

РЕДКОМЕТАЛЬНЫЕ «ЦЕОЛИТЫ» ГРУППЫ ИЛЕРИТА

И.В.Пеков

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва, igorpekov@mtu-net.ru

Н.В.Чуканов

Институт Проблем химической физики РАН, Московская обл., г.Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru

Н.Н.Кононкова

Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва,

Д.Ю.Пущаровский

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва

Группа илерита объединяет илерит, кальциоилерит, комковит, сазыкинайт-(Y) и пятенкоит-(Y). Основа их уникального структурного типа – смешанный каркас из винтовых цепочек (Si_3O_9) и изолированных M-октаэдров ($M = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Y} + \text{Ln}$); в обширных цеолитоподобных полостях и каналах располагаются крупные катионы ($\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}$, примесные K, Sr) и молекулы воды. Многие особенности состава и свойств минералов группы илерита становятся легкообъяснимыми, если рассматривать последние как своеобразные редкометальные «цеолиты». Минералы группы илерита оказались распространены в гидротермальных Хибино-Ловозерского щелочного комплекса, Кольский п-ов. В статье дан обзор публикаций по группе илерита, охарактеризованы новые находки в Хибинском и Ловозерском массивах, приведены результаты 29 определений химического состава этих минералов, включая 17 полученных авторами. На материале из Ловозера установлены изоморфный ряд илерит – кальциоилерит и $\text{Ba}-\text{K}$ -, и Sr -содержащие разновидности кальциоилерита, описаны первые находки илерита и пятенкоита-(Y) в Хибинах. Впервые дан сравнительный анализ ИК-спектров всех членов группы. Обсуждаются кристаллохимия, свойства и генезис илеритоподобных минералов в свете их цеолитоподобного строения. В статье 4 таблицы, 2 рисунка и список литературы из 27 названий.

Кристаллохимическая группа илерита объединяет пять минералов – тригональных (ромбоэдрических – R32) редкометальных силикатов с уникальным структурным мотивом: илерит, кальциоилерит, комковит, сазыкинайт-(Y) и пятенкоит-(Y) (табл 1). Основу их структуры составляют бесконечные винтовые цепочки (Si_3O_9), вытянутые вдоль главной оси. Si-тетраэдры сочленяются посредством своих висячих вершин с M-октаэдрами, образуя смешанный каркас $\{\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_9)\}$, где доминирующие M-катионы в разных случаях представлены $\text{Zr}, \text{Ti}, (\text{Y} + \text{Ln})$. «Шаг» цепочки (Si_3O_9) вдоль оси с составляет три Si-тетраэдра, с этим же периодом повторяются и M-октаэдры, каждый из которых соединен с тремя кремнекислородными цепочками. Структура содержит крупные полости и каналы, где располагаются внекаркасные щелочные и щелочноземельные катионы ($\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}$, примесные K, Sr) и молекулы воды. В структуре минералов группы илерита присутствуют две неэквивалентных октаэдрических позиции M. В илерите, кальциоилерите и комковите в обеих M-позициях резко преобладает Zr, в сазыкинайте-(Y) одна из них (M1) селективно занята атомами Y и Ln (с соответствующим увели-

чением расстояния M-O), тогда как вторая (M2) остается циркониевой; пятенкоит-(Y) – изоструктурный аналог сазыкинайта-(Y), где Zr заменен на Ti (Илюшин и др., 1981; Соколова и др., 1991; Расцветаева, Хомяков, 1992, 1996; Пущаровский и др., 2002).

Представители группы илерита – достаточно редкие минералы гидротермалитов, связанных со щелочными комплексами разных типов: нефелин-сиенитовыми, щелочногранитными, карбонатитовыми. Несмотря на свою малую распространенность, эти минералы представляют значительный интерес как в кристаллохимическом, так и в генетическом отношении благодаря оригинальному структурному мотиву, широкой вариативности составов при его сохранении, необычному типу катионного упорядочения (редкоземельные члены группы) и ряду других специфических особенностей, которые становятся легкообъяснимыми, если рассматривать илеритоподобные фазы в свете их ярко выраженного цеолитоподобного строения.

Наибольшее разнообразие представителей группы илерита наблюдается в гидротермалах хорошо известного Хибино-Ловозерского щелочного комплекса на Коль-

ском полуострове. Здесь обнаружены все члены группы, кроме комковита, и число их находок приближается к десятку; в ряде случаев эти минералы выступают главными концентраторами циркония, иттрия и тяжелых лантаноидов в поздних парагенезисах. Характеристике представителей группы илерита из новых проявлений в Ловозерском и Хибинском массивах, а также обсуждению некоторых представляющихся интересными минералогических и кристаллохимических особенностей всей группы посвящена данная статья.

Условия нахождения

Илерит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является наиболее распространенным в природе членом группы. Он был открыт Дж.Чао с соавторами (1974) в гидротермальных, связанных с нефелиновыми сиенитами и высокощелочными пегматитами агпайтового комплекса Сент-Илер в Квебеке, Канада. Типичными спутниками этого минерала здесь являются гейдоннеит, эльпидит, натролит, микроклин, анальцим, альбит, эгирин, рутил, циркон, флюорит, кальцит, сульфиды (Chao *et al.*, 1974; Horvath, Gault, 1990; Horvath, Pfenninger-Horvath, 2000). Встречен илерит и в миаролах агпайтовых нефелиновых сиенитов соседнего силя Сент-Амабль, где ассоциирует с эгирином, натролитом, серандитом, сфалеритом, кордилитом и захаровитом (Horvath *et al.*, 1998). Известен этот минерал в поздних парагенезисах пегматитов, связанных со щелочными и нефелиновыми сиенитами Южной Норвегии: с пирофанитом, астрофиллитом, катаплеитом, анальцимом, бёмитом и др. в Браттхагене близ Ларвика, а также в Лангезундфьорде — на островах Сиктесё (с альбитом, гейдоннеитом, цирконом) и Бесле Аре (с эгирином и цирконом) (Raade, Mladeck, 1977; Raade *et al.*, 1980; Andersen *et al.*, 1996). В щелочно-ультраосновном комплексе Вуориярви в Северной Карелии илерит описан в полостях доломитовых карбонатитов, где ассоциирует с карбонат-апатитом и пиритом (Волошин и др., 1989). Обогащенный кальцием илерит отмечен в интерстициях между зернами альбита, калиевого полевого шпата, кварца, энигматита, нарсарсукита в щелочном граните южной части комплекса Стрейндже-Лейк (Квебек-Лабрадор, Канада); однако, данные определения химического состава минерала отсутствуют по причине малого количества вещества (Birkett *et al.*,

1992). Диагностирован илерит также в щелочном комплексе Посус ди Каудас в Бразилии (Horvath *et al.*, 1998). В большинстве перечисленных случаев этот минерал находится в полостях, где дает светлоокрашенные (бесцветные, белые, розовые, кремовые, светло-коричневые) субизометричные кристаллы до 4 мм, образованные гранями {11-20} и {01-12}, иногда также {-1-120} (класс симметрии 32), нередко сдвойниковые; встречаются и тонкозернистые массы.

Впервые для территории СССР илерит был описан А.П.Хомяковым и Н.М.Черницовой (1980) на материале трех находок в Ловозерском массиве. Так, в материале из подземных выработок на горе Аллуайв он встречен в виде желтоватых и коричневатых прозрачных ромбодрических кристаллов размерами 0,5–1 мм, тесно ассоциирующих с нейборитом в мелких полостях пегматоидных ультращелочных пород, жильные и шлировидные тела которых залегают среди пойкилитовых канкрисилит-содалит-нефелиновых сиенитов. Главные составляющие этих пород — калиевый полевой шпат, нефелин, содалит, канкрисилит, эгирин, щелочной амфибол; типичные второстепенные и акцессорные минералы — анальцим, натролит, уссингит, лоренценит, лампрофиллит, эвдиалит, паракелдышил, апатит, ильменит, гейдоннеит, стенструпин, лопарит, сульфиды и др.; в состав наиболее позднего парагенезиса входят виллиомит, когаркоит, сидоренкит, термонатрит. В другой ассоциации илерит встречен в керне скважины на той же горе Аллуайв: здесь его розовые кристаллы до 1 мм находятся на стенах каверн альбитовой породы, ассоциируя с эльпидитом, сидеритом и гизингеритоподобной фазой. Наконец, в пластовом пегматите на горе Карнасурт илерит обнаружен в виде розовых опаловидных обособлений до 1 см в плотной тонкозернистой альбитовой породе с серандитом и сфалеритом. Во всех трех случаях минерал диагностирован по порошковым рентгенограммам и оптическим свойствам (Хомяков, Черницова, 1980), химический состав его не изучался. На монокристалле с г.Аллуайв Г.Д.Илюхиным с соавторами (1981) была впервые решена кристаллическая структура илерита и описан его структурный тип, оказавшийся новым.

Нами илерит установлен в Хибинском массиве, где он до этого не отмечался. Образцы с ним были собраны в одной из подземных выработок Кировского апатитового рудника (горизонт +252 м) на горе Ку-

кисвумчорр известным коллекционером А.С.Подлесным. По находке прекрасных штуфов с илеритом пегматитовое тело, где он обнаружен, получило название «Илеритовое». Оно представляет собой линзу протяженностью более 10 м и мощностью более 1 м в ийолит-уртигах близ контакта с апатито-нефелиновой породой. В «Илеритовом» нами определено 50 (!) минеральных видов, в том числе более 20 редкометалльных. Главные составляющие пегматита — микроклин, нефелин и эгирин, много титанита, пектолита, натролита, эвдиалита, ринкита, астрофиллита, апатита, флюорита, давсонита, сульфида. Наиболее богатая гидротермальная минерализация развита в мелких полостях «подушек» блокового микроклина. Стенки этих полостей покрыты щетками альбита, кальцита, кварца, анкерита, апатита, с которыми ассоциируют разнообразные редкометальные минералы — щелочные силикаты циркония (илерит, эльпидит, катаплеит, гейдоннейт), бериллия (эпидидимит, эвдидимит), ниобия и титана (ненадкевичит, вуориярвиг-К, цепинит-К, лабунцовит-Mg), карбонаты стронция, бария и редкоземельных элементов (стронцианит, доннеййт-(Y), маккельвиит-(Y), анкилит-(Ce), синхизит-(Ce), кухаренкоит-(La), карбоцернант, бербанкит). В составе поздних ассоциаций здесь также установлены анатаз, барит, гоббинсит, селадонит, мусковит, гизингерит, торит, гематит и др. Илерит образует прекрасные кристаллы, достигающие 6 мм в наибольшем измерении и оформленные гранями ромбоздра {01-12} и равномерно развитых тригональных призм {11-20} и {-1-120}. Соотношение площадей этих граней определяет габитус и облик кристаллов: наиболее часто встречаются изометричные псевдоромбододекаэдрические индивиды, иногда наблюдаются вытянутые вдоль оси с кристаллы, редко — ромбозды почти без граней призмы (рис. 1в-е). Границы кристаллов илерита обычно гладкие, блестящие, реже покрыты сложными фигурами роста. Кристаллы непрозрачны, насыщены микровключениями, окрашивающими их в разные оттенки коричневого цвета, от темно-шоколадного до светло-кофейного. Здесь нередки сростки кристаллов илерита, встречаются даже их щетки.

В Ловозерском массиве нами сделана еще одна находка илерита. Этот минерал, представленный высококальциевой разновидностью, слагает ядра некоторых кристаллов кальциоилерита в полостях альбитизированных порфировидных луявритов на

горе Флора (Реков, 2000). Более подробно это проявление охарактеризовано ниже.

Кальциоилерит $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ описан как новый минерал из миароловых пустот в валунах щелочных гранитов батолита Голден Хорн на склоне горы Либерти Белл в северной части Каскадных гор, Вашингтон, США. Он был обнаружен в виде белых и голубоватых кристаллов (до 2 мм), образованных гранями {11-20}, {-1-120} и {01-12}, ассоциирующих с микроклином, кварцем, альбитом, хлоритом, флюоритом, бастнезитом, цирконом, малахитом (Boggs, 1988). В виде нескольких бежевых и белых призматически-ромбоздрических кристаллов размерами 0.5 — 0.9 мм кальциоилерит встречен в составе наиболее поздних парагенезисов в полостях нефелинового сиенита в Сент-Амабле. В одном случае он нарастает на натролит вместе с ненадкевичитом, родохрозитом, полилитионитом, флюоритом, эгирином и пиритом, в другом — ассоциирует с астрофиллитом, эгирином, эвдиалитом, микроклином, манганиептунитом, натролитом и псевдоморфозами бёрнесита по серандиту. Состав минерала из Сент-Амабля, по электронно-зондовым данным: $(\text{Ca}_{0.99}\text{K}_{0.01})_{1.00}(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.02}\text{Mn}_{0.01})_{20.99}(\text{Si}_{3.00}\text{Al}_{0.01})_{3.01}\text{O}_{8.98} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Horvath *et al.*, 1998). В Сент-Илере кальциоилерит отмечен в виде агрегатов до 1 мм в ассоциации с кварцем в полостях щелочных роговиков (Horvath, Pfenninger-Horvath, 2000).

Четвертая в мире и первая для России находка кальциоилерита сделана одним из авторов на горе Флора в северной эндоконтактовой зоне Ловозерского массива (Реков, 2000). Вероятно, это самое богатое среди всех известных проявлений данного минерала; кальциоилерит выступает здесь главным концентратором Zr в гидротермальных. Он дает изометричные, часто расщепленные кристаллы до 0.5 мм, образованные гранями ромбоздра {01-12} и призм {11-20} и {-1-120} (рис. 1с). Обычны здесь сростки расщепленных индивидов, иногда шаровидные, достигающие 1 мм в диаметре. В свежем виде минерал прозрачен, окрашен в светло-коричневый (кофейный) цвет. Измененные разности замутнены до совершенно непрозрачных, молочно-белые или же имеют цвет слоновой кости. Кальциоилерит нарастает на стенки полостей в альбитизированных порфировидных мурманит-эвдиалитовых и лоренценит-эвдиалитовых луявритах близ контакта с пегматитовой жилой. Он ассоциирует с эгирином, натролитом, лоренценитом, эпидидимитом, карбонат-фторапатитом, пири-

том, и особенно тесно — с минералами группы лабунцовита: кузьменкоитом-Mn, лабунцовитом-Mn, органовитом-Mn, вуюриярвитом-K. Ядра некоторых кристаллов кальциоилерита отвечают по составу высококальциевой и высококалиевой разновидности илерита.

Другая разновидность кальциоилерита, характеризующаяся повышенным содержанием бария, найдена в полостях гидротермально переработанной зоны крупного пегматита на горе Лепхе-Нельм в том же Ловозерском массиве. Это тело имеет неправильную форму и залегает в фельдшпатоидных пойкилитовых сиенитах. Краевые части пегматита преимущественно сложены калиевым полевым шпатом, эгирином, нефелином, эвдиалитом, магнезиоарфведсонитом, лампрофиллитом, лоренценитом; ядро подверглось интенсивной гидротермальной переработке и содержит, кроме реликтов перечисленных минералов, много галлуазита и натролита; некогда обильный здесь минерал ряда пектолит-серандит нацело замещен водными оксидами Mn. Гидротермальная минерализация интенсивно проявлена и в промежуточной зоне пегматита, где в полостях развиты фторапатит, карбонат-апатит, тайниолит, полилитионит, нептуний, катаплеит, куплетскит, баритолампрофиллит, тундрит-(Ce), виноградовит, Nb-титанит, минералы группы лабунцовита (цепинит-Na, цепинит-K, парапепинит-Ba, кузьменкоит-Zn, алсахаровит-Zn), гармотом, Ba-содержащий кальциоилерит. Последний образует одиночные полупрозрачные белые ромбоэдрические кристаллы (рис. 1а) до 0.5 мм, вместе с натролитом нарастающие на микроклин, эгирин, лоренценит.

Комковит $BaZrSi_3O_9 \cdot 3H_2O$ известен только в карбонатитах щелочно-ультраосновного массива Вуориярви в Северной Карелии. Он был описан из керна скважины, вскрывшей доломитовые прожилки, секущие метасоматически измененные пироксениты. Его коричневые ромбоэдрические кристаллы до 5 мм нарастают в полостях прожилков на доломит вместе с флогопитом, стронцианитом, баритом, джорджиитом, пиритом (Волошин и др., 1990).

Сазыкинант – (Y) $Na_5(Y,HREE)ZrSi_6O_{18} \cdot 3H_2O$ открыт в гидротермально переработанном ультращелочном пегматите, залегающем на контакте уртита и апатито-нефелиновой породы на горе Коашва в Хибинском массиве. Он дает желтовато-зеленоватые ромбоэдры до 2 мм, образованные гранями {01-12}, тесно ассоциирующие с леммлейнитом-K в по-

лостях существенно эгириновой зоны пегматита, содержащей также натролит, калиевый полевой шпат, пектолит, щелочной амфибол, ломоносовит, сфалерит и др. (Хомяков и др., 1993).

Недавно сазыкинант-(Y) найден также в Сент-Илере, в полостях существенно содалитовой ультращелочной породы в виде кристаллов, образованных гранями ромбоэдра {01-12} с узким пояском призмы {11-20}, ассоциирующих с уссингитом, серандитом, манганнептунитом, линтиситом, эрдитом и вуоннемитом (Horvath, Pfenninger-Horvath, 2000).

Одним из авторов (И.В.П.) установлено, что сазыкинант-(Y) достаточно широко развит в пегматитовом комплексе горы Коашва в Хибинах, образованном серией однотипных по морфологии и строению тел, локализованных строго на контакте уртитов с крупной залежью апатито-нефелиновой породы. Помимо того пегматита, где сазыкинант-(Y) был впервые описан А.П.Хомяковым с соавторами (1993), этот минерал найден еще в трех телах, где является не только единственной собственной фазой Y и HREE, но и одним из основных носителей Zr в гидротермальных парагенезисах (Пеков, 1998). Сазыкинант-(Y) встречается только в полостях, причем наиболее часто — в пустотах растворения эвдиалита, выступающего несомненным источником Zr, Y, HREE. Ромбоэдрические кристаллы сазыкинанта-(Y) (рис. 1а) обычно не превышают в поперечнике 1–2 мм, но изредка достигают 5–6 мм; очень часто они расщеплены, имеют блоково-мозаичное строение. Других простых форм, кроме {01-12}, у минерала из Хибин не обнаружено. Он имеет светло-желтую, бледно-коричневую или зеленоватую окраску, иногда почти бесцветен, прозрачен. Иногда сазыкинант-(Y) ассоциирует с другими щелочными Zr-силикатами — катаплеитом, умбитом, костылевитом, вадеитом, но практически никогда не находится с ними в непосредственном контакте. Спутниками сазыкинанта-(Y) являются эгирин, натролит, микроклин, пектолит, лампрофиллит, магнезиоастрофиллит, сфалерит, иногда леммлейнит-K, ситинакит, накафит, содалит, ломоносовит и др. Характерна его ассоциация с минералами легких лантаноидов, практически лишенными Y и HREE: витуситом-(Ce), беловитом-(Ce), петерсенитом-(Ce), ремондитом-(La), ринкитом, калийсодержащим рабдофаном-(Ce) и др. В одних пегматитах можно наблюдать соседство сазыкинанта-(Y) с «солевыми» ми-

нералами — виллиомитом, карбонатами Na, натрофосфатом, в других же они полностью выщелочены.

Пятенкоит-(Y) $\text{Na}_3(\text{Y},\text{HREE})\text{TiSi}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, являющийся титановым аналогом сазыкинита-(Y), описан как новый минерал из гидротермальных г. Аллуайв в Ловозерском массиве. Его бесцветные ромбодрические кристаллы, образованные гранями {01-12} и достигающие 0.5 мм, нарастают на стенки полостей и трещин в ломоносовите, ассоциируя с альбитом, натролитом, гоннардитом, эгирином, нептуниитом и флюоритом (Хомяков и др., 1996). До настоящего времени этот минерал нигде более не отмечался.

Нами пятенкоит-(Y) установлен на г. Кукисвумчорр в Хибинском массиве. Он определен в образце № 447 из коллекции А.С. Подлесного. Этот образец представля-

ет собой фрагмент керна разведочной скважины, пробуренной в подземной выработке горизонта +252 м на Кировском руднике. Пятенкоит-(Y) дает здесь светло-серые с жирным блеском полупрозрачные кристаллы до 1.5 мм, нередко расщепленные, оформленные гранями ромбодюара {01-12}, с пояском, состоящим из граней призм {11-20} и {-1-120} (рис. 1б). Эти кристаллы и их сростки находятся на стенках полостей в осевой зоне пегматитового прожилка, сложенной белым до бесцветного микроклином с небольшим количеством черного игольчатого эгирина; к краевым частям прожилок обогащается эгирином, в нем появляются нефелин и ринкит. В полостях вместе с пятенкоитом-(Y) наблюдаются пленки и округлые обособления бурого и черного твердого битума.

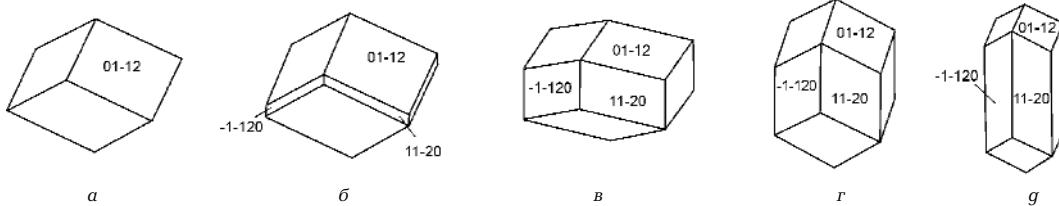


РИС. 1. Морфология кристаллов минералов группы илерита из Хибино-Ловозерского комплекса, Кольский п-ов:

а — сазыкинит-(Y) с г. Коашва, Хибины, пятенкоит-(Y) с г. Аллуайв;

б — пятенкоит-(Y) с г. Кукисвумчорр, Хибины;

в — кальциоилерит с г. Флора, Ловозеро;

г-г — илерит с г. Кукисвумчорр, Хибины

Таблица 1. Сравнительная характеристика минералов группы илерита

Минерал	Илерит	Кальциоилерит	Комковит	Сазыкинит-(Y)	Пятенкоит-(Y)
Идеализированная формула	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{YZrSi}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{YTiSi}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Симметрия	Тригональная, R32	Тригональная, R32	Тригональная, R32	Тригональная, R32	Тригональная, R32
Параметры эл. ячейки					
$a, \text{\AA}$	10.556	10.498	10.52	10.825	10.696
$c, \text{\AA}$	15.855	7.975	15.72	15.809	15.728
$V, \text{\AA}^3$	1532	761	1507	1604	1558
Z	6	3	6	3	3
Плотность каркаса (число атомов каркаса на 1000\AA^3)	15.7	15.8	15.9	15.0	15.4
Показатели преломления					
n_e	1.596	1.619	1.644	1.578	1.607
n_o	1.609	1.622	1.671	1.585	1.612
$D_{\text{изм}}, \text{г}/\text{см}^3$	2.72	2.68	3.31	2.67	2.68
$D_{\text{выч}}, \text{г}/\text{см}^3$	2.74	2.74	3.31	2.74	2.70
Источники	Chao <i>et al.</i> , 1974; Илюшин и др., 1981	Boggs, 1988; Пущаровский и др., 2002	Волошин и др., 1990; Соколова и др., 1991	Хомяков и др., 1993; Расцветаева, Хомяков, 1992	Хомяков и др., 1996; Расцветаева, Хомяков, 1996

Таблица 2. Химический состав илерита, кальциоилерита и комковита

	1	2	3	4	5 мас. %	6	7	8	9	10	11
Na ₂ O	14.77	—	—	13.43	14.32	0.20	0.22	0.24	0.13	0.20	0.00
K ₂ O	—	—	—	0.52	0.00	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	0.13
CaO	—	13.56	—	0.20	11.25	10.74	10.70	11.62	11.41	0.08	
BaO	—	—	30.02	н.п.	0.00	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	28.19
CuO	—	—	—	н.п.	0.19	0.77	1.12	0.42	0.74	н.п.	
FeO	—	—	—	0.03	н.п.	0.03	0.70	0.03	0.12	0.09	0.33
Al ₂ O ₃	—	—	—	0.03	н.п.	2.61	2.59	1.06	0.05	0.28	н.п.
SiO ₂	42.97	43.58	35.28	42.08	44.12	38.81	39.03	39.74	41.16	41.37	34.44
TiO ₂	—	—	—	0.04	0.00	0.09	0.09	0.04	0.04	0.02	0.00
ZrO ₂	29.37	29.79	24.12	29.72	30.43	31.64	32.37	33.37	33.58	32.02	24.94
HfO ₂	—	—	—	н.п.	0.21	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	0.46
H ₂ O	12.89	13.07	10.58	13.54	не опр	10.70					
Сумма	100.00	100.00	100.00	99.62	89.08	84.82	86.51	86.32	87.12	86.13	99.27
формульные коэффициенты, расчет на 9 атомов кислорода											
Na	2.00	—	—	1.85	1.89	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	—
K	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	0.01
Ca	—	1.00	—	0.02	—	0.86	0.81	0.82	0.87	0.86	0.01
Ba	—	—	1.00	—	—	—	—	—	—	—	0.95
Cu	—	—	—	—	—	0.01	0.04	0.06	0.02	0.04	—
Fe	—	—	—	—	—	—	0.04	—	0.01	0.01	0.02
Σвн.к.	2.00	1.00	1.00	1.92	1.89	0.90	0.92	0.91	0.92	0.94	0.99
Al	—	—	—	—	—	0.22	0.22	0.09	—	0.02	—
Si	3.00	3.00	3.00	2.99	3.01	2.78	2.76	2.83	2.89	2.92	2.95
Zr	1.00	1.00	1.00	1.03	1.01	1.11	1.12	1.16	1.15	1.10	1.04
Hf	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01
H ₂ O	3.00	3.00	3.00	3.21	не опр	3.08					

Примечание:1 — теор. состав Na₂ZrSi₄O₉ • 3H₂O;

5 — илерит: Вуориляви, Сев. Карелия (Волошин и др., 1989);

2 — теор. состав CaZrSi₃O₉ • 3H₂O;

6–10 — кальциоилерит: Голден Хорн, Вашингтон (Boggs, 1988);

3 — теор. состав BaZrSi₃O₉ • 3H₂O;

11 — комковит, Вуориляви (Волошин и др., 1990);

4 — илерит: Сент-Илер, Квебек (Chao et al., 1974),

Σвн.к. — сумма внекаркасных катионов;

в сумму анализа входят также (мас. %): MgO 0.01, MnO 0.02;

не опр — содержание воды не определялось;

н.п. — в оригинальной работе содержание компонента не приведено

Таблица 2 – продолжение (новые анализы)

	12	13	14	15	16 мас. %	17	18	19	20	21	22
Na ₂ O	13.04	2.33	1.02	0.57	0.07	0.00	0.28	0.10	0.00	0.00	0.31
K ₂ O	0.66	3.08	3.13	3.02	3.00	1.58	2.09	2.03	1.43	0.43	0.46
CaO	0.05	4.09	4.97	5.19	5.65	6.19	6.96	7.54	9.38	11.47	6.89
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43	0.54	0.67	1.34	1.24	0.62	0.00
BaO	0.40	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.15
MnO	0.52	0.49	0.35	0.41	0.42	0.14	0.25	0.29	0.13	0.01	0.31
FeO	0.53	0.05	0.00	0.00	0.04	0.05	0.03	0.00	0.05	0.08	0.07
ZnO	0.00	0.00	0.03	0.61	0.19	0.09	0.18	0.00	0.14	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.05	0.03	0.05	1.36
SiO ₂	42.66	43.43	44.58	43.94	44.99	47.40	44.90	41.94	42.64	41.82	43.70
TiO ₂	0.00	0.46	0.58	0.71	0.98	1.07	0.81	0.87	0.92	0.55	0.33
ZrO ₂	28.92	27.41	28.27	28.76	30.41	29.89	29.23	29.51	29.17	29.57	26.46
HfO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.63	0.00	0.79	0.00
Nb ₂ O ₅	0.74	3.34	3.11	2.39	1.08	2.26	1.76	1.41	1.30	1.34	0.00
Сумма	87.58	84.87	86.04	85.60	87.26	89.24	87.47	85.69	86.43	86.73	86.04
формульные коэффициенты, расчет на 9 атомов кислорода											
Na	1.77	0.32	0.14	0.08	0.01	—	0.04	0.01	—	—	0.04
K	0.06	0.28	0.28	0.27	0.26	0.13	0.18	0.18	0.13	0.04	0.04
Ca	—	0.31	0.37	0.39	0.42	0.44	0.51	0.57	0.70	0.86	0.52
Sr	—	—	—	—	0.02	0.02	0.03	0.06	0.05	0.03	—
Ba	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0.17
Mn	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	—	0.02
Fe	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	0.03	0.01	—	0.01	—	0.01	—	—	—
Σвн.к.	1.99	0.95	0.81	0.79	0.74	0.60	0.78	0.84	0.90	0.93	0.79
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11
Si	2.99	3.07	3.09	3.08	3.09	3.13	3.07	2.98	2.98	2.93	3.10
Ti	—	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.03	0.02
Zr	0.99	0.95	0.96	0.98	1.02	0.96	0.98	1.02	1.00	1.01	0.92
Hf	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	—	0.02	—
Nb	0.02	0.11	0.10	0.08	0.03	0.07	0.05	0.05	0.04	0.04	—

Примечание:

12 — илерит: г.Кукисумчорр, Хибины;

13 — илерит: г.Флора, Ловозеро (ядро кристалла кальциоилерита);

14–21 — кальциоилерит: г.Флора;

22 — кальциоилерит: г.Лепхе-Нельм, Ловозеро.

Во всех анализах содержания Mg, REE, Cl — ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом;

Σвн.к. не опр — сумма внекаркасных катионов.

Таблица 3. Химический состав сазыкинита-(Y) и пятенкоита-(Y)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Мас. %											
Na ₂ O	18.02	18.98	15.18	15.45	14.47	14.07	15.20	13.80	12.54	17.25	17.16	16.02
K ₂ O	—	—	3.05	2.49	2.55	4.06	1.82	4.19	2.12	0.14	0.13	0.13
Y ₂ O ₃	13.13	13.83	8.74	9.31	9.30	8.30	8.15	5.57	11.41	6.64	11.60	10.05
La ₂ O ₃	—	—	0.00	0.01	0.01	0.05	0.02	0.15	0.00	0.10	0.00	0.00
Ce ₂ O ₃	—	—	0.17	0.25	0.66	0.23	0.12	2.65	0.30	0.34	0.00	0.00
Pr ₂ O ₃	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd ₂ O ₃	—	—	0.25	0.06	0.63	0.24	0.17	2.16	0.24	0.60	0.00	0.00
Sm ₂ O ₃	—	—	0.38	0.48	0.95	0.63	0.24	0.79	0.32	1.14	0.00	0.32
Eu ₂ O ₃	—	—	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃	—	—	1.03	0.95	1.22	0.78	0.79	0.91	0.83	1.78	0.00	0.28
Tb ₂ O ₃	—	—	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
Dy ₂ O ₃	—	—	1.26	1.21	1.14	0.98	1.17	0.95	1.19	2.39	0.67	0.76
Ho ₂ O ₃	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.24	0.00	0.00
Er ₂ O ₃	—	—	0.79	0.98	0.68	0.67	0.60	0.62	0.88	0.94	1.31	0.93
Tm ₂ O ₃	—	—	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.08	0.00	0.00
Yb ₂ O ₃	—	—	0.60	0.57	0.47	0.66	0.42	0.48	0.72	0.14	1.07	0.71
Lu ₂ O ₃	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00
ThO ₂	—	—	0.74	1.07	1.03	0.68	1.08	0.00	0.36	0.36	0.00	1.33
SiO ₂	41.94	44.16	40.51	41.64	41.34	40.45	41.01	43.41	41.35	42.96	44.04	43.89
TiO ₂	—	9.79	1.36	1.04	1.40	0.10	0.33	0.40	0.67	8.16	9.64	9.55
ZrO ₂	14.33	—	10.24	9.32	9.30	13.92	13.99	13.60	9.99	0.38	0.00	0.00
Nb ₂ O ₅	—	—	1.30	1.34	1.02	0.00	0.36	0.00	1.25	2.68	0.11	2.39
H ₂ O	12.58	13.24	12.6	не опр								
Сумма	100.00	100.00	98.81	86.17	86.17	85.82	85.83	90.16	84.78	87.26	85.73	86.36
формульные коэффициенты, расчет на 18 атомов кислорода												
Na	5.00	5.00	4.38	4.44	4.15	4.08	4.35	3.83	3.65	4.70	4.60	4.28
K	—	—	0.58	0.47	0.48	0.78	0.34	0.76	0.41	0.03	0.02	0.02
Y	1.00	1.00	0.69	0.73	0.73	0.66	0.64	0.42	0.91	0.50	0.85	0.74
La	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	0.005	—	—
Ce	—	—	0.01	0.01	0.04	0.01	0.005	0.14	0.02	0.02	—	—
Pr	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—
Nd	—	—	0.01	—	0.04	0.01	0.01	0.11	0.01	0.03	—	—
Sm	—	—	0.02	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.02	0.06	0.02	—
Eu	—	—	0.01	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—
Gd	—	—	0.05	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08	—	0.01
Tb	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—
Dy	—	—	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.04	0.06	0.11	0.03	0.03
Ho	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	—	—
Er	—	—	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04
Tm	—	—	0.01	—	—	—	—	—	0.01	0.005	—	—
Yb	—	—	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0.05	0.03
Th	—	—	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	—	0.01	0.01	—	0.04
Si	6.00	6.00	6.03	6.15	6.12	6.06	6.06	6.21	6.20	6.03	6.09	6.05
Ti	—	1.00	0.15	0.12	0.15	0.01	0.04	0.04	0.08	0.86	1.00	0.99
Zr	1.00	—	0.74	0.68	0.67	1.02	1.01	0.95	0.73	0.03	—	—
Nb	—	—	0.09	0.09	0.07	—	0.02	—	0.08	0.17	0.01	0.15
H ₂ O	6.00	6.00	6.25	не опр								

Примечание:1 — теор. состав Na₂YZrSi₄O₁₈ • 6H₂O;2 — теор. состав Na₂YTiSi₆O₁₈ • 6H₂O;

3—9 — сазыкинит-(Y) с г. Коашва, Хибины:

3 — Хомяков и др., 1993;

4—7 — Пеков, 1998 (4 и 5 — зональный кристалл: 4 — ядро, 5 — краевая зона);

8—9 — Яковенчук и др., 1999 (в сумму входят также, мас. %: ан. 8 — FeO 0.26; ан. 9 — CaO 0.07, SrO 0.08);

10 — пятенкоит-(Y) с г. Аллуайв, Ловозеро (Хомяков и др., 1996);

11—12 — пятенкоит-(Y) с г. Кукисумчор, Хибины;

не опр — содержание воды не определялось.

Химический состав

Химический (cationный) состав минералов (табл. 2 и 3) определен электронно-зондовым методом с помощью микронализатора Camebax SX 50 на кафедре минералогии МГУ. Во избежание разрушения образцов анализ проводился расфокусированным пучком с площадки 10 × 10 мкм при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 20 нА. Эталоны: альбит (Na), ортоклаз (K, Al, Si), андрадит (Ca, Fe), SrSO₄ (Sr), BaSO₄ (Ba), амфибол (Mg), MnTiO₃ (Mn, Ti), ZnO (Zn), фосфаты индивидуальных REE типа (REE)PO₄ (REE = Y и лантаноиды), ThO₂ (Th), Zr (Zr), Hf (Hf), Nb (Nb).

Отметим основные особенности состава изученных минералов.

Отношение Si/ Σ M=3 хорошо выдерживается во всех образцах, что, несомненно, связано с четко разделенными «строительными» функциями катионов, формирующими смешанный каркас.

Среди M-катионов в илерите, кальциоилерите и сазыкинайте-(Y) доминирует Zr, а Hf, Ti и Nb находятся лишь в виде небольших примесей, вплоть до почти полного отсутствия. Иттрий и лантаноиды в количествах, определяемых электронно-зондовым методом (>0.05–0.1%), в илерите и кальциоилерите не обнаружены. Все эти закономерности справедливы и для комковита (табл. 2).

Иттрий во всех случаях является доминирующим катионом среди REE в сазыкинайте и пятенкоите. В изученных нами образцах этих минералов из Хибин в спектре лантаноидов резко преобладают тяжелые с DyGd-максимумом в сазыкинайте и Er-максимумом в пятенкоите.

В барийсодержащем кальциоилерите с г.Лепхе-Нельм, Ловозеро, зафиксирована примесь алюминия: 1.4 мас.% Al₂O₃ (ан. 22 в табл. 2).

Состав крупных (щелочных и щелочноземельных) катионов в изученных нами образцах илерита и кальциоилерита достаточно широко варьирует: Na₂O 0.0–13.0 мас.%, CaO 0.7–11.5%, K₂O 0.0–3.2%, SrO 0.0–1.3%, BaO 0.0–6.2%. Такие высокие содержания примесей K, Sr и Ba в илерите и кальциоилерите ранее известны не были. Качества других низковалентных катионов (Mg, Mn, Fe, Zn) малы — менее 1 мас.% во всех анализах. В гидротермалах Ловозера встречаются зональные кристаллы, ядро которых обогащено Na и соответствует высококальциевой разности илерита (ан. 13 в табл. 2), а периферические части отвечают кальциоилериту (ан. 16 в табл. 2). Переходы

между зонами постепенные, что позволяет говорить о непрерывном изоморфизме между крупными внекаркасными катионами и, соответственно, об изоморфном ряде илерит-кальциоилерит.

В сазыкинайте-(Y) и пятенкоите-(Y) щелочноземельные и другие двухвалентные катионы практически отсутствуют, а Na является главным внекаркасным катионом: пятенкоит — почти чисто натриевый минерал, а все образцы сазыкинита содержат заметную примесь K (1.8–4.2 мас.% K₂O).

Суммарное содержание щелочных и щелочноземельных катионов в кальциоилерите из Ловозера изменчиво. Помимо стехиометрических разностей, здесь часты и катион-дефицитные, в которых сумма внекаркасных катионов ненамного превышает 0.5 формулярной единицы (при расчете на Si₃).

Рентгеновские данные

На монокристалле с г.Флора (Ловозеро) решена кристаллическая структура кальциоилерита (Пущаровский и др., 2002) — единственного представителя группы, до последнего времени остававшегося неизученным в структурном отношении; даже размеры элементарной ячейки этого минерала не были достоверно известны. Р.К.Боггс (1988) привел для него тригональную ячейку, вдвое большую в направлении *a*, чем у других членов группы: *a* = 20.90, *c* = 16.05 Å. Однако низкое качество монокристаллов из Голден Хорн оставляло сомнения в корректности этих результатов. Данные, полученные для ловозерского катиондефицитного кальциоилерита с помощью монокристального автодифрактометра Siemens P4, говорят о том, что элементарная ячейка этого минерала по *a* такая же, как у всех остальных представителей группы, а по *c* вдвое меньше: *a* = 10.498, *c* = 7.975 Å (Пущаровский и др., 2002). Таким образом, она оказалась вчетверо меньшей по объему, чем это предполагалось Р.К.Боггсом (1988). Пространственная группа кальциоилерита — *R*32, как и у всех прочих членов группы (табл. 1), но параметр *c* его ячейки равен периоду повторяемости M-октаэдров (~8 Å) и, соответственно, «шагу» винтовой цепочки (Si₃O₉), в который укладывается три Si-тетраэдра. У других членов группы в ячейке содержится по высоте два периода цепочки и два M-октаэдра, что связано с расположением внекаркасных катионов и молекул воды (см., например: Илюшин и др., 1981). В кальцио-

лерите, обладающем разупорядоченной по сравнению с илеритом структурой, реализуется одна позиция внекаркасных катионов (с доминированием Ca) вместо двух неэквивалентных у других членов группы, что и приводит к уменьшению параметра с вдвое.

Сходное строение смешанного каркаса минералов группы илерита приводит к тому, что их порошковые рентгенограммы близки между собой. Лишь члены, содержащие в составе каркаса крупный октаэдр, занятый Y и Ln, могут быть отделены по порошковым отпечаткам от безредкоземельных (табл. 4). Очевидно, как и в случае с алюмо-

силикатными цеолитами, характер «начинки» обширных полостей (щелочные и щелочноземельные катионы и молекулы воды) не оказывает существенного влияния на параметры ячейки и порошковограмму.

В табл. 4 приведена дебаеграмма кальциоилерита с г.Флора (Ловозеро), проиндексированная в параметрах истинной, т.е. малой ячейки, определенной монокристальным методом, в сравнении с порошковыми отпечатками остальных членов группы. При выборе индексов hkl для кальциоилерита учитывались данные по интенсивностям, полученные при расшифровке его кристаллической структуры.

Таблица 4. Порошковые рентгенограммы минералов группы илерита

	1	2	3	4	5				
I	$d, \text{ \AA}$	hkl	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	hkl
90	6.02	011	90	6.03	10	5.96	32	6.03	60
90	5.20	110	70	5.25	100	5.23	63	5.40	30
5	4.00	201			10	3.94			
						2	3.776		
5	3.65	102	5	3.62	80	3.59	4	3.645	
						3	3.453	20	3.43
100	3.15	121	90	3.14	20	3.13	84	3.236	100
100	3.01	300, 022	100	3.01	80	3.02	88	3.127	40
					90	2.96	100	3.030	3.093
					10	2.880		2.990	300
					20	2.840			024
					40	2.615	19	2.708	2.661
40	2.60	212	50	2.62	60	2.571	8	2.641	220, 033
			10	2.41	30	2.393	3	2.565	214, 205
						9	2.472	5	2.439
25	2.37	113	10	2.35	20	2.327	4	2.407	312
			10	2.19		5	2.371	22	2.353
35	2.12	132	20	2.13	20	2.124	14	2.248	116
					60	2.106	2	2.210	042
50	1.99	410, 303	5	2.02	10	2.026	13	2.175	321, 230
			70	2.00	30	1.984	7	2.134	232
					30	1.984	18	2.046	410, 306
					10	1.960		2.018	404, 306
					10	1.931			008
20	1.83	322, 024	40	1.86	40	1.911	3	1.909	217, 143, 018
					20	1.841	13	1.890	324, 226
20	1.74	330	10	1.83	50	1.829			500
			20	1.755	20	1.796	4	1.825	502, 208
					10	1.750	21	1.805	330
10	1.71	421, 124	10	1.714	50	1.736			009, 241
15	1.68	052	10	1.693	10	1.700	11	1.730	235
					10	1.656	12	1.696	422, 128
30	1.65	151	30	1.660	30	1.642	4	1.648	054
15	1.59	413	10	1.598	10	1.579	7	1.618	511
5	1.57	105	5	1.559	10	1.564	2	1.577	152, 243
5	1.51	600, 512			50	1.546	5	1.564	244, 416
					10	1.527			318, 1.0, 10, 153
					20	1.505	4	1.549	131, 600
					10	1.480	5	1.514	237
40	1.45	520, 333	30	1.442	20	1.460	13	1.532	514
					5	1.491	44	1.481	342, 253
									2.0, 10
									520, 603
									336

Примечание:

- 1 — кальциоилерит, г.Флора, Ловозеро (камера РКД-57.3, FeK-излучение);
- 2 — илерит, г.Кукисумчорр, Хибины (камера РКД-57.3, FeK-излучение);
- 3 — комковит, Вуориэри (Волосин и др., 1990);
- 4 — сазыкиннат-(Y), г.Коашва, Хибины (Хомяков и др., 1993);
- 5 — пятенкоит-(Y), г.Аллуай, Ловозеро (Хомяков и др., 1996)

ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопические данные по минералам группы илерита весьма разрознены, а ИК-спектр кальциоилерита не публиковался вообще. А.В.Волошин с соавторами (1989) приводят спектры водных щелочных Zr-силикатов — катаплеита, гейдоннита, джорджчаита и илерита и справедливо отмечают, что метод ИК-спектроскопии весьма удобен для диагностики этих минералов. А.П.Хомяков с соавторами (1996) отмечают, что ИК-спектр пятенкоита по общему характеру близок к спектрам сазыкинаита, илерита и комковита. Однако с этим утверждением трудно полностью согласиться. На рис. 2 даны ИК-спектры всех членов группы илерита и хорошо видны серьезные различия между ними.

Действительно, ИК-спектроскопию можно предложить как надежный и экспресс-ный метод не только для того, чтобы отличать минералы группы илерита от представителей других структурных типов, но и для диагностики их внутри группы. Лишь илерит и кальциоилерит могут быть спутаны друг с другом по ИК-спектрам, тогда как остальные минералы обладают индивидуальными наборами особенностей, выраженным в появлении, исчезновении, сдвиге тех или иных полос в спектре и/или перераспределении их интенсивностей.

Наиболее резко выделяется ИК-спектр пятенкоита, что связано с вхождением Ti вместо Zr. Отличия заключаются как в появлении собственных полос, связанных с колебаниями Ti-O (в первую очередь, это дублет в области ~ 700 см $^{-1}$ вместо синглета у циркониевых минералов), так и в том, что Ti, в отличие от Zr, сильно поляризует связи Si-O, что приводит к расщеплению главной полосы Si-O валентных колебаний в спектре пятенкоита на две сопоставимые по интенсивностям компоненты при ~ 900 и ~ 1020 см $^{-1}$. Такой характер расщепления придает главной полосе в спектре пятенкоита совершенно индивидуальный профиль, позволяющий уверенно отличать этот минерал от циркониевых членов группы.

Очень серьезные различия наблюдаются в областях, где находятся полосы поглощения, соответствующие колебаниям молекул воды — валентным (2900 – 3550 см $^{-1}$) и деформационным (~ 1600 см $^{-1}$). Так, расщепление полосы деформационных колебаний молекулярной воды в спектрах ком-

ковита и сазыкинаита говорит о присутствии в этих минералах молекул воды в двух структурных положениях, в отличие от трех остальных членов группы, где, судя по синглету в области ~ 1600 см $^{-1}$, позиции H₂O однотипны. Интенсивная широкая полоса в области ~ 2900 см $^{-1}$ в спектре сазыкинаита свидетельствует о существовании в структуре сильных водородных связей, чего не наблюдается у пятенкоита. Наконец, широкая полоса в области ~ 3200 см $^{-1}$ может говорить о присутствии в минералах группы илерита иона (H₃O) $^{+}$; наиболее сильно эта полоса проявлена у илерита и кальциоилерита.

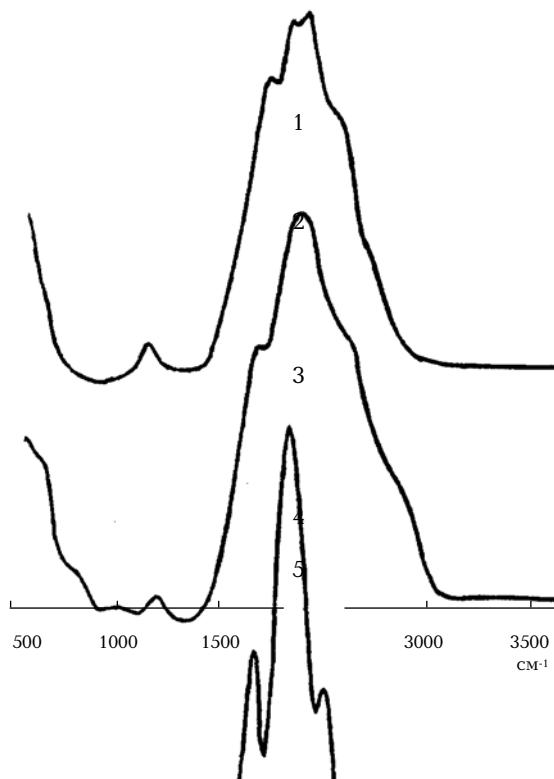


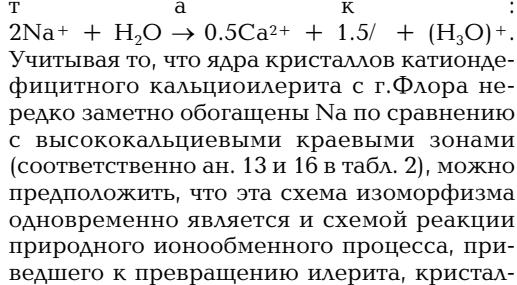
РИС. 2. ИК-спектры минералов группы илерита:

- 1 — илерит (г.Аллуайв, Ловозеро),
- 2 — кальциоилерит (г.Флора, Ловозеро),
- 3 — комковит (Вуорилярви),
- 4 — сазыкинаит-(Y) (г.Коашва, Хибины),
- 5 — пятенкоит-(Y) (г.Кукисвумчорр, Хибины)

Обсуждение результатов

Новые находки членов группы илерита в Хибино-Ловозерском комплексе показывают, что данные минералы не столь редки, как это предполагалось ранее. Полученные данные об их катионном составе заметно расширяют наши представления об изоморфной емкости структурного типа илерита. Так, вариации состава кристаллов с г.Флора (Ловозеро) однозначно свидетельствуют о существовании в природе протяженного изоморфного ряда илерит – кальциоилерит, а также о возможности вхождения значительных количеств примесей K и Sr в эти минералы. Нахodka высокобариевой разновидности кальциоилерита (г.Лепхе-Нельм, Ловозеро, – ан. 22 в табл. 2) позволяет предположить и вероятность реализации изоморфной серии кальциоилерит – комковит.

Результаты изучения структуры катиондефицитного кальциоилерита из Ловозера (Пущаровский и др., 2002) проливают свет на природу нестехиометрии в соединениях со структурным типом илерита. Помимо обычного гетеровалентного замещения $\text{Ca}^{2+} + / \leftrightarrow 2\text{Na}^+$, здесь обнаружено частичное заселение катионами оксония (H_3O)⁺ позиций, обычно занятой только молекулами воды. Значительные размеры полостей в каркасе позволяют разместиться здесь такому крупному катиону, как оксоний, который и берет на себя роль компенсатора недостатка положительного заряда, вызываемого понижением содержаний «обычных» катионов – щелочных и щелочноземельных металлов (присутствие оксония прямо подтверждается методом ИК-спектроскопии, а косвенно – завышением формульных коэффициентов для Si и M-катионов при расчете формул катиондефицитных разностей на O₉, (см. ан. 14–18 и 22 в табл.2). В итоге, общая схема изоморфизма, приводящая к появлению наблюдаемых составов катиондефицитного кальциоилерита, в идеализированном виде может быть записана



лизовавшегося из высокощелочных растворов, в кальциоилерит на позднегидротермальной стадии в условиях понизившейся щелочности (как известно, падение активности щелочей весьма характерно для поздних стадий эволюции агпайтовых систем). Присутствие в структуре илеритового типа открытых каналов делает ионный обмен достаточно легким, и представляется, что это явление вообще может быть характерным для минералов группы илерита, отвечающим в ряде случаев за состав внекаркасных катионов и содержание воды.

Изоморфизм в каркасной части не проявляется столь широко. Так, строгая упорядоченность двух типов разноразмерных M-катионов – (Zr,Ti) и (Y,Ln) в структурах сазыкинита и пятенкоита (Расцветаева, Хомяков, 1992, 1996), а также отсутствие REE в составе илерита, кальциоилерита и комковита свидетельствуют о том, что изоморфные серии между редкоземельными и безредкоземельными членами группы отсутствуют. Таким образом, в группе илерита можно выделить две независимые подгруппы: с однотипным заполнением обоих M-октаэдров (илерит, кальциоилерит и комковит) и с упорядоченным распределением M-катионов двух типов по позициям M1 и M2 – сазыкинит-(Y) и пятенкоит-(Y). Непрерывного изоморфизма между Zr и Ti(Nb) даже в изоструктурных сазыкините и пятенкоите пока не установлено, и не исключено, что полная серия между ними вообще не реализуется по причине серьезных различий в кристаллохимических особенностях Zr и Ti, подробно обсуждавшихся Ю.А.Пятенко и А.А.Воронковым (1977). Нахождение Al в минералах группы илерита зафиксировано лишь для кальциоилерита: из Голден Хорн (Boggs, 1988, – см. ан. 6–8 в табл. 2) и с г.Лепхе-Нельм, Ловозеро (ан. 22 в табл. 2). Структура Al-содержащего кальциоилерита не изучалась, можно лишь отметить, что в минерале из Голден Хорн при повышенном содержании Al наблюдается некоторый недостаток Si, а из Ловозера – недостаток Zr.

Таким образом, для минералов группы илерита характерны устойчивый состав смешанного октаэдрически-тетраэдрического каркаса при широко варьирующих содержаниях и соотношениях внекаркасных катионов (включая оксоний) и переменном количестве молекулярной воды. Целый ряд признаков говорит о том, что процессы ионного обмена и декатионирования в илеритоподобных фазах протекают легко. Все эти

особенности очень хорошо объясняются, если **рассматривать минералы группы илерита как своеобразные цеолиты со смешанным каркасом.**

В настоящее время большой не только научный, но и практический интерес вызывают цеолитные материалы нового типа, в состав каркаса которых совместно с тетраэдрическими фрагментами входят пяти- и шестикоординированные катионы Ti, Nb, Al, Ga, V и др. (см., например, обзор: Rocha *et al.*, 1996). Эти «цеолиты» характеризуются широким спектром структурных типов и не редко имеют уникальные свойства. Среди минералов хорошим примером микропористых материалов с комбинированным октаэдрически-тетраэдрическим каркасом являются Ti,Nb-силикаты группы лабунцовита (Chukanov *et al.*, 2002; Пеков и др., 2002).

Члены группы илерита – не менее яркие представители природных редкометальных «цеолитов», обладатели уникальной структуры, в которой вершинносвязанные кремнекислородные тетраэдры образуют цепочки, а изолированные M-октаэдры, занятые атомами Zr, реже Ti(Nb) и Y(HREE), присоединяясь к висячим вершинам Si-тетраэдров, достраивают каркас (интересно, что данная картина обратна той, которая наблюдается в лабунцовитоподобных минералах, где цепочечный мотив формируют объединенные по вершинам Ti,Nb-октаэдры, а изолированные четырехчленные кольца Si-тетраэдров выполняют роль связок; эти два контрастных примера хорошо иллюстрируют возможности топологического разнообразия структур редкометальных «цеолитов»). Плотность каркаса минералов группы илерита колеблется в пределах от 15 до 16 каркасных атомов (Si + M) на 1000 Å³; такие величины характерны для природных алюмосиликатных цеолитов с наиболее «рыхлыми» каркасами.

На цеолитный характер илеритоподобных минералов однозначно указывают и данные термического анализа. Так, дегидратация илерита при нагревании полностью завершается уже при 220°C, и затем как минимум до 855°C обезвоженный материал сохраняет основу структуры илерита. При обратном охлаждении регидратация начинается также при 220°C, а за 15 часов при комнатной температуре минерал поглощает около 95% от исходного количества воды; продукт регидратации мясо-красный, фарфоровидный, дает рентгенограмму илерита (Chao *et al.*, 1974). Основное количество воды из сазыкинита-(Y) выделяется до 250°C (более 80%

от всей потери массы, судя по опубликованной кривой ТГ). После нагревания до 500°C побелевшие и потерявшие прозрачность кристаллы дают дебаограмму сазыкинита с ослабленными диффузными линиями (Хомяков и др., 1993). Не исключено, что массивные розовые до красных опало- и фарфоровидные разности илерита, описанные в Сент-Илере (Chao *et al.*, 1974) и на г.Карнасурт в Ловозере (Хомяков, Черницова, 1980), могли возникнуть вследствие обезвоживания «нормального» полноцристаллического илерита при дополнительном разогреве пегматитовой системы уже после кристаллизации минерала, и затем обратной его регидратации при охлаждении.

В строении каркаса сазыкинита и пятенкита участвует достаточно крупный катион Y, что является редкостью для подобных «цеолитов». Вероятно, именно каркасообразующая роль, требующая в этом случае минимизации объема координационного полизэдра, препятствует вхождению в данные фазы ионов легких лантаноидов – наиболее крупных из REE³⁺ – в существенных количествах: известен только один анализ сазыкинита, где в спектре Ln преобладает Ce, но и здесь доминирующим M2-катионом остается Y (ан. 8 в табл. 3). Цеолитную природу минералов группы илерита подчеркивает и легкость вхождения в каналы структуры сазыкинита и пятенкита дополнительного (относительно безрекземельных членов группы) катиона Na⁺, необходимого для компенсации недостатка положительно заряда, возникающего при гетеровалентном замещении (Zr,Ti)⁴⁺ → Y³⁺. Как известно, именно таков механизм достижения баланса зарядов во многих «истинных» цеолитах, характеризующихся широкими пределами изоморфизма между Si⁴⁺ и Al³⁺ в тетраэдрах (Gottardi, Galli, 1985).

Тройная система илерит Na₂{ZrSi₃O₉} · 3H₂O – кальциоилерит Ca{ZrSi₃O₉} · 3H₂O – комковит Ba{ZrSi₃O₉} · 3H₂O имеет своеобразный аналог по набору внекаркасных катионов среди «истинных» цеолитов: натролит Na₂{Al₂Si₃O₁₀} · 2H₂O – сколецит Ca{Al₂Si₃O₁₀} · 3H₂O – эдингтонит Ba{Al₂Si₃O₁₀} · 4H₂O, причем между изоструктурными натролитом и сколецитом наблюдается полная смесимость, а структурно близкий эдингтонит редко содержит заметные примеси других катионов (см.: Gottardi, Galli, 1985).

Благодаря своему цеолитоподобному строению, обуславливающему многокомпонентный состав и значительные колебания в содержаниях катионов (особенно внекар-

касных) и воды, минералы группы илерита представляются чуткими индикаторами химизма среди минералообразования. Как показывает анализ условий их нахождения и парагенезисов, температурный интервал, в котором кристаллизуются эти фазы, самые богатые водой среди Zr-силикатов, невелик: появление минералов группы илерита возможно из гидротермальных растворов при температурах навряд ли выше 150°С. В то же время, геохимические обстановки их формирования могут сильно различаться. Так, определенный тип гидротермалитов, связанных с карбонатитами массива Вуорилярви, имеет резко бариевую специфику, нашедшую свое отражение, в частности, в возникновении комковита; разложение в ультращелочных гидротермальных условиях больших количеств эвдиалита, содержащего примеси Y и HREE (Коашва, Хибины), привело к кристаллизации в полостях его выщелачивания сазыкинита-(Y) — минерала, сконцентрировавшего эти элементы (Пеков, 1998).

Очевидно, в ряде случаев состав илеритоподобных минералов отражает и химизм самых поздних растворов, — речь идет о стадии, когда происходит декатионирование этих фаз или ионный обмен. Этим путем и может возникать вторичная концентрическая зональность, — так мы интерпретируем строение кристаллов с г.Флора в Ловозерском массиве.

Заключение

Итак, базируясь на результатах изучения новых находок представителей группы илерита в Хибино-Ловозерском щелочном комплексе и на ранее опубликованных данных по nim из всех известных проявлений мира, мы попытались проиллюстрировать цеолитный характер данных минералов и с этих позиций охарактеризовать их состав и некоторые особенности кристаллохимии. Минералы группы илерита — очень своеобразный тип природных редкометальных «цеолитов» с уникальным смешанным каркасом. Их свойства требуют детального изучения: не исключено, что они окажутся не только необычными, но и интересными в практическом отношении.

Авторы считают своим долгом поблагодарить А.С.Подлесного за предоставленные для изучения образцы из Кировского руд-

ника (Хибины), а И.А.Екименкову и Л.А.Патурова за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03—05-64054 и гранта ведущей научной школы № 00-15-98-497.

Список литературы

- Волошин А.В., Субботин В.В., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П.* Натриевые цирконосиликаты из карбонатитов Вуорилярви (Кольский полуостров) //Труды Минер. музея АН СССР (Новые данные о минералах). **1989**. Вып. 36. С. 3—12.
- Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П., Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К.* Комковит — новый водный бариевый цирконосиликат из карбонатитов Вуорилярви (Кольский полуостров) //Минер. журн. **1990**. Т. 12. № 3. С. 69—73.
- Илюшин Г.Д., Воронков А.А., Невский Н.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В.* Кристаллическая структура илерита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ //ДАН СССР. **1981**. Т. 260. № 5. С. 1118—1120.
- Пеков И.В.* Иттриевая минерализация в Хибино-Ловозерском щелочном комплексе (Кольский полуостров) //ЗВМО. **1998**. Ч. 127. № 5. С. 66—85.
- Пеков И.В., Турчкова А.Г., Кононкова Н.Н., Чуканов Н.В.* Изучение катионообменных свойств минералов группы лабунцовита. I. Эксперименты в водных растворах при нормальных условиях. Тез. докл. //Труды Всероссийского семинара «Щелочной магматизм Земли». М., **2002**. С. 76.
- Пущаровский Д.Ю., Пеков И.В., Пазеро М., Гобечия Е.Р., Мерлино С., Зубкова Н.В.* Кристаллическая структура катион-дефицитного кальциоилерита и возможные механизмы декатионирования в минералах со смешанными каркасами // Кристаллография. **2002**. Т.47. № 5. С. 814—818.
- Пятенко Ю.А., Воронков А.А.* Сравнительная характеристика кристаллохимических функций титана и циркония в структурах минералов //Изв. АН СССР, сер. геол. **1977**. № 9. С. 77—88.
- Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* Кристаллическая структура редкоземельного аналога илерита //Кристаллография. **1992**. Т. 37. № 6. С. 1561—1563.
- Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* Кристал-

- лическая структура пятаенкоита-(Y) $\text{Na}_5\text{YTiSi}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – нового минерала группы илерита //ДАН. 1996. Т. 351. № 1. С. 74–77.
- Соколова Е.В., Аракчеева А.В., Волошин А.В.* Кристаллическая структура комковита //ДАН СССР. 1991. Т. 320. № 6. С. 1384–1388.
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К.* Сазыкинант-(Y) $\text{Na}_5\text{YZrSi}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал //ЗВМО. 1993. Ч. 122. № 5. С. 76–82.
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К.* Пятаенкоит-(Y) $\text{Na}_5(\text{Y},\text{Dy},\text{Gd})\text{TiSi}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал //ЗВМО. 1996. Ч. 125. № 4. С. 72–79.
- Хомяков А.П., Чернициова Н.М.* Илерит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – первые находки в СССР //Минер. журн. 1980. Т. 2. № 3. С. 95–96.
- Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П.* Минералы Хибинского массива. М., 1999. 320 с.
- Andersen F., Berge S. A., Burvald I.* Die Mineralien des Langesundsfjords und des umgebenden Larvikit-Gebietes, Oslo-Region, Norwegen //Mineralien-Welt. 1996. Jg. 7. № 4. P. 21–100.
- Birkett T.C., Miller R.R., Roberts A.C., Mariano A.N.* Zirconium-bearing minerals from the Strange Lake intrusive complex, Quebec-Labrador //Can. Miner. 1992. Vol. 30. P. 191–205.
- Boggs R.C.* Calciohilairite, $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, the calcium analogue of hilairite from the Golden Horn batholith, northern Cascades, Washington //Amer. Miner. 1988. Vol. 73. P. 1191–1194.
- Chao G.Y., Watkinson D.H., Chen T.T.* Hilairite, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Mont St. Hilaire, Quebec //Can. Miner. 1974. Vol. 12. P. 237–240.
- Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P.* Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals //Eur. J. Miner. 2002. Vol. 14. № 1. P. 165–173.
- Gottardi G., Galli E.* Natural Zeolites. Berlin, 1985. 409 p.
- Horvath L., Gault R.A.* The Mineralogy of Mont Saint-Hilaire, Quebec //Mineral. Record. 1990. Vol. 21. N 4. P. 284–359.
- Horvath L., Pfenniger-Horvath E.* Mineralogisches «Schatzkastchen» im Sudosten Kanadas: Mont Saint-Hilaire, Quebec //Lapis. 2000. Jg. 25. № 7/8. P. 13–61.
- Horvath L., Pfenniger-Horvath E., Gault R.A., Tarasoff P.* Mineralogy of the Saint-Amable Sill, Varennes and Saint-Amable, Quebec //Mineral. Record. 1998. Vol. 29. № 2. P. 83–118.
- Pekov I.V.* Lovozero Massif: History, Pegmatites, Minerals. Moscow, 2000. 480 p.
- Raade G., Mladeck M.H.* Parakeldyshite from Norway //Can. Miner. 1977. Vol. 15. P. 102–107.
- Raade G., Haug J., Kristiansen R.* Langesundsfjord //Lapis. 1980. Jg. 5. № 10. P. 22–28.
- Rocha J., Brandao P., Lin Z., Esculcas A.P., Ferreira A., Anderson M.W.* Synthesis and Structural studies of microporous titanium-niobium-silicates with the structure of nenashevichite //J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. № 36. P. 14978–14983.