

# Бераунит и его команда: история открытия нового минерала элеонорита

Р.К.Расцветова<sup>1</sup>, С.М.Аксенов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН (Москва, Россия)

Многие фосфатные минералы имеют в своем составе железо. Его атомы формируют октаэдры, которые объединяются в трехмерные постройки с помощью фосфорных Р-тетраэдров. Чаще всего Fe-октаэдры изолированы друг от друга, но иногда они могут объединяться вершинами или ребрами, образуя кластеры или цепочки. Наиболее стабильные группировки — линейные триплеты из октаэдров, связанных гранями. Они дополняются четырьмя октаэдрами, которые присоединяются к ним вершинами, с образованием так называемых *h*-кластеров. Из подобных кластеров формируются структуры различных типов, а в структурный тип бераунита входят минералы и с разным составом октаэдров. Исследованный нами элеонорит  $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из месторождения Ротлейфхен (Германия) — новый трансформационный минерал, который образуется в результате твердофазного окисления бераунита и представляет собой его  $\text{Fe}^{3+}$ -аналог.

**Ключевые слова:** элеонорит, бераунит, группа бераунита, фосфаты трехвалентного железа, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, *h*-кластер.

Фосфор — 10-й среди наиболее распространенных элементов на Земле. Он концентрируется в вулканических породах, но чаще всего встречается в осадочных породах многих регионов мира. Фосфатные минералы нередко содержат железо. В их структурах атомы железа формируют октаэдры, которые соединяются в трехмерные постройки вершинами фосфорных тетраэдров. В большинстве минералов Fe-октаэдры изолированы друг от друга, но в некоторых они могут объединяться вершинами или ребрами, образуя кластеры или цепочки. В их числе минералы, о которых мы уже писали в «Природе»\*, — метавивианит с димерами из объединенных ребрами октаэдров и метаферроштрунцит с цепочками из связанных вершинами октаэдров.

В другом виде *h*-кластер состоит из семи октаэдров (рис.1). На основе этих кластеров изобретательная природа создала целое семейство минералов со структурами, в которых реализуются различные варианты — как расположения кластеров, так и их соединения друг с другом через собственные тетраэдры и октаэдры или с привлечением дополнительных октаэдров. Подобные кластеры найдены не только в берауните, но и в структурах дюфренита, рокбриджита, липскомбита, барбосалита и элеонорита.

Наиболее простой способ объединения *h*-кластеров встречается в липскомбите и его упорядоченной форме барбосалите.

## Роль *h*-кластеров в структуре минералов

Наиболее стабильные структурные группировки состоят из трех Fe-октаэдров с общими гранями. Эти уникальные линейные триплеты дополняются четырьмя октаэдрами, которые соединяются с ними вершинами. Такой фрагмент впервые был выделен П.Б.Муром в структуре бераунита [1, 2] и назван *h*-кластером, так как по форме он напоминает заглавную латинскую букву «Н». В изоли-

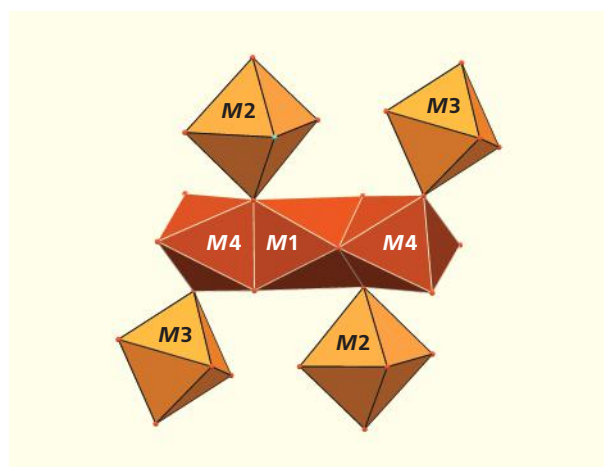


Рис.1. *h*-кластер из семи октаэдров.

\* Расцветова Р.К. Метавивианит или метаферроштрунцит? // Природа. 2012. №12. С.70–74.



**Рамиза Кераровна Расцветаетаева**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий более 80 минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».  
e-mail: rast.crys@gmail.com



**Сергей Михайлович Аксенов**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник того же института. Специалист в области кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа. Неоднократно публиковался в «Природе».  
e-mail: aks.crys@gmail.com

**барбосалит**  $Fe^{2+}Fe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$  из рудного района Минас-Жерас на юго-востоке Бразилии [3]. Он назван в честь бразильского геолога А.Л.Барбосы. В структуре минерала *b*-кластеры расположены параллельно друг другу (рис.2). В вертикальном направлении они объединяются за счет обобществления висячих *M2*- и *M3*-октаэдров в колонки, а в горизонтальном колонки через *P*-тетраэдры соединяются в плоский слой. При помощи свободных вершин этих же *P*-тетраэдров соседние слои образуют трехмерную постройку.

Зеленовато-черный **рокбриджит**  $(Fe^{2+},Mn)Fe_4^{3+}(PO_4)_3(OH)_5$  из Ириш Крика (штат Виргиния, США) [2], названный по месту находки в округе Рокбридж, также построен из кластеров, которые тоже расположены параллельно друг другу и в вертикальном направлении обобществляют *M2*- и *M3*-октаэдры, образуя

**Липскомбит**  $(Fe^{2+},Mn)Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$  в виде голубовато-зеленых кристаллов из гидротермально измененных пород гранитных пегматитов Сапукая (Бразилия) назван в честь американского физикохимика и кристаллографа, лауреата Нобелевской премии У.Н.Липскомба мл. из Гарвардского университета. Несмотря на престижное имя, минералу не повезло. Его структура из-за сильной разупорядоченности до конца не ясна [2]. Другое дело — упорядоченный эквивалент минерала —

колонки. Однако способ объединения колонок в этом минерале иной. Колонки сближены друг с другом так, что триплеты соединились ребрами *M4*-октаэдров, формируя зигзагообразные цепочки, а подвесные октаэдры *M3* и *M2* соседних колонок соединились вершинами в пары. При этом наружные *P*-тетраэдры стали общими для соседних колонок (рис.3). Гетерополиэдрические слои объединились в каркасную постройку, более плотную по сравнению с барбосалитовой.

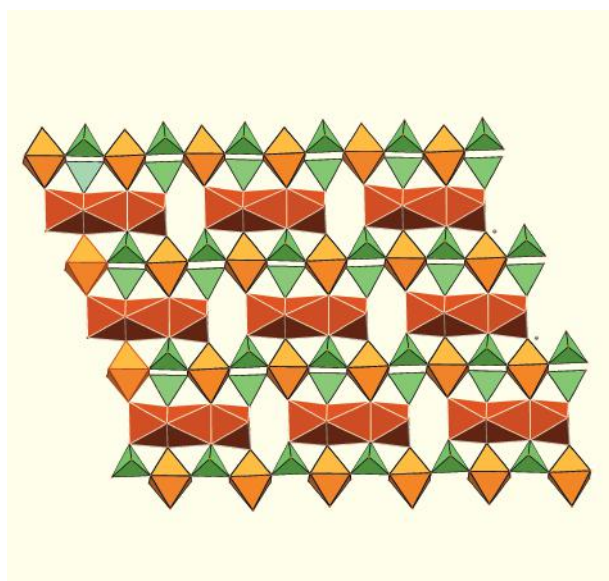


Рис.2. Структура барбосалита.

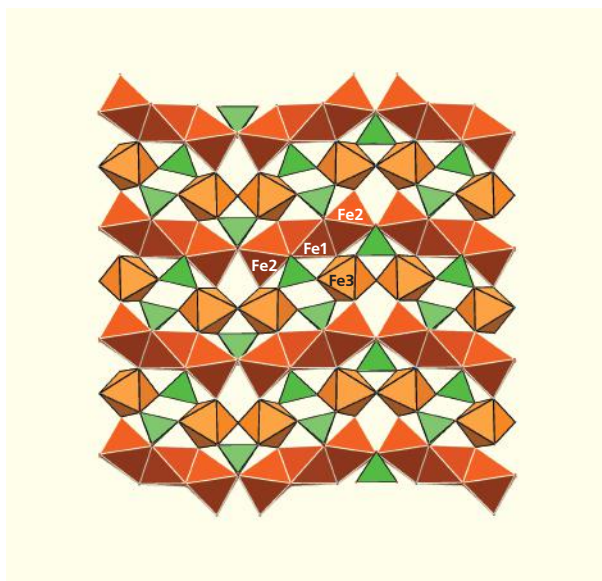


Рис.3. Структура рокбриджита.

**Дюфренит**  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получил свое имя в честь французского геолога и минералога У.П.А.Дюффрена. Не каждый может похвастаться таким количеством имен, а Дюфрен удостоился еще и двух минералов. К счастью, они столь различны (дюффренуазит — сульфид свинца и мышьяка  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$ ), что их трудно спутать.

Каркас в дюфрените построен из кластеров, расположенных параллельно друг другу [2, 4], как и в предыдущих случаях. Однако для объединения колонок пришлось привлечь дополнительные октаэдры того же состава, которые своими вершинами цепляются за *M3*- и *M2*-октаэдры кластеров соседних колонок (рис.4), формируя дополнительные триплеты, параллельные основным. Все октаэдрические фрагменты (основные и производные) соединяются *P*-тетраэдрами в слой, а затем и в ажурную каркасную постройку с широкими каналами, заполненными *Ca*.

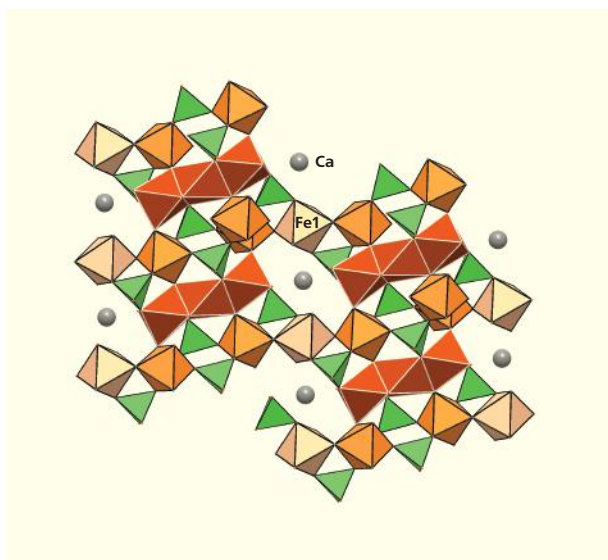


Рис.4. Структура дюфренита.

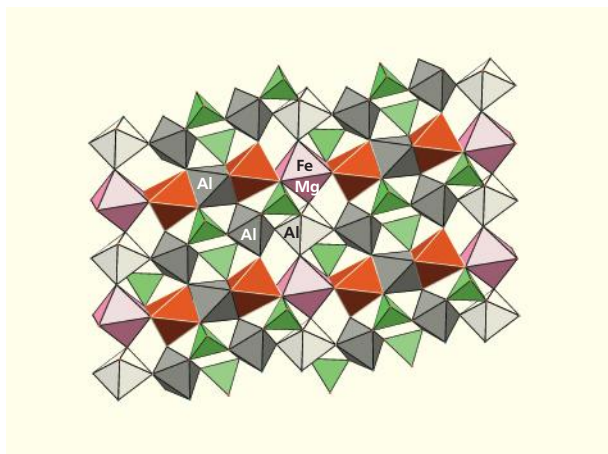


Рис.5. Структура сузалита.

Еще один оригинальный способ объединения триплетов реализуется в **сузалите**  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который также найден в породах Минас-Жераиса и назван в честь директора Департамента национальных минеральных ресурсов Бразилии А.Ж.А. де Сузы. Минерал содержит алюминий, вытеснивший железо из *M1* (центрального октаэдра триплета) и подвесных *M2*- и *M3*-октаэдров *b*-кластеров. В объединении кластеров участвует удвоенное количество дополнительных октаэдров [2]. В одном находится *Al*, а другой статистически заполнен атомами *Fe* и *Mg*. Таким образом, аналогично дюфрениту образуется дополнительный триплет из трех вершинно-связанных октаэдров (но не железных, а алюминиевых). Кроме того, так же как и в рокбриджите, образуется октаэдрическая цепочка (но с вставленным дополнительным октаэдром). И вдобавок можно выделить вертикальную цепочку из связанных вершинами добавочных октаэдров (рис.5) смешанного состава. Совершенно очевидно, что структура сузалита не уступает по плотности рокбриджитовой.

Наиболее четко роль *b*-кластеров видна в уникальной структуре бераунита.

### Группа бераунита

Впервые **бераунит**  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , найденный в 1841 г. на руднике Грбек близ г.Бероуна в Чехии и названный по месту находки, был описан А.Брайтхауптом как новый минеральный вид [5]. Однако его уникальную структуру и формулу определили лишь через 125 лет [6]. Позже Мур выделил в каркасе наиболее стабильный блок — *b*-кластер, представляющий собой триплет  $\text{Fe}_3\text{O}_8(\text{OH})_4$  из трех соединенных гранями *Fe*-октаэдров *M4*—*M1*—*M4* (расстояние *M1*—*M4* = 2.875 Å) и подвешенных к нему вершинами четырех октаэдров [1, 2]. В отличие от описанных выше структур, кластеры в берауните располагаются в шахматном порядке и соединяются напрягающую в колонку через вершины *M3*-октаэдров с образованием димера (как в рокбриджите). С соседними колонками объединение в слой происходит через обобществление *M2*-октаэдров (рис.6). При помощи *P*-тетраэдров слои образуют ажурную трехмерную постройку с широкими 10-членными в поперечнике каналами, заполненными водой.

Отличительной особенностью структурного типа бераунита служит обособленность *b*-кластеров и их связь без дополнительных октаэдров. Отсутствие производных фрагментов помогает проследить роль кластеров в структуре. Неудивительно, что именно структура бераунита позволила Муру выделить и описать подобные кластеры.

Все минералы группы бераунита характеризуются широкими вариациями химических составов, а их обобщенную кристаллохимическую формулу

можно записать в виде:  $M1M2M3_2M4_2(PO_4)_4(OH,O)(OH)_4 \cdot 6H_2O$ , где  $M1 - Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn, Mg$ ;  $M2, M3$  и  $M4 - Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn, Al, Cr$  [6]. Еще Мур, изучая темно-зеленый образец из Нью-Джерси (США), обратил внимание на присутствие в нем железа в двух формах и предположил, что 83% атомов  $Fe^{2+}$  располагаются в центральном ( $M1$ ) октаэдре со средним расстоянием  $M1-O = 2.11 \text{ \AA}$ , в то время как атомы  $Fe^{3+}$  занимают остальные  $M2-M4$  октаэдры [7]. Хотя анализы установили в берауните кроме железа и другие элементы, вплоть до 2014 г. он был единственным минеральным видом, представляющим этот структурный тип.

В формуле жирным выделены видообразующие элементы, но и другие катионы имеют шанс стать доминирующими и пополнить семейство бераунита новыми представителями.

**Мп-бераунит**  $Mn_{0.5}Fe_{3.5}^{3+}(PO_4)_4(OH,O)_6 \cdot nH_2O$  нашли и описали в виде мелких игольчатых красных кристаллов в окисленных португальских гранитах Мангуелд (Mangualde) [8]. Их цвет связан с содержанием  $Fe^{3+}$  [2].

Л.Фанфани по результатам химического анализа подтвердил присутствие  $Mn^{2+}$ , частично замещающего  $Fe^{3+}$  в двух позициях [6]. Он считал, что данный образец отличается от классического бераунита [5]. На присутствие  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в нескольких фосфатных минералах из гранитных пегматитов указывал ранее и Мур [2]. Но даже тогда, когда структура минерала была определена ( $R = 0.034$ ) и опубликована [8] и данные Фанфани полностью подтвердились, минерал оставался в статусе всего лишь  $Mn^{2+}$ -содержащей разновидности Fe-окисленного бераунита. Распределение элементов с разной валентностью — определяющий фактор при описании минералов группы. Однако только на основании химического и рентгеноструктурного анализа Мп-содержащий бераунит новым минеральным видом не признавался. Нужны были дополнительные исследования, чтобы определить валентность марганца, но этого сделать пока не удалось.

Больше повезло минералам со структурным типом бераунита, содержащим Zn и Al.

**Тврдыит**  $Fe^{2+}Fe_3^+Al_3(PO_4)_4(OH)_5(OH_2)_4 \cdot 2H_2O$ , обогащенный алюминием минерал, найден в гидротермальных отложениях на месторождении близ г.Красно в Западной Богемии (Чехия) в виде серебристых (до серовато-зеленых) кристаллов (рис.7), образующих радиально-лучистые агрегаты до 3 мм в длину [9]. Тврдыит назван в честь чешского минералога и геолога Яромира Тврды (Jagomir Tvrdu). Это трудновыговариваемое имя начинается «тврдый».

Тврдыит изоструктурен берауниту, но содержит Al, доминирующий в четырех  $M$ -позициях ( $M2$  и  $M3$ ), где он замещает  $Fe^{3+}$ , а  $M1$ - и  $M4$ -октаэдры образуют  $Fe^{3+}$ -триплет, параллельный плоскости (101) (рис.8). Алюминий почти полностью (92% Al + 8% Fe) заселяет  $M2$ -октаэдр, в то время как  $M3$ -октаэдр заполнен лишь на 2/3. Позиции

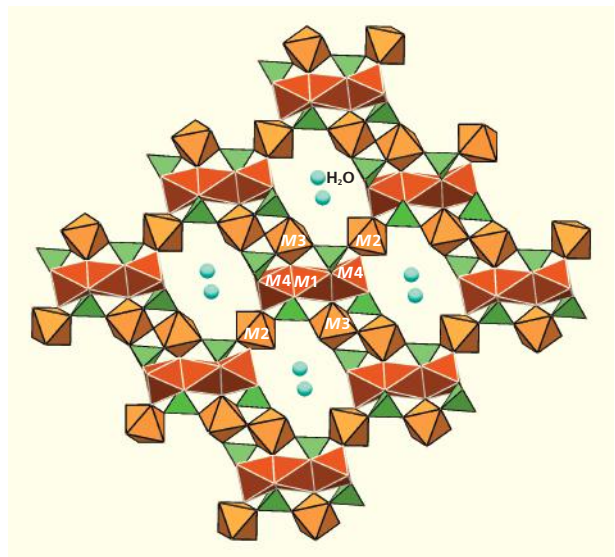


Рис.6. Структура бераунита.

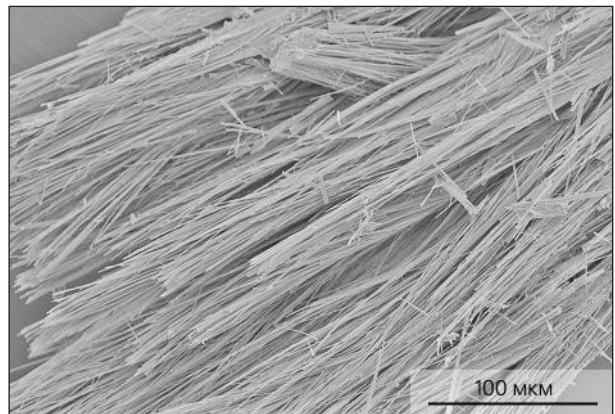


Рис.7. Волокнистые кристаллы тврдыита [9].

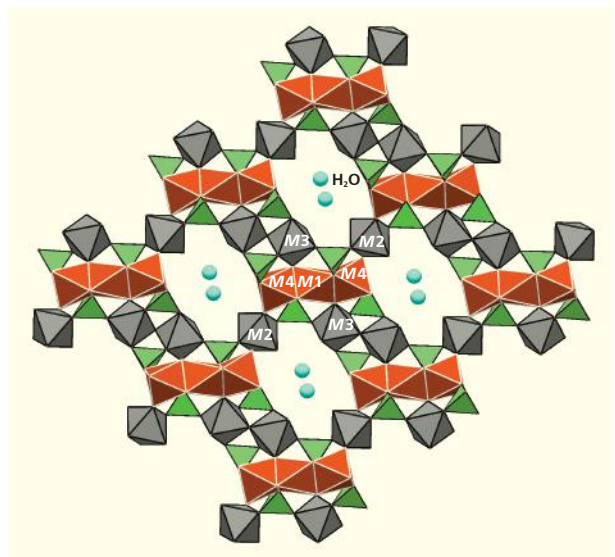


Рис.8. Структура тврдыита с Al в  $M2$ - и  $M3$ -октаэдрах.

*M1* поровну занимают  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  с небольшой примесью атомов  $\text{Zn}$ , а *M4* содержит остальную часть железа. Такое распределение элементов по позициям согласуется с размерами октаэдров: наименьшие средние расстояния *M*—*O* характеризуют *Al*-доминантные октаэдры (1.907–1.937 Å), остальные же обладают большими размерами (2.01–2.06 Å). Замещение  $\text{Fe}$  значительным количеством *Al* в *M2*- и *M3*-позициях приводит к уменьшению объема ячейки на 5.1%, а *c*-параметра — на 2.0%.

Минерал и его имя утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК, IMA 2014-082), а образец хранится в Национальном музее в Праге [9].

В гранитных пегматитах Баварии (Германия) наряду с тврдыитом присутствует **цинкобераунит**  $\text{ZnFe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Он образует сероватые радиально-лучистые агрегаты размером до 3 мм, которые состоят из отдельных волокон до 1.5 мм в длину и толщиной до 0.003 мм (рис.9, а, б). Предположительно они кристаллизовались на гид-

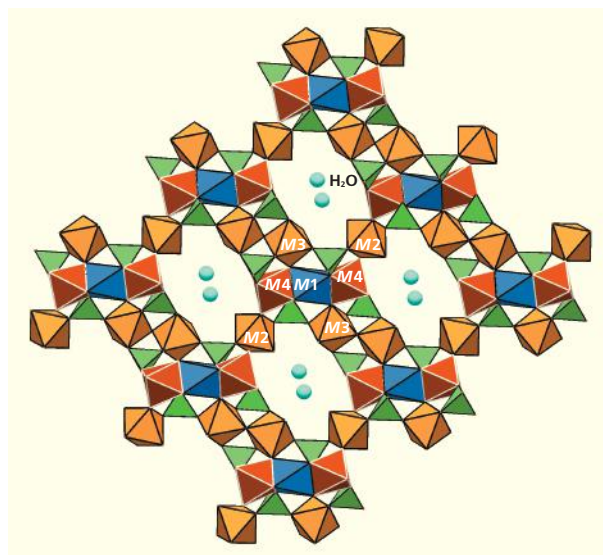


Рис.10. Триплеты в гетерополиэдрическом слое цинкобераунита с  $\text{Zn}$  в *M1*-октаэдре.

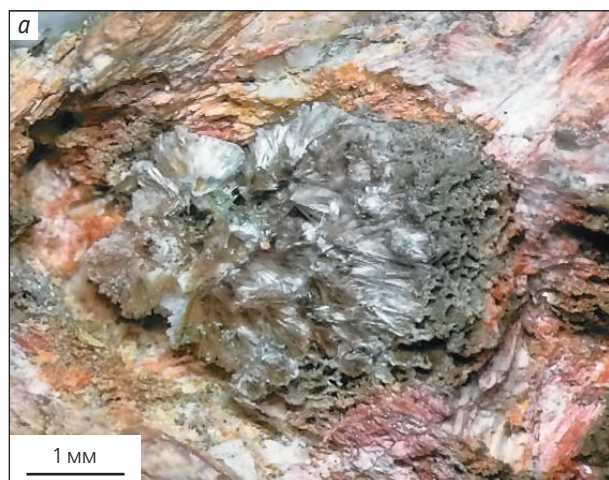


Рис.9. Белые кристаллы цинкобераунита на полевом шпате (а) и радиально-лучистые — на калиевом полевом шпате (б) [10].

ротермальной стадии при низких температурах и в окислительных условиях. В тврдыите цинк размазан по всем позициям, не преобладавая ни в одной, а в цинкоберауните атомы  $\text{Zn}$  концентрируются в *M1*-позиции (0.675  $\text{Zn}$  + 0.289  $\text{Fe}$ ), где они преобладают над остальными двухвалентными катионами. Согласно балансу зарядов железа в минерале в основном трехвалентное, а  $\text{Fe}^{2+}$  присутствует лишь в позиции *M1* [10]. Таким образом, цинкобераунит стал новым минеральным видом группы бераунита, утвержденным КНМНК (IMA 2015-117).

Мы же участвовали в открытии еще одного нового минерала группы, а также исследовали его высокомарганцевую разновидность [11, 12].

**Элеонорит**  $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был найден А.Нисом еще в 1877 г. на железорудном месторождении Элеонорэ (Германия) и назван по месту находки [13]. И хотя его красно-коричневые таблитчатые кристаллы размером до 3.5 мм (рис.11) отличались от зеленых, темных сине-зеленых или зеленовато-серых иголок бераунита, его считали всего лишь продуктом изменения последнего при окислительных условиях, тем более что эти минералы часто встречаются в виде псевдоморфных сростаний. Таким образом, статус элеонорита в течение долгого времени оставался неопределенным, и его не включали в официальные минералогические справочники.

И действительно, чем может удивить элеонорит? В нем нет ничего, кроме железа (если не считать незначительной примеси *Al* и *Mn*). Казалось, шансов для места под солнцем у него нет. Мы решили разобраться, так ли это? Должна же быть причина, почему элеонорит отличается от бераунита физическими, оптическими и кристаллохимическими свойствами. И тут оказалось, что шансы все-таки есть.



Рис.11. Радиальные агрегаты кристаллов элеонорита. Ширина поля 2.5 мм [11].

Фото М.Буркхардта

Повторное структурное исследование бераунита, выполненное Муром, позволило ему предположить, что часть железа в минерале может быть двухвалентным и атомы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  занимают разные позиции в структуре [7]. О том, что железо разное и разновалентное железо принято считать разными элементами, мы писали ранее в «Природе»\*.

Наше рентгеноструктурное исследование элеонорита из месторождения Ротлейфхен (Германия) выполнено с использованием дифракционных данных, полученных на современном дифрактометре SMART APEX2, который оснащен CCD-детекто-

ром [11]. Мы установили, что уточненная до  $R$ -фактора 6% структура исследованного минерала аналогична структуре бераунита (рис.12). Поскольку ионные радиусы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  различны (0.61 и 0.55 Å соответственно), как и ожидалось, параметры элементарной ячейки элеонорита ( $a = 20.694$ ,  $b = 5.143$ ,  $c = 19.236$  Å,  $\beta = 93.52^\circ$ ,  $V = 2044$  Å<sup>3</sup>) оказались меньше полученных для бераунита ( $a = 20.760$ ,  $b = 5.154$ ,  $c = 19.248$  Å,  $\beta = 93.55^\circ$ ,  $V = 2055.4$  Å<sup>3</sup>), а среднее расстояние  $M1-O$  уменьшилось от 2.110 Å в берауните до 2.034 Å в элеонорите. Таким образом, структурное исследование дало основание считать, что все  $M$ -позиции заняты преимущественно  $Fe^{3+}$ , а одна  $OH$ -группа заменена на  $O^{2-}$ . Мёссбауэровская спектроскопия подтвердила абсолютное преобладание трехвалентного железа во всех позициях структуры элеонорита. А это означало несомненный успех для нашего минерала.

У элеонорита его эмпирическая формула  $(Fe_{5.76}^{3+}Al_{0.18}Mn_{0.09}^{3+})_{\Sigma 6.03}(PO_4)_{3.92}O(OH)_{4.34} \cdot 5.98H_2O$  полностью соответствовала предсказанной ранее Муром [7] для возможного аналога бераунита с трехвалентным железом.

Частичное замещение  $Fe^{2+}$  на  $Fe^{3+}$  в окислительных условиях приводит к образованию большого количества ферро-феррифосфатов. В их числе упоминавшиеся выше метавивинит и ферроштрунцит. Полное окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , сопровождающееся замещением одной  $OH$ -группы на  $O^{2-}$ , происходит реже. Вероятно, элеонорит — трансформационный минерал, который образуется в результате природного твердофазного окисления бераунита, подобно ферриштрунциту  $Fe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$ , принадлежащему к иному структурному типу [14].

Группа известных фосфатных минералов, содержащих только трехвалентное железо в качестве видообразующего катиона, состоит из 12 представителей. Последним, двенадцатым, минералом как раз и стал элеонорит со структурным типом бераунита. Минерал утверджен КНМНК

\* Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Возвращение на родину. Сиундаит — новый минерал из Хибинского массива // Природа. 2018. №8. С.18–23.

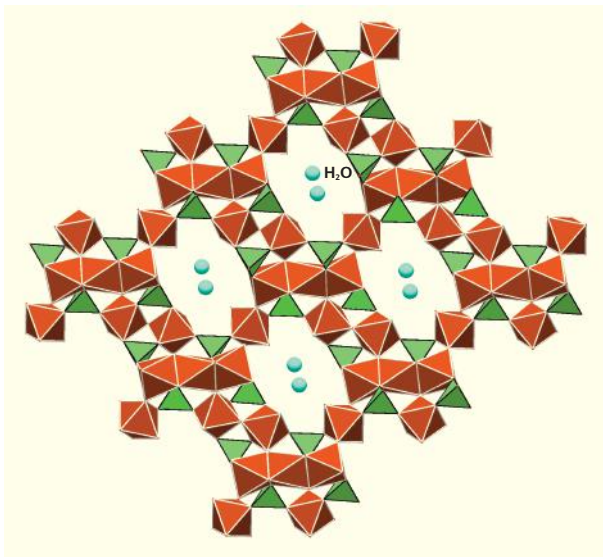


Рис.12. Гетерополиэдрический слой в структуре элеонорита с  $Fe^{3+}$  в октаэдрах.

(IMA 2015-003) [11], а исследованные нами образцы из Германии хранятся в Минералогическом музее имени А.Е.Ферсмана под регистрационными номерами 4684.1 и 4684.2.

Окрыленные успехом, мы обратили внимание на элеонорит, обогащенный марганцем.

**Мп-элеонорит** происходит из пегматитов Баварии, где до 1984 г. добывался полевой шпат для производства фарфора. На этом месторождении найдено 20 фосфатных минералов. Многие из них претерпели изменения под действием дождевой воды, а вмещающие породы подверглись процессам окисления. В пустотах горных пород наряду с Мп-бераунитом был обнаружен и Мп-элеонорит в виде игольчатых волокнистых агрегатов золотистого и коричневатого цвета размером до 1.5 мм в длину (рис.13).

Методами рентгеноструктурного анализа нами был исследован образец элеонорита, обогащенный Мп, из месторождения Вайдхаус (Бавария). По цвету и структуре он похож на элеонорит, но в его эмпирическую формулу  $(\text{Mn}_{0.58}^{2+}\text{Zn}_{0.13}\text{Mg}_{0.04}\text{Fe}_{5.24}^{3+})_{\Sigma 5.98}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O})_9$  входит марганец, превышающий содержание других примесей (рис.13). Мы изучили структуру минерала, уточнив ее до R-фактора 5.2% с использованием 1994 отражений. Этот набор получен на современном высокоточном дифрактометре, оснащенный CCD-детектором. С помощью XANES-спектров (MnK, FeK), полученных на синхротроне ANKA (Karlsruhe Institute of Technology) на станции SUL-X, установили, что марганец находится в степени окисления +2, а железо +3 [12].

Несмотря на все усилия, на этот раз нас постигло разочарование. Хотя большинство минералов группы бераунита демонстрировало селективное накопление двухвалентных элементов в M1-позиции, а в нашем образце содержалось значительное количество  $\text{Mn}^{2+}$ , эти катионы разупорядочились по октаэдрическим M-позициям, не преобладая ни в одной из них. Все M(1–4)-октаэдры преимущественно заселены катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , а M1-позиция наполовину заселена катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и наполовину —  $\text{Mn}^{2+}$  (с примесью  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) (рис.14).

Базируясь на новых данных, мы предполагаем, что Мп-элеонорит образовался как вторичный минерал в результате окисления Мп-бераунита,



Рис.13. Агрегаты Мп-элеонорита. Ширина поля 5 мм [11].  
Фото С.Ревитзера

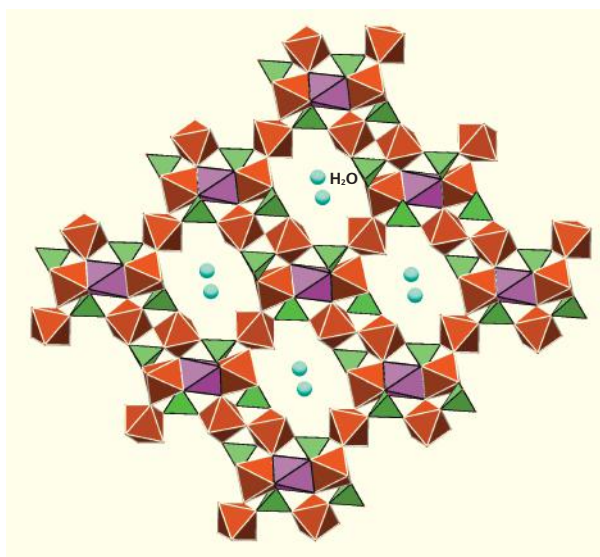


Рис.14. Структура Мп-элеонорита с атомами Мп в центральном октаэдре триплета.

в котором  $\text{Mn}^{2+}$  был изначально разупорядочен по октаэдрическим M-позициям.

В табл.1 приведены формулы и параметры элементарных ячеек в минералах группы бераунита.

**Таблица 1**

**Параметры элементарных ячеек в минералах группы бераунита**

Минерал	Формула	Параметры элементарной ячейки					Источник
		a, Å	b, Å	$\beta^\circ$	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	
Тврьдит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^+\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.564	5.101	93.68	18.883	1976.7	[9]
Элеонорит	$\text{Fe}_6^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.679	5.148	93.574	19.223	2042.5	[11]
Цинкобераунит	$\text{Zn}^{2+}\text{Fe}_3^+(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.836	5.162	93.252	19.250	2067.3	[10]
Бераунит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^+(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.630	5.164	93.30	19.220	2044	[7]
Мп-бераунит	$\text{Mn}_6^{2+}\text{Fe}_3^+(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.760	5.154	93.55	19.248	2055.4	[8]
Мп-элеонорит	$(\text{Mn}_{0.58}^{2+}\text{Zn}_{0.13}\text{Mg}_{0.04})\text{Fe}_{5.24}^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH}_{4.7}\text{O}_{0.25}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.832	5.157	93.01	19.200	2059.9	[12]

Мы видим зависимость размера ячеек от состава: наименьшие значения характеризуют Al-содержащий тврдыит, а максимальные — бераунит. Примесь более крупного марганца в берауните и элеонорите увеличивает размеры их ячеек.

Все эти минералы (кроме элеонорита и его Mn-аналога) — ферро-ферри-соединения. Валентное состояние Fe в железистых фосфатах, содержащих триплеты, влияет на окраску минерала. Феррифосфаты — желтые, коричневые, красные и розовые, зеленовато-черные, они слабоплеохроичные. Их полностью окисленные аналоги — желтые до красно-коричневых — тоже слабоплеохроичные. Но смешанные ферро-феррифосфаты — темно-зеленые и чрезвычайно плеохроичные. Объясняется это тем, что цвет связан с электронными переходами атомов железа, которые формируют октаэдрические триплеты в *b*-кластерах, а также он зависит от степени их окисления. Так, голубой и зеленоватый соответствуют содержанию разновалентного железа в берауните, в то время как коричневый цвет отвечает трехвалентному состоянию железа в элеонорите. Кристаллы Mn-бераунита из Португалии — красные, скорее всего из-за большого количества Mn<sup>3+</sup>.

Решающий фактор при определении статуса минерала — не столько повышенное количество элемента в брутто-составе, сколько его преобладание в отдельной позиции (одной или нескольких). Так важно поэтому надежно установить распределение элементов по позициям структуры. В табл.2 приведены составы катионов, доминирующих в ключевых позициях минералов группы бераунита.

Существует целый ряд ферро-феррифосфатов, близких по составу к рассмотренному семейству, но структуры у них иные. Например, **лаубманнит** Fe<sub>3</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>3</sub><sup>3+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>, найденный в Арканзасе (США) и названный в честь немецкого геолога и минералога Г.Лаубманна [15], и **кидуэллит** NaFe<sub>3</sub><sup>3+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>10</sub>·5H<sub>2</sub>O, названный в честь американского геолога А.Л.Кидуэлла [15], тоже относятся к волокнистым фосфатам железа (рис.15, рис.16). Однако в их структурах вместо триплетов содержатся димеры из соединенных гранями октаэдров железа и трех подвесных октаэдров. Таков и **какоксен** (Fe<sup>3+</sup>,Al)<sub>25</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>17</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>·75H<sub>2</sub>O. Его название в переводе с греческого означает «плохой гость»: содержащий в нем фосфор вредит качеству железа, которое производится из руды. Структура какоксена исследовалась П.Муром и Й.Шеном на образце из Арканзаса [16]. Было установлено, что три димера замыкаются в треугольное кольцо. Таким образом, все эти минералы к семейству бераунита не относятся.

Таблица 2

Распределение доминирующих катионов по позициям М-октаэдров в минералах группы бераунита

Минерал	M1	M2	M3	M4	Источник
Бераунит	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	[6, 7]
Элеонорит	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	[11]
Цинкобераунит	Zn <sub>0.675</sub> Fe <sub>0.289</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sub>1.9</sub> Zn <sub>0.1</sub>	Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	[10]
Тврдыит	Fe <sub>0.92</sub> Zn <sub>0.08</sub>	Al <sub>0.919</sub> Fe <sub>0.081</sub> <sup>3+</sup>	Al <sub>1.34</sub> Fe <sub>0.66</sub> <sup>3+</sup>	Fe <sub>1.36</sub> Al <sub>0.64</sub> <sup>3+</sup>	[9]
Mn-бераунит	Fe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub>	Mn	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub>	[8]
Mn-элеонорит	(Fe <sup>3+</sup> ,Mn <sup>3+</sup> ,Zn,Mg)	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	[12]



Рис.15. Лаубманнит. Месторождение Йорк Майн (York Mine), Арканзас, США. Длина образца ФМ (№80260) 10 см.

Фото А.А.Евсеева



Рис.16. Зеленые сферолиты кидуэллита. Арканзас, США. Длина образца 4 см.

Фото: Р.Лавински (Robert Lavinsky / iRocks.com photo)



## Вместо заключения

История открытия и исследования бераунита насчитывает без малого 200 лет, а его близкие родственники долгое время считались разновидностями. Однако этот структурный тип оказался наиболее продуктивным для образования новых минеральных видов.

Недавно было установлено три новых минерала, изоструктурных с бераунитом. В их числе и элеонорит. И хотя формально группы бераунита пока нет (она не утверждалась КНМНК ММА), фактически новая группа с большим разнообразием состава ее членов (см. табл.1) уже существует и будет пополняться в дальнейшем. А узаконить ее — дело времени. ■

**Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части сравнительного кристаллохимического анализа минералов и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-12005) в части сбора материалов по фосфатным железистым минералам.**

## Литература / References

1. Moore P.B. The basic ferric phosphates: a crystallochemical principle. *Science*. 1969; 164: 1063–1064.
2. Moore P.B. Crystal chemistry of the basic iron phosphates. *American Mineralogist*. 1970; 55: 135–169.
3. Redhammer G.J., Tippelt G., Roth G. et al. Structure and Mossbauer spectroscopy of barbosalite  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  between 80 K and 300 K. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000; 27: 419–429.
4. Frondel C. The dufrenite problem. *Amer. Miner.* 1949; 34: 513–540.
5. Breithaupt A. *Vollständiges Handbuch der Mineralogie*. Arnoldische Buchhandlung, 1841; 2.
6. Fanfani L., Zanazzi P.F. The crystal structure of beraunite. *Acta Cryst.* 1967; 22: 173–181.
7. Moore P.B., Kampf A.R. Beraunite: refinement, comparative crystal chemistry, and selected bond valences. *Zeit. Krist.* 1992; 201: 263–281.
8. Marzoni Fecia di Cossato Y., Orlandi P., Pasero M. Manganese-bearing beraunite from Mangualde, Portugal: mineral data and structure refinement. *Can. Miner.* 1989; 27: 441–446.
9. Sejkora J., Grey I.E., Kampf A.R. et al. Tvrdýite,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a new phosphate mineral from Krásno near Horní Slavkov, Czech Republic. *Miner. Mag.* 2016; 80: 1077–1088.
10. Chukanov N.V., Pekov I.V., Grey I.E. et al. Zincoberaunite,  $\text{ZnFe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from the Hagendorf South pegmatite, Germany. *Miner. Petrol.* 2016; 111: 351–357.
11. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K. et al. Eleonorite,  $\text{Fe}_6^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : validation as a mineral species and new data. *Miner. Mag.* 2017; 81: 61–76.
12. Aksenov S.M., Chukanov N.V., Göttlicher J. et al. Mn-bearing eleonorite from Hagendorf South pegmatite, Germany: crystal structure and crystal-chemical relationships with other beraunite-type phosphates. *Zeit. Krist.* 2018; 233(7): 461–477.
13. Nies A. Strengit, ein neues Mineral. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie*. 1877; 8–16.
14. Peacor D.R., Dunn P.J., Simmons W.B., Ramik R.A. Ferristrunzite, a new member of the strunzite group, from Blaton, Belgium. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1987; 433–440.
15. Kolitsch U. The crystal structure of kidwellite and “laubmannite”, two complex fibrous iron phosphates. *Miner. Mag.* 2004; 68(1): 147–165.
16. Moore P.B., Shen J. An X-ray structural study of cacoxenite, a mineral phosphate. *Nature*. 1983; 306: 356–358.

## Beraunite and Its Team: the History of Discovery of a New Mineral Eleonorite

R.K.Rastsvetaeva<sup>1</sup>, S.M.Aksenov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Sbubnikov Crystallography Institute, RAS (Moscow, Russia)*

Many phosphate minerals have iron in their composition. Iron atoms form octahedra which are combined into three-dimensional structures using phosphoric P-tetrahedra. Mostly Fe-octahedra are isolated from each other but in some minerals they can be combined by corners or edges, forming clusters or chains. The most stable groups are linear octahedral trimers. They are complicated by four cornersharing octahedra, so-called “b-clusters”. A lot of various structures of different types are forming from these clusters, and minerals and with different composition of octahedra are included in the structural type of beraunite. The studied by us eleonorite  $\text{Fe}_6^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  from the Rotläufchen mine (Germany) is among them. Eleonorite is a new “transformational” mineral formed as a result of natural solidstate oxidation of beraunite and is its  $\text{Fe}^{3+}$ -analogous.

**Keywords:** eleonorite, beraunite, beraunite group, ferric phosphates, single crystal X-ray analysis, crystal structure, b-cluster.