой) минерал был назван в память о выдающемся советском кристаллографе Владимире Валентиновиче Илюхине (1934–1982), авторе более 450 научных публикаций. Среди них фундаментальные работы по методологии расшифровки кристаллических структур, кристаллохимии гидросиликатов кальция и цирконосиликатов.

Илюхинит (ilyukhinite) был утвержден комиссией 20 октября 2015 г. (IMA №2015-065). К сожалению, среди авторов открытия нет Хомякова, который первым увидел «новизну» минерала. Не дождался он и торжества своего предсказания. В 2012 г. Александр Петрович ушел из жизни.

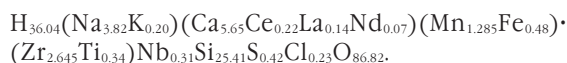
Эталонный образец минерала, найденного в России и получившего имя русского ученого, находится в другой стране и помещен в геологическую коллекцию Музея естествознания Университета Осло, где зарегистрирован под номером GM 43578.

Эталонный образец минерала, найденного в России и получившего имя русского ученого, находится в другой стране и помещен в геологическую коллекцию Музея естествознания Университета Осло, где зарегистрирован под номером GM 43578.



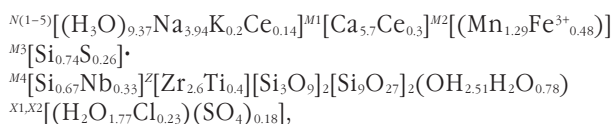
Владимир Валентинович Илюхин.

Наши предварительные исследования установили, что илюхинит обладает тригональной сингонией с пространственной группой $R\bar{3}m$ и параметрами элементарной ячейки $a = 14.1695(6) \text{ \AA}$, $c = 31.026(1) \text{ \AA}$, $V = 5394.7(7) \text{ \AA}^3$, близкими к стандартным значениям минералов группы эвдиалита. Его химическая формула, по результатам электронно-зондовых анализов, чрезвычайно сложна, что также характерно для большинства эвдиалитовых минералов [3]:



Рентгеноструктурный анализ проводился на монокристалле, дифракционные данные от которого получили в полной сфере обратного пространства на современном дифрактометре Bruker Smart Apex2, оснащённом CCD-детектором (MoK α -излучение). Кристаллическая структура илюхинита решена с использованием комплекса программ AREN [4]. Модель структуры найдена на основе атомов каркаса структуры близкого по составу аквалита [2]. Положения внекаркасных атомов локализованы из серии разностных синтезов. Структура уточнена до R -фактора достоверности 0.046 по 1527 отражениям. В ряде позиций с изо- и гетеро-валентными замещениями катионов уточнение проводилось с применением смешанных кривых атомного рассеяния.

Таким образом, наше исследование подтвердило принадлежность минерала к группе эвдиалита. Основа структуры членов этой группы — гетерополиэдрический каркас $\{M_6Z_3[T_{24}O_{72}]\}^{n-}$, состоящий из слоев полиэдров M -, T - и Z -типов, чередующихся вдоль направления $[001]$ в последовательности ... $ZTMT$... и формирующих в элементарной ячейке параметр $c \sim 30 \text{ \AA}$. Слои M -типа представлены шестичленными кольцами преимущественно из реберно-связанных CaO_6 -октаэдров, T -слои — взаимно изолированными кольцами $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ и $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, а Z -слои — одиночными ZrO_6 -октаэдрами. Фрагмент из четырех слоев повторяется трижды вдоль оси z по закону R -решетки, образуя структуру из 12 слоев, в полостях которой находятся различные по заряду и ионному радиусу катионы, анионы, анионные и катионные группировки и молекулы воды. Особенности состава и строения нового минерала отражены в его кристаллохимической формуле (число формульных единиц в ячейке равно трем):

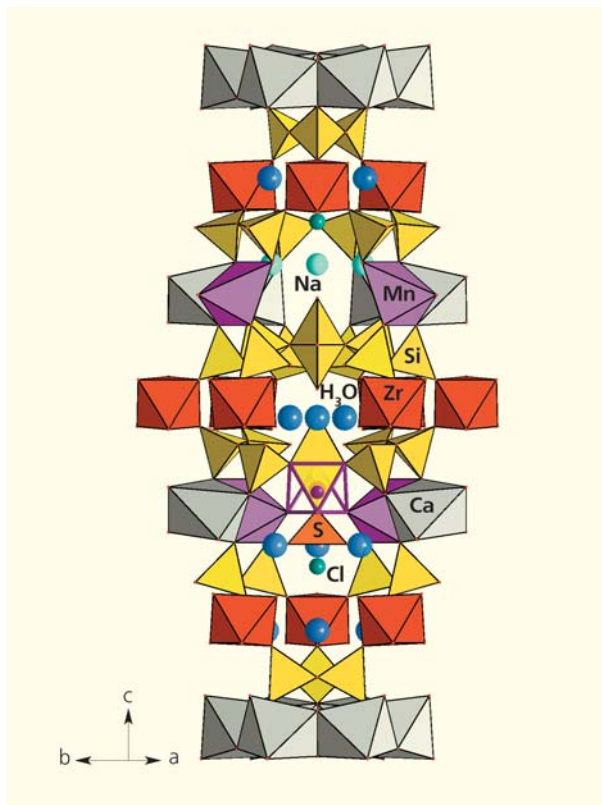


где квадратными скобками выделен состав ключевых позиций структуры, а надстрочными буквами и цифрами обозначены их номера. Как видно из первой скобки формулы, илюхинит сильно гидратирован и в крупнокатионных N -позициях оксо-



Кристаллы илюхинита размером до 1 мм в поперечнике.

ниевые группы преобладают над натрием. В третьей скобке отражено преобладание марганца в позиции пятивершинника над железом. Количество кремния в структуре превышает необходимое и достаточное для построения двух типов колец. Избыточный кремний располагается на оси z в центрах девятичленных колец, статистически занимая четыре позиции и ориентируя свободные вершины вверх и вниз от плоскости колец.



Кристаллическая структура илюхинита.

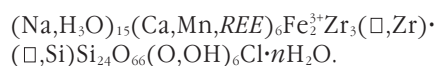
Таблица

Сравнительные характеристики илюхинита и родственных ему минералов группы эвдиалита

Минерал	Илюхинит [1]	Аквалит [2, 7]	Манганоэвдиалит [6]
Формула	$(\text{H}_3\text{O,Na})_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_3\text{O})_8\text{Na}_4\text{SrCa}_6\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{66}(\text{OH})_5\text{Cl}$	$\text{Na}_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Пространственная группа	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}m$
a , Å	14.1695	14.078	14.2418
c , Å	31.026	31.24	30.1143
V , Å ³	5394.7	5362	5289.7

Интересная особенность изученного образца — присутствие атомов серы в позиции на оси z , где тетраэдр SO_4 объединяется статистически через общую вершину с тетраэдром SiO_4 .

По химическому составу илюхинит близок к изученной ранее серии гидратированных минералов группы эвдиалита. Для поздних стадий эволюции агапитовых пегматитов характерны спад активности щелочных элементов и возрастание активности воды [1], что, в частности, приводит к преобразованию титано- и цирконосиликатов в их натрийдефицитные аналоги. Примерами таких минералов, кроме илюхинита, служат аквалит и икранит [5]

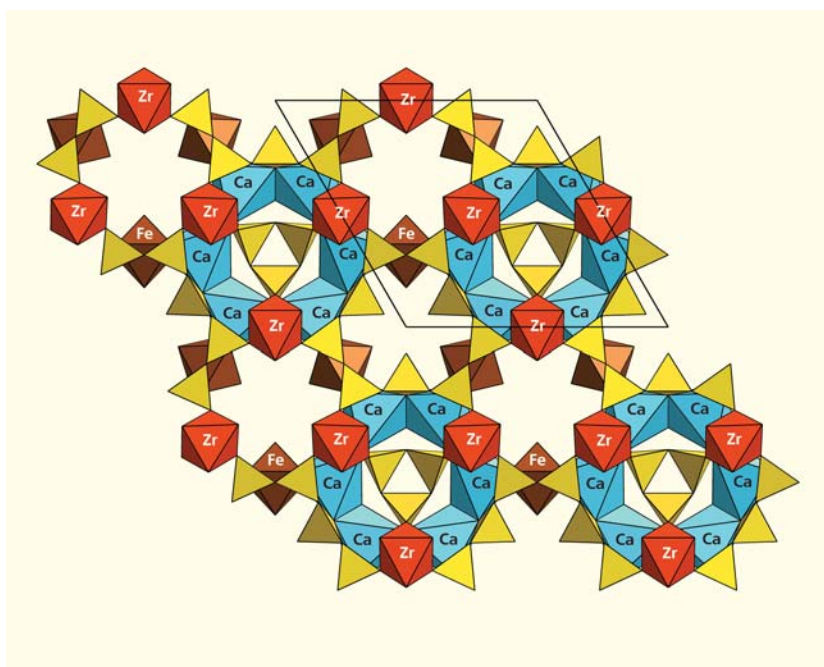


Химически илюхинит особенно близок к аквалиту из пегматита Инаглинского щелочно-ультраосновного массива в Якутии [2]. Характерные особенности данного аквалита — высокая степень гидратированности и низкое содержание Na, а так-

же присутствие ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и SO_4^{2-} , предположительно поглощенных из позднего гидротермального раствора в результате ионного обмена. Но, принимая во внимание особенности химического состава и кристаллической структуры илюхинита, можно предположить, что он образовался в результате гидротермального преобразования манганоэвдиалита [6]. Сравнительные характеристики илюхинита, аквалита и манганоэвдиалита приведены в таблице. В илюхините и аквалите установлено присутствие оксония в крупнокатионных позициях, но илюхинит отличается от аквалита присутствием марганца (в пятивершиннике), вместо натрия (в позиции квадрата). Манганоэвдиалит тоже содержит марганец, но вместе с тем он характеризуется высоким содержанием натрия и полным отсутствием оксония. Таким образом, все три минерала индивидуальны по сочетанию химических элементов.

Группа структурной минералогии ИК РАН давно и плодотворно участвует в открытии новых минералов, среди которых есть названные в честь института и его сотрудников [8]. Список из восьми минералов, связанных с историей ИК РАН (икранит, шубниковит, стишовит, беловит-(Ce) и беловит-(La), делонейт-(Ce), леммлейнит, расцветаевит), в 2008 г. пополнился андриановитом [9]. Он назван в честь Валерия Ивановича Андрианова, известного математика-кристаллографа, создателя системы программ AREN для структурного исследования минералов с большим числом позиций переменного состава. Илюхинит стал десятым «фамильным» минералом ИК РАН.

В 1956 г. тогда еще Володя Илюхин, только что окончивший Горьковский государственный университет, начал путь ученого как аспирант академика Н.В.Белова. Успешно защитив диссертацию, он остался работать в Институте кристаллогра-



Кристаллическая структура икранита в проекции на плоскость (001).

фии АН СССР вплоть до 1980 г. Талантливый ученый обладал неиссякаемой энергией. С его именем связано становление в СССР спелеологии и развитие спелеотуризма. Илюхин был председателем секции спелеологии Научного совета по инженерной геологии и гидрогеологии, представителем СССР в Международном союзе спелеологов. Яркая жизнь Владимира трагически оборвалась в возрасте 48 лет во время спасательной миссии в Абхазии. С тех пор система пещер на Гагрском хребте носит имя В.В.Илюхина. А теперь его имя присвоено и минералу.

Интересно, что среди «фамильных» минералов, открытых в разное время разными исследователями, четыре относятся к группе эвдиалита (икранит, расцветаевит, андриановит и илюхинит). Эвдиалиты — одни из наиболее удивительных минералов планеты. Они широко распространены в природе, но до сих пор никому не удалось синтезировать их в лаборатории. Яркие розовые ограненные кристаллы необычайно красивы. Химический состав их очень сложный: элементы половины таблицы Менделеева могут встраиваться в их кристаллическую структуру.

Эвдиалиты — уникальный пример кристаллохимического разнообразия, которое может быть реализовано при сохранении единого структурного мотива. Они концентрируют цирконий и титан, а также ряд других стратегически важных металлов, в том числе редкоземельных. Минералы этой группы (цирконо- и титаносиликаты), обладая микропористым строением, проявляют еще и ионообменные свойства. Для эвдиалитов характерны сложные механизмы упорядочения катионов и изоморфных замещений, сопровождающихся значительным изменением заряда, размера и координационного числа катиона (или группы катионов). Выделение минеральных видов в эвдиалитах актуально, в частности, и потому, что они служат индикаторами условий образования и указывают на эволюцию минералообразующей среды, которая выражается в изменениях химического состава, щелочности, окислительно-восстановительных характеристик, температуры и прочих параметров. Институт кристаллографии трудами своих сотрудников внес существенный вклад в изучение уникальных минералов группы эвдиалита. ■

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №16-05-00739а).

Литература

1. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А. и др. Илюхинит $(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал группы эвдиалита // ЗРМО. 2015. Ч.145. №2. С.44–57.
2. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. Аквалит $(\text{H}_3\text{O})_8(\text{Na}, \text{K}, \text{Sr})_3\text{Ca}_6\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{66}(\text{OH})_9\text{Cl}$ — новый минерал группы эвдиалита из щелочного массива Инагли, Саха-Якутия, Россия, и проблема оксония в гидратированных эвдиалитах // ЗРМО. 2007. Ч.136. №2. С.39–55.
3. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород, 2012.
4. Андрианов В.И. AREN-85 — система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и ЕС // Кристаллография. 1987. Т.32. №1. С.228–231.
5. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Икранит $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{15}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE})_6\text{Fe}_2^{3+}\text{Zr}_3(\square, \text{Zr}) \cdot (\square, \text{Si})\text{Si}_{24}\text{O}_{66}(\text{O}, \text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и раслакит $\text{Na}_{15}\text{Ca}_3\text{F}_3(\text{Na}, \text{Zr})_3\text{Zr}_3(\text{Si}, \text{Nb})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})$ — новые минералы группы эвдиалита из Ловозерского массива // ЗВМО. 2003. Ч.132. №5. С.22–33.
6. Nomura S.F., Atencio D., Chukanov N.V. et al. Manganoeudialyte — a new mineral from Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil // ЗРМО. 2010. Ч.139. №4. P.35–47.
7. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. Особенности структуры Na,Fe-деканионированного эвдиалита с симметрией R3 // Кристаллография. 2002. Т.47. №2. С.267–271.
8. Расцветаева Р.К. Фамильные минералы нашего института // Природа. 2003. №11. С.35–40.
9. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А. Андриановит $\text{Na}_{12}(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ce})_3\text{Ca}_6\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH})_5$ — новый высококалийный минерал группы эвдиалита из Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия // ЗРМО. 2008. Т.137. №2. С.43–52.