

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.657(470.21)

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,** Н. А. ЯМНОВА,*
д. чл. Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО,* А. Е. ЗАДОВ***

НОВЫЙ МИНЕРАЛ КАПУСТИНИТ, $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$, ИЗ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ) И НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ ГРУППЫ ЛОВОЗЕРИТА¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, N. A. YAMNOVA, Yu. K. EGOROV-TISMENKO,
A. E. ZADOV. KAPUSTINITE, $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$, A NEW MINERAL
FROM LOVOZERO MASSIF (KOLA PENINSULA) AND NEW DATA ON THE GENETIC
CRYSTALLOCHEMISTRY OF THE LOVOZERITE GROUP

* Московский университет, Геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы
** Институт Проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка
*** НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 6, к. 302

Kapustinite, a new mineral of the lovozerite group, was found in hyperagpaite pegmatite named the Palitra («Palette») at Kedykverpakhk Mt., Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. It is associated with microcline, aegirine, ussingite, sodalite, analcime, natrosilite, villiaumite, serandite, lomonosovite, kazakovite, etc. Occurs as isometric grains up to 4 cm and clusters up to 8 cm. Transparent to translucent. Dark cherry-coloured. Streak pale-lilac. Lustre vitreous. Brittle, cleavage not observed, fracture conchoidal. Mohs' hardness 6. D (meas.) is 2.78, D (calc.) is 2.815 g/cm³. Optically biaxial, sometimes uniaxial (-), α 1.585, $\beta \approx \gamma$ 1.589, $2V$ (meas.) <5°. Chemical composition (electron probe, H₂O by modified Penfield method), wt.%: Na₂O 24.42, K₂O 0.02, MgO 0.02, CaO 0.18, MnO 2.36, ZnO 0.05, Fe₂O₃ 0.36, Y₂O₃ 0.17, Ce₂O₃ 0.20, Nd₂O₃ 0.24, SiO₂ 52.82, TiO₂ 0.54, ZrO₂ 16.38, UO₂ 0.28, H₂O 2.80, Total 100.84. The empirical formula calculated on Si₆ is: Na_{5.38}Y_{0.01}Ce_{0.01}Nd_{0.01}U_{0.01}Ca_{0.02}Mn_{0.23}Fe_{0.03}Ti_{0.05}Zr_{0.91}Si₆O_{15.91}(OH)_{2.12}. Simplified formula is: Na_{5.5}Mn_{0.25}ZrSi₆O₁₆(OH)₂ ($Z = 2$). Crystal structure was studied, $R = 0.075$. Monoclinic, $C2/m$. Unit cell dimensions: $a = 10.693(4)$, $b = 10.299(4)$, $c = 7.373(4)$ Å, $\beta = 91.91(5)^\circ$, $V = 812(1)$ Å³. The strongest lines of X-ray powder pattern (d , Å— hkl) are: 7.40—36[110, 001]; 5.313—51[200, 11—1]; 3.690—43[220, 002]; 3.342—84[22—1, 11—2]; 3.270—92[221, 112, 130], 2.652—100[400, 22—2], 2.580—91[222, 040], 1.849—39[440]. The IR spectrum is given. Kapustinite is named in the memory of Yu. L. Kapustin (1933—2002), mineralogist and petrologist who made great contribution to the study of alkaline massifs. Type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow. Cation and anion isomorphism, causes of instability of structures, mechanisms of decationization and hydration and genetic problems for lovozerite group minerals are discussed. It is shown that litvinskite is formed as a product of kapustinite hydrothermal alteration.

Новый минерал группы ловозерита установлен нами в ультраагпаитовых дифференциатах Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове. Он получил название **капустинит** в память о выдающемся минералоге и петрологе Юрии Леонидовиче Капустине (1933—2002), работавшем в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, а затем в Московском геологоразведочном институте, и внесшем огромный вклад в изучение комплексов щелочных пород. В частности, Ю. Л. Капустин детально исследовал группу ловозерита и открыл в ней три минерала — цирсианит, коашвит и тиссианит (Капустин и др., 1973, 1974а, б, 1980).

¹ Рассмотрено КНМНМ ВМО 11 марта 2003 г. Утверждено КНМНМ ММА 2 июня 2003 г.

Условия нахождения и формирования. Капустинит найден в пегматитовом теле, которое было вскрыто летом 2002 г. в одной из подземных выработок на г. Кедыкверпах в северо-западной части Ловозерского массива и получило название «Палитра» за эффектное сочетание крупных ярких выделений минералов с контрастными окрасками. Это самый большой на сегодняшний день «сухой» ультраапатитовый пегматит Ловозера: поздняя гидротермальная деятельность в нем проявилась очень слабо и поэтому сохранились в свежем виде все ранние (высокотемпературные) безводные и низководные гиперщелочные минералы. Число минеральных видов, установленных нами в «Палитре», превышает четыре десятка.

Пегматит залегает в породах расслоенного уртит-фойяит-луявритового комплекса и имеет форму неправильной толстой линзы с апофизами. Протяженность ее составляет 7 м, мощность — более 1.5 м. Вскрытая верхняя часть «Палитры» целиком находится в фойяитах, а над пегматитом залегает пласт обогащенного лопаритом малиньита мощностью 10 см. Контакты пегматита с фойяитом и малиньитом резкие.

«Палитра» — зональное тело. Непосредственно от верхнего контакта начинается зона мощностью 5—12 см, сложенная в основном нефелином, чьи кристаллы растут от линии контакта вниз, образуя подобие друзовой корки, в которой ясно наблюдается явление геометрического отбора. Книзу нефелиновая оторочка сменяется зоной, главная особенность которой — обилие сферолитов зеленого тонкоиглового эгирина, достигающих 30 см в диаметре. Иногда наблюдаются полусферолиты, разрастающиеся сверху вниз от друзовой поверхности нефелиновой «корки». Также здесь присутствуют белые и зеленоватые призматические индивиды микроклина до 60 × 15 см, удлиненные зерна буровато-красного эвдиалита до 20 × 6 см и черные длиннопризматические кристаллы арфведсонита, нередко дающие радиально-лучистые сростки диаметром до 20 см. В промежутках находятся агрегаты более мелких выделений микроклина, эгирина, эвдиалита, нефелина, содалита, лоренценита, лампрофиллита, капустинита, виллиомита. Блоки микроклина содержат вросшие скелетные кристаллы-элатолиты ярко-красного виллиомита.

Мощность этой зоны колеблется от 30 см до более чем 1.5 м; она составляет не менее двух третей от всего вскрытого объема пегматита. Внутри нее локализованы гнезда, сложенные комплексом высокощелочных минералов. Самые крупные из таких гнезд, достигающие 1 × 0.7 м, расположены в центральной части пегматита и могут рассматриваться как его ядро. Главными их составляющими являются содалит, анальцит, уссингит, темно-красный виллиомит и натросилит (индивиды до 30 см!). В породообразующих количествах местами наблюдаются микроклин, ломоносовит, манаксит (кристаллы до 20 см!) и натролит, а в качестве второстепенных компонентов постоянно присутствуют черный эгирин, вуоннемит, серандит, сфалерит, стенструпин-(Ce) и капустинит. В небольших количествах встречены минералы группы нордита, витусит-(Ce), фосинаит-(Ce), казаковит, баритолампрофиллит, манганнептунит, чкаловит, налипоит, галенит, лёллингит и др. Поздняя минерализация развита незначительно и представлена захаровитом (он замещает манаксит), борнеманитом, ревдитом.

Судя по расположению, морфологии и строению пегматита, а также по взаимоотношениям минералов, образование «Палитры» происходило в замкнутой камере из остаточного пересыщенного щелочными (особенно Na), летучими и редкими элементами расплава (об особенностях кристаллизации в подобных системах см. у Л. Н. Когарко, 1977). Внутри этого «пузыря», скопившегося, вероятно, под малиньитовым «экраном», происходила глубокая дифференциация компонентов, что и породило наблюдаемое минеральное разнообразие и зональность. Температуры формирования большинства минералов «Палитры» можно оценить как лежащие в интервале 450—350 °С. Сначала возник нефелин, а уже на его кристаллах зародился и начал расти эгирин, сформировавший полусферолиты. В остальном объеме пегматитовой камеры в это время шел процесс кристаллизации эгирина, микроклина, эвдиалита, капустинита, арфведсонита, лоренценита, виллиомита-I. Полиминеральные гнезда, состоящие в основном из натровых алюмосиликатов — содалита, анальцима

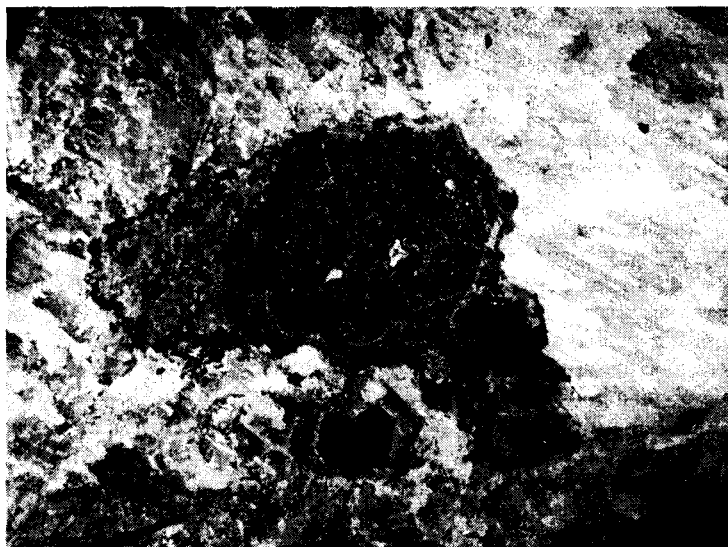


Рис. 1. Темные зерна капустинита (до 2.5 см в поперечнике) с оторочками, сложенными казаковитом, уссингитом и манганнептунитом, среди белого натросилита. Фото Н. А. Пековой.

Fig. 1. Dark kapustinite grains (up to 2.5 cm across) with rims consisting of kazakovite, ussingite, and manganese-neptunite among white natrosilite. Photo: N. A. Pekova.

и уссингита — образовались позже, о чем свидетельствует замещение блокового микроклина по трещинам прожилками содалита и уссингита. В парагенезис с ними входят вторые генерации эгирина и виллиомита, ломоносовит, серандит, вуоннелит, натролит, манаксит, стенструтин, фосинаит, чкаловит, казаковит, манганнептунит. Еще позже сформировались минералы, которые нарастают на поверхность уссингита и анальцима: нордит, витусит, налипоит, баритолампрофиллит, сфалерит и др. Оставшиеся полости были заполнены натросилитом и массивным виллиомитом последней генерации, между которыми наблюдаются индукционные поверхности, тогда как кристаллы врастающих в них других минералов — манаксита, чкаловита, нордита, казаковита, серандита, сфалерита и пр. — имеют грани гладкие или же с характерными ростовыми скульптурами.

Капустинит дает четкие индукционные поверхности совместного роста с блоковым микроклином. В случае нахождения в микроклине новый минерал не обнаруживает признаков изменения, тогда как его зерна, расположенные среди уссингита, анальцима или натросилита, всегда окружены коричневатой-желтой каймой казаковита толщиной до 2—3 мм (рис. 1). Иногда оторочка вокруг капустинита характеризуется более сложным строением: внутренняя ее часть образована казаковитом, а внешняя — агрегатом уссингита и манганнептунита.

Все изложенные факты говорят о высокотемпературном (не ниже 400 °С) образовании капустинита путем непосредственной кристаллизации из остаточного ультращелочного силикатного расплава, богатого фтором и бедного водой и углекислотой.

Морфология и физические свойства. Ограниченные кристаллы капустинита не наблюдались. Индивиды его изометричные, на сколе по большей части имеют форму четырехугольника (обычно ромба) или шестиугольника, нередко округлые зерна. Их размер колеблется от 0.5 до 4 см. В большинстве своем индивиды капустинита изолированы друг от друга, реже наблюдаются их сростки до 7—8 см в поперечнике.

Новый минерал — прозрачный до полупрозрачного, имеет густой темно-вишневый цвет, иногда с коричневатым оттенком. Черта бледно-сиреневая. Блеск стеклянный. В ультрафиолетовых и катодных лучах не флуоресцирует. Хрупкий, без

спайности, излом раковистый. Твердость по Моосу 6. Плотность, измеренная путем уравнивания зерен в тяжелых жидкостях, составляет 2.78(1), вычисленная — 2.815 г/см³.

Капустинит оптически отрицательный, двусный, некоторые зерна одноосные. Показатели преломления: $N_p = 1.585(2)$, $N_m \approx N_g = 1.589(2)$; $2V_{\text{изм}} < 5^\circ$, $2V_{\text{выч}} = 0^\circ$. Под микроскопом минерал бледный сизовато-коричневый, не плеохроирует.

Индекс сходности состава и свойств, вычисленный по уравнению Гладстона—Дейла (Mandarino, 1981), составляет для измеренного значения плотности 0.016, для вычисленного 0.003, т. е. «superior» в обоих случаях.

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры минералов группы ловозерита (за исключением петарасита, существенно отличающегося по структуре от других членов группы) четко распадаются на два типа (рис. 2 и 3). К первому из них относятся спектры высоконатриевых минералов с низким содержанием, вплоть до полного отсутствия, водородсодержащих групп ($\text{Na} \approx 5\text{--}6$ и $\text{H} < 3$ атомов на формулу, т. е. для Si_6) — цирсиалита, казаковита, коашвита, имандрита и капустинита. Второй тип объединяет спектры низконатриевых гидратированных минералов ($\text{Na} \leq 3$, $\text{H} \geq 3$ атомов на формулу) — ловозерита, тисиналита и литвинскита. ИК-спектры первого типа характеризуются обычным для кольцевых силикатов четким разделением валентных колебаний апикальных связей Si—O (сильная полоса в диапазоне

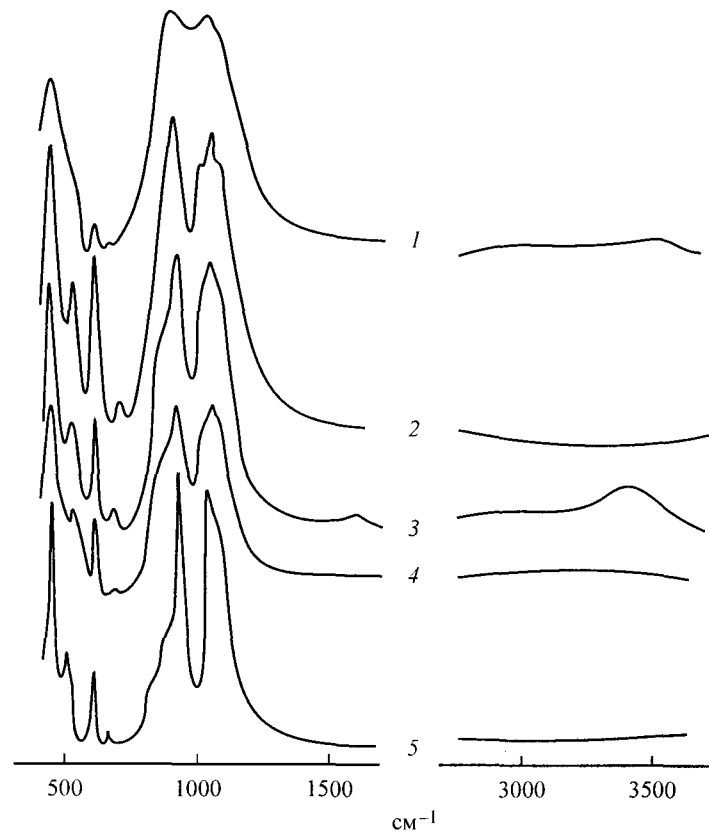


Рис. 2. ИК-спектры высоконатриевых минералов группы ловозерита с низким содержанием водородсодержащих группировок.

1 — капустинит, 2 — цирсиалит, 3 — коашвит, 4 — казаковит, 5 — имандрит.

Fig. 2. IR spectra of Na-rich minerals of the Lovozeroite group with low contents of H-bearing groups: 1 — kapustinite, 2 — zirsinalite, 3 — koashivite, 4 — kazakovite, 5 — imandrite.

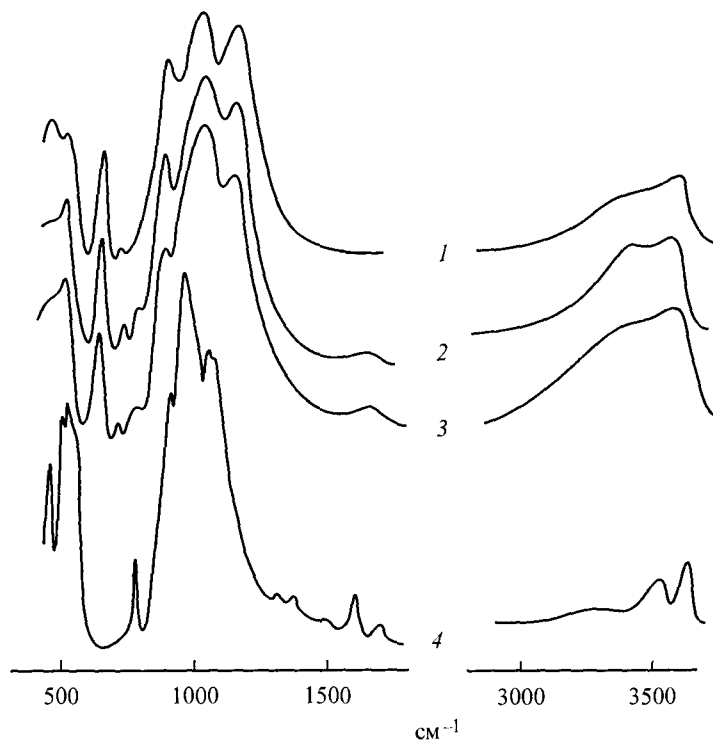


Рис. 3. ИК-спектры гидратированных минералов группы ловозерита.

1 — тисиналит, 2 — ловозерит, 3 — литвинскит, 4 — петарасит.

Fig. 3. IR spectra of hydrated minerals of the lovozerite group: 1 — tisinallite, 2 — lovozerite, 3 — litvinskite, 4 — petarasite.

911—937 cm^{-1}) и валентных колебаний мостиков Si—O—Si (группа полос в диапазоне 1020—1095 cm^{-1}). В спектрах второго типа в области Si—O-валентных колебаний наблюдаются три полосы, самая сильная из которых имеет максимум поглощения при 1005—1025 cm^{-1} , что является аномальным для кольцевых силикатов (Чуканов, 1995). Наиболее вероятная причина этой аномалии — искажение кремнекислородного кольца, в чем заметную роль играют группы Si—OH.

Минералы группы ловозерита служат прекрасной иллюстрацией некоторых интересных особенностей поведения водорода в структурах силикатов. Так, необычным уже является тот факт, что, хотя гидратированные члены группы формально являются кислыми солями, ослабления ковалентной связи O—H, характерного для таких солей, не происходит, о чем свидетельствует высокая частота $\nu_{\text{O—H}} \geq 3500 \text{ cm}^{-1}$. Как следствие, не происходит и диссоциации группы Si—OH с отщеплением H^+ . Исключением является петарасит, в спектре которого присутствуют полосы колебаний ионов H^+ , образующих прочные водородные связи (1307 и 1370 cm^{-1}). Аналогичные полосы известны для нектолита—серандита (1395—1398 cm^{-1}), розенханита (1332 cm^{-1}), бабингтонита—манганбабингтонита (1271—1275 cm^{-1}), намбулита—натронамбулита (1395 cm^{-1}), полдверваартита (1333 cm^{-1}), афвиллита (1284 и 1327 cm^{-1}) и ряда других минералов. Полоса при 1380 cm^{-1} , связанная с H^+ , наблюдается также в ИК-спектрах некоторых разновидностей ловозерита (Минералы, 1981: см. рис. на стр. 200). Нередко наряду с изолированным ионом H^+ наблюдается «преддиссоциационное состояние» с разрыхленной полярной связью $\text{O}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}$, порождающее в ИК-спектре полосы в диапазоне 2200—3200 cm^{-1} : розенханит, афвиллит и др., — более подробно этот вопрос обсуждается в работе А. Е. Задова с соавторами (2000).

Широкое плечо при 3050 см^{-1} присутствует и в ИК-спектре капустинита наряду со слабой полосой при 3500 см^{-1} . Частоты остальных полос в спектре нового минерала (см^{-1}): 1085 (плечо), 1056, 915, 685 (слабая), 613, 540 (плечо), 446. Таким образом, ИК-спектр капустинита относится к первому типу: он ближе к спектрам безгидроксильных членов группы ловозерита, чем гидроксилсодержащих. В частности, в области Si—O-валентных колебаний у капустинита наблюдается лишь дублет 915 и 1056 см^{-1} , а характерные для ловозерита, тисиналита и литвинскита полосы в диапазонах $980\text{—}1025\text{ см}^{-1}$ (слабая) и $760\text{—}790\text{ см}^{-1}$ (слабая) отсутствуют (рис. 2 и 3). В то же время от цирциналита, казаковита и коашвита капустинит отличается по спектру (рис. 2) сильным уширением полос, очевидно связанным со структурной неупорядоченностью (совместное вхождение Zr и Mn в C-позиции, существенная вакансионность M-октаэдра, — см. ниже), и повышенной интенсивностью поглощения в области $1005\text{—}1025\text{ см}^{-1}$ (возмущающее воздействие групп Si—OH на колебания кремнекислородного кольца?).

Химический состав и химические свойства. Катионный состав капустинита изучен с помощью электронно-зондового микроанализа. Определение большей части элементов выполнено с применением волново-дисперсионного метода при обычных условиях (15 кВ, 20 нА, режим раstra, пучок расфокусирован до $10 \times 10\text{ мкм}$). Однако корректное измерение содержания натрия даже при этих достаточно «мягких» условиях оказалось невозможным вследствие его значительной миграции в образце под электронным пучком. Как и для ряда других щелочных Zr-силикатов (эльпидит, власовит, катаплит и пр.), измеренное содержание Na здесь находится в явно выраженной обратной зависимости от силы тока зонда. Количество Na было определено с помощью энергодисперсионного спектрометра LINK при силе тока 2 нА и расфокусировке пучка до площади $15 \times 15\text{ мкм}$. Корректность полученных результатов подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Содержание H_2O в минерале определено из двух навесок общей массой 72 мг по методу Алимарина: прокаливание в токе кислорода до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ с поглощением выделившейся воды перхлоратом магния.

Химический состав (мас. %): Na_2O 24.42, K_2O 0.02, MgO 0.02, CaO 0.18, MnO 2.36, ZnO 0.05, Fe_2O_3 0.36, Y_2O_3 0.17, Ce_2O_3 0.20, Nd_2O_3 0.24, SiO_2 52.82, TiO_2 0.54, ZrO_2 16.38, UO_2 0.28, H_2O 2.80, сумма 100.84. Содержания Sr, Ba, La, Pr, лантаноидов тяжелее Nd, Al, Th, Hf, Nb, P, F, Cl — ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Эмпирическая формула, рассчитанная на 6 атомов Si: $\text{Na}_{5.38}\text{Y}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{Nd}_{0.01}\text{U}_{0.01}\text{Ca}_{0.02}\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{0.03}\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.91}\text{Si}_6\text{O}_{15.91}(\text{OH})_{2.12}$. Упрощенная формула ($Z = 2$): $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$. По составу капустинит очень однороден, сколь-либо заметных колебаний в содержаниях компонентов внутри индивидов и от зерна к зерну не наблюдалось. Он четко отличается по составу от других членов группы (табл. 1).

Хорошо известно, что безводные высоконатриевые члены группы ловозерита — цирциналит и казаковит — на воздухе нестабильны и быстро гидролизуются с образованием ловозерита и тисиналита соответственно. Этот процесс в атмосфере повышенной влажности может пройти до конца за несколько недель (Хомяков и др., 1978). Капустинит, содержащий почти столько же натрия, сколько и эти минералы, оказался устойчив на воздухе. Нами была поставлена серия экспериментов, в ходе которых изучалось воздействие на капустинит воды ($\text{pH} = 7$), а также растворов щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{pH} < 2$) и едкого натра NaOH ($\text{pH} > 12$). Препараты (зерна размером $0.5\text{—}1\text{ мм}$) после опытов исследовались методом ИК-спектроскопии.

Пребывание в воде и в растворе NaOH при комнатной температуре в течение сначала пяти суток, а затем и трех месяцев никак не повлияло на капустинит. В ИК-спектре препарата после двухчасового кипячения в растворе NaOH появились новые слабые полосы. В то же время трехчасовое кипячение минерала в воде привело уже к сильным изменениям в ИК-спектре, как и выдерживание в течение трех месяцев в растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. ИК-спектры веществ, полученных в этих в двух опытах, более всего напоминают спектры смесей литвинскита и капустинита.

Таблица 1

Сравнительная характеристика циркониевых членов группы ловозерита

Comparative characteristics of zirconian members of the lovozerite group

Минерал	Капустинит	Литвинскит	Цирсиналит	Ловозерит	Петарасит*
Формула	$\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$	$\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$	$\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$	$\text{Na}_2\text{CaZrSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Симметрия	Моноклинная, $C2/m$	Моноклинная, Cm	Тригональная, $R3/m$	Тригональная, $R3$	Моноклинная, $P2_1/m$
Параметры э. я.					
$a, \text{Å}$	10.69	10.59	10.29	10.18	10.80
$b, \text{Å}$	10.30	10.22			14.49
$c, \text{Å}$	7.37	7.36	26.31	13.13	6.62
β	91.9°	92.9°			113.2°
$V, \text{Å}^3$	812	795	2412	1178	952
Z	2	2	6	3	2
$D_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$	2.78	2.61	2.88—2.92	2.4—2.7	2.88—2.93
Содержание главных компонентов, мас. %					
Na_2O	24.4	10.3—12.4	25—26	5—12	17—18
CaO	0.2	0.1	4.8—5.8	2—5	0—1
MnO	2.4	1.5—1.6	2.0—2.6	1.4—3.5	0
ZrO_2	16.4	18.8—19.0	11.5—12.8	13—17	29.5—29.7
SiO_2	52.8	57.7—57.9	48.5—52.1	54—59	42—43
H_2O	2.8	8.9	0—1.7	7—11	4—7
Главные линии рентгенограммы	5.31 (51)	7.37 (44)	3.31 (40)	7.72 (80)	7.25 (70)
$d, \text{Å}(\text{I})$	3.690 (43)	5.29 (100)	3.24 (50)	5.19 (90)	6.09 (40)
	3.342 (84)	3.329 (74)	2.64 (90)	3.64 (80)	4.10 (100)
	3.270 (92)	3.238 (100)	2.57 (80)	3.28 (100)	3.220 (30)
	2.652 (100)	2.981 (39)	1.842 (100)	3.19 (100)	3.041 (30)
	2.580 (91)	2.553 (37)	1.498 (60)	1.819 (80)	2.924 (100)