

Челябинского угольного бассейна // Минералы месторождений Южного и Среднего Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1985. С. 47—58.

Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Щербакова Е. П., Михаль Т. А., Дерябина Т. Н. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза) // Препринт. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 70 с.

Чесноков Б. В. Минерализация «черных блоков» в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна // Ежегодник 1986. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. С. 66—67.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards // Published by the International Center for Diffraction Data. Pennsylvania, U. S. A. 1977. Card 24-185.

Институт минералогии УрО АН СССР
Миасс

Поступила в редакцию
4 июля 1989 г.

УДК 549.0

© ЗВМО, вып. 3, 1990 г.

Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ, д. чл. Л. И. ПОЛЕЖАЕВА, С. МЕРЛИНО, М. ПАЗЕРО

ЛИНТИСИТ $\text{Na}_3\text{LiTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Авторами детально исследован неизвестный титаносиликат, встреченный А. П. Хомяковым в пегматитах горы Аллуайв Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров). Для минерала установлена формула $\text{Na}_3\text{LiTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по катионам которой — литию, натрию, титану и силицию (кремнию) — он назван линтиситом (lintisite). Исследование осложнялось весьма малым количеством вещества (10—15 мг) и присутствием в минерале компонентов — лития и воды, не фиксируемых микрозондовым анализом. Вхождение лития в состав линтисита удалось доказать методом пламенной спектрофотометрии лишь после того, как на это вхождение с полной определенностью указали результаты прецизионного рентгеноструктурного анализа, выполненного профессором Пизанского университета С. Мерлино и его сотрудником М. Пазеро.

Пегматитовые породы горы Аллуайв залегают в виде жил и шлировидных обособлений в пойкилитовых нефелино-содалитовых сиенитах. Минералогически эти образования весьма своеобразны, но в целом они весьма близки к характерным для Ловозерского массива пегматитам ультраагпаитового типа (Хомяков, 1983). Наряду с преобладающими нефелином, содалитом и калиевым полевым шпатом, слагающими грубозернистый агрегат, они содержат в подчиненных количествах щелочной амфибол типа арфведсонита, черный призматический или светло-зеленый волокнистый эгирин, кристаллы и зерна лоренценита, эвдиалита. В виде спорадической вкрапленности и прожилковидных обособлений в породах развиты уссингит, высококремнистый канкринит, гмелинит, серандит, виллиомит, ряд высокощелочных силикатов, фосфатов, титано-, ниобо- и цирконосиликатов: макатит, ломоносовит, вуоннемит, паракелдышит, терскит, тугтупит, чкаловит, стенструпин, настрофит и др.

Линтисит обычно развивается с поверхности и по трещинам зерен лоренценита в виде волокнистых и параллельно-шестоватых агрегатов толщиной 0.1—0.5 и шириной 1—5 мм с образованием по нему неполных псевдоморфоз. Последние слагаются гибкими игольчатыми кристаллами размером до 0.1×

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 19 апреля 1989 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 1 июля 1989 г.

Т а б л и ц а 1

Сравнение линтисита с виноградомитом

Свойства, параметр	Линтисит $\text{Na}_3\text{LiTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Виноградовит $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_8\text{O}_{26} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$C2/c$	$12/c$
a , Å	28.583	24.242
b , Å	8.600	8.691
c , Å	5.219	5.219
β	91.03°	92.4°
V , Å ³	1282.7	1098.6
Z	4	4
Сильные линии на рентгенограмме, Å	14.29 6.39 4.77 3.69 2.996 2.744 2.709	11.81 5.89 4.34 3.22 3.08 2.80 2.73
Плотность, г/см ³	2.77	2.88—2.99
Твердость	5—6	4
Np	1.672	1.734—1.745
Nm	1.739	1.770
Ng	1.802	1.773—1.775
$2V^0$	(—) 85	(—) 41
Дисперсия	$r < v$	$r > v$

Примечание. Параметры элементарной ячейки и пр. группа виноградомита приведены по данным Р. К. Расцветаевой и В. И. Андрианова (1984), преобразованным в соответствии с матрицей перехода 101/010/100. Подчеркнуты наиболее интенсивные отражения.

$\times 0.5 \times 5$ мм, вытянутыми вдоль оси c и уплощенными по (100). Внешне новый минерал напоминает виноградомит, образующий по лоренцениту аналогичные неполные псевдоморфозы, но по составу, структуре и свойствам он вполне индивидуален (табл. 1).

Минерал бесцветный или светло-желтый, прозрачный. Блеск стеклянный в изломе и перламутровый на плоскостях спайности. Спайность весьма совершенная по (100), совершенная по (010). Характерно двойникование по (100). Излом занозистый. Плотность, измеренная микрометодом, 2.77 (5) г/см³, вычисленная для эмпирической формулы 2.825 г/см³. Твердость 5—6 по шкале Мооса. В ультрафиолетовых лучах наблюдается слабая желтая люминесценция.

Инфракрасный спектр линтисита (рис. 1) содержит серию хорошо разрешенных максимумов поглощения в основной области (412, 435, 507, 538, 583, 630, 700, 920, 960, 1015, 1060, 1130 см⁻¹) и в области колебаний молекул воды (1645 см⁻¹). Потеря массы при прокаливании, обусловленная дегидратацией минерала, составляет 6.55 % и носит двустадийный характер (рис. 2): половина воды удаляется сравнительно плавно в интервале 150—550 °С, вторая половина удаляется скачком в интервале 550—600 °С. Плавление минерала происходит при 900—950 °С. Линтисит, дегидратированный при 600 °С, дает дебаеграмму лорнценита.

Минерал оптически двуосный, отрицательный. По данным измерений в коноскопе на столике Федорова, $2V=85(1)^\circ$. Характерны сильная дисперсия ($r < v$), а также весьма высокие показатели преломления и двупреломление. В связи с этим с помощью стандартного набора иммерсионных жидкостей удалось измерить только $Np=1.672$ и $Nm=1.739$ (оба показателя с точностью ± 0.002), а величина $Ng=1.802$ вычислена исходя из значений Np , Nm и $2V$. Иголки линтисита имеют положительное удлинение ($cNg=2^\circ$), причем ось Nm оптиче-

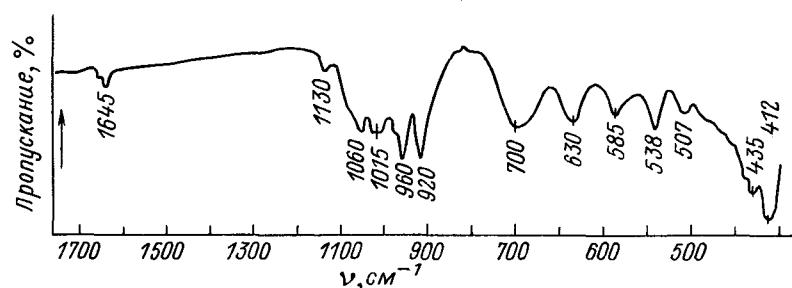


Рис. 1. ИК-спектр линтисита.

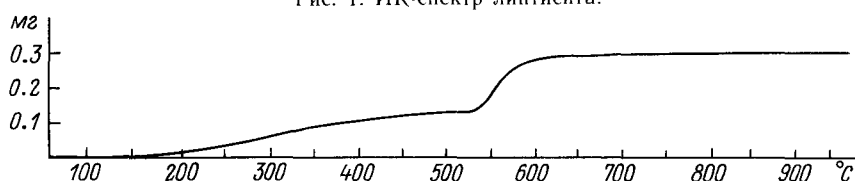


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая линтисита.

Навеска 4.58 мг, потеря массы 0.30 мг=6.55 %.

ской индикатрисы совпадает с кристаллографической осью b . Благодаря уплощенности иголок по (100) основная их часть в иммерсионных препаратах имеет прямое либо очень слабое косое погасание.

Монокристалльными рентгенографическими методами (вращения, Вейсенберга, уточнения на 4-кружном автодифрактометре Ital Structures) установлена принадлежность минерала к моноклинной системе, пространственная группа $C2/c$, $a=28.583(4)$, $b=8.600(1)$, $c=5.219(1)$ Å, $\beta=91.03(2)^\circ$, $V=1282.7$ Å³, $Z=4$. Рентгенодифракционный спектр, полученный от монокристалла линтисита в камере Гандольфи (табл. 2), вполне индивидуален.²

Химический состав минерала (табл. 3) исследован Л. И. Полежаевой

Таблица 2

Результаты расчета рентгенодифракционного спектра линтисита

I	$d_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{выч.}}$	hkl	I	$d_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{выч.}}$	hkl
C	14.29	14.29	200	Сл	2.432	2.437	402
О. сл	7.16	7.14	400	Сл	2.153	2.150	040
Ср	6.39	6.38	310	О. сл	2.126	2.125	802
Ср	4.77	4.76	600	О. сл	1.965	1.963	931
Сл	4.30	4.30	510	О. сл	1.965	1.962	13.1.1
О. сл	4.06	4.06	020	О. сл	1.925	1.926	132
Ср	3.69	3.69	311	О. сл	1.695	1.693	350
О. сл	3.49	3.49	710			1.650	242
О. сл	3.20	3.19	511	Ср	1.650	1.649	550
С	2.996	2.997	620			1.649	13.3.1
Ср	2.744	2.738	421			1.599	223
Ср	2.709	2.708	621	Сл	1.593	1.595	12.4.0
О. сл	2.502	2.501	131			1.593	14.0.2
						1.588	18.0.0

Примечание. Условия съемки: камера Гандольфи, FeK_α -излучение, с — сильные, ср — средние, сл — слабые, о. сл — очень слабые линии.

² Рентгенограмма, полученная на порошковом дифрактометре, не приводится из-за присутствия в ней линий неотделимой механической примеси лоренценита.

Т а б л и ц а 3

Химический состав линтисита (мас. %)

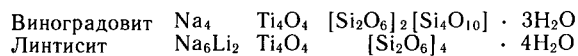
Компонент	Содержание	Атомные количества	O=14
SiO ₂	44.03	0.7327	4.033
TiO ₂	27.68	0.3464	1.907
Nb ₂ O ₅	1.10	0.0083	0.046
FeO	0.28	0.0039	0.022
MnO	0.05	0.0007	0.004
Na ₂ O	16.72	0.5395	2.970
K ₂ O	0.03	0.0006	0.003
Li ₂ O	2.68	0.1794	0.988
H ₂ O	6.55	0.7270	4.002
С у м м а	99.12		

П р и м е ч а н и е. Содержание — среднее из анализов четырех зерен.

на микроанализаторе MS-46 фирмы Cameca. Анализировался состав четырех зерен. В качестве стандартов использовались лоренценит (Si, Ti, Na), вадеит (K), Fe₂O₃ (Fe), металлические Nb и Mn. Содержание лития определено методом пламенной спектрофотометрии из навески 1.3 мг (аналитик Г. Е. Каленчук). В соответствии с данными ИК-спектроскопии содержание воды в линтисите принято условно равным величине потери массы при прокаливании. Полученные результаты пересчитываются при прокаливании. Полученные результаты пересчитываются при O=14 (в безводной части) на эмпирическую формулу: $(\text{Na}_{2.970}\text{K}_{0.003})\text{Li}_{0.988}(\text{Ti}_{1.907}\text{Nb}_{0.046}\text{Fe}_{0.022}^{2+})\text{Si}_{4.033}\text{O}_{14.00} \cdot 2.001\text{H}_2\text{O} \approx \text{Na}_{2.97}\text{Li}_{0.99} \cdot (\text{Ti}_{1.91}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}^{2+})\text{Si}_{4.03} \cdot 2.00\text{H}_2\text{O}$. Идеализированная формула $\text{Na}_3\text{LiTi}_2 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Валентное состояние железа, содержащегося в минерале в виде небольшой примеси, не определялось, и закисная его форма принята условно. Минерал легко разлагается 10 %-ной HCl с сохранением кремневого остова.

Приведем краткую характеристику кристаллической структуры линтисита согласно данным С. Мерлино и соавторов. (Детальное описание структуры публикуется отдельно). Структура определена прямым методом по 1095 независимым отражениям (монокристалльный автодифрактометр Ital Structures, MoK α -излучение, графитовый монохроматор) и уточнена МНК и синтезом Фурье до R-фактора 2.8 %. На последних этапах уточнения в синтезе Фурье обнаружен максимум, однозначно соответствующий Li⁺ по электронной плотности, координационному числу, длинам связей, балансу валентностей, причем этот результат оказался неожиданным, так как он был получен без предварительных указаний на возможное присутствие лития в минерале. Кроме того, по разностным синтезам Фурье установлены атомы водорода, связанные с O₈ в октаэдрах Na (O, H₂O)₆, что соответствует содержанию 8 молекул воды в элементарной ячейке. Идеализированная структурная формула минерала $\text{Na}_{12}\text{Li}_4\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_6)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее легко структура линтисита выводится из структуры виноградовита путем разрыва сдвоенных цепочек («виноградовитовых лент») [Si₄O₁₀] и заполнения разрывов слоями из Li-тетраэдров и Na-октаэдров. Тесная структурная связь этих минералов подчеркивается близостью их кристаллохимических формул:



и параметров элементарных ячеек (см. табл. 1).

В заключение интересно обсудить особенности поведения линтисита при термической обработке с учетом результатов структурного анализа. Как следует из приведенных выше экспериментальных данных (см. рис. 2), дегидратация

минерала носит двустадийный характер, причем половина воды удаляется постепенно в интервале от 150 до 550 °С, а вторая половина — скачком в интервале 550—660 °С. С другой стороны, все 8 молекул воды, входящих в элементарную ячейку линтисита, связаны с атомами Na_2 в октаэдрах $\text{Na} \cdot (\text{O}, \text{H}_2\text{O})_6$ и являются кристаллохимически равноценными, что предполагает вероятность одностадийного обезвоживания минерала. Объяснение сложного характера дегидратации может быть следующим. До момента потери минералом половины молекул воды сохраняющаяся ее часть перераспределяется таким образом, что Na_2 -катионы продолжают находиться в устойчивом положении, оставаясь тетраэдрически скоординированными двумя молекулами H_2O и двумя атомами O . Это определяет плавный характер обезвоживания до температуры 550 °С, выше которой сохранение тетраэдрической координации Na^2 становится невозможным и минерал быстро теряет вторую половину молекул воды.

Линтисит — эпитеpmальный минерал, один из продуктов взаимодействия с лоренценитом богатых щелочными, летучими и редкими элементами остаточных силикатно-солевых жидкостей. Аналогичным путем, как известно (Семенов, 1972), образуется и часть виноградовита. Из сравнения формул минералов очевидно, что кристаллизации линтисита вместо виноградовита должны способствовать высокие концентрации натрия и лития в минералообразующей среде.

Эталонные образцы линтисита переданы в Минералогический музей Академии наук СССР (Москва).

Список литературы

Расцветаева Р. К., Андрианов В. И. Уточненная кристаллическая структура виноградовита // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 4. С. 681—686.

Семенов Е. И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.

Хомяков А. П. Минералогические особенности щелочных пегматитов Хибино-Ловозерской 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

Геологический институт КНЦ АН СССР
Апатиты

Отдел наук о Земле Пизанского университета

Поступила в редакцию
5 февраля 1990 г.