

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.657

© 1990 г.

Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ, д. чл. Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Р. К. РАСЦВЕТАЕВА

АЛЛУАЙВИТ $\text{Na}_{19}(\text{Ca}, \text{Mn})_6(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}_{26}\text{O}_{74}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ ТИТАНОСИЛИКАТ С ЭВДИАЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ¹

Несмотря на большую близость ионных радиусов и химических свойств титана и циркония, этим элементам присущи глубокие различия кристаллохимических функций, особенно резко проявляющиеся в стремлении Ti-октаэдров к взаимной ассоциации, а Zr-октаэдров — к взаимной изолированности в кристаллических структурах природных и искусственных соединений (Пятенко, Воронков, 1977). Это существенно ограничивает изоморфную смесимость данных элементов и объясняет, почему лишь единичные минералы циркония имеют титановые аналоги и наоборот, хотя во многих случаях состав природных систем вполне благоприятен для образования подобных аналогов. С этих позиций отсутствие в минералогическом кадастре титанового аналога эвдиалита, к тому же не синтезирующегося в лабораторных условиях, считалось вполне обоснованным, а его обнаружение в природе явилось полной неожиданностью.

Новый титаносиликат со структурой эвдиалита встречен А. П. Хомяковым на горе Аллуйв Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) и назван аллуйвитом (alluaivite) по месту находки. Минерал оказался характерным для пегматоидных пород ультраагранитового типа (Хомяков, 1983). Наряду с преобладающими нефелином, содалитом и калиевым полевым шпатом, слагающими грубозернистый агрегат, пегматиты содержат в подчиненных количествах щелочной амфибол типа арфведсонита, призматический и волокнистый эгирин, канкринитоподобный минерал состава $\text{Na}_7\text{Al}_5\text{Si}_7\text{O}_{24}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ряд высокощелочных силикатов, титано-, ниобо- и цирконосиликатов: макатит, грумантит, лоренценит, казаковит, нептунит, ломоносовит, вуоннемит, соболевит, паракелдышит, терскит и другие, а также эвдиалит. Аллуйвит находится в тесных сростаниях с эвдиалитом, в котором образует редкие, неправильной формы обособления размером до 1 мм. В отличие от эвдиалита, представленного коричневато-оранжевой марганцовистой разновидностью, аллуйвит совершенно бесцветный, местами со слабым розовато-коричневатым оттенком. Прозрачный, с сильным стекляннным блеском, раковистым изломом. Хрупкий. Твердость 5—6. Плотность, определенная микрометодом, $2.76 (\pm 0.05) \text{ г/см}^3$, вычисленная для эмпирической формулы — 2.78 г/см^3 . В ультрафиолетовых лучах имеет яркое красно-оранжевое свечение, что резко отличает изученный минерал от нелюминесцирующего эвдиалита. Оптически одноосный, положительный, $N_o = 1.618$,

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 1 июня 1988 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 27 августа 1989 г.

Таблица 1

Химический состав аллуайвита (мас. %)

Компонент	Зерно 1	Зерно 2	Зерно 3	Среднее	Атомные количества	$\Sigma_{\text{кат.}} = 53$
Na ₂ O	18.4	18.7	18.7	18.6	0.6002	17.47
K ₂ O	0.2	0.2	0.1	0.2	0.0042	0.2
CaO	8.6	8.8	8.5	8.6	0.1534	4.46
SrO	1.1	1.2	0.8	1.0	0.0096	0.28
BaO	0.6	0.6	0.6	0.6	0.0039	0.11
MnO	3.8	3.6	3.4	3.6	0.0507	1.47
La ₂ O ₃	0.2	0.3	0.2	0.2	0.0012	0.03
Ce ₂ O ₃	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0049	0.14
SiO ₂	53.2	53.1	53.5	53.3	0.8872	25.82
TiO ₂	5.9	5.8	6.3	6.0	0.0751	2.18
ZrO ₂	0.3	0.3	0.1	0.2	0.0016	0.05
Nb ₂ O ₅	4.3	4.2	3.2	3.9	0.0293	0.85
Cl	0.9	0.9	0.7	0.8	0.0226	0.66
H ₂ O	—	—	—	1.7	0.1887	5.49
—O=Cl ₂	0.2	0.2	0.2	0.2		
С у м м а	98.1	98.3	96.7	99.3		

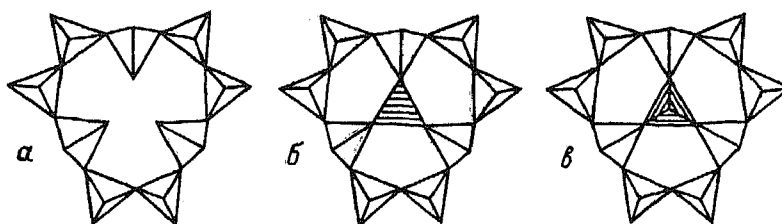
Примечание. Mg, Fe, Al, P, F не обнаружены. H₂O определена кулонометрически.

Таблица 2

Результаты расчета рентгенограммы порошка аллуайвита (1) и эвдиалита (2)

1			2 (Минералогия..., 1978)		1			2 (Минералогия..., 1978)	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
8	7.14	110	3	6.43	3	1.941	434	6	1.984
3	5.79	113	3	5.76	—	—	—	1	1.937
1	5.04	006	1	4.78	—	—	—	1	1.904
7	4.30	205	5	4.33	1	1.822	256	8	1.839
3	4.11	116	3	4.122	8	1.762	440	9	1.784
1	3.93	214	1	3.965	1	1.699	354	9	1.764
4	3.77	203	2	3.798	1	1.677	075	5	1.709
1	3.51	220	4	3.559	1	1.677	075	5	1.676
5	3.36	131	1	3.421	1	1.635	2.4.13	4	1.645
—	—	—	1	3.333	1	1.606	4.1.15	1	1.624
2	3.17	306	7	3.213	1	1.606	4.1.15	9	1.605
2	3.15	217	7	3.163	3	1.569	3.1.17	3	1.567
4	3.00	119	4	3.032	2	1.538	1.5.14	2	1.543
10	2.960	315	9	2.980	2	1.514	455	2	1.512
10	2.825	404	10	2.859	3	1.472	5.3.11	4	1.488
5	2.664	137	5	2.698	2	1.438	087	2	1.458
5	2.583	309	6	2.598	1	1.402	5.2.15	4	1.428
—	—	—	2	2.508	1	1.387	728	4	1.405
3	2.348	327	4	2.380	7	1.358	900	9	1.372
—	—	—	1	2.326	—	—	—	9	1.350
—	—	—	2	2.266	2	1.334	8.0.11	1	1.331
7	2.148	4.0.10	8	2.155				+18 линий	
3	2.045	2.2.12	4	2.060				до 0.9915	

Примечание. Условия съемки: для аллуайвита — Си-излучение, Ni-фильтр, диаметр камеры 57.3 мм, внутренний стандарт — Ge, интенсивности оценивались визуально, индексы *hkl* прокорректированы с помощью массива отражений, полученных от монокристалла на автодифрактометре (данные настоящей работы).



Кольцо $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ структуры эвдиалита (а) и два типа плоских радикалов — «дисков» $[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$ — в структуре аллуайвита (б, в).

$N_e = 1.626 (\pm 0.002)$.² В ИК-спектре минерала, практически не отличающемся от спектра эвдиалита, имеются слабые максимумы поглощения в области 1600 и 3400—3500 см^{-1} , связанные с наличием в его составе молекул воды. При взаимодействии с 10%-ной HCl аллуайвит медленно выщелачивается, понижая показатели преломления, что отличает его от эвдиалита, который при тех же условиях полностью разлагается с образованием студневидного осадка.

Химический состав минерала (табл. 1) определен Г. Н. Нечелюстовым на рентгеновском микроанализаторе Camebax и дополнен определением содержания воды кулонометрическим методом (аналитик Н. А. Елина). Режим зонда — 20 кВ, 20 нА. В связи с неустойчивостью минерала под зондом измерение интенсивностей проводилось расфокусированным пучком (~ 5 мкм) при непрерывном перемещении образца. Продолжительность счета импульсов 20 с. Аналитические линии L_α (Sr, Zr, Ba, Ce, La) и K_α (остальные элементы). В качестве стандартов использовались альбит, чкаловит (Na, Si), апатит (Ca, P), анатаз (Ti), родонит (Mn), алмадин (Fe), диопсид (Mg), пирохлор (Nb), силлвеллит (La, Ce), накафит (F), AlPO_4 (Al, P), хлорапатит (Cl), SrMoO_4 (Sr), BaSO_4 (Ba), $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (K, Zr). Для расчета концентраций использовались усредненные интенсивности, измеренные не менее чем в 5—7 точках каждого из трех проанализированных зерен. Расчет содержаний выполнен на ЭВМ «ЕС-1033» с учетом поправок на поглощение, атомный номер и флуоресценцию. Результаты анализа пересчитываются при $\Sigma_{\text{кат.}} = 53$ на эмпирическую формулу $(\text{Na}_{17.47}\text{K}_{0.12}\text{Sr}_{0.28}\text{Ba}_{0.11}\text{La}_{0.03}\text{Ce}_{0.14})(\text{Ca}_{4.46}\text{Mn}_{1.47})(\text{Ti}_{2.18}\text{Nb}_{0.85}\text{Zr}_{0.05})\text{Si}_{25.82}\text{O}_{73.26}\text{Cl}_{0.66} \cdot 2.75 \text{H}_2\text{O}$. Идеализированная формула $\text{Na}_{19}(\text{Ca}, \text{Mn})_6(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}_{26}\text{O}_{74}\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Рентгеноструктурный анализ показал идентичность структурных мотивов аллуайвита и эвдиалита. Установлено, что каждому девятичленному кольцу $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ структуры эвдиалита соответствует десятичленная группа $[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$ в структуре аллуайвита (см. рисунок). С учетом выполненного анализа структурная формула изученного минерала может быть представлена в виде $\{(\text{Ti}_{2.3}\text{Nb}_{0.7}) \cdot (\text{Ca}_{4.5}\text{Mn}_{1.5}) [\text{Si}_3\text{O}_9]_2 [\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]_2\}^{19.3-} \{ \text{Na}_{19.1}\text{Sr}_{0.3}\text{TR}_{0.1} [\text{Cl}_{0.8}(\text{H}_2\text{O})_{1.6}\text{K}_{0.1}] \}^{19.3+}$, где фигурными скобками выделен состав каркасной и цеолитной частей структуры. По составу аллуайвит отличается от эвдиалита $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{24+x}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_{72+y}$ прежде всего типом главного амфотерного катиона и почти полным отсутствием циркония, а также отсутствием железа при высоком содержании натрия; по содержанию SiO_2 аллуайвит отвечает максимально кремнистому эвдиалиту.

С помощью монокристалльного автодифрактометра «Энраф-Нониус» установлена принадлежность минерала к тригональной сингонии: пр. группа $R\bar{3}m$, $a = 14.046(2)$, $c = 60.60(2)$ Å, $Z = 6$. В основе его строения лежит практически та же элементарная ячейка, что и в эвдиалите (пр. группа $R3m$, $a = 13.95$ —

² Отдельные зерна аллуайвита микронеоднородны и содержат участки с более низкими показателями преломления и отрицательным оптическим знаком.

—14.34, $c=30.02-30.21$ Å, $Z=3$), отличающемся от аллуайвита вдвое меньшей величиной параметра c и отсутствием центра симметрии. Основной причиной удвоения периода c является наличие в структуре аллуайвита двух типов плоских радикалов — «дисков» $[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$ (см. рисунок), — в одном из которых дополнительный Si-тетраэдр ориентирован таким же образом, что и основные тетраэдры «эвдиалитового» кольца, а во втором — в противоположную сторону. Значения a и c ($c/2$) обоих минералов существенно перекрываются, что при общем сходстве дебаеграмм аллуайвита и эвдиалита (табл. 2) делает рентгенографический метод недостаточным для их надежной диагностики. Небольшое различие, улавливаемое при визуальном сравнении дебаеграмм, заключается в следующем: у титанового аналога в сравнении с циркониевым ячейка несколько сжата по оси a и вытянута вдоль оси c ,³ а значения d большинства соответственных линий порошковой рентгенограммы заметно понижены.

Наличие в изученных образцах четких фазовых границ между аллуайвитом и эвдиалитом указывает на разрыв смесимости между конечными титановыми и циркониевыми членами рассматриваемого ряда. О том же свидетельствуют преимущественно низкая титанистость эвдиалита (TiO_2 1—1.5 мас. %) из его парагенезисов с собственно титановыми минералами (титанитом, лоренценитом и т. п.). Аллуайвит является более поздним по отношению к эвдиалиту и вместе с тем, судя по кристаллооптическим данным, их сростки имеют вполне закономерный гомоосевой характер. Это указывает на значение эпитаксии как важного, если не решающего, условия образования нового эвдиалитоподобного титаносиликата в процессе формирования ультраагпаитовых пегматитов.

Эталонные образцы аллуайвита сданы на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР, Москва.

Список литературы

- Костылева-Лабунцева Е. Е., Боруцкий Б. Е., Соколова М. Н. и др. Минералогия Хибинского массива / Под ред. Ф. В. Чухрова. М.: Наука, 1978. Т. 2. 586 с.
- Польшин Э. В., Платонов А. Н., Боруцкий Б. Е. и др. Новые данные о минералах группы эвдиалита // Минер. журн. 1987. Т. 9. № 6. С. 36—48.
- 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.
- Хомяков А. П. Минералогические особенности щелочных пегматитов Хибиноловоозерской провинции // Развитие минералогии и геохимии и их связь с учением о полезных ископаемых. М.: Наука, 1983. С. 66—82.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
(ИМГРЭ)
Москва
Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья (ВИМС)
Москва
Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
22 июня 1989 г.

³ Для 12 детально изученных хибинских эвдиалитов средние значения a и c равны 14.26 и 30.09 Å соответственно (Польшин и др., 1987).