

УДК 549.657.42

АРАПОВИТ (U,Th)(Ca,Na)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀·H₂O — НОВЫЙ МИНЕРАЛ

А.А. Агаханов

Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана, Москва, atali@fmm.ru

Л.А. Паутов

Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана, Москва, pla@fmm.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, Москва

В.Д. Дусматов

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Москва

Е.И. Семенов.

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Москва

Новый минерал, урановый аналог туркестанита — араповит — найден среди щелочных пород массива Дара-и-Пиоз (Таджикистан). Представлен зональными участками шириной 0.1–0.3 мм в составе кристаллов туркестанита из полилигионит-эгирин-микроклиновой породы. В ассоциации встречаются стилуэалит-(Се), согдианит, цекцерит, пирохлор, гиалотекит, минералы группы таджикита, альбит, кварц. Цвет темно-зеленый; прозрачен в тонких сколах. Твердость по Моосу 5,5–6,0. $D_{измер.} = 3.43(2)$, $D_{выч.} = 3.414$ г/см³. Оптически одноосный, отрицательный, $n_o = 1.615(2)$; $n_e = 1.610(2)$. Частично метамиктен. Структура изучена монокристалльным методом. Тетрагональный, пр. гр. P4/mcc. Параметры ячейки: $a = 14.9318(9)\text{Å}$, $c = 14.7104(4)\text{Å}$, $V = 873.9(1)\text{Å}^3$, $Z = 2$. Структура уточнена на прокаленном материале по 528 независимым рефлексам с $R_1 = 2.9\%$. Параметры ячейки прокаленного минерала: $a = 7.5505(4)$, $c = 14.7104(4)\text{Å}$, $V = 838.6(1)\text{Å}^3$. Главные линии порошковой дифракции [d, Å, (I, %), (hkl)]: 7.57 (14) (010), 7.39 (12) (002), 5.34(23) (100), 5.28 (38) (012), 3.37 (100) (120), 3.31 (58) (014), 2.640 (64) (024), 2.161 (45) (224). Химический состав (микрозонд, масс.%, H₂O — метод Пенфильда): SiO₂ 53.99, UO₂ 16.63, ThO₂ 10.57, Ce₂O₃ 0.55, La₂O₃ 0.14, Pr₂O₃ 0.05, Nd₂O₃ 0.62, Sm₂O₃ 0.11, Eu₂O₃ 0.14, Gd₂O₃ 0.03, Dy₂O₃ 0.13, PbO 0.82, CaO 8.11, Na₂O 2.54, K₂O 4.52, H₂O⁺ 1.80, сумма 100.76. Эмпирическая формула араповита (U_{0.55}Th_{0.36}Pb_{0.03}Ce_{0.03}Nd_{0.03}La_{0.01}Sm_{0.01}Eu_{0.01}Dy_{0.01})_{1.04}(Ca_{1.29}Na_{0.73})_{2.02}(K_{0.85}□_{0.15})_{1.00}Si₈O_{20.06}·0.89H₂O. Упрощенная формула: (U,Th)(Ca,Na)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀·H₂O. Приведен ИК-спектр. Минерал назван по имени Ю.А. Арапова, геолога, петрографа, работавшего по Туркестано-Алайскому хребту.

В статье 3 таблицы, 3 рисунка и список литературы из 7 названий.

В щелочных породах Верхнего Дара-и-Пиозского массива (Таджикистан) широким распространением пользуются силикаты со двоянными шестерными, четверными и недавно открытыми тройными кремний — кислородными кольцами. Из представителей с четверными кольцами в 1965 г был описан под названием «богатый щелочами кристаллический эканит» ториевый минерал (Гинзбург и др., 1965), который впоследствии был доизучен и назван туркестанитом (Паутов и др., 1997). Кроме того, в породах этого массива был обнаружен близкий по свойствам силикат с преобладанием урана над торием, содержащий большое количество воды и описанный под названием «урановая гидратная разновид эканита —

УН-эканит» (Семёнов, Дусматов, 1975). При дальнейшем изучении минералов Дара-и-Пиозского массива авторами был обнаружен еще один уран-ториевый силикат, похожий на «УН-эканит», но отличающийся значительно меньшим содержанием воды и иным количеством щелочей. Дальнейшее исследование минерала позволило выделить его в качестве самостоятельного минерального вида — уранового аналога туркестанита. Минерал назван араповитом (Arapovite) в честь Ю.А. Арапова (1907–1988) — известного геолога, участника Памирско-Таджикской экспедиции, впервые отметившего на Дара-и-Пиозе ториевый зеленый силикат, автора многочисленных работ по геохимии, минералогии, петрографии Средней Азии.

¹Рассмотрен КНМНМ ВМО и утвержден КНМНМ ММА 3 ноября 2003

Место находки и ассоциация

Араповит встречен при изучении щелочных пород Верхнего Дара-и-Пиозского массива, собранных авторами (Л.А.Паутовым, А.А.Агахановым,

В.Ю.Карпенко) совместно с П.В. Хворовым на морене ледника Дара-и-Пиоз (Гармский район, Таджикистан).

Минералогия массива рассмотрена в ряде публикаций (Дусматов, 1968, 1971 и др.). Араповит обнаружен в образцах породы, сложенной в основном микроклином, с подчиненным количеством эгирина, полилитинита, плохо оформленными кристаллами стилуэллита-(Се) и туркестанита, мелкими выделениями согдианита и развивающегося по нему цекцерита. Реже в ней отмечается пирохлор, гиалотекит, минералы группы таджикита, альбит, кварц.

Араповит найден в виде небольших (0.1–0.3 мм) зон в крупных (до 1 см) плохо образованных кристаллах туркестанита. Араповит встречается как в центральных, так и в краевых зонах кристаллов.

Физические свойства

Араповит — темно-зеленый, прозрачный в тонких сколах минерал. В отличие от туркестанита, араповит имеет более густую зеленую окраску, связанную с большим содержанием урана. Блеск стеклянный, смолистый. Спайность и отдельность отсутствуют. Излом раковистый. Твердость по шкале Мооса 5,5–6. Твердость микровдавливания VHN = 707 кгс/мм² (среднее значение по 12 измерениям при разбросе единичных заме-

ров от 682 до 766 кгс/мм²) при нагрузке 100 г. Микротвердость измерена на приборе ПМТ–3, тарированном по NaCl. Плотность минерала определена уравновешиванием зерен минерала в растворе Клеричи и оказалась равной 3.43(2) г/см³. Араповит — оптически одноосный, отрицательный минерал. Показатели преломления измерены методом центрального экранирования на вращающейся игле: $n_o = 1.615(2)$; $n_e = 1.610(2)$ ($\lambda = 589$ нм). Инфракрасный спектр минерала (рис 1), полученный на Specord-75IR (препарат — суспензия на подложке KBr) имеет следующие полосы поглощения: 3460, 1091 (плечо), 1043, 797, 778, 590, 491 см⁻¹ и близок к ИК-спектру туркестанита.

Рентгеновские данные

Рентгеновская порошковая диаграмма минерала, полученная фотометодом имеет, небольшое число диффузных линий (табл. 1), что говорит о частично метамиктном состоянии минерала. При монокристаллическом изучении араповита были получены следующие параметры тетрагональной ячейки: $a = 7.6506(4)$, $c = 14.9318(9)$ Å, $V = 873.9(1)$ Å³, пр.гр. P4/mcc, Z=2. Для получения более детальной порошковой рентгенограммы минерал был прокален при 900°C в течение 3 часов в токе аргона, после чего он дал четкую дифрактограмму, содержащую много линий (табл. 1). По набору и интенсивностям порошковая диаграмма араповита весьма близка к данным туркестанита и стисиита.

В силу частичной метамиктности минерала, уточнение кристаллической структу-

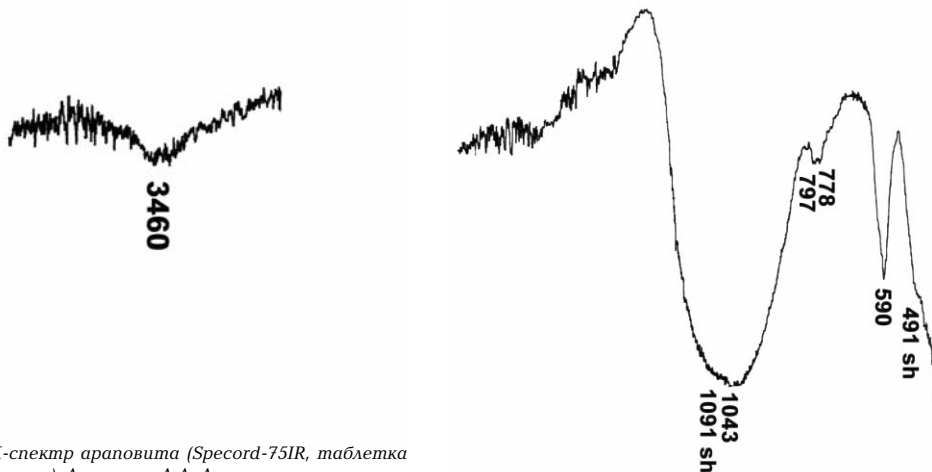


РИС. 1. ИК-спектр араповита (Specord-75IR, таблетка KBr с минералом). Аналитик А.А. Агаханов

Таблица 1. Результаты расчета рентгеновских порошковых аравовита

1		2		2		hkl
$I_{изм.}$	$d_{изм.}$	$I_{изм.}$	$d_{изм.}$	$I_{расч.}$	$d_{расч.}$	
7	7.76	14	7.57	33	7.551	0 1 0
		12	7.39	58	7.355	0 0 2
8	5.40	23	5.34	26	5.339	1 0 0
		38	5.28	67	5.269	0 1 2
		3	4.33	10	4.321	1 1 2
10	3.41	100	3.37	100	3.372	1 2 0
8	3.37	58	3.31	80	3.306	0 1 4
3	3.10	9	3.07	15	3.069	1 2 2
		8	3.03	8	3.029	1 1 4
9	2.67	15	2.672	16	2.670	2 2 0
		64	2.640	55	2.634	0 2 4
2	2.56	21	2.515	18	2.517	0 3 0
1	2.52	15	2.493	13	2.487	1 2 4
		4	2.391	5	2.388	1 3 0
2	2.189	1	2.334	3	2.332	0 1 6
		1	2.227	1	2.228	1 1 6
1	2.02	45	2.161	34	2.160	2 2 4
		11	2.080	10	2.077	2 3 1
1	2.00	6	2.063	8	2.056	0 2 6
		29	2.016	23	2.014	2 3 2
1	1.829	14	1.989	17	1.984	1 2 4
		8	1.888	13	1.888	0 4 0
1	1.647	5	1.841	12	1.838	0 0 8
		21	1.821	20	1.820	2 3 4
1	1.647	11	1.808	13	1.806	2 2 6
		6	1.781	8	1.7770	1 4 2
1	1.647	7	1.761	8	1.756	0 3 6
		16	1.689	11	1.688	2 4 0
1	1.647	30	1.644	19	1.646	2 4 2
		18	1.618	13	1.615	1 2 8
1	1.647	4	1.537	14	1.534	2 4 4
		11	1.514	4	1.514	2 2 8
1	1.647	7	1.483	14	1.485	0 3 8
		2	1.443	8	1.444	0 1 10
1	1.647			6	1.440	3 3 6
		12	1.400	5	1.402	2 5 0
1	1.647			3	1.397	0 5 4
		7	1.373	2	1.371	0 2 10

Примечание:

1 — непрокаленный аравовит. УРС-50ИМ, FeKa, Мп-фильтр, камера РКД 57.3, линии на дебаеграмме диффузные; 2 — прокаленный аравовит, дифрактометр ДРОН-4, Cu Ka, скорость счетчика 1 градус в мин., графитовый монохроматор, внутренний стандарт — кварц. Аналитик А.А. Агаханов

ры аравовита был проведено на прокаленном материале. Параметры элементарной ячейки прокаленного минерала немного уменьшились и составили: $a = 7.5505(4)$, $c = 14.7104(4)$ Å, $V = 838.6(1)$ Å³. Исследование проводилось на монокристалльном дифрактометре Bruker P4 (MoKa излучение, CCD детектор). Структура была уточнена с $R_1 = 2.9\%$ по 528 независимым рефлексам [$F_o > 4\sigma(F_o)$]. В кристаллической структуре аравовита имеется одна тетраэдрическая позиция, занятая целиком Si с расстоянием $\langle Si-O \rangle = 1.617$ Å. Также имеется две [8]-координированные позиции, A и B, занятые (U,Th) и (Ca,Na) с расстояниями $\langle A-O \rangle =$

2.403 Å и расстоянием $\langle B-O \rangle = 2.489$ Å. Кроме того, в структуре аравовита присутствует [12]-координированная позиция C, частично заселенная калием, с расстоянием $\langle C-O \rangle = 3.103$ Å. В кристаллической структуре аравовита тетраэдры SiO₄ образуют сдвоенные четырехчленные кольца [Si₈O₂₀]⁸⁻. [8]-координированные полиэдры A и B с общими ребрами образуют слои (001). Эти слои объединяются в каркас группами [Si₈O₂₀] (рис. 3). Атомы C располагаются в крупных полостях каркаса. Топология структуры аравовита идентична таковой туркестанита Th(Ca,Na)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀·nH₂O (Кабалов и др., 1988) и стисиита Th(Na,Ca)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀ (Richard and Perreault, 1972).

Химический состав

Химический состав аравовита определялся на электронном микронзонде JСХА — 50А фирмы JEOL. Анализы проводились на энергодисперсионном спектрометре при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 3 нА. Образцами сравнения служили: на Si и K — микроклин USNM143966, на U — UO₂ (синтетический), на Th — ThO₂ (синтетический), на La — LaPO₄, на Ce — CePO₄, на Nd — NdP₅O₁₄, на Pr — PrP₅O₁₄, на Sm — SmP₅O₁₄, на Eu — EuP₅O₁₄, на Gd — GdPO₄, на Dy — Dy₂O, на Pb — крокоит, Ca — анортит USNM137041, на Na — омфацит USNM110607. Расчет концентраций выполнен с использованием ZAF-коррекции. Проанализировано 6 зерен минерала (рис. 2). Вода определялась методом Пенфильда из микронавески (20 мг). Результаты анализов приведены в табл. 2. Эмпирическая формула аравовита, рассчитанная на 8 атомов Si по результатам анализов:

(U_{0.55}Th_{0.36}Pb_{0.03}Ce_{0.03}Nd_{0.03}La_{0.01}Sm_{0.01}Eu_{0.01}Dy_{0.01})_{1.04}(Ca_{1.29}Na_{0.73})_{2.02}(K_{0.85}□_{0.15})_{1.06}Si₈O_{20.06}·0.89H₂O. Упрощенная формула аравовита: (U,Th)(Ca,Na)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀·nH₂O. Индекс сходности свойств $(1-K_p/K_c) = 0.031$ (excellent).

Сравнение с близкими минералами

Аравовит (U,Th)(Ca,Na)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀·nH₂O является U⁴⁺ аналогом туркестанита Th(Ca,Na)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀·nH₂O, и U⁴⁺ и Ca аналогом стисиита Th(Na,Ca)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀ (табл. № 3). Между аравовитом и туркестанитом наблюдается непрерывный изоморфный ряд. По-видимому, возможно существование изоморфных рядов между

Таблица 2. Химический состав араповита и «уранового гидратного эканита (UH-эканита)»

	Араповит*						среднее	«UH-эканит»**
	1	2	3	4	5	6		
SiO ₂	54.25	53.62	54.27	53.86	54.10	53.86	53.99	48.00
UO ₂	20.49	14.64	17.33	16.66	16.31	14.37	16.63	22.80
ThO ₂	4.98	14.26	9.46	9.36	13.40	11.99	10.57	5.50
Ce ₂ O ₃	0.71	0.19	0.56	0.80	0.22	0.83	0.55	
La ₂ O ₃	0.20	0.10	0.14	0.13	0.06	0.18	0.14	
Pr ₂ O ₃	0.00	0.13	0.19	0.00	0.00	0.00	0.05	
Nd ₂ O ₃	0.76	0.45	0.92	0.73	0.32	0.55	0.62	
Sm ₂ O ₃	0.19	0.05	0.23	0.05	0.12	0.01	0.11	
Eu ₂ O ₃	0.47	0.06	0.00	0.28	0.00	0.00	0.14	
Gd ₂ O ₃	0.03	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.03	
Dy ₂ O ₃	0.13	0.29	0.35	0.00	0.01	0.02	0.13	
PbO	0.72	0.70	0.70	0.78	1.04	0.98	0.82	
CaO	8.48	8.11	8.45	8.09	7.31	8.21	8.11	8.24
Na ₂ O	2.29	2.24	2.52	3.24	2.49	2.47	2.54	0.70
K ₂ O	4.87	4.30	4.66	4.28	4.56	4.43	4.52	1.50
H ₂ O ⁺	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	13.76
Сумма	100.38	100.95	101.57	100.20	101.74	99.70	100.76	100.50
Расчет на Si = 8								
Si ⁺⁴	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
U ⁺⁴	0.67	0.49	0.57	0.55	0.54	0.47	0.55	0.85
Th ⁺⁴	0.17	0.48	0.32	0.32	0.45	0.41	0.36	0.21
Ce ⁺³	0.04	0.01	0.03	0.04	0.01	0.05	0.03	
La ⁺³	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	
Pr ⁺³	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
Nd ⁺³	0.04	0.02	0.05	0.04	0.02	0.03	0.03	
Sm ⁺³	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	
Eu ⁺³	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	
Gd ⁺³	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	
Dy ⁺³	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	
Pb ⁺²	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	
Ca ⁺²	1.34	1.30	1.33	1.29	1.16	1.31	1.29	1.47
Na ⁺¹	0.66	0.65	0.72	0.93	0.71	0.71	0.73	0.23
K ⁺¹	0.92	0.82	0.88	0.81	0.86	0.84	0.85	0.32
H ⁺¹	1.77	1.79	1.77	1.78	1.78	1.78	1.78	15.30
O ⁻²	20.65	21.00	21.01	20.99	20.91	20.90	20.95	27.50

Примечание:

* — микронзондовые анализы. H₂O — метод Пенфильда (аналитики А.А. Агаханов, В. Ю. Карпенко).

** — мокрая химия. Аналитик А.В. Быкова (в оригинале приведена сумма 99.50) (Семёнов, Дусматов, 1975).

Таблица 3. Сравнительная характеристика араповита, туркестанита, стисиита

	Араповит	Туркестанит	Стисиит
Химическая формула	$(U,Th)(Ca,Na)_2(K_{1-x}\square_x)Si_8O_{20}\cdot nH_2O$	$Th(Ca,Na_2(K_{1-x}\square_x)Si_8O_{20}\cdot nH_2O$	$Th(Na,Ca)_2(K_{1-x}\square_x)Si_8O_{20}$
Пространственная группа	$P4/mcc$	$P4/mcc$	$P4/mcc$
$a, \text{Å}$	7.65	7.59	7.58
$c, \text{Å}$	14.93	14.82	14.77
Z	2	2	2
Сильные линии рентгеновской порошкограммы: $d_{изм.}(l)$	7.57(14)	7.59(23)	7.60(14)
	7.39(12)	7.40(20)	7.42(11)
	5.34(23)	5.36(40)	5.37(15)
	5.28(38)	5.31(70)	5.3(45)
	3.37(100)	3.40(100)	3.38(100)
	3.31(58)	3.34(65)	3.32(55)
	2.6(64)	2.65(59)	2.64(41)
	2.161(45)	2.175(25)	2.00(26)
Плотность, $г/см^3$	3.43	3.36	3.02
Оптический знак	одноосный (-)	одноосный (-)	одноосный (-)
n_o	1.615	1.611	1.573
n_e	1.610	1.606	1.572

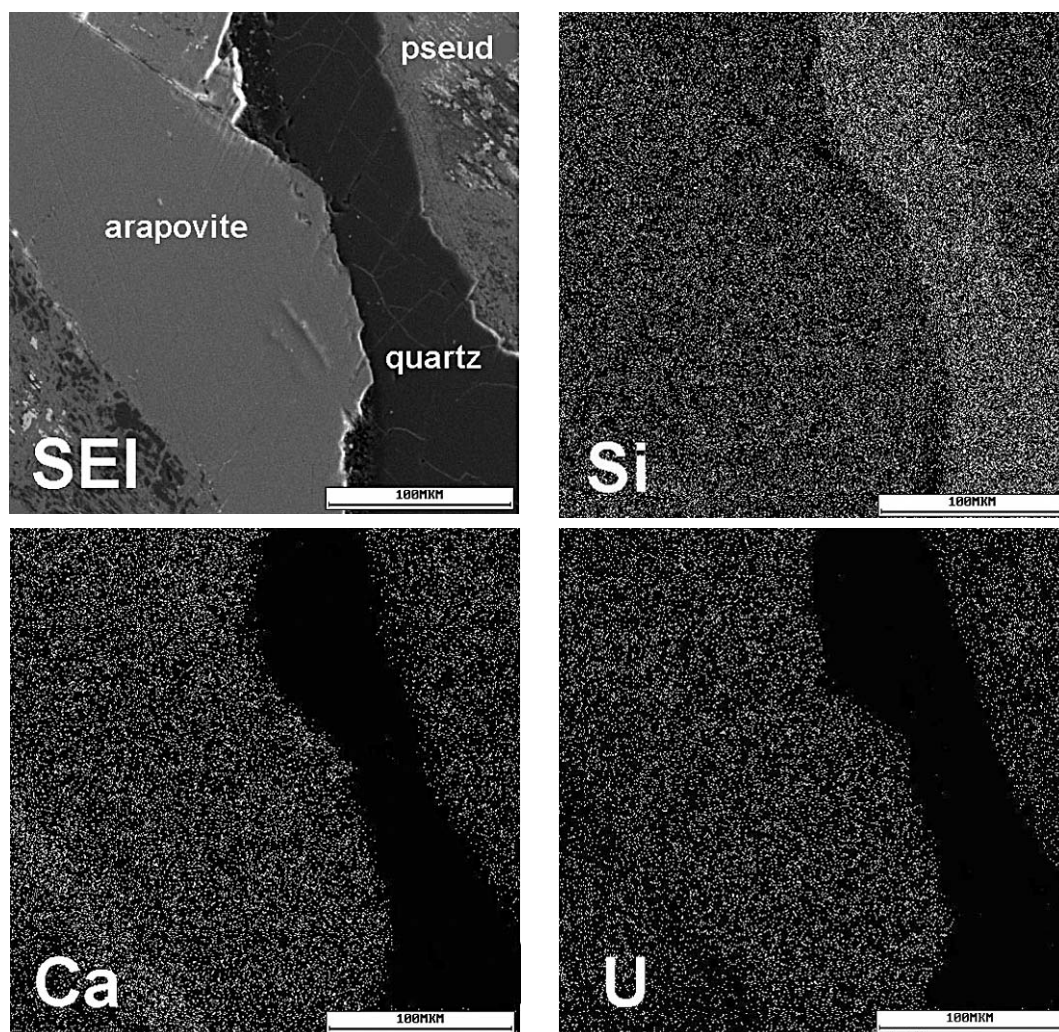


Рис. 2. Срастание араповита (arapovite) с кварцем (quartz) и псевдоморфоза по араповиту (pseud). Изображение в режиме SEI и в рентгеновском характеристическом излучении указанных элементов.

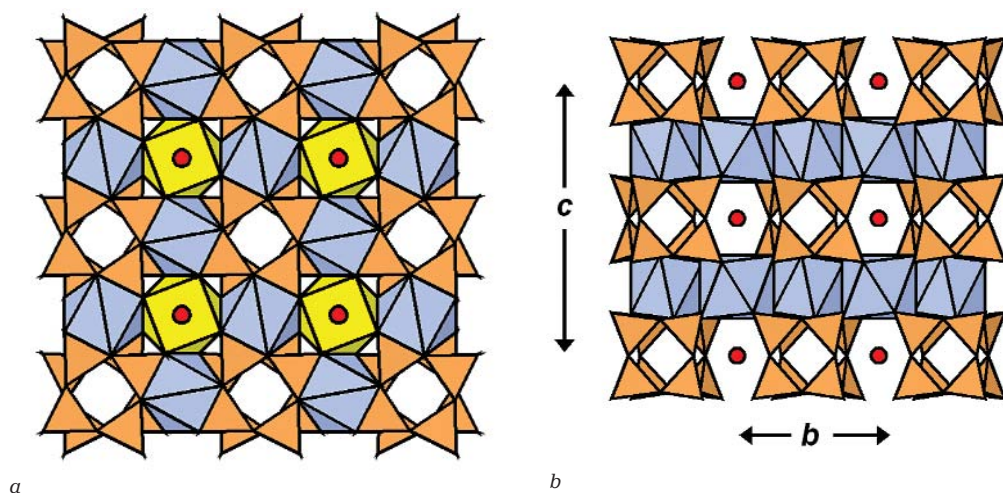


РИС. 3. Кристаллическая структура араповита: а) проекция на (001); б) проекция на (100). Si-тетраэдры — оранжевые, [8]-координированные полиэдры А и В — желтые и голубые соответственно, атомы С — показаны красными шариками

раповитом, стисиитом и иракитом, однако, промежуточных фаз в этих рядах пока не найдено. Существование араповита, как фазы, где позиция С заселена преимущественно калием, обусловлено (с точки зрения баланса валентностей) тем, что в позицию А входят кроме 4-х валентных катионов еще и некоторое количество ионов с меньшей валентностью (Pb, TR), а в позицию В, кроме кальция, входит натрий. Не исключено, что возможно нахождение в природе конечного минерала с формулой $UCa_2Si_8O_{20}$, однако не ясно, будет ли такая фаза иметь структуру типа араповита или туркестанита. Возможность нахождения в природе вакантно-доминантной фазы по позиции С, подтверждается обнаружением «урановой гидратной разности эканита» (Семенов, Дусматов, 1975), химический анализ которой может быть пересчитан на формулу (при Si = 8): $(U_{0.85}Th_{0.21})_{1.06}(Ca_{1.47}Na_{0.23})_{1.70}(\square_{0.68}K_{0.32})_{1.00}Si_8(O,OH)_{20}\cdot nH_2O$. К сожалению, эта фаза осталась пока структурно не изученной.

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

Благодарности

Авторы благодарят за помощь в проведении полевых работ на морене ледника Дара-и-Пиоз и в лабораторных исследованиях П.В. Хворова, за ценные советы И.В. Пекова.

Литература

- Гинзбург И.В., Семенов Е.И., Леонова Л.А., Сидоренко Г.А., Дусматов В.Д. Богатый щелочами кристаллический эканит из Средней Азии. // Труды Минералогического музея АН СССР. 1965. Вып.16. С. 57–72
- Дусматов В.Д. К минералогии одного из массивов щелочных пород. // В сб.: Щелочные породы Киргизии и Казахстана. Фрунзе. 1968. С. 134–135.
- Дусматов В.Д. Минералогия щелочного массива Дарай-Пиез (Южный Тянь-Шань). Автореферат диссертации. М. 1971. 18 с.
- Семенов Е.И., Дусматов В.Д. К минералогии щелочного массива Дарай-Пиез. // Доклады АН Тадж. ССР. 1975. Т. 18. № 11. С. 39–41.
- Кабалов Ю.А., Соколова Е.В., Паутов Л.А., Шнайгер Ю. Кристаллическая структура нового минерала туркестанита — кальциевого аналога стисиита. // Кристаллография. 1998. Т.43. №4. С. 632–636.
- Паутов Л.А., Агаханов А.А., Соколова Е.В., Кабалов Ю.К. Туркестанит $Th(Ca,Na)_2(K_{1-x}[\square_x])Si_8O_{20}\cdot nH_2O$ — новый минерал со сдвоенными четверными кремний-кислородными кольцами. // ЗВМО. 1997. № 6. С. 45–55.
- Richard P, Perrault G. Structure crystalline de l'ekanite de St-Hilaire, P.Q. // Acta Crystallogr. 1972. B24. P. 1994–1999.