

УДК 549.657

Д. члены А. П. ХОМЯКОВ, Е. И. СЕМЕНОВ, Е. М. ЕСЬКОВА
и А. А. ВОРОНКОВ

КАЗАКОВИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ГРУППЫ ЛОВОЗЕРИТА¹

В 1971 г. в Ловозерском щелочном массиве (гора Карнасурт) авторы обнаружили неизвестный минерал, который оказался новым силикатом натрия и титана из группы ловозерита. Он назван казаковитом (kazakovite) в честь известного химика-аналитика Марии Ефимовны Казаковой, которой выполнены первые уникальные химические анализы большого числа новых минералов (беловита, белянкинита, власовита, келдышита,

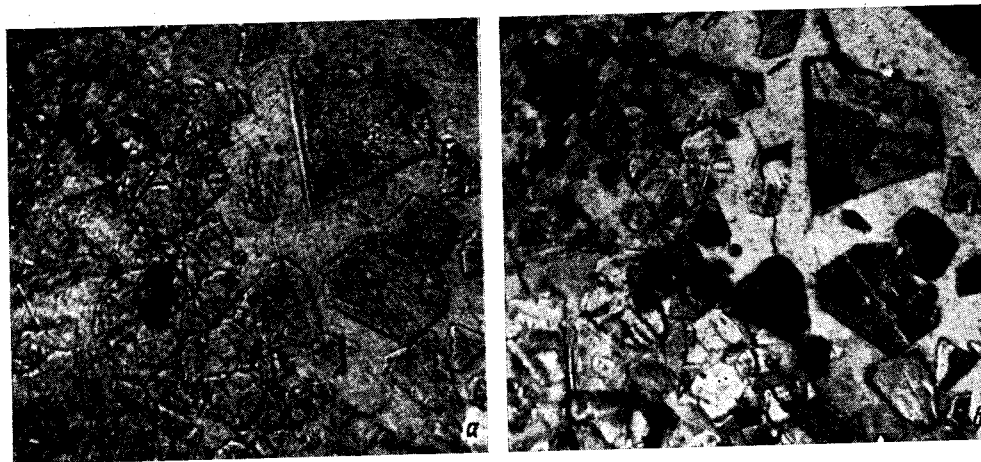


Рис. 1. Кристаллы казаковита в уссингите. Прозрачный шлиф. Увел. 50. Без анализатора (а), ник. скрещ. (б).

ненадкевичита, сейдозерита, соренсенита, таджикита и др.), в том числе описываемого.

Казаковит в виде мелких (от 0.01—0.1 до 1—2 мм в поперечнике) хорошо образованных изометричных кристаллов желтого цвета рассеян в массе розового уссингита (рис. 1). Прожилки уссингита мощностью 1—3 см рассекают малиньиты и фоййиты верхней части дифференцированного комплекса. По результатам измерений, выполненных А. П. Хомяковым на универсальном столике Федорова, кристаллы казаковита обладают тригональной (ромбоэдрической) симметрией. Совокупность выявленных граней отвечает комбинации ромбоэдров $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{2}4\}$ (табл. 1). Более развитой является форма $\{11\bar{2}1\}$.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 12 октября 1973 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 26 декабря 1973 г.

В кристаллах казаковита развиты простые, полисинтетические и комплексные двойники. Плоскость срастания индивидов совпадает с (1124), двойниковой осью служит нормаль к (1124).

По данным монокристалльного рентгенографического исследования, проведенного А. А. Воронковым, ромбоэдрическая ячейка казаковита (класс Лауэ $\bar{3}m$) характеризуется параметрами $a_0 = 7.30 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $\alpha = 88^\circ 15'$, $V_0 = 390.7 \text{ \AA}^3$ и представляет собой слегка деформированный куб. В гексагональной установке параметры ячейки равны: $a_0 = 10.18 \pm 0.04$, $c_0 = 13.06 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $V_0 = 1172 \text{ \AA}^3$. Наиболее вероятная пространственная группа $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$. Рентгенограмма порошка (табл. 2) получена на медном излучении в камере РКУ-114. Межплоскостные расстояния уточнялись по внутреннему стандарту NaCl. Интенсивности оценивались визуально по шкале из марок почернения. Индицирование дебаграммы проведено на ЭВМ во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья. При индицировании учтены рефлексy, присутствующие на монокристалльных снимках.

Таблица 1

Сферические координаты граней кристаллов казаковита (по данным измерений девяти зерен)

Символы	Число измерений	Измеренные (в °)		Вычисленные (в °)	
		φ	ρ	φ	ρ
1121	18	30	69	30	68°42'
1124	9	30	33	30	32 39

Таблица 2

Результаты расчета рентгенограммы порошка казаковита

I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl
4	4.10	0221	2	1.639	2137
7	3.60	2022	3	1.620	4262
6	3.28	1123	1	1.589	2355
6	3.17	2131	1	1.570	5161
0.5	2.90	3030	6	1.529	2028
10	2.60	0224	7	1.480	2464, 1347
8	2.52	2240, 0115	1	1.400	4265
3	2.079	0432	3	1.370	3257
1	2.039	1235	3	1.340	3366
2	2.003	1126	4	1.310	0448, 6172
3	1.947	1344	5	1.269	4480, 2249, 3475,
8	1.816	4044			2358
5	1.750	0336, 4153, 0551	3	1.165	4268
2	1.689	0445	5	1.143	6284, 2.0.2.11

Казаковит обнаруживает значительное структурное родство с циркониевым минералом ловозеритом, что устанавливается при сравнении ИК спектров поглощения (рис. 2, 1 и 3), дебаграмм и параметров ячейки минералов (табл. 3). Некоторые разновидности ловозерита также кристаллизуются в тригональной сингонии (Капустин и др., 1973) и характеризуются параметрами $a_{rh} = 7.32 \text{ \AA}$, $\alpha_{rh} = 88^\circ 04'$ или $a_h = 10.18$, $c_h = 13.10 \text{ \AA}$, практически совпадающими с параметрами ячейки казаковита. Однако и решетка моноклинного ловозерита (Илюхин, Белов, 1960), как следует из цитированной выше работы, в своей основе содержит псевдокуб с ребром $7.3 \text{ \AA}$, аналогичный элементарному ромбоэдру казаковита. Тесная корреляция параметров элементарной ячейки прослеживается также у казаковита и эльпидита — ромбического силиката циркония и натрия, близ-

Таблица 3

Сравнительная характеристика минералов группы ловозерита

Химический состав (в вес. %) и свойства	Казаковит $\text{Na}_6\text{H}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{18}$	Ловозерит $\text{Na}_{2+x}\text{H}_{6-x}\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$	Эльпидит $\text{Na}_2\text{H}_4\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$
SiO_2	52.4	52.1—57.6	57.1—59.4
TiO_2	7.6	0.6—1.8	0.0—0.05
ZrO_2	0.0	12.6—17.4	20.3—20.5
Na_2O	25.5	3.0—12.0	9.8—10.4
H_2O	3.8	6.9—13.4	9.7—9.9
Симметрия	Тригональная	Тригональная	Моноклинная
a_0 (в Å) (a_h)	10.18	10.18	10.48
b_0 (в Å)	—	—	10.20
c_0 (в Å) (c_h)	13.06	13.10	7.33
β	—	—	92°30'
V_0 (в Å ³)	1172	1176	783
V_0/Z (в Å ³)	391	392	391
Сильные линии дебаеграммы (в Å)	3.60 (7), 3.28 (6), 3.17 (6), 2.60 (10), 2.52 (8), 1.816(8), 1.529 (6), 1.480 (7)	7.70 (8), 5.18 (9), 3.63 (8), 3.27 (10), 3.18 (10), 2.94 (7), 2.61 (7), 2.51 (7), 1.815 (8), 1.743 (7)	3.25 (10), 3.11 (7), 1.941 (7), 1.759 (7), 1.587 (7), 1.489 (6), 1.432 (6), 1.349 (7)
Цвет	Желтый	Желтый, коричневый	Бесцветный
Уд. вес	2.84	2.38—2.64	2.52—2.62
N_g (N_o)	1.648	1.560—1.578	1.577
N_m	—	—	1.569
N_p (N_e)	1.625	1.536—1.549	1.563
$N_g - N_p$	0.023	0.010—0.032	0.014
$2V$ (в град.)	0 (—)	0 (—)	76—89 (+)

кого по составу к ловозериту. Существенно титановым составом, низким содержанием воды и (в связи с этим) высокими показателями преломления казаковит четко отличается от других минералов группы ловозерита.

Окраска казаковита светло-желтая с коричневатым или зеленоватым оттенками, в шлифах и иммерсионных препаратах бледно-желтая. Прозрачный или просвечивает.

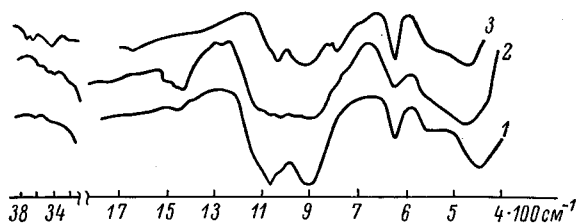


Рис. 2. ИК спектры поглощения казаковита (1), казаковита с оторочкой соды (2) и ловозерита (3). Спектрофотометр UR-10 (ИГЕМ АН СССР).

Блеск стеклянный (на гранях) или жирный (в изломе). Излом неровный, полураковистый. Спайность не выражена. Удельный вес 2.84 (определен В. Ф. Недобой методом гидростатического взвешивания). Твердость 4 по шкале Мооса. На воздухе зерна казаковита покрываются оторочкой соды. Толщина оторочки при хранении зерен минерала в бумажных пакетах за несколько месяцев достигает 0.1—0.5 мм. Образование соды происходит за счет взаимодействия минерала с углекислотой воздуха. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что максимумы поглощения в ИК спектре, отвечающие колебаниям CO_3 -группы (полоса 1500—1400 cm^{-1}), ярко выражены только у зерен казаковита, покрытых содовой оторочкой (рис. 2, 2).

Оптически одноосный, отрицательный: $N_o=1.648$, $N_e=1.625$. Легкоплавкий. На кривой ДТА термограммы казаковита (рис. 3) фиксируется

минимум при 760° С, связанный с плавлением минерала. Резкий минимум на кривой ДТГ при 520° соответствует температуре дегидратации (потеря веса 3.5%; содержание H₂O, по данным химического анализа, 3.7 вес.%). Существенна потеря веса (5.5%) в интервале температур 520—1030°, что обусловлено, вероятно, улетучиванием натрия из минерала.

Таблица 4

Химический состав казаковита

Компоненты	Вес. %	Атомные количества	Компоненты	Вес. %	Атомные количества
SiO ₂	52.44	0.8727	CaO	0.40	0.0071
TiO ₂	7.62	0.0954	Na ₂ O	25.50	0.8228
Nb ₂ O ₅	1.40	0.0105	K ₂ O	0.47	0.0100
P ₂ O ₅	0.70	0.0099	H ₂ O ⁺	3.66	0.4066
Al ₂ O ₃	0.84	0.0165	H ₂ O ⁻	0.14	
Fe ₂ O ₃	2.30	0.0288			
MnO	4.40	0.0620			
MgO	0.10	0.0025	Сумма	99.97	

Примечание. Спектральным методом обнаружены примеси Be, Ta, Pb, Ga, V, Li, La, Cu, Sn, Ba и F.

Химический анализ минерала выполнен М. Е. Казаковой (табл. 4). Пересчет полученных данных по параметрам решетки и удельному весу приводит к следующему содержанию ромбоэдрической ячейки казаковита: Na_{5.51}K_{0.07}Ca_{0.05}Mg_{0.02}Mn_{0.42}Fe_{0.19}Al_{0.11}Ti_{0.64}Si_{5.84}P_{0.07}Nb_{0.07}H_{2.73}O_{18.39}, отвечающему вероятной теоретической формуле Na₆H₂TiSi₆O₁₈ (Z=1, рентгеновская плотность 2.74). Эмпирическая формула казаковита, предложенная И. Д. Борнеман-Старынкевич: (Na_{5.51}K_{0.07}Ca_{0.05}Mn_{0.37})_{6.00} · (Ti_{0.64}Fe_{0.20}Nb_{0.07}Mg_{0.02}Mn_{0.05}Al_{0.02})_{1.00} · (Si_{5.84}P_{0.07}Al_{0.09})_{6.00}[O₁₆(OH)₂]₁₈.

Казаковит, как и другие подобные соединения (ильмайт, зорит и ломоносовит), характерен для уссингито-натролитовых дериватов пойкилитовых содалитовых сиенитов. В парагенезисе с казаковитом установлены нордит, беловит и вуоннемит. Скопления казаковита, как и других редкометалльных минералов, приурочены к обогащенным эгирином зальбандам уссингитовых прожилков. Вместе с тем в прожилках отсутствует лопарит — характерный акцессорный минерал вмещающих маглинитов, а в экзоконтакте прожилков отмечены псевдоморфозы нордита по лопариту. Указанные взаимоотношения свидетельствуют в пользу того предположения, что редкометалльные минералы прожилков, включая казаковит, образовались в результате экстракции из минералов боковых пород титана и редких элементов высокощелочными флюидами, циркулировавшими по трещинам. Эталонные образцы казаковита переданы в Минералогический музей АН СССР и музей ИМГРЭ в Москве.

Литература

- Илюхин В. В., Н. В. Белов. (1960). Определение структуры ловозерита из сечений трехмерной функции Патерсона. Кристаллография, т. 5, № 2.
Капустин Ю. Л., А. В. Быкова, З. В. Пудовкина. (1973). К минералогии группы ловозерита. Изв. АН СССР, сер. геол., № 8.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов,
Москва.

Поступила в редакцию
15 января 1974 г.

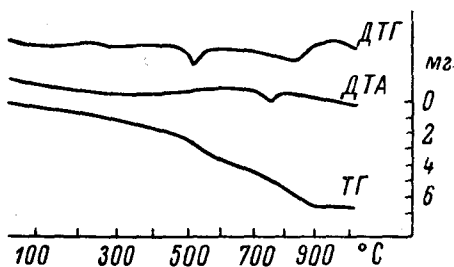


Рис. 3. Термограмма казаковита (навеска 73.5 мг, потеря веса 6.7 мг=9.1%; дериватограф, ИГЕМ АН СССР).