

УДК 549

## НАЛИВКИНИТ<sup>1</sup>, $\text{Li}_2\text{NaFe}_7^{2+}\text{Ti}_2(\text{Si}_8\text{O}_{24})\text{O}_2(\text{OH})_4\text{F}$ , НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ГРУППЫ АСТРОФИЛЛИТА С ДАРАИ-ПИЁЗСКОГО МАССИВА (ТАДЖИКИСТАН)

А.А. Агаханов

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

Л.А. Паутов

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

Ю.А. Уварова

Геологический факультет Университета Манитоба, Виннипег, Канада

Е.В. Соколова

Геологический факультет Университета Манитоба, Виннипег, Канада

Ф. Хавторн

Геологический факультет Университета Манитоба, Виннипег, Канада

В.Ю. Карпенко

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

Новый минерал наливкинит из группы астрофиллита встречается в образцах из щелочного массива Дараи-Пиёз, расположенного на стыке Зеравшанского, Туркестанского и Алайского хребтов (Таджикистан). Наливкинит найден в амфибол-кварц-полевошпатовой породе с калькибеборсилитом-(У), бафертиситом, джиншаджанитом, цирконом, торитом. Цвет минерала темно-коричневый с золотистым оттенком, блеск стеклянный. В тонких осколках прозрачный. Твердость по Моосу — 3.  $D_{\text{изм.}} = 3.32(2) \text{ г/см}^3$ ,  $D_{\text{выч.}} = 3.315 \text{ г/см}^3$ . Оптически положительный, двусный,  $n_p = 1.703(2)$ ,  $n_m = 1.716(2)$ ,  $n_g = 1.745(2)$ ,  $2V_{\text{изм.}} = +68(2)^\circ$ ,  $2V_{\text{выч.}} = +68.6^\circ$ . Кристаллическая структура изучена монокристалльным методом с  $R = 6.3\%$ . Сингония триклинная, пр. гр.  $P-1$ ,  $a = 5.3745(6) \text{ \AA}$ ;  $b = 11.9299(15) \text{ \AA}$ ;  $c = 11.6509(14) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 113.325(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.524(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103.080(2)^\circ$ ,  $V = 656.2(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ . Параметры ячейки, уточненные по порошковой диаграмме:  $a = 5.3707(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 11.9327(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 11.6546(4) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 113.384(1)^\circ$ ,  $\beta = 94.547(1)^\circ$ ,  $\gamma = 103.047(1)^\circ$ ,  $V = 655.85(2) \text{ \AA}^3$ . Главные линии рентгеновской порошковой диаграммы  $[(d, \text{ \AA}), (I, \%), (hkl)]$ : 10.56 (100) (001), 3.50 (100) (003), 2.780 (80) (1-42), 2.648 (45) (-211), 2.578 (70)(130), 2.474 (15) (-212), 2.295 (30) (131), 2.106 (35) (-142), 1.760 (30) (133), 1.660 (15) (0-73). ИК-спектр наливкинита близок к ИК-спектру астрофиллита и имеет следующие сильные линии поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ): 3600, 1621, 1077(sh), 1056, 975, 929, 696, 649, 566, 441, 438. Химический состав (микрозонд, мас. %,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ , — ICP OES,  $\text{H}_2\text{O}$  — метод Пенфильда):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0.67,  $\text{SiO}_2$  — 35.92,  $\text{TiO}_2$  — 10.50,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 1.68,  $\text{CaO}$  — 1.29,  $\text{MgO}$  — 0.09,  $\text{MnO}$  — 5.26,  $\text{FeO}$  — 32.76,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1.62,  $\text{K}_2\text{O}$  — 2.49,  $\text{Li}_2\text{O}$  — 3.76,  $\text{Cs}_2\text{O}$  — 1.40,  $\text{Rb}_2\text{O}$  — 0.85,  $\text{H}_2\text{O}$  — 3.13,  $\text{F}$  — 0.75,  $-\text{O} = \text{F}_2$  — 0.32, сумма — 100.04. Эмпирическая формула наливкинита  $(\text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.69}\text{Cs}_{0.13}\text{Rb}_{0.12})_{1.97}(\text{Na}_{0.69}\text{Ca}_{0.30})_{0.99}(\text{Fe}_{2.97}^{2+}\text{Mn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03})_{6.97}(\text{Ti}_{1.72}\text{Nb}_{0.16}\text{Zr}_{0.08})_{1.96}[\text{Si}_{7.83}\text{Al}_{0.17}]_8\text{O}_{25.98}\text{OH}_{4.07}(\text{F}_{0.52}\text{OH}_{0.48})_{1.00}$ . Упрощенная формула —  $\text{Li}_2\text{NaFe}_7^{2+}\text{Ti}_2(\text{Si}_8\text{O}_{24})\text{O}_2(\text{OH})_4\text{F}$ . Минерал назван в честь известного русского геолога Дмитрия Васильевича Наливкина (1889–1982) — автора многочисленных работ по геологии, стратиграфии и палеонтологии Средней Азии. Образец наливкинита хранится в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва).

В статье 3 таблицы, 3 рисунка, список литературы из 12 названий.

Ключевые слова: наливкинит, литиевый аналог астрофиллита, Дараи-Пиёзский щелочной массив.

### Введение

Новый минерал — литиевый аналог астрофиллита — встречается при изучении образцов пород Верхнего Дараи-Пиёзского массива и назван наливкинитом (nalivkinite) в честь Дмитрия Васильевича Наливкина (1889–1982), участника Памиро-Таджикской экспедиции (1920–1930), автора многочисленных работ по геологии, стратиграфии и палеонтологии Средней Азии.

Минералы группы астрофиллита описываются генеральной формулой  $\text{A}_2\text{BC}_7\text{D}_2\text{T}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_4\text{X}_{0-1}$ , где  $^{[10]-[13]}\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  или  $[\ ]$ ;  $^{[10]}\text{B} = \text{Na}$  или  $\text{Ca}$ ;  $^{[6]}\text{C} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$  или  $\text{Zn}$ ;  $^{[6]}\text{D} = \text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$  или  $\text{Zr}$ ;  $^{[4]}\text{T} = \text{Si}$  или  $\text{Al}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{O}$  или  $\square$  (Piilonen *et al.*, 2003; Uvarova *et al.*, 2008).

В настоящее время группа астрофиллита включает в себя 9 минеральных видов: астрофиллит, магнезиоастрофиллит, куплетскит (представленный двумя политипами: куплетскит-1А и куплетскит-2М), ниобокуплетскит, наливкинит и структурно не изученные минералы — гидроастрофиллит, ниобофиллит, цезийкуплетскит (недавно переименованный в куплетскит-Cs) и циркофиллит.

<sup>1</sup> — Рассмотрен и рекомендован к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов РМО и утверждён Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК) ММА 4 декабря 2006 г.

Минералы группы астрофиллита — типичные акцессорные, а иногда и породообразующие минералы щелочных пород, которым посвящено огромное количество публикаций (обстоятельный обзор литературы за XIX и начало XX веков, а также оригинальные данные по астрофиллиту приведены в работе Э. Бонштедт (1931), более поздние обзоры и новые данные содержатся в работах (Семенов, 1972; Macdonald, Saunders, 1973; Piilonen *et al.*, 2003; Uvarova *et al.*, 2008 и др). Первой работой, в которой было обращено внимание на дефицит калия и резкое обогащение литием астрофиллита из Дарай-Пиёза (Li, % — 0.59; 0.59; 0.27, в пересчете на L<sub>2</sub>O соответственно: 1.27; 1.27; 0.58 мас. %) является статья А.А. Ганзеева с соавторами (1969). Еще более высокие содержания лития (Li<sub>2</sub>O — 1.30; 1.36 мас. %) в дарай-пиёзском астрофиллите по данным анализов, выполненных Т.А. Буровой, приводит В.Д. Дусматов (1971). Эти данные во многом стимулировали наши работы по изучению необычного «астрофиллита» с Дарай-Пиёза.

### Место находки и ассоциация

Наливкинит изучен из фенитизированных пород Верхнего массива Дарай-Пиёз, расположенного в верховьях реки Дарай-Пиёз, берущей своё начало с одноимённого ледника (Таджикистан). В плане массив имеет изометричную форму, несколько вытянутую в северо-западном направлении и приурочен к ядру крупной синклинали складки, сложенной теригенно-сланцевой толщей С<sub>2-3</sub>, северная часть массива находится в пределах антиклинальной складки, сложенной сланцами и известняками S<sub>1w</sub>–S<sub>2ld</sub>. Общая площадь выходов изверженных пород (представленных гранитами, эгириновыми и кварцевыми сиенитами, канкринитовыми фойяитами) составляет 18 км<sup>2</sup> (Дусматов, 1971), значительная часть которых перекрыта ледниками и совершенно недоступна для наблюдений. Последнее столетие ледники Средней Азии интенсивно тают и отступают. Не является исключением и ледник Дарай-Пиёз. Отступая и проседая, ледник оставляет за собой отвесные стены троговой долины, к которым ещё можно с трудом подойти, но подняться на них без специального снаряжения крайне проблематично. В связи с этим данные о геологическом строении массива во многом носят фрагментарный характер, а львиная доля минералогических и петрографических исследований проводилась и проводится на материале, собранном в моренных отложениях

ледника. Жильные породы, ещё менее доступные для наблюдений в коренном залегании, представлены гранитными пегматитами, субщелочными гранитными пегматитами с богатой редкометальной и редкоземельной минерализацией, ридмерджеритовыми пегматитами, разнообразными карбонатитами, пектолит-микроклин-кальцитовыми жилами и др. Из гидротермально-измененных пород периодически встречаются альбититы, эгирин-кварц-микроклин-альбитовые породы с воластонитом, мизеритом, агреллитом, фениты. Геологии и минералогии массива посвящен ряд публикаций (Дусматов, 1968, 1971, и др.).

Одной из особенностей пород массива является обогащённость литием. Так, по данным В.Д. Дусматова (1971), содержание Li (г/т) в биотитовых гранитах — 135, в кварцевых сиенитах — 45, в эгириновых сиенитах — 70, в канкринитовых сиенитах — 180, в фенитизированных породах — 250. На Дарай-Пиёзском массиве известно 16 собственных минералов лития, из них 7 открыто именно из пород этого массива. В 1969 г. А.А. Ганзеев, А.Ф. Ефимов и Н.Г. Семенова писали: «Астрофиллит является чутким индикатором на наличие или отсутствие специализации массивов щелочных пород на Rb, Cs, Li». Эти слова блестяще подтверждаются на примере массива Дарай-Пиёз.

Наливкинит найден в образцах неравномернозернистой, от мелко- до крупнозернистой амфибол-кварц-полевошпатовой породы лейкократового облика и пятнистой текстурой, которая обусловлена скоплениями амфиболов, баферитита, калькибоборосилита-(Y), наливкинита. Обломки этих пород встречаются спорадически в правом борту ледниковой морены, коренные же выходы этих пород, к сожалению, нами встречены не были. Микроклин в этой породе образует крупные, идиоморфные зёрна, сероватого, желтоватого цветов размера 1–8 см. Микроклин является здесь существенно калиевым, с альбитовой составляющей, не превышающей Ab<sub>4</sub>; в нём наблюдаются вроски практически чистого альбита. Кварц образует светло-серые, полупрозрачные, иногда дымчатые, льдистого вида крупнозернистые агрегаты. Щелочной амфибол представлен призматическими, часто деформированными, длиной до 3 см, кристаллами, в которых встречаются реликты эгирина. Часто в породе наблюдается мелкозернистый альбит. Характерным минералом пород, содержащих наливкинит, является калькибоборосилит-(Y). Он образует крупные плохобобразо-

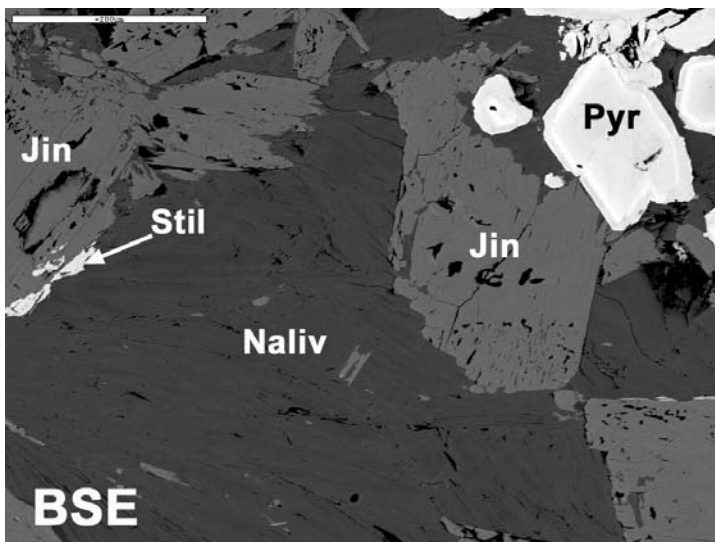
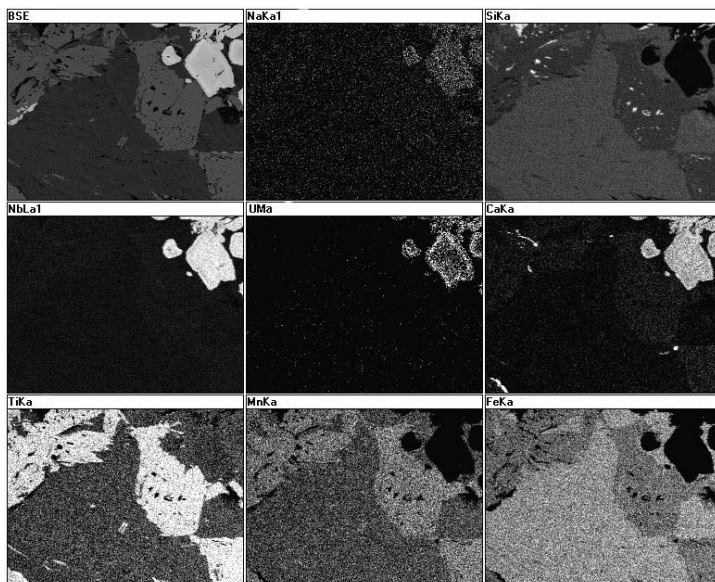


Рис. 1. Срастание наливкинита (Naliv) с джиншаджангитом (Jin), пирохлором (Pyr), стиллуэлитом-(Ce) (Stil). Изображение полированного шлифа в отраженных электронах (BSE) и в характеристическом рентгеновском излучении указанных элементов.



ванные кристаллы темно-серого, реже коричневого цветов размером до 3 см в поперечнике. В породе присутствуют толсто-пластинчатые агрегаты коричнево-красного марганцевого бафертисита, джиншаджангита (рис. 1). В этой же породе имеются псевдоморфозы прямоугольного сечения размером 5–15 мм, состоящие из тонкозернистого кварц-кальцит-микроклинового агрегата.

В подчинённом количестве встречаются скопления дипирамидальных сиреневатых кристаллов циркона (1–3 мм), октаэдрических чёрных кристаллов урансодержащего пирохлора (0.5–2 мм), а так же розовато-красные призматические кристаллы

стилуэллита-(Ce) от 4 до 10 мм, зёрна бледно-фиолетового флюорита до 1 мм, кристаллы светло-зелёного торита, желтые клиновидные кристаллы ниобийсодержащего ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 2.64 мас. %) титанита (<1 мм). Иногда в породе встречаются пустотки выщелачивания сфалерита, в которых встречены виллемит, смитсонит, барит.

Наливкинит образует крупно-пластинчатые выделения коричневого цвета с золотистым оттенком размером до 5 x 4 см (рис. 2). Агрегаты минерала часто деформированы, раздроблены и пронизаны сетью тонких кварцевых прожилков толщиной 0.1–0.2 мм. Такие же прожилки наблюдаются в находя-

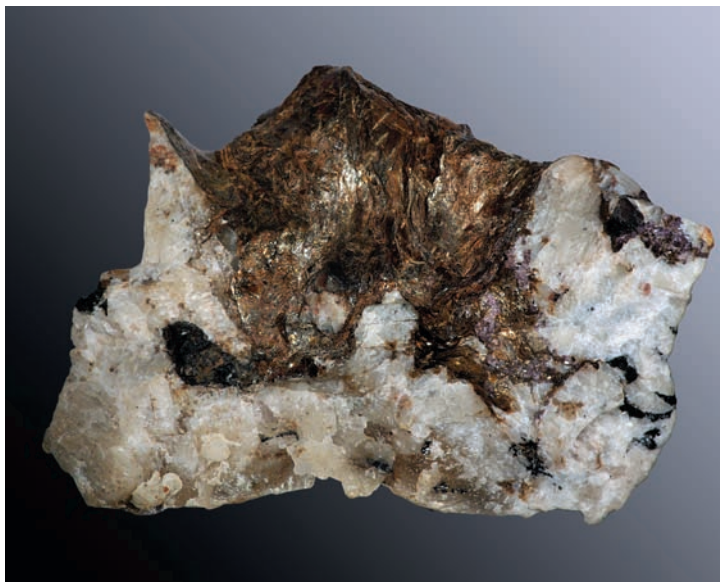


Рис. 2. Общий вид амфибол-кварц-полевошпатовой породы, в которой обнаружен наливкинит. Крупно-пластинчатые выделения наливкинита коричневато-золотистого цвета в микроклине в сростание с черными плохо образованными кристаллами щелочного амфибола и мелкими фиолетовыми хорошо образованными кристаллами циркона. Размер образца 5 x 4 x 1.5 см. Фото: Л.А. Паутова

щихся рядом пластинчатых агрегатах бафертсита.

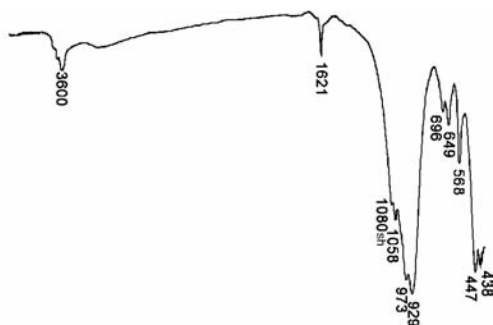
### Физические свойства

Внешне наливкинит очень похож на астрофиллит. Цвет его коричневый с бронзовым оттенком, в тонких пластинках — светло-коричневый, прозрачный. Спайность совершенная по (001), хорошая по (010), несовершенная или отдельность по (100). При разбивании минерала часто образуются обломки в виде брусков и тонких слюдоподобных листочков. Минерал хрупкий. Черта светло-желтая. Блеск стеклянный, на поверхности спайных выколков — сильный. В коротковолновом и длинноволновом ультрафиолетовом свете минерал не люминесцирует. Твердость по шкале Мооса — 3. Твердость микровдавливания VHN = 190 кгс/мм<sup>2</sup> (среднее значение по 10 измерениям при разбросе единичных замеров от 170 до 218 кгс/мм<sup>2</sup>) при нагрузке 20 г. Микротвёрдость измерена на приборе ПМТ-3, градуированном по NaCl. Плотность 3.32(2) г/см<sup>3</sup>, определена уравновешиванием зёрен в водном растворе жидкости Клеричи. Расчётная плотность для состава зерна А — 3.315 г/см<sup>3</sup>, для состава зерна В — 3.299 г/см<sup>3</sup>.

Наливкинит — оптически положительный, двусосный минерал. Показатели преломления измерены на вращающейся игле  $n_p = 1,703(2)$ ;  $n_m = 1,716(2)$ ;  $n_g = 1,745(2)$  (для 589 нм). Угол оптических осей измерен на столике Федорова (из-за сильной диспер-

сии минерала измерения пришлось проводить в свете натровой лампы)  $2V_{изм.} = +68(2)^\circ$ ;  $2V_{выч.} = +68,6^\circ$ . Дисперсия осей сильная,  $r > v$ . В иммерсионных препаратах практически все частицы наливкинита ложатся на плоскость (001). Значительная часть зерен в препарате имеет вид удлинённых параллелипипедов, причем наблюдается два вида обломков: одни имеют положительное удлинение и прямое погасание  $Ng \parallel a$ , другие — менее правильные по форме обломки со следами поперечной спайности по (010) — отрицательное удлинение и косое погасание  $Nm:b = 3^\circ$ . При коноскопическом наблюдении на всех обломках, лежащих на плоскости (001), наблюдается фигура разреза, перпендикулярного к тупой биссектрисе. Плоскость оптических осей почти перпендикулярна к

Рис. 3. ИК-спектр наливкинита. Препарат — таблетка минерала с KBr. Спектр получен на ИК-Фурье спектрометре Avatar (Thermo Nicolet)





плоскости спайности (001). Плеохроизм: по *Ng* — светлый желтовато-коричневый, по *Nm* — красновато-коричневый, по *Np* — интенсивно — коричневый. Формула абсорбции:  $Np > Nm > Ng$ .

Инфракрасный спектр минерала (рис. 3), полученный на ИК-Фурье спектрометре Avatar фирмы Thermo Nicolet, (препарат — микротаблетка минерала в бромиде калия) имеет следующие наиболее сильные полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ): 3600, 1621, 1077 (плечо), 1058, 975, 929, 696, 649, 568, 447, 438 и весьма близок к ИК-спектру астрофиллита. Наличие узкой полосы в области  $1620 \text{ см}^{-1}$  отмечалось В.Ю. Моргуновой с соавторами (2000) и у низкокалиевого астрофиллита, и цезийкуплетскита с Дарай-Пиёза.

### Химический состав

Для изучения состава наливкинита методом электронно-зондового анализа из образца № 5321 был изготовлен полированный препарат минерала в эпоксидной смоле, отобраны зерна для определения редких щелочей и воды, для определения физических свойств. Анализы проводились на электронном микрозонде JCXA-50A фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 2 нА при анализе на энергодисперсионном спектрометре и ускоряющем напряжением 15 кВ и токе зонда 25 нА при анализе на волновом спектрометре. На энергодисперсионном спектрометре Link анализировались Al, Si, Ti, Nd, Ca, Mg, Mn, Fe, Zr, Na, K, Cs, Ti и Nb, на волновом спектрометре измерялся фтор. В качестве стандартов использовались: микроклин USNM 143966 (Al, Si, K), ильменит USMN 96189 (Ti, Fe), анортит USNM 137041 (Ca),  $\text{LiNbO}_3$  (Nb),  $\text{MgF}_2$  (Mg), Mn (Mn), омфациит USNM 110607 (Na),  $\text{CsTbP}_4\text{O}_{12}$  (Cs),  $\text{MgF}_2$  (F). Расчет концентраций проводился по программе PAP-коррекции. Концентрации Li, Rb в минерале были измерены методом ISP OES. Для этого тщательно отобранная проба минерала разлагалась при нагревании в полипропиленовом стакане с 40% HF с добавлением  $\text{HNO}_3$ . Далее проба дважды упаривалась с  $\text{HNO}_3$  и сухой остаток растворялся в 2%  $\text{HNO}_3$ . Раствор анализировался на ICP-OES VISTA Pro фирмы Varian. Содержание воды в минерале определялось методом Пенфильда из навески в 40 мг. Результаты анализов представлены в таблице 1 (анализы с 1 по 12). Контрольное определение содержаний лития и ряда других элементов в наливкините локальным методом было проведено С.Г. Симакиным методом вторично-ионной масс-спектро-

метрии (ионного зонда) с использованием вторично-ионного микроскопа Cameca IMS-4F в Институте Микроэлектроники и Информатики РАН. Абсолютные концентрации каждого элемента вычислялись из относительной интенсивности ионных токов элемент к  $^{30}\text{Si}^+$  с использованием калибровочных констант, полученных на стандартных образцах. Для 3 точек анализа были получены следующие следующие данные (мас. %):  $\text{Li}_2\text{O}$  — 1.03, 1.23, 0.99,  $\text{Rb}_2\text{O}$  — 1.14, 0.92, 0.97,  $\text{K}_2\text{O}$  — 2.61, 2.37, 3.21, F — 0.74, 0.77, 0.89. Эти результаты, учитывая точность метода ВИМС и природную изменчивость содержаний в пределах зерен минерала, можно считать хорошо совпадающими с данными электронно-микронзондовых анализов и данными ICP-OES. Результат изучения состава зерна наливкинита, на котором проведена расшифровка кристаллической структуры минерала, приведен в таблице 2 (столбец В). Определение содержания в новом минерале закиси железа было выполнено из отборки зёрен, оттуда было извлечено зерно для структурного изучения. Навеска минерала 10.32 мг разлагалась во фторопластовом тигле при кипячении в 40% HF с добавкой известного количества раствора ванадата аммония, избыток которого оттитровывался 0.01M раствором соли Мора (Сизых и др., 1977). Для контроля правильности анализа одновременно с анализом наливкинита проводился анализ двух навесок стандартного образца диабаза W-2a. Измеренное содержание в наливкините  $\text{FeO} = 29.46$  мас. %. Учитывая, что определение  $\text{FeO}$  проводилось из микронавески и тот факт, что при определении закиси железа ошибка носит, как правило, отрицательный характер за счет неизбежного окисления части  $\text{Fe}^{2+}$  при измельчении пробы (минерал не истирался, но дробился до фракции — 0.2 мм для контроля чистоты), полученное значение можно считать близким к измеренному на электронном микрозонде содержанию  $\text{FeO} = 30.84$  мас. % и не учитывать возможную долю в составе минерала  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

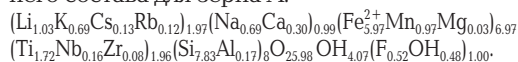
Как видно из таблицы анализов наливкинита, состав минерала подвержен некоторым колебаниям в распределении железа, марганца, ниобия, цезия, фтора и некоторых других элементов, что, впрочем, не существенно с точки зрения номенклатуры минеральных видов. Некоторые вариации состава минерала, даже в пределах одного зерна, заметны и на изображении в режиме BSE (рис. 2), контраст которого в основном обусловлен различиями в среднем атомном номере объекта.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) наливкинита

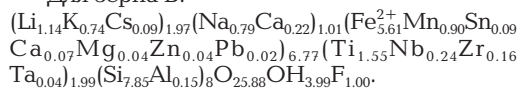
Компоненты	А												В	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		Среднее
SiO <sub>2</sub>	36.57	36.45	35.41	35.81	35.95	36.46	36.30	35.02	35.88	36.01	35.08	36.13	35.92	36.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	0.65	0.78	0.59	0.65	0.48	0.76	1.29	0.52	0.58	0.58	0.72	0.67	0.58
TiO <sub>2</sub>	10.26	10.03	10.58	11.14	10.40	11.11	10.41	9.23	10.91	10.94	10.57	10.40	10.50	9.48
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.39	1.60	1.74	1.07	1.90	1.81	1.49	3.35	1.16	1.13	1.19	1.93	1.65	2.40
ZrO <sub>2</sub>	0.58	0.99	0.61	0.65	0.54	0.40	1.34	0.62	1.16	1.02	0.89	0.74	0.80	1.47
MnO	5.01	5.21	5.16	5.05	5.19	5.53	5.33	5.42	5.13	5.31	5.58	5.15	5.26	4.86
FeO	33.47	32.56	32.84	32.53	32.52	32.71	33.66	33.11	32.92	32.30	32.11	32.43	32.76	30.84
CaO	1.38	1.43	1.19	1.12	1.42	1.06	1.43	1.27	1.28	1.31	2.43	2.20	1.29	1.24
MgO	0.00	0.11	0.00	0.12	0.04	0.18	0.13	0.00	0.11	0.30	0.02	0.03	0.09	0.11
Na <sub>2</sub> O	1.54	1.72	1.81	1.68	1.58	1.59	1.51	1.73	1.55	1.34	1.67	1.76	1.62	1.88
K <sub>2</sub> O	2.62	2.35	2.58	2.31	2.48	2.49	2.56	3.12	2.37	2.32	2.43	2.20	2.49	2.68
Cs <sub>2</sub> O	1.56	1.07	1.46	1.57	1.89	1.76	0.23	0.57	1.27	1.70	1.80	1.87	1.40	0.93
Rb <sub>2</sub> O*	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
Li <sub>2</sub> O*	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.30
H <sub>2</sub> O**	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	2.75
F	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	1.45
Сумма	100.73	100.08	100.07	99.55	100.47	101.49	101.64	100.64	100.17	100.17	99.11	100.61	100.36	100.20
-O=F <sub>2</sub>	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.61
Сумма	100.41	99.76	99.75	99.23	100.15	101.17	101.32	100.32	99.85	99.85	98.79	100.29	100.04	99.59

Примечание: А – анализы зерна из образца № 5321. Основные компоненты определены на электронном микрозонде JСХА-50А, Li<sub>2</sub>O\*, Rb<sub>2</sub>O\* – методом IСР OES, H<sub>2</sub>O\*\* – методом Пенфильда, аналитики А.А. Агаханов, Л.А. Паутов, В – анализ зерна, на котором была решена кристаллическая структура минерала (из того же образца). Основные компоненты определены на электронном микрозонде SX-100, Li<sub>2</sub>O – методом IСР-MS, H<sub>2</sub>O – рассчитана по структурным данным, кроме того, в сумму анализа входят: SnO<sub>2</sub> – 0.89; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.61; ZnO – 0.23; PbO – 0.39 мас. % (Uvarova et al., 2008)

Химическая формула наливкинита, рассчитанная на сумму 8 атомов (Si + Al) из среднего состава для зерна А:



Для зерна В:



Упрощенная формула наливкинита: Li<sub>2</sub>NaFe<sub>7</sub><sup>2+</sup>Ti<sub>2</sub>(Si<sub>8</sub>O<sub>24</sub>)O<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>F.

Индекс сходности свойств, рассчитанный для среднего состава зерна А:

$$(1-K_p/K_c) = 0.024 \text{ (excellent);}$$

для состава зерна В:

$$(1-K_p/K_c) = 0.013 \text{ (superior).}$$

## Рентгеновские данные

Рентгеновские порошковые данные для минерала (табл. 2) были получены фотометодом в камере РКУ 114 мм, а так же на дифрактометре ДРОН-2.0. В качестве внутреннего стандарта применялся кварц. Рентгеновская порошкограмма наливкинита сходна с таковой астрофиллита. Параметры ячейки нового минерала, уточнённые по порошковым

данным, следующие:  $a = 5.3707(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9327(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6546(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.384(1)^\circ$ ,  $\beta = 94.547(1)^\circ$ ,  $\gamma = 103.047(1)^\circ$ ,  $V = 655.85(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ .

Кристаллическая структура наливкинита (Uvarova et al., 2008) была решена прямым методом и уточнена с  $R_1 = 6.26\%$  по 2041 независимым рефлексам [ $F_o > 4\sigma(FI)$ ], на дифрактометре Bruker P4 (MoK $\alpha$  излучение, ССD детектор). По результатам расшифровки структуры нового минерала получены следующие параметры ячейки:  $a = 5.3745(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9299(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6509(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.325(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.524(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103.080(2)^\circ$ ,  $V = 656.2(2) \text{ \AA}^3$ , пр.гр. P-1,  $Z = 1$ . В целом структура нового минерала несёт в себе основные черты топологии триклинного астрофиллита (Uvarova et al., 2008, Piilonen et al., 2003). Её можно представить в виде чередующихся гетерополиэдрических слоёв (H) состава  $[\text{TiSi}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ , состоящих из тетраэдров (SiO<sub>4</sub>) и октаэдров  $D=(\text{Ti})$ , и октаэдрических слоёв (O), которые сложены четырьмя типами октаэдров M(1), M(2), M(3) и M(4), соединённых общими рёбрами. Слои H и O уложены вдоль оси с, образуя пакеты с чередованием HON. Пакеты объединяются между собой вершинами окта-

эдров  $D$ , для которых имеется общий атом F. Межслоевое пространство между пакетами заселено позициями  $A(1)$  и  $A(2)$ .

Всего в структуре минерала имеются 4 тетраэдрические позиции  $T$ , 5 октаэдрических позиций  $M$ , 2 межслоевые позиции  $A$ . Позиции  $T$  с межатомным расстоянием  $\langle T-O \rangle = 1.623 \text{ \AA}$  заселены преимущественно Si с подчинённым количеством Al. Заселённость октаэдрических позиций и межатомные расстояния (здесь и далее приводятся в скобках) таковы:  $M(1)$  заселена ( $\text{Fe}_{1.97}^{2+}\square_{0.03}$ ) ( $\langle M(1)-O \rangle = 2.164 \text{ \AA}$ );  $M(2)$  заселена  $\text{Fe}_{2.00}^{2+}$  ( $\langle M(2)-O \rangle = 2.146 \text{ \AA}$ );  $M(3)$ -( $\text{Fe}_{1.03}^{2+}\text{Mn}_{0.97}$ ) ( $\langle M(3)-O \rangle = 2.140 \text{ \AA}$ );  $M(4)$ -( $\text{Fe}_{0.97}^{2+}\text{Mg}_{0.03}$ ) ( $\langle M(4)-O \rangle = 2.140 \text{ \AA}$ );  $M(5)$ -( $\text{Ti}_{1.72}\text{Nb}_{0.16}\text{Zr}_{0.08}$ ) ( $\langle M(5)-O \rangle = 1.959 \text{ \AA}$ ). Из двух межслоевых позиций  $A$ , ( $A(1)$  и  $A(2)$ ), позиция  $A(1)$  делится, в свою очередь, на две дополнительные с 50% заселением,  $A(1a)$  и  $A(1b)$  ( $\langle A(1a)-A(1b) \rangle = 1.28(4) \text{ \AA}$ ). Позиция  $A(1a)$  характеризуется [5]-й координацией и заселена  $[\text{Li}_{0.5}\square_{0.5}]$  ( $\langle A(1a)-O \rangle = 2.285 \text{ \AA}$ ), что приводит к  $\text{Li}_{1.00}$ ; позиция  $A(1b)$  характеризуется [10]-й координацией и заселена  $[(\text{K}, \text{Li}, \text{Cs}, \text{Rb})_{0.5}\square_{0.5}]$  ( $\langle A(1b)-O \rangle = 3.310 \text{ \AA}$ ), что даёт  $(\text{K}_{0.69}\text{Li}_{0.04}\text{Cs}_{0.13}\text{Rb}_{0.12})_{0.99}$ . Таким образом, состав кластера:  $(\text{Li}_{1.04}\text{K}_{0.69}\text{Cs}_{0.13}\text{Rb}_{0.12})_{1.98}$ . Позиция  $A(2)$  обладает так же [10]-й координацией и заселена  $(\text{Na}_{0.69}\text{Ca}_{0.30})$  ( $\langle A(2)-O \rangle = 2.612 \text{ \AA}$ ).

В позиции  $A(1)$  наливкинита преобладает литий и в идеале её можно представить как  $\text{Li}_2$ , в то время как в астрофиллите в этой позиции доминирует калий. Таким образом, наливкинит  $\text{Li}_2\text{NaFe}_7^{2+}\text{Ti}_2(\text{Si}_8\text{O}_{24})\text{O}_2(\text{OH})_4\text{F}$  является литиевым аналогом астрофиллита  $\text{K}_2\text{NaFe}_7^{2+}\text{Ti}_2(\text{Si}_8\text{O}_{24})\text{O}_2(\text{OH})_4\text{F}$ , и первым собственно литиевым минералом в группе астрофиллита.

Сравнительная характеристика астрофиллита и наливкинита дана в таблице 3.

Образование наливкинита, судя по ассоциации, происходило при фенитизации пород. Возможно, была прямая кристаллизация наливкинита из богатой литием среды, а возможно, что наливкинит образовался позднее в результате ионного обмена калия астрофиллита на литий. По данным Н.Ф. Челищева (1972), астрофиллит является типичным ионообменным минералом, активными центрами обмена у которого служат межслоевые катионы (экспериментально доказана возможность ионного обмена калия на рубидий и цезий; возможность обмена калия на литий не изучалась).

Препарат с наливкинитом передан в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва).

Таблица 2. Результаты расчета рентгенограммы наливкинита

Дебаграмма		Дифрактограмма		Теоретическая		$hkl$
$l$	$d$	$l$	$D$	$l$	$d$	
		<b>100</b>	<b>10.56</b>	<b>100</b>	<b>10.52</b>	<b>0 0 1</b>
		8	9.88	10	9.83	0 -1 1
		2	5.80	4	5.79	0 -2 1
		1	5.26	2	5.26	0 2 0
		2	4.39	4	4.40	-1 -1 1
		2	4.31	3	4.33	-1 2 0
				2	4.31	-1 2 0
		1	4.05	2	4.06	0 2 1
		2	3.76	3	3.76	-1 2 1
				1	3.75	1 -1 2
<b>10</b>	<b>3.56</b>	<b>100</b>	<b>3.51</b>	<b>27</b>	<b>3.502</b>	<b>0 0 3</b>
		3	3.26	2	3.27	0 -3 3
				6	3.25	-1 -1 3
		3	3.07	4	3.06	-1 2 2
		3	3.03	5	3.02	1 -2 3
		2	2.965	1	2.966	0 3 1
				2	2.965	0 1 3
		3	2.855	5	2.853	1 1 2
<b>10</b>	<b>2.79</b>	<b>80</b>	<b>2.780</b>	<b>20</b>	<b>2.780</b>	<b>1 -4 2</b>
				18	2.780	-1 -3 1
<b>7h</b>	<b>2.64</b>	<b>45</b>	<b>2.638</b>	<b>18</b>	<b>2.650</b>	<b>-2 1 1</b>
				12	2.627	0 0 4
<b>10</b>	<b>2.57</b>	<b>70</b>	<b>2.578</b>	<b>20</b>	<b>2.578</b>	<b>1 3 0</b>
				21	2.575	1 -4 3
<b>2</b>	<b>2.49</b>	<b>15</b>	<b>2.474</b>	<b>15</b>	<b>2.475</b>	<b>-2 1 2</b>
<b>1</b>	<b>2.40</b>	<b>4</b>	<b>2.399</b>	<b>5</b>	<b>2.398</b>	<b>-1 4 1</b>
<b>4</b>	<b>2.30</b>	<b>30</b>	<b>2.295</b>	<b>7</b>	<b>2.296</b>	<b>1 3 1</b>
<b>2</b>	<b>2.22</b>	<b>14</b>	<b>2.223</b>	<b>10</b>	<b>2.223</b>	<b>-2 1 3</b>
<b>5</b>	<b>2.10</b>	<b>35</b>	<b>2.106</b>	<b>5</b>	<b>2.106</b>	<b>-1 4 2</b>
<b>1</b>	<b>2.05</b>	<b>9</b>	<b>2.041</b>	<b>6</b>	<b>2.042</b>	<b>2 -1 3</b>
			1.963	1	1.963	-2 1 4
			1.930	1	1.930	0 -6 3
<b>4</b>	<b>1.760</b>	<b>30</b>	<b>1.760</b>	<b>5</b>	<b>1.761</b>	<b>1 3 3</b>
			1.757	5	1.758	1 -4 6
<b>2</b>	<b>1.729</b>	<b>10</b>	<b>1.728</b>	<b>6</b>	<b>1.728</b>	<b>-2 1 5</b>
<b>2</b>	<b>1.664</b>	<b>15</b>	<b>1.660</b>	<b>10</b>	<b>1.660</b>	<b>0 -7 3</b>
<b>2</b>	1.622	11	1.620	2	1.619	-1 4 4
			1.595	1	1.594	-2 0 6
<b>1</b>	1.576	6	1.576	7	1.577	3 -5 1
				7	1.576	-3 -2 2
<b>1</b>	1.432	4	1.432	2	1.433	-1 4 5
				2	1.430	-1 -3 8
<b>1</b>	1.407	2	1.407	2	1.408	2 -8 2
				2	1.406	-2 -6 4

Примечание: Фотометод – РКД 114, Fe-анод, Мп-фильтр, УРС-50ИМ. Дифрактометр ДРОН-2, Fe – анод, графитовый монохроматор, скорость счетчика 1 град/мин., внутренний стандарт кварц, Аналитик А.А. Агаханов

Таблица 3. Сравнительная характеристика наливкинита и астрофиллита

	Астрофиллит	Наливкинит
Формула	$K_2NaFe_7^{2+}Ti_2Si_8O_{26}(OH)_4F$	$Li_2NaFe_7^{2+}Ti_2Si_8O_{26}(OH)_4F$
Пр. группа	P-1	P-1
$a, \text{Å}$	5.3776(6)	5.3745(6)
$b, \text{Å}$	11.899(1)	11.9299(15)
$c, \text{Å}$	11.662(1)	11.6509(14)
$\alpha, ^\circ$	113.114(2)	113.325(3)
$\beta, ^\circ$	94.630(2)	94.524(2)
$\gamma, ^\circ$	103.090(2)	103.080(2)
Z	1	1
Сильные линии	10.6 (100) 3.51 (80)	10.56 (100) 3.50 (100)
порошко-граммы	2.77 (60) 2.648 (45)	2.780 (80) 2.648 (45)
$d_{\text{max}}(l)$	2.578 (70) 2.474 (15) 2.295 (30) 2.106 (35) 1.760 (30) 1.660 (15)	2.578 (70) 2.474 (15) 2.295 (30) 2.106 (35) 1.760 (30) 1.660 (15)
Цвет	Бронзово-желтый, золотистый	Коричневато-золотистый
Блеск	Жемчужный	Жемчужный до стеклянного
Пл. (изм.), г/см <sup>3</sup>	3.3–3.4	3.32(2)
Пл. (выч.), г/см <sup>3</sup>		3.315
Твердость (по Моосу)	3	3
	Двусный (+)	Двусный (+)
2V	70–80°	68°
$n_p$	1.678	1.705
$n_m$	1.703	1.716
$n_c$	1.733	1.745

### Благодарности

Авторы благодарят за помощь в проведении полевых работ на морене ледника Дараи-Пиёз Р.У. Собирову, за помощь в полевых и лабораторных исследованиях П.В. Хворова, за выполнение анализов на ионном микрозонде С.Г. Симакина, за ценные советы И.В. Пекова и Д.И. Белаковского.

Данная работа посвящена памяти В.Д. Дусматова.

### Литература

- Бонштегт Э.* Астрофиллит хибинских тундр // ЗВМО. **1931.** № 2. С. 280 – 297.
- Ганзеев А.А., Ефимов А.Ф., Семёнов Н.Г.* Изоморфизм щелочных элементов в минералах группы астрофиллита // Геохимия. **1969.** № 3. С. 335 – 340.
- Дусматов В.Д.* К минералогии одного из массивов щелочных пород // Щелочные породы Киргизии и Казахстана. Фрунзе. **1968.** С. 134 – 135.
- Дусматов В.Д.* Минералогия щелочного массива Дараи-Пиёз (Южный Тянь-Шань). Автореферат диссертации. М. **1971.** 18 с.
- Моргунова В.Ю., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Паутов Л.А., Агаханов А.А., Белаковский Д.И.* Об астрофиллите с необычным составом межпакетных катионов // Минералогические музеи в XXI веке. Санкт-Петербург. **2000.** С. 73.
- Семёнов Е.И.* Новые данные о минералах группы астрофиллита // Минералогические исследования. М. **1972.** Вып. 2. С. 31 – 37.
- Сизых Ю.И., Лахно Т.А., Комарова Л.В.* Определение закиси железа в горных породах и минералах из малых навесок // Физические и химические методы исследования горных пород и минералов. Иркутск: ВСФ АН СССР. **1977.** С. 23 – 25.
- Челищев Н.Ф.* Ионнообменные свойства астрофиллитов в надкритических условиях // Геохимия. **1972.** № 7. С. 856 – 861.
- Belakovskiy D.I.* Die seltenen Mineralien von Dara-i-Pioz im Hochgebirge Tadshikistans // Lapis. **1991.** 16. № 12. P. 42 – 48.
- Macdonald R., Saunders M.J.* Chemical variation in minerals of the astrophyllite group // Mineral. Mag. **1973.** V. 39. P. 97 – 111.
- Piilonen P.C., Lalonde A.E., McDonald A.M., Gault R.A. & Larsen A.O.* Insights into astrophyllite-group minerals. I. Nomenclature, composition and development of a standardized general formula // Can. Mineral. **2003.** V. 41. P. 1 – 26.
- Uvarova Y.A., Sokolova E.V., Hawthorne F., Agakhanov A.A., Pautov L.A.* The crystal structure of nalivkinita a new lithium member of astrophyllite group // Can. Miner. **2008.** V. 46. P. 651 – 659.