

И содалиты тоже разные: открытие двух новых минералов группы содалита

доктор геолого-минералогических наук Р.К.Расцветаева

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН
(Москва, Россия)

e-mail: rast.crys@gmail.com; rascrystal.ru

Минералы группы содалита — каркасные алюмосиликаты с кубической структурой, в полостях которой содержатся различные катионы, анионы, анионные группы и молекулы воды. В данном сообщении рассказывается о недавно открытых двух новых минералах группы содалита — из Ловозерского массива (Кольский п-ов) и палеовулкана Айфель (Германия). Сапожниковит $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$ — первый член группы, содержащий в качестве видообразующего анион HS^- . Болотинаит $(\text{Na}_6\text{K}\square)(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — первый член группы, содержащий в качестве видообразующего компонента анион F^- .

Ключевые слова: сапожниковит, болотинаит, новые минералы, группа содалита, кристаллическая структура, Ловозерский массив, палеовулкан Айфель.

Минералы группы содалита — алюмосиликаты, распространенные в различных типах щелочных изверженных и метасоматических пород. Это — кубические минералы с алюмосиликатным каркасом из тетраэдров Si и Al, которые образуют четырех- и шестичленные кольца. В крупных полостях содалита $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ находится натрий (отсюда и название минерала), а разнообразие минералов, входящих в его группу, обусловлено содержанием катионов (Na^+ , $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Zn^{2+}), анионов (Cl^- , F^- , OH^- , HS^- , S^{2-} , SO_4^{2-}), анионных радикалов (S_3) и нейтральных молекул H_2O [1]. Они играют роль главных видообразующих компонентов, в то время как другие (K^+ , S_2 , S_3 , S_4 , S_6 , CO_2 и COS) содержатся в содалитовых полостях в подчиненных количествах и могут быть идентифицированы лишь на основе мультианалитического подхода, включая различные спектроскопические методы [2].

Н.В.Чукановым с соавторами были изучены два минерала необычного состава. Недавно их утвердили в качестве новых минеральных видов группы содалита [3, 4].

Сапожниковит $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$ — первый член группы, содержащий в качестве видообразующего анион HS^- . Он найден в виде бесцветных (до светло-серых) обособленных кристаллов раз-

мером 1–5 мм в поперечнике в ассоциации с нефелином, эгирином, полевым шпатом, альбитом, натролитом, ломоносомитом и другими минералами. Содержание сапожниковита в специфических гидротермально измененных уртитоподобных породах на северном склоне горы Карнасурт Ловозерского массива составляет до 10–15 об.%. Здесь он выступает в качестве породообразующего минерала. В этих породах установлены также другие минералы группы содалита с переменным соотношением S:Cl, которые образуют серию твердых растворов сапожниковит–содалит.

При изучении нового минерала сложного состава, помимо химического и рентгеноструктурного анализов, были использованы спектроскопические методы: ИК-спектроскопия, Рамановская, электронно-спиновой резонанса, оптического поглощения (NIR-Vis-UV) и фотолюминесценция. Эти методы позволили подтвердить отсутствие кислородсодержащих анионов $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{SO}_3)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$ и др. Но вместе с тем в полостях структуры установлено присутствие тетраэдрического кластера $[\text{Na}_4(\text{HS})]^{3+}$ вместо $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{3+}$ в содалите. Сапожниковит образуется на поздней стадии магматического процесса, когда возникают бескислородные формы комплексов серы, включая анион HS^- , и таким образом он может служить важным геохими-

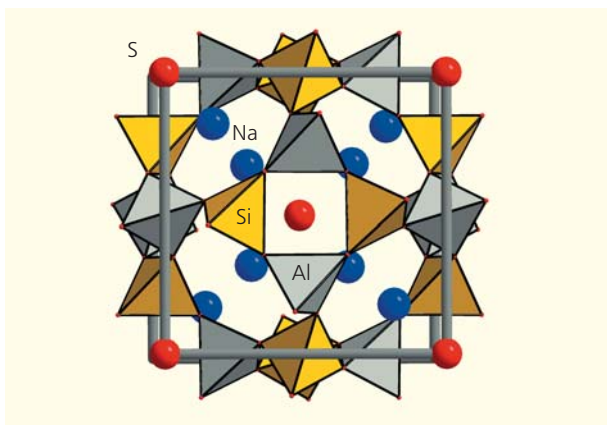


Рис.1. Структура сапожниковита.

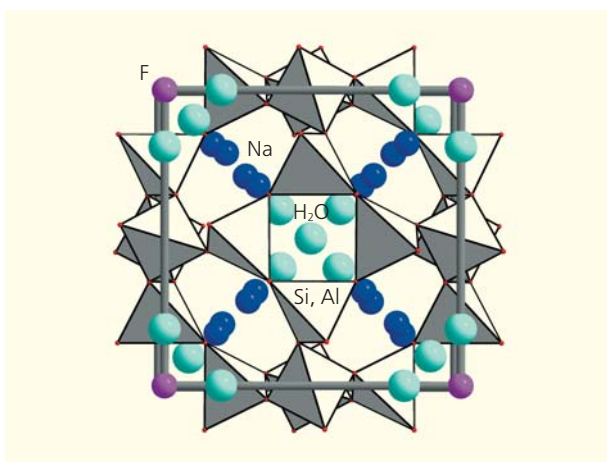


Рис.2. Структура болотинаита.

ческим маркером для летучих компонентов: кислорода, фтора и диоксида серы [1].

Сапожниковит изоструктурен кубическому содалиту (рис.1) с характерной для него пространственной группой $P-43n$ и параметрами ячейки $a = 8.9146(1) \text{ \AA}$, $V = 708.45(2) \text{ \AA}^3$ [3].

Минерал назван в честь российского минеролога и кристаллографа Института геохимии имени А.П.Виноградова СО РАН Анатолия Николаевича Сапожникова (1946 г.р.) (IMA2021-030). Голотипный образец сапожниковита хранится в Минералогическом музее имени А.Е.Ферсмана РАН под регистрационным номером 5665/1.

Болотинаит найден в пирокластических породах палеовулкана Айфель, близ оз.Лаах в Германии. Новый минерал в виде желтоватых кристаллов в ассоциации с санидином, нефелином и цирконом обладал необычным составом. Его ИК-спектр отличался от содалитового довольно сильными полосами, которые соответствовали молекулам H_2O и CO_2 . Кроме того, в нем присутствовали полосы, указыва-

ющие на примесь аниона SO_4^{2-} . В составе тетраэдрических катионов кремний и алюминий находятся в равных пропорциях, однако не с упорядоченным (как в большинстве содалитовых минералов с пространственной группой $P43n$), а статистическим распределением по позициям каркаса (среднее $T-O = 1.669 \text{ \AA}$) в рамках пространственной группы $I\bar{4}3m$. Необычная для содалита группа симметрии установлена на основе систематических погасаний рефлексов с $h + k + l \neq 2n$.

В содалитовых полостях структуры (рис.2) расположились крупные катионы Na, K и Ca, молекулы H_2O и CO_2 , а также статистически замещающие друг друга анионы F^- , Cl^- и SO_4^{2-} с доминированием анионов фтора. Новый минерал $(\text{Na}_6\text{K}\square)(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ оказался первым членом группы содалита, содержащим анион F^- в качестве видообразующего компонента. Параметры ячейки болотинаита: $a = 9.027(1) \text{ \AA}$, $V = 735.7(2) \text{ \AA}^3$. Содержание крупных анионов и, особенно, анионной группы SO_4^{2-} влияет на объем ячейки, а в структуре болотинаита эта группировка находится в подчиненном количестве. По объему ячейки новый минерал — промежуточный между сапожниковитом и содалитом ($a = 8.87-8.88 \text{ \AA}$, $V = 697.9-700.7 \text{ \AA}^3$) и содержащими сульфатный ион гаюином $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$ ($a = 9.08-9.13 \text{ \AA}$, $V = 748.6-761.01 \text{ \AA}^3$), лазуритом $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($a = 9.071-9.09 \text{ \AA}$, $V = 746.4-750.3 \text{ \AA}^3$) и нозеаном $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($a = 9.05-9.08 \text{ \AA}$, $V = 741-749.61 \text{ \AA}^3$) [4].

Болотинаит кристаллизовался в специфических условиях из гидротермальных растворов, обогащенных HF и CO_2 . В отличие от синтетического высокофтористого содалитоподобного соединения $\text{Na}_{7.38}(\text{Si}_{6.74}\text{Al}_{5.26}\text{O}_{24})(\text{AlF}_6)_{0.70}\cdot 4.88\text{H}_2\text{O}$, полученного гидротермальным методом при $T = 650^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{Na}-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ [5], новый минерал не содержит $(\text{AlF}_6)^{3-}$ -кластеры.

Болотинаит назван в честь российского кристаллографа и кристаллохимика, известного специалиста в области рентгеноструктурного анализа соединений с модулированными структурами, в том числе минералов группы содалита и канкринита, ведущего научного сотрудника Института кристаллографии РАН Надежды Борисовны Болотиной (1949 г.р.). Минерал и его название утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (IMA №2021-088), а образец находится в Минералогическом музее имени А.Е.Ферсмана РАН под номером 5754/1 (рис.3).

Болотинаит пополнил список минералов, названных в честь сотрудников Института кристаллографии РАН. Раньше в этот список входили минералы, названные в честь самого института (икра-



Рис.3. Кристаллы болотинаита.

Фото Н.В.Чуканова

нит), его первого директора А.В.Шубникова (шубниковит), академика Н.В.Белова (беловит) и четырех сотрудников (стишовит, делонейт, леммлейнит и расцветаевит). О них я писала в «Природе» почти 20 лет назад*. В конце статьи я выразила уверенность в том, что Институт кристаллографии будет и впредь поддерживать минералогические исследования в числе приоритетных направлений, а список минералов, названных в честь его сотрудников, будет пополняться. Позже были открыты новые минералы андриановит [6] и илюхинит [7, 8]. И вот нынешнее (десятое!) открытие — болотинаит. ■

* *Расцветаева П.К.* Фамильные минералы нашего Института. Природа. 2003; 11: 35–40.

Литература / References

1. *Chukanov N.V., Viggasina M.F., Zubkova N.V. et al.* Extra-framework content in sodalite-group minerals: Complexity and new aspects of its study using infrared and Raman spectroscopy. *Minerals*. 2020; 10: 363. DOI:10.3390/min10040363.
2. *Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K.* Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite-related materials: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021; 323: 1–44. Article №111098. DOI:10.1016/j.micromeso.2021.111098.
3. *Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V. et al.* Sapozhnikovite, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Mineralogical Magazine*. 2022; 86: 49–59. DOI: 10.1180/mgm.2021.94.
4. *Chukanov N., Zubkova N., Schäfer C. et al.* Bolotinaite, ideally $(\text{Na}_7\text{K})(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite-group mineral from the Eifel palaeovolcanic region, Germany. *Mineralogical Magazine*. 2022; 86: 1–9. DOI:10.1180/mgm.2022.95.
5. *Yakubovich O.V., Kotel'nikov A.R., Shchekina T.I. et al.* New representative in the sodalite structure type with extraframework anions $[\text{AlF}_6]^{3-}$. *Crystallography Reports*. 2011; 56: 190–197.
6. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А.* Андриановит $\text{Na}_{12}(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ce})_3\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH})_5$ — новый высококалийный минерал группы эвдиалита из Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия. ЗРМО. 2008; 137(2): 43–52. [*Khomayakov A.P., Nechelyustov G.N., Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A.* Andrianovite $\text{Na}_{12}(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ce})_3\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH})_5$ — a new potassium rich mineral of eudialyte group from Khibini alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *Notes of the Russian Mineralogical Society*. 2008; 137(2): 43–52. (In Russ.).]
7. *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. 2016; 145(2): 44–57. [*Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A. et al.* Ilyukhinite, $(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral of the eudialyte group. *Notes of the Russian Mineralogical Society*. 2016; 145(2): 44–57. (In Russ.).]
8. *Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Чуканов Н.В., Аksenov С.М.* Кристаллическая структура илюхинита — нового минерала группы эвдиалита. Кристаллография. 2017; 62(1): 69–74. [*Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Chukanov N.V., Aksenov S.M.* Crystal structure of ilyukhinite, a new mineral of the eudialyte group. *Crystallography Reports*. 2017; 62(1): 60–65.] DOI:10.1134/S1063774517010199.

Sodalites Are Also Different: the Discovery of Two New Minerals of the Sodalite Group

R.K.Rastsvetaeva

Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Minerals of the sodalite-group are aluminosilicates with cubic framework structure and cages with different cations, anions, anionic groups, and water molecules. This article reports recent discovery of two sodalite group members from the Lovozero massif, Kola Peninsula, Russia and paleovolcano Eifel, Germany. The new mineral sapozhnikovite, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, is the first member of the sodalite group containing the HS^- anion as a species-defining component. The new mineral bolotinaite, ideally $(\text{Na}_6\text{K})(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is the first member of this group that contains F^- anion as a species-defining component.

Keywords: sapozhnikovite, bolotinaite, new minerals, sodalite group, crystal structure, Lovozero massif, paleovolcano Eifel.