КАМПЕЛИТ – НОВЫЙ ФОСФАТ Mg, Ba И Sc ИЗ КОВДОРСКОЙ ФОСКОРИТ-КАРБОНАТИТОВОЙ ТРУБКИ

Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Паниковский Т.Л.
ФИЦ КНЦ РАН

Скандий как стратегический редкоземельный металл находит всё более широкое применение в электронике, оптической, автомобильной и авиационной промышленности. В России одним из крупных его источников является Ковдорское месторождение магнетита, апатита и бадделеита [1, 2]. Основным концентратором скандия является бадделеит, который включает этот металл по схеме $2\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Sc}^{3+}\text{Nb}^{5+}$ [3]. Содержание ниобия и скандия в бадделеите последовательно возрастает от краевой части трубки, сложенной (апатит)-форстеритовыми фоскоритами, к промежуточной зоне бескарбонатных существенно магнетитовых фоскоритов и, далее, к осевой зоне карбонатсодержащих фоскоритов и карбонатитов (рис. 1). Состав сосуществующего гидроксилapatита изменяется в том же направлении по схеме $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow (\text{Ba}, \text{Sr})^{2+}$ [3], причём с глубиной количество бария заметно увеличивается.

Рис. 1. Изменение содержание ниобия и скандия в бадделеите, а также встречаемость апобадделеитового пирохлора на горизонте -100 м Ковдорской фоскорит-карбонатитовой трубки. Звёздочка – место находки кампелита.

При гидротермальном изменении Sc-Nb-содержащего бадделеита и Ba-содержащего гидроксилapatита происходит образование цирконолита (концентратор Zr), минералов группы пирохлора (концентраторы Nb) и скандиевых фосфатов (концентраторы скандия) ёнаита, $\text{CaMgSc}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и кампелита, $\text{Ba}_3\text{Mg}_{1.5}\text{Sc}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по схематическим реакциям [4]:

где Ap – гидроксилapatит; Bdy' – Sc-Nb минерал бадделеита, $\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_2$; Cal – кальцит, Dol – доломит; Jnn – ёнаит; Kam – кампелит, Pcl – пирохлор, Ca_2NbO_7 .

В отличие от сравнительно широко распространённого ёнаита [5], кампелит чрезвычайно редок и пока обнаружен в одной единственной пустоте в кальцито-магнетитовых фоскоритах на горизонте -100 м (см. рис. 1), где он в виде двух хрупких серебристо-белых сферолитов (до 1.5 мм в диаметре), сложенных его бесцветными пластинчатыми кристаллами (рис. 2), нарастает на хорошо образованные оранжевые кристаллы квинтинита-2Н в ассоциации с кальцитом, бобьеритом, пиритом и квинтинитом-3R [4]. Сами фоскориты, помимо кальцита (около 15 об. %) и магнетита (около

Рис. 2. Сферолит кампелита (1) и кристаллы кваинтинита-3R (2) и пирита (3) на кваинтините-2H (4) в пустоте кальцито-магнетитового фоскорита.

80 об. %) с экссолюционными включениями шпинели и ильменита, содержит второстепенные форстерит и гидроксилapatит, а также акцессорные бадделейт (частично замещён гидроксинатропироксеном, микролитом и цирконолитом), стронцианит, баритокальцит, анкилит-(Ce), пирротин с экссолюционными ламелями кобальтпентландита, сфалерит, пирит и валлериит.

Средний состав кампелита по данным микрозондового анализа (Cameca MS-46, ГИ КНЦ РАН) включает (мас. %): MgO 4.79, Al₂O₃ 0.45, P₂O₅ 31.66, K₂O 0.34, Sc₂O₃ 16.17, Mn₂O₃ 1.62, Fe₂O₃ 1.38, SrO 3.44 и BaO 29.81. Содержание воды, определённое по структурным данным, составляет 7.12 мас. %. Эмпирическая формула минерала, рассчитанная на основе 6 атомов фосфора в формуле, имеет вид: (Ba_{2.62}Sr_{0.45}K_{0.10}Ca_{0.06})_{Σ3.23}Mg_{1.60}Mn_{0.28}(Sc_{3.15}Fe³⁺_{0.23}Al_{0.12})_{Σ3.50}(PO₄)₆(OH)_{2.61}·4.01H₂O. При этом, содержание Sc в минерале линейно уменьшается при увеличении содержания Mg и K вследствие изоморфизма по схеме Sc³⁺ + □ ↔ K⁺ + Mg²⁺. Поэтому упрощённая формула кампелита может

Рис. 3. Кристаллическая структура кампелита.

быть записана как $\text{Ba}_{3+0.5x}\text{Mg}_{1+x}\text{Mn}_{0-0.5}\text{Sc}_{4-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что полностью подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ кампелита был проведён при помощи дифрактометра Bruker Карра APEX DUO с микрофокусным $\text{CuK}\alpha$ источником излучения $\text{I}\mu\text{S}$ (диаметр 0.11 мм) и плоским ПЗС-детектором, при 0.6 mA и 45 kV. Кристаллическая структура минерала решена прямыми методами при помощи программного пакета ShelX и уточнена до $R_1 = 0.092$ ($R_{\text{int}} = 0.0830$) для 2620 независимых рефлексов с $F_o > 4\sigma(F_o)$. Заселённость катионных позиций была определена из факторов рассеяния с учётом результатов микрозондового анализа.

Кристаллическая структура кампелита (рис. 3) относится к новому структурному типу минералов и неорганических соединений. Она имеет слоистый мотив, основанный на чередовании электронейтральных блоков $[\text{MgBa}_2\text{Sc}_4(\text{PO}_4)_6]$, параллельных плоскости (001). Каждый из этих блоков, в свою очередь, образован двумя Mg-Sc-PO_4 слоями, между которыми «зажат» зигзагообразный Ba-PO_4 -слой. Межслоевое пространство ($\approx 3 \text{ \AA}$) занято слабозаселёнными позициями Ba и Mn, координированными гидроксильными группами и молекулами воды. В результате, кристаллохимическая формула кампелита может быть записана в виде $(\text{Ba}_{2.50}\text{Sr}_{0.34})_{\Sigma 2.84}\text{Mg}_{1.36}\text{Mn}_{0.42}(\text{Sc}_{3.26}\text{Fe}^{3+}_{0.40}\text{Al}_{0.20})_{\Sigma 3.86}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2.82}(\text{H}_2\text{O})_{4.00}$, который хорошо соотносится с эмпирической формулой минерала.

Минерал назван в честь известного советского и российского горного инженера Феликса Борисовича Кампеля (1935 г.р., рис. 4) за его вклад в разработку технологий добычи и обогащения комплексных бадделеит-апатит-магнетитовых руд Ковдорского месторождения и утвержден КНМН ММА под номером 2016–084.

Рис. 4. Ф.Б. Кампель (Ковдор, 2001 г.).

Изучение минерала проводилось в рамках проекта РНФ 16-17-10173.

Литература

1. Kalashnikov A.O., Konopleva N.G., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu. Rare Earth Deposits of the Murmansk Region, Russia—A Review // *Economic Geology*, 2016. V. 111. P. 1529-1559.
2. Kalashnikov A.O., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Bazai A.V., Sokharev V.A., Konopleva N.G., Mikhailova J.A., Goryainov P.M., Ivanyuk G.Yu. Scandium of the Kovdor baddeleyite–apatite–magnetite deposit (Murmansk Region, Russia): Mineralogy, spatial distribution, and potential resource // *Ore Geology Reviews*. 2016. V. 72. P. 532-537.
3. Ivanyuk G.Yu., Kalashnikov A.O., Pakhomovsky Ya.A., Mikhailova J.A., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Sokharev V.A., Bazai A.V., Goryainov P.M. Economic minerals of the Kovdor baddeleyite-apatite-magnetite deposit, Russia: mineralogy, spatial distribution, and ore processing optimization // *Ore Geology Reviews*. 2016. V. 77. P. 279-311.
4. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Panikorovskii T.L., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Shilovskikh V.V., Bocharov V.N. Kampelite, $\text{Ba}_3\text{Mg}_{1.5}\text{Sc}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new very complex Ba-Sc phosphate mineral from the Kovdor phoscorite-carbonatite complex (Kola Peninsula, Russia) // *Mineralogy and Petrology*. 2017. V. 112. P. 111-121. DOI 10.1007/s00710-017-0515-1
5. Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Kovdor. Laplandia Minerals, Apatity, 2002. 326 p.