

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И НАЗВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

УДК 549.6

Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ, З. В. ВРУБЛЕВСКАЯ, д. чл. Б. Б. ЗВЯГИН,
Н. А. МАТВЕЕВА, Г. О. ПИЛОЯН

**ШАФРАНОВСКИТ $(\text{Na}, \text{K})_6 (\text{Mn}, \text{Fe})_3 \text{Si}_9 \text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ
МИНЕРАЛ¹**

В 1978 г. в пегматитовых образованиях глубоких зон Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров) А. П. Хомяковым были встречены скопления плотного тонкозернистого темно-зеленого минерала, по оптическим свойствам и рентгенограмме порошка не имеющего аналогов среди известных природных или искусственных соединений. Проведенное детальное исследование этого минерала показало, что он представляет собой новый гидросиликат натрия, калия, марганца и железа, который назван шафрановскитом (shafranovskite) в честь выдающегося советского кристаллографа и минералога, профессора Ленинградского горного института Шафрановского Илариона Иларионовича по случаю исполняющегося в 1982 г. семидесятипятилетия со дня его рождения.

Шафрановскит, подтвержденный рентгенограммами порошка, установлен в нескольких точках указанных массивов, но детально исследована только одна из его находок в Хибинах (гора Расвумчорр, горизонт 530 м). Здесь в урритах лежащего бока апатитовой залежи подземной выработкой вскрыта крутопадающая пегматитовая жила мощностью около 3 м, содержащая уникальную минерализацию ультраагпаитового типа (Хомяков и др., 1980). Жила сложена грубозернистым (5—15 см) агрегатом нефелина, гакманита, калиевого полевого шпата, щелочного амфибола, эгирин-диопсида, энigmatита и эвдиалита. В интерстициях между зернами указанных минералов, в виде псевдоморфоз по ним, а также в виде гнездообразных обособлений спорадически развиты скопления поздних минералов: волокнистый и игольчатый эгирин, лампрофиллит, ломоносовит, щербаквит, фосинаит $\text{Na}_3 (\text{Ca}, \text{Ce}) (\text{PO}_4) (\text{SiO}_3)$, дельхайелит, натролит, пектолит, виллиомит, натрит Na_2CO_3 , термонатрит, натрофосфат $\text{Na}_7 (\text{PO}_4)_2 \text{F} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, накафит $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$, олимпит Na_3PO_4 , сидоренкит $\text{Na}_3\text{Mn} (\text{PO}_4) (\text{CO}_3)$, расвумит, джерфшерит, пирротин, молибденит, сфалерит, галенит. В участках развития поздних минералов наблюдается интенсивное замещение эвдиалита цирсиналитом и ловозеритом. Выделения шафрановскита приурочены к участку пегматита, обогащенному виллиомитом, натрофосфатом, олимпитом, сидоренкитом, фосинаитом и игольчатым эгирином. По отношению к зернам перечисленных минералов эти выделения выполняют роль своеобразного цемента.

К этому же ультраагпаитовому типу образований в Хибинском массиве принадлежит вскрытые буровыми скважинами пегматоидные прожилки среди рисчорритов и ийолит-уртитов на горах Ньюпахк, Коашкар

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 25 октября 1980 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 21 декабря 1981 г.

и Коашва, где также рентгенографически доказан шафрановскит. В ассоциации с ним здесь дополнительно встречены казаковит, коашвит и новый алюмосиликат калия.

В Ловозерском массиве шафрановскит встречается на горе Карнасурт в пластовом пегматите мощностью около 0.5 м, залегающем на контакте фойяитов и малиньитов. Пегматитовое тело состоит из нефелина, анальцима, натролита, игольчатого эгирина, содержит обильные включения эвдиалита, рамзита, вуоннемита, ломоносавита, Са-серадита, клейофана. Зерна эвдиалита с поверхности и по трещинам замещены новым натрий-циркониевым силикатом $\text{Na}_4\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, к псевдоморфозам которого приурочены вкрапленность и прожилковидные обособления плотного и порошковатого шафрановскита.

В пегматите горы Расвумчорр шафрановскит образует мономинеральные обособления размером до 3—5 мм в поперечнике, сложенные плотным тонкозернистым агрегатом разноориентированных изометричных зерен размером 0.01—0.1 мм. В свежем сколе минерал оливково-зеленый или желтовато-зеленый, с сильным стеклянным блеском, совершенной спайностью по (0001). Излом агрегата раковистый, поверхность излома шероховатая, бугристая. Твердость агрегата 2—3 по шкале Мооса. Сильно электромагнитен. В тонких сколах минерал слабо просвечивает, под микроскопом прозрачный, в проходящем свете желтовато-зеленый, в скрещенных николях обнаруживает высокое двулреломление. Дихроизм отсутствует, свечение в ультрафиолетовых лучах не наблюдается.

Минерал оптически одноосный, отрицательный. Показатели преломления определены иммерсионным методом: $N_e=1.570$, $N_o=1.587$ (± 0.002), $N_o - N_e = 0.017$. Плотность, определенная В. Ф. Недобой методом гидростатического взвешивания и вычисленная для идеализированной формулы,² имеет значения соответственно 2.76 (± 0.02) и 2.78 г/см³. На воздухе минерал светлеет, приобретает желтую окраску, покрывается налетом соды. В 10% HCl он быстро разлагается. Легко взаимодействует с водой при комнатной температуре: водная вытяжка дает щелочную реакцию с фенолфталеином ($\text{pH} > 10$), а монолитные агрегаты зерен шафрановскита, имеющие темную окраску, постепенно дезинтегрируются, превращаясь в тонкочешуйчатое вещество светло-желтого цвета, имеющее индивидуальную рентгенограмму порошка.

Тонкодисперсный характер минерала делает невозможным определение параметров его элементарной ячейки монокристаллическими методами. Эта задача успешно решена методами электронографии и электронной микроскопии,³ обладающими большой эффективностью применительно к изучению тонкодисперсных слоистых силикатов (Звягин, 1964; Zvyagin, 1967). Полученные З. В. Врублевской и Б. Б. Звягиным электронограммы от косых текстур и микродифракции (рис. 1) содержат большой набор четких рефлексов, свидетельствующих о структурном совершенстве шафрановскита. В результате анализа электронограмм для него установлена тригональная сингония, пространственная группа $P31m$ или $P3m1$, параметры элементарной ячейки следующие: $a_0=14.58$, $c_0=21.01 \text{ \AA}$, $V_0=3867.8 \text{ \AA}^3$, $Z=6$. Ось a ячейки лежит в плоскости чешуек, а ось c перпендикулярна этой плоскости.

Результаты расчета рентгенограммы порошка минерала удовлетворительно согласуются с электронографическими данными (табл. 1). Линии рентгенограммы хорошо индицируются вплоть до значений $d=2.5-2.0 \text{ \AA}$; остальные линии индицируются неоднозначно. На электронограмме отсутствуют рефлексy типа (0001), в том числе отражение (0002), являющееся самым сильным на рентгенограмме, что обусловлено спецификой электронографической съемки.

² При Na/K и Mn/Fe, равных 2:1.

³ Указанное исследование, а также химический и термический анализ минерала выполнены в лабораториях ИГЕМ АН СССР.

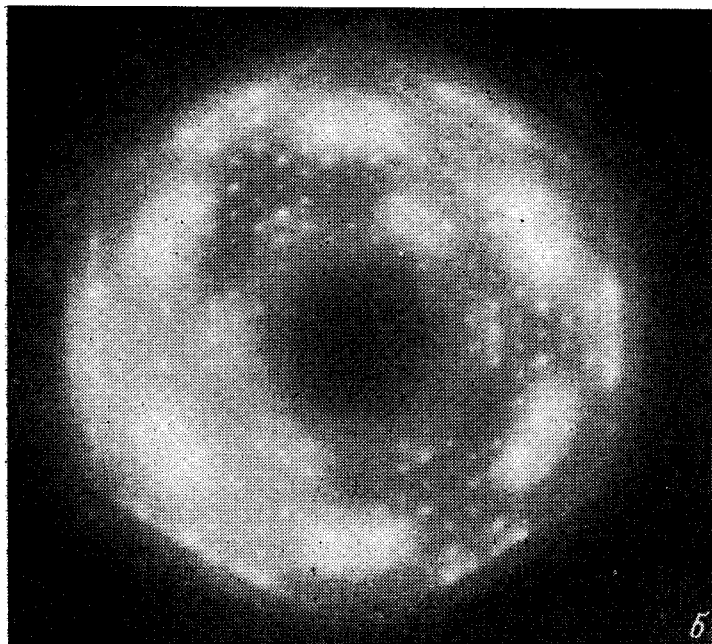
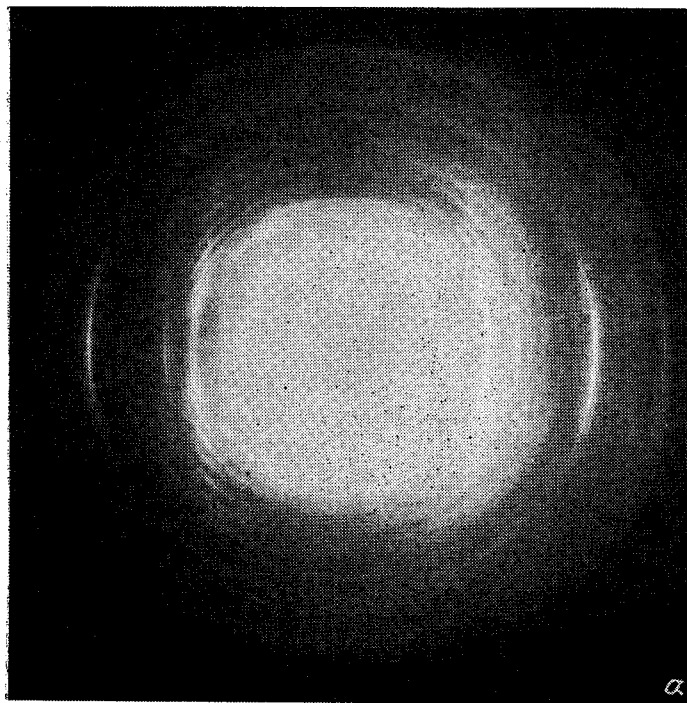


Рис. 1. Электронограммы шафрановскита.
а — косая текстура, $\varphi=60^\circ$; б — микродифракция.

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета рентгенограммы порошка (1) и электронограммы от текстур (2) шафрановскита

1		2		$d_{\text{выч}}$	hkl	1		2		$d_{\text{выч}}$	hkl
I	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{эксп}}$			I	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{эксп}}$		
35	—	10	12.640	12.627	0110	30	2.674	80	2.673	2.676	2353
100	10.77	100	10.820	10.823	0111	7	2.634	—	—	2.626	0008
5	10.54	—	—	10.505	0002	3	2.576	—	—	2.571	0118
—	7.24	10	7.280	7.290	1120	25	2.531	50	2.536	2.537	2354
—	—	2	6.126	6.124	0113	3	2.476	—	—	2.476	1346
—	—	10	5.410	5.411	0222	5	2.424	30	2.430	2.430	3360
5	5.26	—	—	5.252	0004	20	2.381	30	2.384	2.386	2460
—	—	10	4.778	4.772	1230	—	—	40	2.385	2.385	2355
—	—	15	4.654	4.654	1231	3	2.364	—	—	2.368	3362
7	4.34	45	4.344	4.345	1232	3	2.304	—	—	2.304	1455
3	4.20	50	4.210	4.209	0330	3	2.273	5	2.267	2.268	1560
3	4.12	30	4.125	4.127	0331	20	2.232	10	2.230	2.232	2356
3	4.05	25	4.038	4.038	0224	3	2.210	—	—	—	—
3	3.99	—	—	3.987	0115	3	2.172	—	—	—	—
7	3.94	40	3.940	3.944	1233	3	2.155	—	—	—	—
45 ш.	3.60	40	3.650	3.645	2240	3	2.103	—	—	—	—
—	—	80	3.608	3.607	0333	15	2.083	5	2.082	2.084	2357
70	3.51	—	—	3.502	0006	5	2.028	5	2.076	2.076	3470
—	—	15	3.500	3.502	1310	5	1.996	—	—	—	—
3	3.44	20	3.450	3.444	2242	5	1.943	5	1.924	1.925	1670
15	3.38	—	—	3.374	0116	5	1.820	5	1.803	1.804	0770
—	—	15	3.322	3.322	1342	5	1.699	5	1.753	1.751	2680
10	3.28	30	3.286	3.284	0334	15	1.666	80	1.674	1.672	1780
30 ш.	3.16	35	3.154	3.154	1235	5	1.648	50	1.650	1.652	1782
—	—	25	3.130	3.132	1343	3	1.625	30	1.626	1.627	1783
50 ш.	2.975	50	2.972	2.974	0335	3	1.595	—	—	—	—
10	2.922	25	2.915	2.914	1344	3	1.578	7	1.543	1.543	2790
—	—	30	2.900	2.897	2350	3	1.569	—	—	—	—
7	2.861	80	2.858	2.870	2351	5	1.440	7	1.476	1.478	1890
7	2.825	20	2.821	2.823	1236	7	1.413	30	1.310	1.309	4.7.11.0
60	2.787	90	2.792	2.792	2352	—	—	—	—	—	—

Примечание. Условия съемки: 1 — дифрактометр, $\text{FeK}\alpha$ излучение, Mn фильтр, внутренний стандарт Ge, интенсивности оценивались по высоте пиков; 2 — высоксовольтовый электронограф, ускоряющее напряжение 350 кВ, интенсивности оценивались визуально.

Результаты химического анализа шафрановскита (табл. 2, ан. 1) могут быть представлены формулами нескольких типов. При $O=24$ (в безводной части) эти результаты пересчитываются на эмпирическую формулу $(\text{Na}_{3.63}\text{K}_{1.82}\text{Ca}_{0.12}\text{Mn}_{0.29}^{+2})_{5.86}(\text{Mn}_{1.95}^{2+}\text{Fe}_{0.93}^{2+}\text{Mg}_{0.09}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}^{+3})_{3.00}(\text{Si}_{8.68}\text{Fe}_{0.24}^{3+}\text{Al}_{0.01})_{9.00}\text{O}_{24} \cdot 5.96\text{H}_2\text{O}$. Идеализированная формула $(\text{Na,K})_6(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_9\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Na} > \text{K}$, $\text{Mn} > \text{Fe}$. Пересчет на сухое вещество при $O=49$ приводит к формуле типа $\text{R}_{10}(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+}, \text{R}^{1+})_8\text{Si}_{18}\text{O}_{45}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Возможным вариантом структурной формулы является $\text{H}_6(\text{Na,K})_6(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_3[\text{Si}_9\text{O}_{27}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Предположение о наличии в структуре минерала колец Si_9O_{27} выдвинуто д-ром А. Като, который отметил близость шафрановскита к кольцевому цирконосиликату эвдиалиту по величине параметра a_0 .

Термический анализ шафрановскита проведен на воздухе (рис. 2). По заключению Г. О. Пилояна, вода удаляется из минерала в три этапа: 80—120, 120—350 и 350—550°C. Можно предположить, что на I этапе выделяется гигроскопическая вода, на II — молекулы H_2O , более прочно связанные со структурой, на III — гидроксильные группы. Величина общей потери веса (8.9%) оказалась на 0.9% ниже содержания воды, найденной в ходе химического анализа, что обусловлено частичным переходом Mn^{2+} и Fe^{2+} в более высокоокисленное состояние. С учетом этого можно рассчитать, что выделяется 0.9% гигроскопической и 9.65% высокотемпературной воды. Минерал сильно спекается при температуре около 700°.

Таблица 2

Химический состав шафрановскита и его аналогов, мас. %
(Хибинский массив, гора Расвумчорр)

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	47.52	49.70	49.30	49.10	49.97	49.73]]
TiO ₂	0.12	0.17	0.15	0.20	0.34	0.43
Al ₂ O ₃	0.39	0.34	0.29	0.34	—	—
Fe ₂ O ₃	1.85	5.96	4.37	6.74	11.04	11.95
FeO	6.10	5.57	6.20	4.56	0.28	0.00
MnO	14.50	9.76	9.89	9.52	9.15	8.86
MnO ₂	—	—	—	0.00	0.63	1.50
MgO	0.34	0.31	0.28	0.33	0.32	0.32
CaO	0.61	1.66	1.91	1.80	1.86	2.14
K ₂ O	7.82	7.56	7.73	7.75	4.00	3.50
Na ₂ O	10.24	10.50	10.54	10.83	5.74	5.41
H ₂ O	9.78	8.12	8.44	8.22	15.10	15.17
CO ₂	—	0.30	0.50	0.55	0.20	0.00
Сумма	99.27	99.95	99.60	99.94	—	—

Аналитик Н. А. Матеева

Примечание. 1 — шафрановскит (частным анализом в этом же образце минерала М. Е. Казаковой определено Fe₂O₃ 1.70, FeO 6.00 и MnO 14.17%), 2—4 — аналоги шафрановскита с отношением Fe/Mn ≥ 1; 5 и 6 — образец 4 после обработки дистиллированной водой в течение 15 суток при температуре 20 и 100° С соответственно.

Наряду с шафрановскитом, в составе которого натрий и марганец являются преобладающими катионами соответствующих изоморфных групп, в Хибинском массиве установлен его существенно железистый аналог (табл. 2, ан. 2—4), который после дополнительного изучения может претендовать на выделение его в качестве самостоятельного минерального вида. Характерно, что при обработке железистого шафрановскита дистиллированной водой Na и K переходят в водную вытяжку в количествах, пропорциональных их исходному содержанию в минерале (ср. ан. 5 и 6 с ан. 4 в табл. 2). Это свидетельствует об энергетической индифферентности щелочных катионов в структуре шафрановскита и возможном суще-

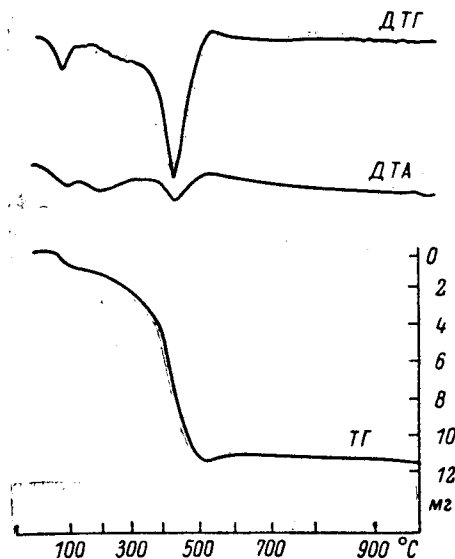


Рис. 2. Термограмма шафрановскита. Навеска 130 мг, потеря веса 11.6 мг (8.9%).

ствовании в природе не только натриевых, но и калиевых аналогов этого минерала. Легкая выщелачиваемость водой Na и K из шафрановскита, сопровождаемая окислением двухвалентных железа и марганца и дополнительной гидратацией, указывает на возможность распространения в верхней зоне Хибинского и Ловозерского массивов декатионированных гидратных аналогов минералов семейства шафрановскита, имеющих формулу типа $H_6(Na,K)_3(Mn^{2+},Mn^{4+},Fe^{3+})_3Si_9O_{27} \cdot nH_2O$. Подобными гидратными аналогами высокощелочных минералов являются некоторые титано-, ниобо-

и цирконосиликаты семейств ловозерита, ломоносовита и келдышита, характерные для зон эпитермального и гипергенного изменения ультраагпаитовых пород (Хомяков, 1980).

Шафрановскит — один из самых богатых щелочными металлами природных силикатов марганца и железа. Он представляет собой продукт кристаллизации остаточных ультращелочных силикатно-солевых жидкостей — поздних дериватов агпаитовых нефелин-сиенитовых магм. Следует ожидать, что дальнейшее исследование этого минерала и его аналогов явится важным шагом на пути решения общей проблемы типоморфизма минералов щелочных пород и связанных с ними месторождений.

Эталонные образцы шафрановскита переданы в минералогические музеи Академии наук СССР (Москва), Горного института (Ленинград) и Кольского филиала АН СССР (Апатиты).

Литература

З в я г и н Б. Б. (1964). Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. «Наука».

Х о м я к о в А. П. (1980). Типоморфизм минералов ультраагпаитовых пегматитов. В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. Мат. XI съезда ММА. «Наука».

Х о м я к о в А. П., Б ы к о в а А. В., М а л и н о в с к и й Ю. А. (1980). Олимпит Na_3PO_4 — новый минерал. ЗВМО, вып. 4.

З в у а г и н В. В. (1967). Electron diffraction analysis of clay minerals structures. N. Y., Plenum Press.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ),

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ)
АН СССР, Москва.

УДК 549.01

Д. члены Н. С. РУДАШЕВСКИЙ, Ю. П. МЕНЬШИКОВ, А. А. ЛЕНЦИ,
Н. И. ШУМСКАЯ, А. Б. ЛОБАНОВА, Г. Н. ГОНЧАРОВ, А. Г. ТУТОВ

ВОЖМИНИТ — $(\text{Ni}, \text{Co})_4(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_2$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

В серпентинитах Вожминского массива (Северо-Восточная Карелия) во вкрапленном сульфидном, так называемом хизлеводитовом (Кайряк и др., 1978), оруденении обнаружен новый сульфид химического состава, отвечающего формуле $(\text{Ni}, \text{Co})_4(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_2$, не имеющий структурных аналогов среди известных минералов. Минерал по месту находки — рудопроявление Вожма — назван вожминитом (vozhminite).

Вожминский массив представляет собой линейно вытянутое крутопадающее тело длиной около 20 км при ширине 1000—1200 м, сложенное апооливинитовыми и аповерлитовыми серпентинитами. Серпентиниты в восточной части массива содержат бедную неравномерную вкрапленность сульфидов никеля и магнетита (Попов и др., 1976; Кайряк и др., 1978).

Среди рудных минералов здесь преобладают магнетит и хизлеводит, присутствуют также пентландит, миллерит, годлевскит, виоларит, брайтгауптит, орселит, тучекит, хромпикотит, самородные никель и медь, а также геверсит.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 17 февраля 1981 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 19 октября 1981 г.