

УДК 549.6 (575.3)

ВИЗАНТИЕВИТ **$Ba_5(Ca,REE,Y)_{22}(Ti,Nb)_{18}(SiO_4)_4[(PO_4),(SiO_4)]_4(BO_3)_9O_{21}[(OH),F]_{43}(H_2O)_{1.5}$ –
НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹**

Л.А. Паутов

УРАН Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, pla58@mail.ru

А.А. Агаханов

УРАН Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, labfmm@rambler.ru

Е.В. Соколова

Геологический факультет Университета Манитоба, Виннипер, Канага, elena_sokolova@umanitoba.ca

Ф. Хоторн

Геологический факультет Университета Манитоба, Виннипер, Канага

В.Ю. Карпенко

УРАН Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, mineralab@mail.ru

Новый минерал – силико-фосфо-борат Ba, Ca, REE, Ti, Nb – найден на щелочном массиве Дарай-Пиёз (Таджикистан); назван византиевитом (byzantievite) из-за сложности состава и структуры, по аналогии со сложным, но при этом сложенным устройством Византийской империи. Новый минерал обнаружен в породе, состоящей из микроклина, кварца, эгирина, ферроликита; акцессорные минералы: калькиборосилит-(Y), пирофанит, стиллуэлит-(Ce), данбуригит, торит, пирохлор. Новый минерал образует таблитчатые зёрна до 0.5 – 1.8 мм и их сростки до 2.5 мм. Цвет минерала коричневый, черта светло-палевая. Блеск стеклянный, на изломе слегка жирный. Спайность не наблюдается, излом раковистый. Твердость по Моосу 4.5 – 5. Твердость микровдавливания (ср. значение по 10 замерам) 486 кг/мм². Измеренная плотность – 4.10(3) г/см³, вычисленная – 4.15 г/см³. Византиевит оптически отрицательный, одноосный, $n_o = 1.940(5)$; $n_e = 1.860(5)$. Плеохроизм по Ng – светло-коричневый, по Np – очень светлый, коричневатый, схема абсорбции $Ng \gg Np$. Гексагональная сингония, пр. группа R3, $a = 9.128(5)$; $c = 102.1(1)$ Å; $V = 7363(15)$ Å³, $Z = 3$. Структура решена до R₁ = 13.14%. Сильные линии рентгеновской порошкограммы (d, Å; I; hkl): 4.02(2)(-1 2 12); 3.95(2)(-222); 3.112(10)(1 1 24; -1 2 24); 2.982(4)(-321; -231); 2.908(2)(1 1 27; -138; 128); 2.885(2)(-3 2 10; -2 3 10); 2.632(2)(030); 2.127(2)(0 0 48). Химический состав (эл. микрозонд, среднее и пределы вариаций по 60 анализам; B₂O₃ – SIMS; H₂O – структурные данные; мас. %): SiO₂ 4.73(3.15 – 5.84), Nb₂O₅ 10.97(10.35 – 12.82), P₂O₅ 3.83(2.64 – 4.88), TiO₂ 15.21(13.84 – 16.56), ThO₂ 1.48(1.48 – 1.88), UO₂ 0.55(0.29 – 0.35), La₂O₃ 4.01(3.27 – 4.41), Ce₂O₃ 9.19(6.76 – 9.73), Nd₂O₃ 3.35(3.42 – 4.42), Pr₂O₃ 1.02(0.17 – 1.77), Sm₂O₃ 0.71(0.58 – 1.23), Dy₂O₃ 1.25(1.05 – 1.30), Gd₂O₃ 0.95(0.68 – 1.49), Y₂O₃ 7.39(5.21 – 9.00), B₂O₃ 5.09(4.38 – 6.12), FeO 0.49(0.48 – 0.73), BaO 13.30(12.76 – 14.91), CaO 8.01(5.41 – 10.31), SrO 1.95(1.08 – 2.17), Na₂O 0.16(0.00 – 0.22), H₂O 6.00, F 1.80(1.30 – 2.08), O = F (-0.76), сумма 100.68. Эмпирическая формула, рассчитанная на 124.5 аниона для структурно изученного зерна: Ba_{5.05}[(Ca_{8.99}Sr_{0.96}Fe_{0.42}Na_{0.10})Σ_{10.47}(Ce_{3.46}La_{1.54}Nd_{1.20}Pr_{0.30}Sm_{0.26}Dy_{0.41}Gd_{0.32}Th_{0.39}U_{0.17})Σ_{8.03}Y_{3.53}](Ti_{12.31}Nb_{3.30})Σ_{17.61}(SiO₄)_{4.65}(PO₄)_{3.12}(BO₃)_{8.89}O_{22.16}(OH)_{38.21}F_{4.89}(H₂O)_{1.5}. Упрощенная формула: Ba₅(Ca,REE,Y)₂₂(Ti,Nb)₁₈(SiO₄)₄[(PO₄),(SiO₄)]₄(BO₃)₉O₂₁[(OH),F]₄₃(H₂O)_{1.5}. Индекс схожести свойств свойств K_p/K_c = 0.003 (расчет по выч. плотности) и 1-K_p/K_c = -0.009 (расчет по измер. плотности). Образец с византиевитом хранится в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва).

В статье 3 таблицы, 4 рисунка, список литературы из 18 названий.

Ключевые слова: византиевит, силико-фосфо-борат Ba, Ca, REE, Ti, Nb, новый минерал, Дарай-Пиёз, Таджикистан, щелочные породы.

При изучении массива Дарай-Пиёз (Таджикистан) был обнаружен новый минерал, оказавшийся силико-фосфо-боратом, исключительно сложным по составу и структуре – даже будучи упрощенной, его формула имеет вид Ba₅(Ca,REE,Y)₂₂(Ti,Nb)₁₈(SiO₄)₄[(PO₄),(SiO₄)]₄(BO₃)₉O₂₁[(OH),F]₄₃(H₂O)_{1.5}. Чтобы отдать должное сложности и красоте структуры этого минерала, мы предложили для него название византиевит (byzantievite). В течение почти двенадцати столетий (374 – 1453 гг.) Византийская империя была домом для многих народов и религий. Структура Византийской

империи была очень сложной, но, тем не менее, это государство функционировало слаженно и эффективно и оказало большое влияние на формирование культуры Европы, да в конечном счете, и всего современного мира.

Условия нахождения

Византиевит обнаружен в одном из образцов, собранных на морене ледника Дарай-Пиёз, Таджикистан (N 39°27', E 70°43'). Ледниковая долина прорезает одноименный многофазный интрузивный массив, краевые

¹ – Рассмотрен и рекомендован к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов РМО и утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК) ММА 2 апреля 2009 г.

зоны которого сложены турмалинизированными гранитами C_3 , далее к центру — биотитовыми гранитами C_3-P_1 , а центральная часть массива представлена в основном кварцевыми и безкварцевыми эгириновыми сиенитами P_1-P_2 . В юго-восточной части массива имеется шток канкринитовых фойяитов P_2-T_1 . Все перечисленные интрузивные породы секут мелкозернистые граниты T_1-T_2 (Дусматов, 1971). В массиве широко развиты различного состава и возраста пегматиты, гидротермалиты и карбонатиты, содержащие разнообразную и богатую минерализацию *REE*, В, Li, Cs, Zr, Ti, Nb, Ba (Дусматов, Могаровский, 1971; Майоров, Гаврилин, 1971).

К сожалению, большая часть массива перекрыта ледниками, либо представляет собой труднодоступные скальные обнажения, что сильно затрудняет его исследование. По этой причине большая часть минералогических и петрографических данных о массиве получена в результате изучения моренного материала.

Первые сведения о Дарай-Пиёзском массиве связаны с работами Таджикско-Памирской экспедиции 1932–1936 гг. (Москвин, 1937). В последующие годы массив изучался многими исследователями. Наибольший вклад в познание минералогии Дарай-Пиёза внесли работы Вячеслава Джуревича Дусматова, а его диссертационная работа до сих пор остается наиболее полной сводкой по геологии и петрографии этого массива (Дусматов, 1971). Отдельные вопросы минералогии, геохимии и петрографии массива рассмотрены в большом числе работ (Дусматов, 19681, 19682; Семенов, Дусматов, 1975; Ефимов, 1983; Владыкин, Дусматов, 1996; Могаровский, 1987; Пеков и др., 2000; Belakovskiy, 1991; Grew *et al.*, 1993; Reguir *et al.*, 1999 и др.).

Дарай-Пиёзский массив характеризуется повышенными концентрациями бора. Так, по данным В.Д. Дусматова с соавторами (Дусматов и др., 1972), среднее содержания бора в породах массива составляет (г/т): в турмалинизированных гранитах — 900, в биотитовых мелкозернистых гранитах — 74, в порфирированных гранитах — 130, в кварцевых сиенитах — 53, в эгириновых сиенитах — 75, в щелочных пегматитах — 415, в альбититах — 60. К настоящему времени в породах массива выявлено 24 собственных минерала бора (таких, в которых бор является преобладающим элементом хотя бы в одной структурной позиции). Из них девять впервые открыты в этом массиве: византиевит, калькибеборосилит-(Y), капицаит-(Y), кирхгоффит, малеевит, пековит, таджикит-(Ce), таджикит-(Y), тьян-

шанит. Интересно, что восемь минералов бора, найденных на Дарай-Пиёзе, содержат в качестве видообразующих элементов *REE* (включая Y), и восемь — Ba, т.е. совместное нахождение бора с лантаноидами, иттрием и барием, как в византиевите, является весьма характерной для минералов этого массива. Борная специализация Дарай-Пиёзского массива выражается не только в повышенном содержании этого элемента, видовом многообразии его минералов, но и в наличии уникальных пород, в которых главным породообразующим минералом выступает борный аналог альбита — ридмерджерит $NaBSi_3O_8$ (Дусматов и др., 1967). Лейкосфенит, стиллуэллит-(Ce), данбурит — характерные акцессорные минералы некоторых типов пегматитов этого массива, а калькибеборосилит-(Y) типичен для фенитизированных пород. Видовое разнообразие минералов фосфора на массиве значительно скромнее — в настоящее время здесь известно всего три собственных минерала этого элемента: фторапатит (широко распространен в различных генетических типах пород), монацит-(Ce) (единичные находки) и византиевит.

Византиевит обнаружен в крупнозернистой породе, сложенной в основном микроклином, кварцем, эгирином и ферроликитом, находящихся приблизительно в равных количествах. Микроклин представлен крупными зернами (до 3 см в поперечнике) без признаков огранки, белого цвета со слабым желтовато-зеленым оттенком и хорошо различимыми макроскопически пертитовыми вростками альбита. Кварц образует в породе полупрозрачные, слабо дымчатые зерна размером от 0.5 до 2 см. Эгирин присутствует в виде идиоморфных кристаллов (до $4 \times 6 \times 15$ мм) и их сростков темного травяно-зеленого цвета, беспорядочно расположенных в кварц-микроклиновом агрегате. Ферроликит образует черные удлиненные зерна и сростки до 2 см длиной, часто находящиеся в сростании с пироксеном. Второстепенными минералами являются титанит, наливкинит, циркон. В качестве акцессорных минералов присутствуют калькибеборосилит-(Y), пирофанит, стиллуэллит-(Ce), данбурит, торит, пироксолол, византиевит. Состав некоторых минералов из описываемой ассоциации приведен в таблице 1.

Византиевит образует сростки (размером до 2.5 мм) таблитчатых зерен (рис. 1) в кварце и микроклине, часто в сростании с эгирином, цирконом, торитом, калькибеборосилитом-(Y) и пирофанитом.

Византиевит $Ba_3(Ca, REE, Y)_{22}(Ti, Nb)_{16}(SiO_4)_4[(PO_4)_4(SiO_4)]_4(BO_3)_9O_{21}[(OH), F]_{43}(H_2O)_{1.5}$ — новый минерал

7



Рис. 1. Выделения византиевита и ассоциирующих с ним минералов: а — пластинчатое выделение византиевита коричневого цвета в эгирин-кварц-микроклиновом агрегате; б — агрегат византиевита с калькибоборосилитом-(Y), цирконом, эгирином в микроклине. Косое освещение. Ширина поля зрения 6 мм.

Физические свойства

Византиевит встречается в виде уплощенных по {001} пластинчатых и таблитчатых зерен с невыраженными боковыми гранями, размерами до 0.5×1.8 мм, и их сростков. Практически все зерна в той или иной мере деформированы, разбиты трещинами, залеченными чаще всего кварцем и калькибоборосилитом-(Y), что сильно затрудняет выделение чистого материала для исследований. Цвет минерала коричневый. Черта — светло-палевая. Блеск стеклянный, на изломе слегка жирный. Минерал полупрозрачный, в тонких сколах прозрачный. Спайность не наблюдается, излом раковистый. Твердость по Моосу 4.5–5. Микротвердость (VHN), измеренная на ПМТ-3 (гарирован по NaCl) при нагрузке 50 г, составляет 486 (среднее по 10 замерам при разбросе 463–533) кг/мм². Плотность византиевита определялась уравниванием зерен иммерсионным методом в растворе жидкости Клеричи и составила 4.10(3) г/см³. Расчетная плотность 4.15 г/см³.

Таблица 1. Химический состав (мас.%) минералов из ассоциации с византиевитом

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	52.39	51.88	29.63	27.16		35.29	22.45
TiO ₂	0.89	0.42	37.54	0.15	53.32	11.28	14.97
SnO ₂	н.о.		0.18			0.17	
ZrO ₂						0.13	0.37
Nb ₂ O ₅			1.94		0.57	0.43	0.20
Al ₂ O ₃	0.57	0.39	0.12			1.06	0.17
Fe ₂ O ₃	*16.96	32.76					
FeO	*10.38		0.97	5.82	15.52	22.35	14.85
MnO	1.68	0.57		0.28	31.37	12.28	12.12
MgO	2.57	0.19				0.65	0.10
ZnO	0.38	0.05				0.43	0.38
CaO	0.37	2.22	24.30	12.09		2.30	
BaO	н.о.	н.о.		0.15			29.60
Na ₂ O	7.80	11.73	1.54			1.33	
K ₂ O	2.09					2.49	
Li ₂ O	1.18	0.17	н.о.	н.о.	н.о.	1.23	н.о.
Cs ₂ O						2.46	
H ₂ O	1.12	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	2.88	2.08
F	1.98	н.о.	1.23	н.о.	н.о.	1.49	3.50
-O=F	0.83	-	0.52	-		0.63	1.47
Сумма	99.53	100.34	98.16	79.28	100.77	97.62	99.32

Примечание: н.о. — компонент не определялся; пустая ячейка означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения. Li определен из микронавесок методом эмиссионной пламенной фотометрии, спектрометр FMD 4; содержание H₂O расчётное.

1 — ферроликит (тёмно-зелёный, почти чёрный) (среднее по 5 анализам), Camebax microbeam, 15 кВ, 20 нА, ZAF; фтор рассчитан по PAP-коррекции: (Na_{0.33}K_{0.40})_{0.75}(Na_{1.94}Ca_{0.06})_{2.00}(Fe_{1.31}Mg_{0.58}Mn_{0.22}Zn_{0.04})_{2.15}(Fe_{1.93}Ti_{0.10})_{2.03}Li_{0.72}(Si_{7.92}Al_{0.10})_{0.22}(OH_{1.05}F_{0.95})_{2.00} (расчёт формулы выполнен в программе WinAmphcal на O = 23 атомов (с учётом (F+OH) = 2); *Fe⁺² и Fe⁺³ рассчитаны по усредненной нормализации между (Si+Al+Mg+Ti+Mn+Fe+Zn+Li) = 13 атомов и (Si+Al+Mg+Ti+Mn+Fe+Zn+Li+Ca+Na) = 15 атомов (Yavuz, 2007);

2 — эгирин (зелёный), Camebax microbeam, 15 кВ, 20 нА, ZAF; (Na_{0.89}Ca_{0.09}Li_{0.03})_{1.00}(Fe_{0.94}⁺³Mn_{0.02}Mg_{0.01}Ti_{0.01})_{0.98}(Si_{1.98}Al_{0.02})_{2.00}O₆ (расчёт на O = 6 ат.);

3 — титаниит (среднее по 11 анализам), JEOL Superprobe 733, INCA, 20 кВ, 2 нА, фтор измерен при 10 кВ, 55 нА, кристалл — TAP, расчёт по PAP-коррекции. В сумму анализа входят также (мас. %): Ce₂O₃ 0.78, Nd₂O₃ 0.45. (Ca_{0.88}Na_{0.10})_{0.98}(Ti_{0.95}Nb_{0.03}Fe_{0.03}Ce_{0.01}Nd_{0.01})_{1.03}Si_{1.00}O_{4.89}F_{0.13} (расчёт формулы на Σ катионов = 3 ат.);

4 — калькибоборосилит-(Y), JEOL Superprobe 733, INCA, 20 кВ, 2 нА. В сумму анализа входят также (мас. %): Y₂O₃ 14.60; La₂O₃ 1.20, Ce₂O₃ 4.48, Pr₂O₃ 0.45, Nd₂O₃ 2.61, Sm₂O₃ 0.62, Gd₂O₃ 1.18, Dy₂O₃ 2.59, Ho₂O₃ 0.12, Er₂O₃ 1.38, Yb₂O₃ 0.56; UO₂ 1.17 ThO₂ 1.97; SrO 0.70; В и Ве не определялись;

5 — пиропанит (среднее по 2 анализам), JEOL Superprobe 733, INCA, 20 кВ, 2 нА, (Mn_{0.67}Fe_{0.33})_{1.00}(Ti_{1.00}Nb_{0.01})_{1.01}O₃ (расчёт на O = 3 ат.);

6 — наливкит (среднее по 10 анализам), JEOL Superprobe 733, INCA, 20 кВ, 2 нА, фтор измерен при 10 кВ, 55 нА, кристалл — TAP, расчёт по PAP-коррекции (Li_{1.09}K_{0.70}Cs_{0.23})_{1.02}(Na_{0.57}Ca_{0.34})_{1.11}(Fe_{4.12}Mn_{2.28}Mg_{0.21}Zr_{0.07})_{6.69}(Ti_{1.88}Nb_{0.04}Zr_{0.01}Sn_{0.01})_{1.94}(Si_{7.78}Al_{0.28})_{8.06}O₂₄(OH)_{4.12}F_{1.04}(O_{1.84})_{7.00} (расчёт формулы на Σ (Si, Al, Ti, Nb, Sn, Zr) = 10 ат.; O, OH — расчёт по балансу зарядов);

7 — бафертусит (среднее по 3 анализам), JEOL Superprobe 733, INCA, 20 кВ, 2 нА, фтор измерен при 10 кВ, 55 нА, кристалл — TAP, расчёт по PAP-коррекции Ba_{1.01}(Fe_{1.08}Mn_{0.89}Zr_{0.02}Mg_{0.01})_{2.00}(Ti_{0.98}Zr_{0.02}Nb_{0.01})_{1.01}(Si_{1.96}Al_{0.02})_{1.98}O₈(OH_{0.98}F_{0.96})_{1.97} (расчёт формулы на Σ катионов = 6 ат.; OH — расчёт по балансу зарядов). Аналитик Л.А. Паутов.

Минерал оптически одноосный, отрицательный. Показатели преломления измерены иммерсионным методом на вращающейся игле (589 нм): $n_o = 1.940(5)$; $n_e = 1.860(5)$. Минерал обладает хорошо выраженным плеохроизмом: по Ng — светло-коричневый, по Np — очень светлый коричневатый, схема абсорбции $Ng > Np$.

В коротковолновом и длинноволновом ультрафиолетовом свете (240–400 нм) византиевит не люминесцирует.

ИК-спектры минерала изучались на ИК-спектрометрах Avatar (Thermo Nicolet) и Srescord-751R в микротаблетках с KBr, однако, из-за того, что в византиевите постоянно присутствуют вроски других фаз, выделить достаточное количество материала для получения спектров хорошего качества не удалось. В полученных ИК-спектрах минерала самое

большое поглощение наблюдается в области 500–700 см^{-1} — единая широкая полоса с тремя главными максимумами при 550, 590, 650 см^{-1} , обусловленными наложением полос деформационных колебаний Si-O, P-O и валентных колебаний M-O, где M — Ca, Y, Ln. Узкая полоса с максимумом 740 см^{-1} , скорее всего, отвечает валентным колебаниям Ti-O, широкая полоса с максимумами 950 и 1000 см^{-1} — соответствует валентным колебаниям Si-O. Узкие интенсивные полосы с максимумами при 1190 и 1270 см^{-1} отвечают валентным колебаниям P-O и B-O соответственно.

Индекс сходимости свойств по критерию Гладстоуна-Дейла очень хороший (superior): $1-K_p/K_c = 0.003$ при расчете по вычисленной плотности $D_{\text{выч.}} = 4.15 \text{ г/см}^3$ и $1-K_p/K_c = -0.009$ при расчете по измеренной плотности $D_{\text{изм.}} = 4.10 \text{ г/см}^3$.

Таблица 2. Химический состав византиевита (мас.%)

Компонент	1		2		3		Полуколичественные данные по ICP OES
	Среднее	Пределы вариаций	Среднее	Пределы вариаций	Среднее	Пределы вариаций	
SiO ₂	4.52	4.19–5.80	4.73	3.15–5.84	3.82	3.74–3.99	н. о.
Nb ₂ O ₅	11.38	10.43–12.17	10.97	10.35–12.82	13.32	11.90–13.83	>4
P ₂ O ₅	3.58	2.99–3.87	3.83	2.64–4.88	3.97	3.69–4.29	>2
TiO ₂	15.90	15.36–16.47	15.21	13.84–16.56	15.37	14.38–15.92	>9
ThO ₂	1.65	1.39–1.84	1.48	1.48–1.88	1.30	1.11–1.50	1.4
UO ₂	0.74	0.36–0.76	0.55	0.29–0.35	н. о.		0.3
La ₂ O ₃	4.06	3.78–4.45	4.01	3.27–4.41	3.88	3.72–4.04	3.3
Ce ₂ O ₃	9.17	8.53–10.22	9.19	6.76–9.73	8.11	7.63–8.61	8.1
Nd ₂ O ₃	3.26	2.96–3.48	3.35	3.42–4.42	3.09	2.87–3.28	2.6
Pr ₂ O ₃	0.79	0.37–1.21	1.02	0.17–1.77	н. о.		0.8
Sm ₂ O ₃	0.73	0.58–0.84	0.71	0.58–1.23	0.54	0.30–0.73	0.8
Dy ₂ O ₃	1.22	0.93–1.61	1.25	1.05–1.30	0.79	0.64–1.00	1.2
Gd ₂ O ₃	0.93	0.68–1.23	0.95	0.68–1.49	0.77	0.69–0.93	0.9
Y ₂ O ₃	6.44	6.14–6.85	7.39	5.21–9.00	6.33	5.84–8.00	6.1
B ₂ O ₃	5.00		5.09	4.38–6.12	4.52	4.26–4.77	>1
FeO	0.49	0.29–0.59	0.49	0.48–0.73	н. о.		1.2
BaO	12.51	12.25–12.93	13.30	12.76–14.91	12.25	11.90–12.75	13.0
CaO	8.15	7.72–8.57	8.01	5.41–10.31	8.81	8.71–8.89	8.2
SrO	1.61	1.45–1.77	1.95	1.08–2.17	1.74	1.57–1.91	1.7
Na ₂ O	0.10	0.06–0.16	0.16	0.00–0.22	н. о.		0.5
H ₂ O*	6.00		6.00		н. о.		
F	1.50		1.80	1.30–2.08	н. о.		
-O=F	0.63		0.76				
Сумма	99.10		100.68				

Примечание: 1 — среднее и пределы вариации по 10 анализам зерна, на котором изучена кристаллическая структура минерала. Спектр SX-100, U = 15 кВ, I = 10 нА, диаметр зонда — 10 мкм. Стандарты — F: фторфлогопит; Na: альбит; Nb: Na₂NaNb₃O₁₅; Ba: барит; Si, Ca: гуонсиг; Fe: фаялит; Ti: титанит; P: апатит; Th: ThO₂; U: UO₂; La: LaPO₄; Ce: CePO₄; Nd: NdPO₄; Pr: PrPO₄; Sm: SmPO₄; Dy: DyPO₄; Gd: GdPO₄; Y: YAG. Расчет концентраций — PAP. Аналитик Panseok Yang. B₂O₃ — по данным SIMS, Spectra IMS 4F, аналитик С.Г. Симакин; H₂O* — рассчитано из структурных данных; 2 — средние значения и пределы вариации по 60 анализам 6 зерен, из них 11 анализов выполнены с помощью энергодисперсионного спектрометра Link, смонтированном на JXA-50A, U = 20 кВ, I = 2 нА, диаметр зонда — 1 мкм, 6 анализов выполнено на волновых спектрометрах, Camebax-microbeam, U = 15 кВ, I = 20 нА, диаметр зонда — 5 мкм, анализ на F — U = 10 кВ, I = 20 нА; 43 анализа выполнены с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA, смонтированном на JCSA-733, U = 20 кВ, I = 2 нА, диаметр зонда — 1 мкм, анализы на B₂O₃ — JCSA-733, кристалл анализатор STE, U = 10 кВ, I = 100 нА, диаметр зонда — 20 мкм, стандарт — стиллуэлит-(Ce). Расчет концентраций — PAP. Аналитик Л.А. Паутов; 3 — средние значения и пределы вариации по 7 анализам 1 зерна. Camebax-microbeam, U = 15 кВ, I = 15 нА, диаметр зонда — 5 мкм. Стандарты — Nb: LiNbO₃; Ba: Ва-стекло; Si, Y: Y₂SiO₅; Fe, Ti: ильменит; P: апатит; Th: торит; Ca: голубой гуонсиг; Sr: Sr-стекло; La: KLa(MoO₄)₂; Ce: LiCe(WO₄)₂; Nd: LiNd(MoO₄)₂; Sm: LiSm(MoO₄)₂; Dy: LiDy(WO₄)₂; Gd: LiGd(MoO₄)₂. B₂O₃; нитрид бора U = 10 кВ, I = 20 нА, диаметр зонда 5 мкм. Расчет концентраций — PAP. Аналитик И.М. Куликова; 4 — анализ одного зерна после кислотного разложения методом ICP OES (Vista PRO, VARIAN), кроме того, определено (мас. %): Al₂O₃ — 0.06; BeO — 0.09; Cr₂O₃ — 0.05; Er₂O₃ — 0.5; Eu₂O₃ — 0.09; Ho₂O₃ — 0.2; Lu₂O₃ — 0.01; Tb₂O₃ — 0.2; Yb₂O₃ — 0.2; Sc₂O₃ — 0.003; MnO — 0.08; ZnO — 0.008; Li₂O — 0.05; ZrO₂ — 0.005. Аналитик Л.А. Паутов.

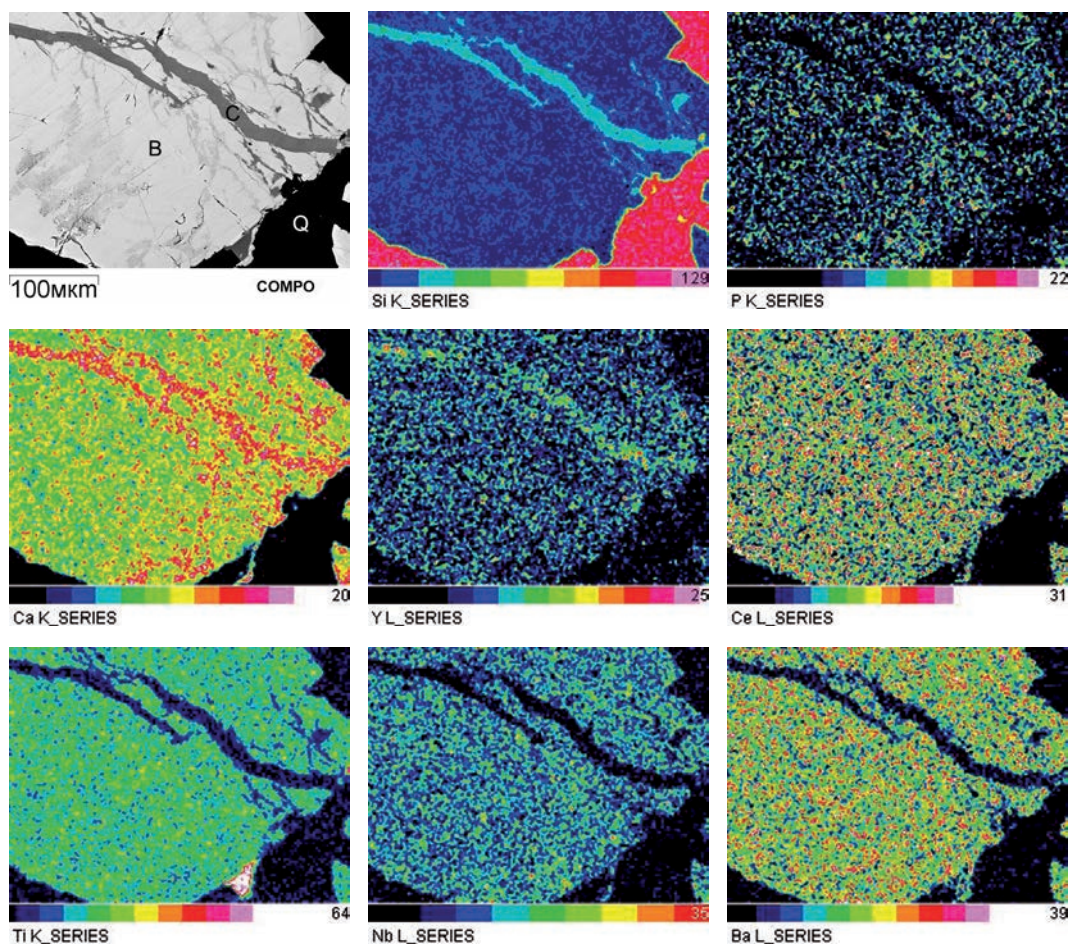


Рис. 2. Зерно византиевита (B) с прожилком калькибоборосилита-(Y) (C) в кварце (Q). Изображение в режиме контраста по среднему атомному номеру (COMPO) и рентгеновские карты распределения указанных элементов.

Химический состав

Химический состав византиевита изучался в основном электронно-зондовым методом, прямое определение содержания воды не проводилось из-за невозможности выделения достаточного для анализа количества чистой фракции и рассчитывалось, исходя из структурных данных. Так как состав нового минерала исключительно сложный, то было проведено его изучение в трех лабораториях (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва; Геологический факультет Университета Манитоба, Виннипег, Канада; ИМГРЭ, Москва) с использованием как энергодисперсионных, так и волнодисперсионных спектрометров. Было изучено 9 зерен нового минерала и получено более 70 анализов (табл. 2). На изображении в режиме BSE в некоторых зернах византиевита наблюдались

более темные (т.е. имеющие более низкий средний атомный номер) участки, в основном приуроченные к трещинам в минерале (рис. 2). Анализ таких участков и построение концентрационных профилей через них показали, что они содержат те же элементы и в близких соотношениях, что и византиевит, и являются, скорее всего, продуктами большей метамиктизации и, возможно, гидратации нового минерала. При электроннозондовом анализе византиевита мы старались избегать таких измененных участков зерен, но, возможно, полностью исключить вероятность попадания их в зону генерации рентгеновского излучения не всегда удавалось. Довольно значительные вариации содержаний компонентов в византиевите, вероятно, связаны не только с изоморфными замещениями в минерале, но, в какой-то степени, и с выше изложенными обстоятельствами. Из вари-

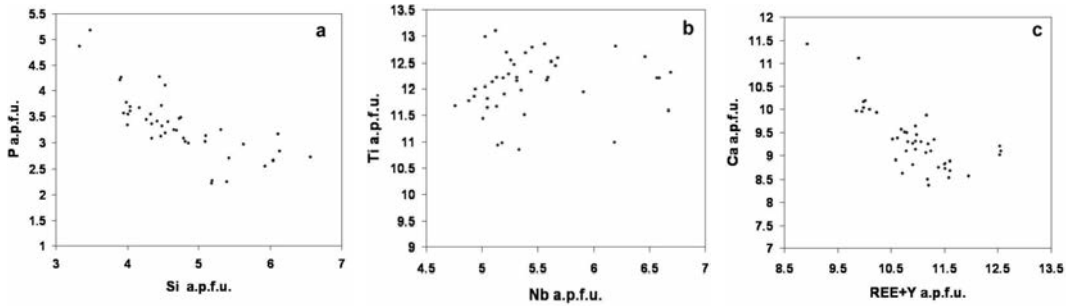


Рис. 3. Вариационные диаграммы (по обеим осям отложены количества атомов соответствующих элементов в формуле византиевита): а – фосфор-кремний, б – титан-ниобий, с – кальций-сумма лантаноидов плюс иттрий.

Таблица 3. Результаты расчета дебаграммы византиевита

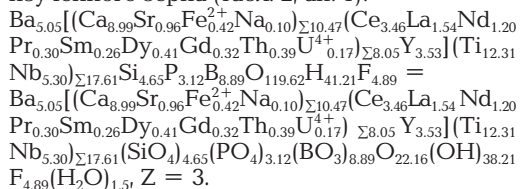
<i>l</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{выч.}	<i>hkl</i>
1	4.56	4.560	-1 2 0
1	4.23	4.231	1 1 9
2	4.02	4.020	-1 2 12
2	3.95	3.937	-2 2 2
1	3.56	3.555	-1 2 18
			1 1 18
1	3.40	3.405	0 0 30
1	3.25	3.300	-2 2 17
			3 2 17
			0 1 29
10	3.112	3.111	1 1 24
			-1 2 24
4	2.982	2.984	-3 2 1
			-2 3 1
1	2.931	2.925	-2 3 7
2	2.908	2.912	1 1 27
		2.907	-1 3 8
			1 2 8
2	2.885	2.865	-3 2 10
			-2 3 10
1	2.762	2.763	-1 3 14
			1 2 14
2	2.632	2.633	0 3 0
1	2.412	2.409	-1 2 36
			1 1 36
1	2.264	2.271	-1 2 39
			1 1 39
		2.260	-2 4 6
			2 2 6
1	2.201	2.202	-2 4 12
			2 2 12
2	2.127	2.128	0 0 48
1	1.928	1.928	-1 2 48
			1 1 48
>1	1.894	1.895	-2 4 30
			2 2 30
1	1.835	1.836	2 2 33
			-2 4 33
1	1.725	1.722	0 4 29
1	1.508	1.507	-3 6 9
			3 3 9
1	1.493	1.493	-2 6 1

Примечание: аналитик Л.А. Паутов

ционных диаграмм, приведенных на рисунке 3, видно, что в составах византиевита имеется отчетливая обратная корреляционная связь между содержанием Ca и суммой Ln + Y, а также между Si и P. На диаграмме Nb – Ti точки анализов не образуют компактного поля с ясно выраженным трендом. Такую ситуацию для данной пары элементов (в некоторой степени это относится и к другим вариационным диаграммам) мы склонны объяснять несколькими причинами: неизбежной погрешностью анализов, наличием в зернах минерала измененных участков, а также возможностью заселения одним элементом нескольких структурных позиций, часть которых в той или иной мере вакантна, и степень заселенности может варьировать в некоторых пределах. Последний фактор, на наш взгляд, является здесь доминирующим (Sokolova *et al.*, 2010).

Для определения содержания лития и бериллия в византиевите использовались методы SIMS и ICP-OES. Фрагмент зерна, на котором изучена кристаллическая структура минерала (табл. 2, ан. 1), исследовался С.Г. Симакиным на вторично-ионном микроскопе Cameca IMS-4F методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) в Институте микроэлектроники и информатики РАН. Использовался первичный пучок ионов O₂⁺ с энергией 14.5 кэВ, сфокусированный в пятно 10 – 20 мкм. Абсолютные концентрации каждого элемента вычислялись из соотношений интенсивностей ионных токов элемент/³⁰Si⁺ с использованием калибровочных констант и составили (мас.%): Li₂O – 0.07; BeO – 0.002. Для анализа методом ICP-OES зерно нового минерала после проверки состава с помощью ЭДС анализа было переведено в раствор, и измерены интенсивности линий определяемых элементов, концентрации которых затем рассчитывались методом отношений (за реперный элемент был принят кальций).

Эмпирическая формула, рассчитанная на сумму 124.5 аниона (O + F) для структурно изученного зерна (табл. 2, ан. 1):



Е.В. Соколова с соавторами (2010) составили упрощенную формулу византиевита на основе катионных групп, определенных катионными позициями структуры, при этом были опущены вакансии для того, чтобы формула не выглядела усложненной: $Ba_5(Ca,REE,Y)_{22}(Ti,Nb)_{18}(SiO_4)_4[(PO_4)_4(SiO_4)]_4(BO_3)_9O_{21}[(OH),F]_{43}(H_2O)_{1.5}$, $Z = 3$. Заметим, что в эмпирической и упрощенной формулах количество «дополнительных», т.е. не входящих в состав силикатных, фосфатных, боратных и гидроксильных анионов атомов O различно: 22.16 и 21 соответственно, в связи с целочисленным представлением оксианионов в идеализированной формуле. Написание эмпирической и упрощенной формул с разным количеством атомов кислорода позволяет сохранить неизменным количество анионов на формульную единицу 124.5; это представляется очень важным, так как эмпирическая формула византиевита рассчитана на фиксированное число анионов.

Рентгеновские данные и кристаллическая структура византиевита

Рентгеновские порошковые данные византиевита были получены фотометодом в камере РКД-57.3 на $FeK\alpha$ -излучении с кварцем в качестве внутреннего стандарта. Расчет дебаегранмы приведен в таблице 3. Параметры элементарной ячейки, вычисленные МНК по 16 отражениям в предположении гексагональной сингонии: $a = 9.128(5)$; $c = 102.1(1)$ Å; $V = 7363(15)$ Å³. Рентгеновская порошковая диаграмма византиевита индивидуальна и не имеет аналогов среди природных и искусственных соединений.

Кристаллическая структура византиевита, минерала гексагональной симметрии с R -ячейкой, пр. гр. $R\bar{3}$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 9.1202(2)$, $c = 102.145(5)$ Å, $V = 7358.0(5)$ Å³, $Z = 3$, была решена на монокристалле прямыми методами и уточнена до $R_1 = 13.14\%$ на основе 3794 рефлексов с $[F_o > 4\sigma(FI)]$ из экспериментального набора интенсивностей, полученных на дифрактометре Bruker P4 с CCD детектором на $MoK\alpha$ -излуче-

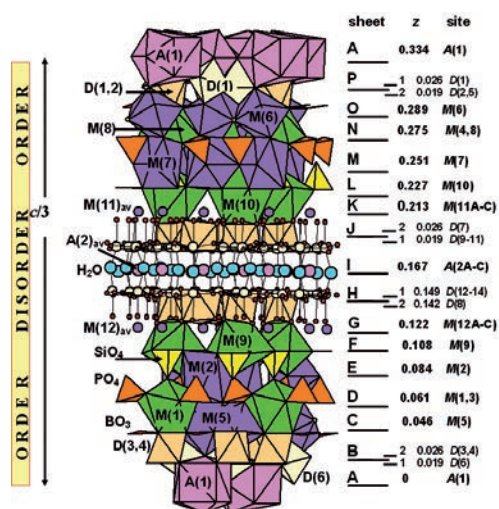


Рис. 4. Общий вид 1/3 части кристаллической структуры византиевита параллельно $[001]$. (BO_3) треугольники, (SiO_4) и (PO_4) тетраэдры показаны красным, желтым и оранжевым цветами, соответственно. Катионные полиэдры показаны для катионных позиций с более чем 50% заселенностью: $[12]$ -координированные Ba полиэдры показаны розовым, $[10]$ - и $[8]$ -координированные M полиэдры — зеленым и фиолетовым; Ti октаэдры — темно-желтым $[D(2-5,7,8)]$ и светло-желтым $[D(1,6)]$ цветами. Атомы в позициях с менее чем 50% заселенностью показаны в виде сфер: $A(2A-C)$ — розовые, $D(9-14)$ — бледно-желтых, $M(11A-C)$ и $M(12A-C)$ — фиолетовых, тройные позиции $A(2A-C)$, $M(11A-C)$ и $M(12A-C)$ показаны одной сферой, $A(2)av$, $M(11)av$ и $M(12)av$, где $av = \text{среднее}$. Атомы F и OH группы показаны как маленькие желтые и красные сферы; группы H_2O — как большие голубые сферы. Связи $D(9-14)$ — анион показаны тонкими черными линиями в правой части рисунка (эти слои соответствуют 1/3 параметра c). Каждый слой охарактеризован координатой Z и катионными позициями, которые составляют данный слой. Слои из Ti октаэдров (B , H , J и P) разделены на 2 подслоя, например, $B1$ и $B2$, где 1 и 2 соответствуют светло-желтым и темно-желтым октаэдрам.

нии (Sokolova et al., 2010). Кристаллическая структура византиевита представляет собой каркас из полиэдров, для которых доминирующими катионами являются Ti , Ba , Ca , Y и Ln , а также SiO_4 -, PO_4 -тетраэдры и BO_3 -треугольники. Общий вид независимой части структуры представлен на рисунке 4, вся же структура может быть построена размножением независимой части посредством R -трансляции. В независимой части структуры можно выделить 16 полиэдрических слоев, параллельных (001) . Слои B , H , J и P составлены из (Ti,Nb) -полиэдров среднего размера, а слои A и $B-G$ построены из крупных Ba и (Ca,REE) -полиэдров. В кристаллической структуре найдены 50 катионных позиций, которые можно разделить на 3 группы с заселенностью 100%, ~ 67% и ~ 17%. Наличие трех групп катионных

позиций позволило выделить три структурных компонента в структуре византиевита: полностью упорядоченный с полной заселенностью катионных позиций и два разупорядоченных с заселенностью катионных позиций ~ 67% и ~ 17%. Мы предполагаем, что два последних соединены друг с другом водородными связями (Sokolova *et al.*, 2010).

Препарат с новым минералом передан на хранение в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН и зарегистрирован под № 3791/1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки № 16.518.11.7101.

Благодарности

Авторы благодарят за помощь в организации полевых работ на морене ледника Дарай-Пиёз Р.У. Собирову, участников полевых работ за всестороннее содействие и помощь: П.В. Хворова, Т.К. Беркелиева, А.Р. Файзиева, Ф.Г. Гафурова, М.А. Шодибекова, Ф.А. Файзиева, Ф.Г. Карчибекова и З.Д. Джабарова. Неоценимую помощь в работе оказали: С.Г. Симакин (исследование нового минерала методом SIMS), И.М. Куликова (контрольные электронно-зондовые анализы византиевита). Авторы очень признательны за обсуждения и ценные советы И.В. Пекову, Е.В. Галускину и Д.И. Белаковскому. Мы признательны Ф. Явузу (Стамбульский Технический университет, Турция) за предоставленную программу по расчету формул амфиболов.

Литература

- Владыкин Н.В., Дусматов В.Д. Химический состав слюды массива Дарай-Пиёз (Таджикистан) // ЗВМО. **1996**. № 3. С. 84–94.
- Дусматов В.Д. К геохимии и минералогии бора в щелочных породах (Южный Тянь-Шань) // Тезисы докл. II-Республиканской научн. Конф. Тадж. ССР. Душанбе. **1968**, с. 147–148.
- Дусматов В.Д. К минералогии одного из массивов щелочных пород // Щелочные породы Киргизии и Казахстана. Фрунзе: Илым. **1968**, с. 134–135.
- Дусматов В.Д. Минералогия щелочного массива Дарай-Пиёз (Южный Тянь-Шань). Автореферат диссертации. М.: ИМГРЭ. **1971**. 18 с.
- Дусматов В.Д., Могаровский В.В. Об уникальной ассоциации боросиликатов в пегматитах щелочных сиенитов щелочно-гранитоидной формации (Южный Тянь-Шань) // Тезисы докладов к съезду ВМО. Л. **1971**. С. 48–49.
- Дусматов В.Д., Могаровский В.В., Корешина Ю.Б. К геохимии бора в гранитно-сиенитовых массивах р. Дарай-Пиёз (Южный Тянь-Шань) // Геохимия. **1972**. № 10. С. 1298–1302.
- Дусматов В.Д., Попова Н.А., Кабанова Л.К. О первой находке ридмерджерита в СССР // Докл. АН Тадж. ССР. **1967**. Т. 10. № 10. С. 51–53.
- Ефимов А.Ф. Типохимизм породообразующих темноцветных минералов щелочных пород. М.: Наука, **1983**. 256 с.
- Майоров И.П., Гаврилин Р.Д. Карбонатиты из верхнепалеозойской геосинклинали Туркестано-Алая // Сов. геол. **1971**. № 10. С. 110–116.
- Могаровский В.В. Геохимия редких элементов интрузивных пород Таджикистана. Душанбе: Дониш, **1987**. 295 с.
- Москвин А.В. География и геология Восточного Каратегина // Таджикско-Памирская экспедиция 1935 года. М.-Л. **1937**. С. 682–739.
- Пеков И.В., Волошин А.В., Пуцаровский Д.Ю., Расцветоваева Р.К., Чуканов Н.В., Белаковский Д.И. Новые данные о калькибеборосилите-(Y) (REE,Ca)₂(B,Be)₂[SiO₄]₂(OH,O)₂ // Вестник Моск. Универ. Сер. 4. Геология. **2000**. № 2. С. 65–70.
- Семенов Е.И., Дусматов В.Д. К минералогии щелочного массива Дарай-Пиёз (Центральный Таджикистан) // Докл. АН Тадж. ССР. **1975**. Т. XVIII. № 11. С. 39–41.
- Belakovskiy D.I. Die seltenen Mineralien von Dara-i-Pioz im Hochgebirge Tadshikistans // Lapis. **1991**. 16. № 12. 42–48 (на нем. яз.)
- Grew E.S., Belakovskiy D.I., Fleet M.E., Yates M.G., Mc.Gee J.J., Marquez N. Reedmergerite and associated minerals from peralkaline pegmatite, Dara-i-Pioz, southern Tien-Shan, Tajikistan // Eur. J. Mineral. **1993**. 5. P. 971–984.
- Requir E.P., Chakhmouradian A.R., Evdokimov M.D. The mineralogy of a unique baratovite and miserite-bearing quartz-albite-aegirine rock from the Dara-i-Pioz complex, Northern Tajikistan // Can. Mineral. **1999**. Vol. 37. P. 1369–1384.
- Sokolova, E., Hawthorne, F.C., Pautov L.A., Agakhonov A.A. Byzantievite, Ba₅(Ca, REE, Y)₂₂(Ti, Nb)₁₈(SiO₄)₄[(PO₄)₁(SiO₄)₄(BO₃)₉O₂₁][(OH), F]₄₃(H₂O)_{1.5}: the crystal structure and crystal chemistry of the only known mineral with oxyanions (BO₃), (SiO₄) and (PO₄) // Min. Mag. **2010**. Vol. 74(2). P. 285–308.
- Yavuz F. WinAmphcal: A Windows program for the IMA-04 amphibole classification // Geochemistry Geophysics Geosystems (an Electronic Journal of the Earth Sciences). **2007**. Vol. 8. № 1. P. 2–12.