

УДК 549.6 (470.21)

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.Пушаровский

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 М-октаэдров ($M = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Y} + \text{Ln}$); в обширных цеолитоподобных полостях и каналах располагаются крупные катионы (Na, Ca, 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 гидротермалитах 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 Ba-, 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 соединяются посредством своих висячих вершин с М-октаэдрами, образуя смешанный каркас $\{M(\text{Si}_3\text{O}_9)\}$, где доминирующие М-катионы в разных случаях представлены Zr, Ti, (Y + Ln). «Шаг» цепочки (Si_3O_9) вдоль оси с составляет три Si-тетраэдра, с этим же периодом повторяются и М-октаэдры, каждый из которых соединен с тремя кремнекислородными цепочками. Структура содержит крупные полости и каналы, где располагаются внекаркасные щелочные и щелочноземельные катионы (Na, Ca, Ba, примесные K, Sr) и молекулы воды. В структуре минералов группы илерита присутствуют две неэквивалентных октаэдрических позиции М. В илерите, кальциоилерите и комковите в обеих М-позициях резко преобладает Zr, в сазыкинайте-(Y) одна из них (M1) селективно занята атомами Y и Ln (с соответствующим увели-

чением расстояния М-О), тогда как вторая (M2) остается циркониевой; пятенкоит-(Y) – изоструктурный аналог сазыкинаита-(Y), где Zr заменен на Ti (Илюшин и др., 1981; Соколова и др., 1991; Расцветаева, Хомяков, 1992, 1996; Пушаровский 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 гидротермалитах 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 обоснованию 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 гидротермалитах, связанных с нефелиновыми сиенитами и высокощелочными пегматитами агапитового 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 агапитовых нефелиновых сиенитов соседнего массива Сент-Амаль, 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 пиррофанитом, астрофиллитом, катаплеитом, анальцимом, бёмитом и др. в Браттхагене близ Ларвика, а также в Лангезундфьорде — на островах Сиктесё (с альбитом, гейдоннеитом, цирконом) и Весле Арё (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, энigmatита, нарсарсукита в щелочном граните южной части комплекса Стрейндж-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 Каддас 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 сдвойникованные; 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 встречается в виде желтоватых и коричневатых прозрачных ромбоэдрических кристаллов размерами 0.5–1 мм, тесно ассоциирующих с нейборитом в мелких полостях пегматоидных ультращелочных пород, жильные и шпировидные 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, паракелдышит, апатит, ильменит, гейдоннеит, стенструпин, лопарит, сульфиды и др.; в состав наиболее позднего парагенезиса входят виллиомит, когаркоит, сидоренкит, термонатрит. В другой ассоциации илерит встречается в керне скважины на той же горе Аллуайв: здесь его розовые кристаллы до 1 мм находятся на стенках 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. Илюшиным 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-уртитях близ контакта с апатито-нефелиновой породой. В «Илеритовом» нами определено 50 (!) минеральных видов, в том числе более 20 редкометаллических. Главные составляющие пегматита — микроклин, нефелин и эгириин, много титанита, пектолита, натролита, эвдиалита, ринкита, астрофиллита, апатита, флюорита, давсонита, сульфидов. 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 редкометаллические минералы — щелочные силикаты циркония (илерит, эльпидит, катаплет, гейдоннеит), бериллия (эпидидимит, эвдидимит), ниобия и титана (ненадевичит, вуориярвит-К, цепинит-К, лабунцовит-Мг), карбонаты стронция, бария и редкоземельных элементов (стронцианит, доннейт-(Y), маккельвиит-(Y), анкилит-(Ce), синхизит-(Ce), кухаренкоит-(La), карбоцернаит, 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 ромбоэдра {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 псевдоромбодекаэдрические индивиды, иногда наблюдаются вытянутые вдоль оси кристаллы, редко — ромбоэдры почти без граней призмы (рис. 1в-е). Грани 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 нередко 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 порфирированных 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-ромбоэдрических кристаллов размерами 0.5 — 0.9 мм кальциоилерит встречается в составе наиболее поздних парагенезисов в полостях нефелинового сиенита в Сент-Амабле. В одном случае он нарастает на натролит вместе с ненадевичитом, родохрозитом, полилитионитом, флюоритом, эгирином и пиритом, в другом — ассоциирует с астрофиллитом, эгирином, эвдиалитом, микроклином, манганнептунитом, натролитом и псевдоморфозами бернесита по серандиту. Состав минерала из Сент-Амабля, по электронно-зондовым данным: $(\text{Ca}_{0.99}\text{K}_{0.01})_{1.00}(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.02}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 0.99}(\text{Si}_{3.00}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 3.01}\text{O}_{8.98} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (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 эндоконтактной зоне Ловозерского массива (Реков, 2000). Вероятно, это самое богатое среди всех известных проявлений данного минерала; кальциоилерит выступает здесь главным концентратом Zr в гидротермалитах. Он дает изометричные, часто расщепленные кристаллы до 0.5 мм, образованные гранями ромбоэдра {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 порфирированных мурманит-эвдиалитовых и лоренценит-эвдиалитовых луявритах близ контакта с пегматитовой жилой. Он ассоциирует с эгирином, натролитом, лоренценитом, эпидидимитом, карбонат-фторапатитом, пиритом

том, и особенно тесно — с минералами группы лабунцовита: кузьменкоитом-Мп, лабунцовитом-Мп, органицитом-Мп, вуориярвитом-К. Ядра некоторых кристаллов кальциоилерита отвечают по составу высококальциевой и высококальциевой 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, магнизоарфведсонитом, лампрофиллитом, лоренценитом; ядро подверглось интенсивной гидротермальной переработке и содержит, кроме реликтов перечисленных минералов, много галлуазита и натролита; некогда обильный здесь минерал ряда пектолит-сераддит нацело замещен водными оксидами Мп. Гидротермальная минерализация интенсивно проявлена и в промежуточной зоне пегматита, где в полостях развиты фторапатит, карбонат-апатит, тайниолит, полиитионит, непгунит, катапелит, куплетскит, баритолампрофиллит, тундрит-(Се), виноградит, Nb-титанит, минералы группы лабунцовита (цепинит-На, цепинит-К, парацепинит-Ва, кузьменкоит-Зп, асахаровит-Зп), гармотом, Ва-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 карбонатах 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, джорджчаоитом, пиритом (Волошин и др., 1990).

Сазыкинайт — (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-К в по-

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

Недавно сазыкинайт-(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 сазыкинайт-(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 сазыкинайт-(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). Сазыкинайт-(Y) встречается только в полостях, причем наиболее часто — в пустотах растворения эвдиалита, выступающего несомненным источником Zr, Y, HREE. Ромбоэдрические кристаллы сазыкинаита-(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 сазыкинайт-(Y) ассоциирует с другими щелочными Zr-силикатами — катапелитом, умбитом, костылевитом, вадеитом, но практически никогда не находится с ними в непосредственном контакте. Спутниками сазыкинаита-(Y) являются эгирин, натролит, микроклин, пектолит, лампрофиллит, магнизоастрофиллит, сфалерит, иногда леммлейнит-К, ситинакит, накафит, содалит, ломоносвит и др. Характерна его ассоциация с минералами легких лантаноидов, практически лишенными Y и HREE: витуситом-(Се), беловитом-(Се), петерсенитом-(Се), ремондитом-(La), ринкитом, калийсодержащим рабдофаном-(Се) и др. В одних пегматитах можно наблюдать соседство сазыкинаита-(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 сазыкинаита-(Y), описан как новый минерал из гидротермалитов г.Аллуайв в Ловозерском массиве. Его бесцветные ромбоэдрические кристаллы, образованные гранями {01-12} и достигающие 0.5 мм, нарастают на стенки полостей и трещин в ломоносовите, ассоциируя с альбитом, натролитом, гоннардитом, эгирином, нептунитом 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 ромбоэдра {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 прожилков обогащается эгирином, в нем появляются нефелин и ринкит. В полостях вместе с пятенкоитом-(Y) наблюдаются пленки и округлые обособления бурого и черного твердого битума.

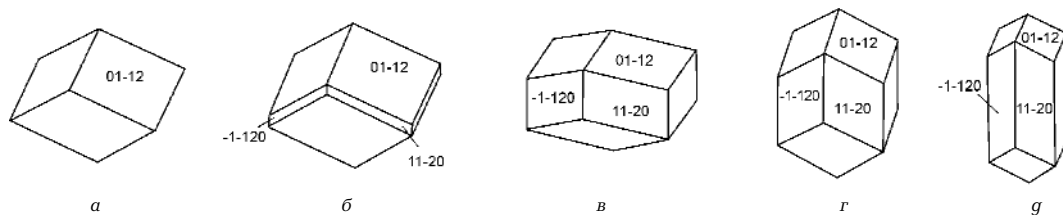


РИС. 1. Морфология кристаллов минералов группы илерита из Хибино-Ловозерского комплекса, Кольский п-ов:

а — сазыкинаит-(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	Сазыкинаит-(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, $R\bar{3}2$	Тригональная, $R\bar{3}2$	Тригональная, $R\bar{3}2$	Тригональная, $R\bar{3}2$	Тригональная, $R\bar{3}2$
Параметры эл. ячейки					
a , Å	10.556	10.498	10.52	10.825	10.696
c , Å	15.855	7.975	15.72	15.809	15.728
V , Å ³	1532	761	1507	1604	1558
Z	6	3	6	3	3
Плотность каркаса (число атомов каркаса на 1000 Å 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
$D_{\text{изм}}$, г/см ³	2.72	2.68	3.31	2.67	2.68
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	2.74	2.74	3.31	2.74	2.70
Источники	Chao <i>et al.</i> , 1974; Илюшин и др., 1981	Voggs, 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	6	7	8	9	10	11
	мас. %										
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	н.п.	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.	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	не опр	не опр	не опр	не опр	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
Свн.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	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	3.08

Примечание:1 — теор. состав Na₂ZrSi₃O₉ · 3H₂O;2 — теор. состав CaZrSi₃O₉ · 3H₂O;3 — теор. состав BaZrSi₃O₉ · 3H₂O;4 — илерит: Сент-Илер, Квебек (Chao *et al.*, 1974),

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

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

6–10 — кальциоилерит: Годден Хорн, Вашингтон (Voggs, 1988);

11 — комковит, Vuoriajärvi (Волошин и др., 1990)

Свн.к. — сумма внекаркасных катионов;

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	17	18	19	20	21	22
	мас. %										
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	—	—
Свн.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.Кукисвумчорр, 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;

Свн.к. не опр — сумма внекаркасных катионов.

Таблица 3. Химический состав сазыкинаита-(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	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	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	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр

Примечание:1 — теор. состав Na₃YZrSi₆O₁₈ • 6H₂O;2 — теор. состав Na₃YTiSi₆O₁₈ • 6H₂O;

3–9 — сазыкинаит-(Y) с г.Коашва, Хибинны;

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.Кукисвумчорр, Хибинны;

не опр — содержание воды не определялось.

Химический состав

Химический (катионный) состав минералов (табл. 2 и 3) определен электронно-зондовым методом с помощью микроанализатора Camebax SX 50 на кафедре минералогии МГУ. Во избежание разрушения образцов анализ проводился расфокусированным пучком с площадки 10 x 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/ΣM≈3 хорошо выдерживается во всех образцах, что, несомненно, связано с четко разделенными «строительными» функциями катионов, формирующих смешанный каркас.

Среди M-катионов в илерите, кальциоилерите и сазыкинаите-(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 сазыкинаите и пятенкоите. В изученных нами образцах этих минералов из Хибин в спектре лантаноидов резко преобладают тяжелые с DyGd-максимумом в сазыкинаите и Eg-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. Количества других низковалентных катионов (Mg, Mn, Fe, Zn) малы — менее 1 мас.% во всех анализах. В гидротермалитах 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 сазыкинаите-(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 сазыкинаита содержат заметную примесь K (1.8–4.2 мас.% K₂O).

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

Рентгеновские данные

На монокристалле с г.Флора (Ловозеро) решена кристаллическая структура кальциоилерита (Пуцаровский 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 монокристалльного 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 (Пуцаровский и др., 2002). Таким образом, она оказалась вчетверо меньшей по объему, чем это предполагалось Р.К.Боггсом (1988). Пространственная группа кальциоилерита — R32, 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 кальциои-

лерите, обладающем разупорядоченной по сравнению с илеритом структурой, реализуется одна позиция внекаркасных катионов (с доминированием Са) 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, содержащиеся в составе каркаса крупный октаэдр, занятый Y и Ln, могут быть отделены по порошкограммам 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 порошкограмму.

В табл. 4 приведена дебаеграмма кальциоилерита с г.Флора (Ловозеро), проиндцированная в параметрах истинной, т.е. малой ячейки, определенной монокристалльным методом, в сравнении с порошкограммами 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>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
90	6.02	011	90	6.03	10	5.96	32	6.03	60	5.99	012			
90	5.20	110	70	5.25	100	5.23	63	5.40	30	5.36	110			
5	4.00	201			10	3.94					202			
							2	3.776			113			
5	3.65	102	5	3.62	80	3.59	4	3.645			104			
							3	3.453	20	3.43	211			
100	3.15	121	90	3.14	20	3.13	84	3.236	100	3.21	122			
100	3.01	300, 022	100	3.01	80	3.02	88	3.127	40	3.093	300			
					90	2.96	100	3.030	85	2.990	024			
					10	2.880					123			
					20	2.840					302			
					40	2.615	19	2.708	40	2.661	220, 033			
40	2.60	212	50	2.62	60	2.571	8	2.641	20	2.608	214, 205			
							3	2.565			131			
							9	2.472	5	2.439	312			
							4	2.407			223			
25	2.37	113	10	2.35	20	2.327	5	2.371	22	2.353	116			
			10	2.19	7	2.248	7	2.248	10	2.210	042			
35	2.12	132	20	2.13	20	2.124	14	2.175	24	2.148	134			
					60	2.106	2	2.134			321, 230			
			5	2.02	10	2.026	13	2.077	10	2.050	232			
50	1.99	410, 303	70	2.00	30	1.984	7	2.046			410, 306			
					30	1.960	18	2.018	55	1.998	404, 306			
					10	1.931					008			
					10	1.911					233			
20	1.83	322, 024	40	1.86	40	1.841	3	1.909	17.5	1.881	217, 143, 018			
					20	1.829	13	1.890	17.5	1.870	324, 226			
			10	1.83	50	1.796	4	1.825	12	1.808	500			
20	1.74	330	20	1.755	20	1.750	21	1.805	24	1.781	502, 208			
									5	1.746	330			
					10	1.736					009, 241			
10	1.71	421, 124	10	1.714	50	1.700	11	1.730	10	1.712	422, 128			
15	1.68	052	10	1.693	10	1.656	12	1.696	26	1.676	054			
									5	1.648	511			
30	1.65	151	30	1.660	30	1.642	4	1.648	5	1.627	152, 243			
15	1.59	413	10	1.598	10	1.579	7	1.618	26	1.598	244, 416			
5	1.57	105	5	1.559	10	1.564	2	1.577	5	1.556	318, 1.0.10, 153			
5	1.51	600, 512			50	1.546	5	1.564			131, 600			
					10	1.527					237			
					20	1.505	4	1.549	5	1.532	514			
			40	1.468			5	1.514			342, 253			
					10	1.480					2.0.10			
40	1.45	520, 333	30	1.442	20	1.460	13	1.503	44	1.481	520, 603			
							5	1.491			336			

Примечание:

- 1 — кальциоилерит, г.Флора, Ловозеро (камера РКД-57.3, FeK-излучение);
 2 — илерит, г.Кукисвумчорр, Хибинь (камера РКД-57.3, FeK-излучение);
 3 — комковит, Вуориярви (Волошин и др., 1990);
 4 — сазькинаит-(Y), г.Коашва, Хибинь (Хомяков и др., 1993);
 5 — пятенкоит-(Y), г.Аллуайв, 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, гейдоннеита, джорджаюита 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 экспрессный 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, выраженными в появлении, исчезновении, сдвиге тех или иных полос в спектре и/или перераспределении их интенсивностей.

Наиболее резко выделяется ИК-спектр пятенкоита, что связано с входжением 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 $\sim 1020\text{ см}^{-1}$. 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 ($2900\text{--}3550\text{ см}^{-1}$) и деформационным ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$). 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 $\sim 1600\text{ см}^{-1}$, позиции H_2O однотипны. Интенсивная широкая полоса в области $\sim 2900\text{ см}^{-1}$ в спектре сазыкинаита свидетельствует о существовании в структуре сильных водородных связей, чего не наблюдается у пятенкоита. Наконец, широкая полоса в области $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ может говорить о присутствии в минералах группы илерита иона $(\text{H}_3\text{O})^+$; наиболее сильно эта полоса проявлена у илерита и кальциоилерита.

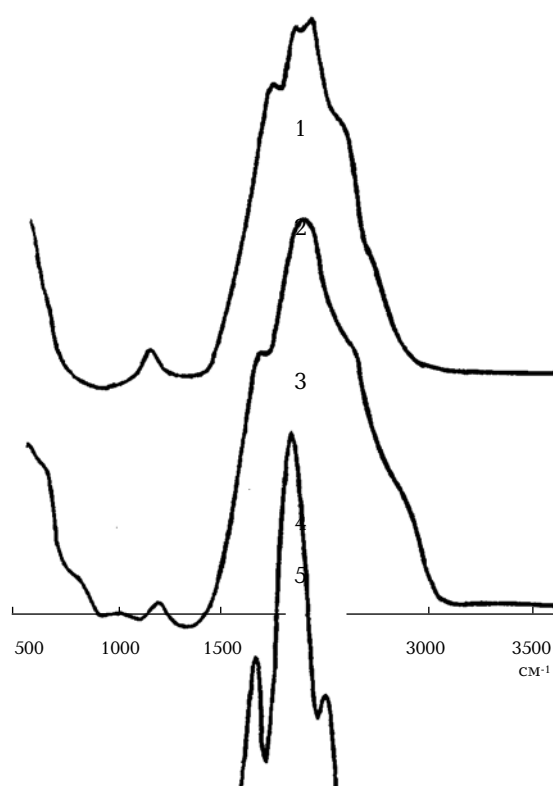


РИС. 2. ИК-спектры минералов группы илерита:

- 1 – илерит (г. Аллуайв, Ловозеро),
- 2 – кальциоилерит (г. Флора, Ловозеро),
- 3 – комковит (Вуориярви),
- 4 – сазыкинаит- (Y) (г. Коашва, Хибинь),
- 5 – пятенкоит- (Y) (г. Кукисвумчорр, Хибинь)

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 К и Sr в эти минералы. Находка 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 (Пушаровский и др., 2002) проливают свет на природу нестехиометрии в соединениях со структурным типом илерита. Помимо обычного гетероаллотропного замещения $\text{Ca}^{2+} + / \leftrightarrow 2\text{Na}^+$, здесь обнаружено частичное заселение катионами оксония $(\text{H}_3\text{O})^+$ позиции, 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 — повышением формульных коэффициентов для Si и М-катионов при расчете формул катиондефицитных разностей на O_9 , (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 так:

$$2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ca}^{2+} + 1.5/ + (\text{H}_3\text{O})^+.$$

Учитывая то, что ядра кристаллов катиондефицитного кальциоилерита с г.Флора нередко заметно обогащены Na по сравнению с высококальциевыми краевыми зонами (соответственно ан. 13 и 16 в табл. 2), можно предположить, что эта схема изоморфизма одновременно является и схемой реакции природного ионообменного процесса, приведшего к превращению илерита, кристал-

лизовавшегося из высокощелочных растворов, в кальциоилерит на позднегидротермальной стадии в условиях понизившейся щелочности (как известно, падение активности щелочей весьма характерно для поздних стадий эволюции агпаитовых 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 М-катионов — (Zr,Ti) и (Y,Ln) в структурах сазыкинаита 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 М-октаэдров (илерит, кальциоилерит и комковит) и с упорядоченным распределением М-катионов двух типов по позициям M1 и M2 — сазыкинаит-(Y) и пятенкоит-(Y). Непрерывного изоморфизма между Zr и Ti(Nb) даже в изоструктурных сазыкинаите 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 (Voggs, 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 в минералы группы илерита а 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 нередко 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 редкометаллических «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 висям 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 редкометаллических «цеолитов»). Плотность каркаса минералов группы илерита колеблется в пределах от 15 до 16 каркасных атомов (Si + M) на 1000 \AA^3 ; такие величины характерны для природных алюмосиликатных цолитов 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 сазыкинаита-(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 дебаеграмму сазыкинаита 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» полнокристаллического илерита при дополнительном разогреве пегматитовой системы уже после кристаллизации минерала, и затем обратной его регидратации при охлаждении.

В строении каркаса сазыкинаита и пятенкоита участвует достаточно крупный катион Y, что является редкостью для подобных «цеолитов». Вероятно, именно каркасообразующая роль, требующая в этом случае минимизации объема координационного полиэдра, препятствует вхождению в данные фазы ионов легких лантаноидов — наиболее крупных из REE³⁺ — в существенных количествах: известен только один анализ сазыкинаита, 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 сазыкинаита и пятенкоита дополнительного (относительно безредкоземельных членов группы) катиона Na⁺, необходимого для компенсации недостатка положительного 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 чувкими индикаторами химизма среды 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°C. В то же время, геохимические обстановки их формирования могут сильно различаться. Так, определенный тип гидротермалитов, связанных с карбонатитами массива Вуориярви, 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, Хибинь), привело к кристаллизации в полостях его выщелачивания сазыкинаита-(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 ним 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 редкометалльных «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 (Хибинь), а И.А.Екименкову и Л.А.Паутова 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 Вуориярви (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 Вуориярви (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.
- Пуцаровский 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 пятенкоита-(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. Сазыкинаит-(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. Пятенкоит-(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., Черницова 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., Pfenninger-Horvath E. Mineralogisches «Schatzkastchen» im Sudosten Kanadas: Mont Saint-Hilaire, Quebec // **Lapis**. 2000. Jg. 25. № 7/8. P. 13 — 61.
- Horvath L., Pfenninger-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 nenadkevichite // **J. Phys. Chem.** 1996. Vol. 100. № 36. P. 14978 — 14983.