

Мохов А. В. Метод анализа минералов в просвечивающем электронном микроскопе // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1986. № 4. С. 99—104.

Калинин В. В., Даулеткулов А. Б., Горшков А. И., Тронева Н. В. Тайканит — новый силикат стронция, бария и марганца // ЗВМО. 1985. Вып. 5.

Константинова А. Ф., Степанов А. Н., Гречушников Б. Н., Улуханов И. Т. Исследование ориентационной зависимости пропускания системы поляризатор—кристалл—анализатор // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 2.

Basso R., Lucchetti and Palenzona A. Gemva (Italy) Crystallographic and crystal chemical study on natural C2/c ordered Na-Mn-clinopyroxene from Val di Vara (Northern Apennines, Italy) // N. Jb. Miner. Mh. 1989. H. 2. P. 59—68.

Институт геологии рудных месторождений
петрографии, минералогии и геохимии
(ИГЕМ) РАН
Москва

Поступила в редакцию
28 августа 1991 г.

УДК 549.6+552.331.4(470.21)

© ЗВМО, № 1, 1992 г.

Д. члены Ю. П. МЕНЬШИКОВ, Е. В. СОКОЛОВА, Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО,
А. П. ХОМЯКОВ, Л. И. ПОЛЕЖАЕВА

СИТИНАКИТ $\text{Na}_2\text{KTi}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Новый титаносиликат натрия и калия встречен в Хибинском щелочном массиве в гидротермалите и двух пегматитовых жилах, залегающих в породах мельтейгит-уртитового ряда вблизи крупных апатитовых тел на горах Кукисвумчорр и Юкспор. Назван минерал ситинакитом (sitinakite) по химическому составу (силикат титана, натрия, калия).

Впервые новый минерал был замечен в составе натролитовых желваков — «ежей» из полой центральной части гидротермалита. В разрезе (рис. 1) желваки имеют зональное строение и от периферии к центру представлены следующими зонами: натролитовой, наружная часть которой сложена мелкими слегка голубоватыми тонкопризматическими кристаллами натролита, нарастающими на крупнотаблитчатый бесцветный или молочно-белый натролит; виноградовой, где виноградовит представлен радиально-лучистыми и сноповидными агрегатами тонковолокнистых индивидов белого цвета; эгириновой, слагающей полностью или частично центральную часть желваков и представленной рыхлой массой тонкопризматического черного эгирина. Во всех зонах встречаются редкие гнезда светло-зеленого апатита. Ситинакит концентрируется преимущественно в виноградовой зоне, меньше в листоватом натролите и среди эгирина вблизи виноградовой зоны. Новый минерал кристаллизовался несколько позже виноградовита, образует кубовидные или короткопризматические кристаллы размерами $1\times 1\times 2$ мм и гнезда сросшихся кристаллов до 3—4 мм в поперечнике (рис. 2). В данной ассоциации ситинакит — первичный гидротермальный минерал. Все исследования нового минерала проведены на этих кристаллах.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 27 июля 1989 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 29 мая 1990 г.

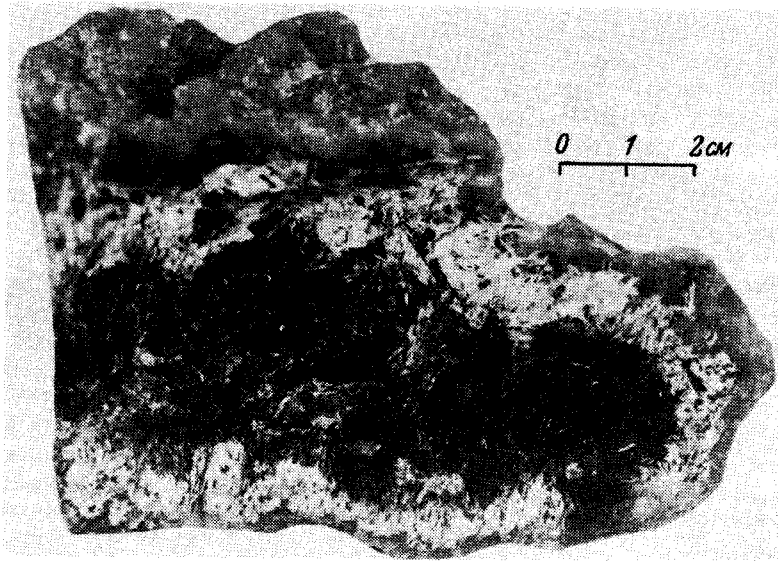


Рис. 1. Зональное строение натролитового желвака (разрез), содержащего ситинакит.

Fig. 1. Zonal structure of natrolite vein with sitinakite.

Внешняя зона (серая) сложена натролитом, средняя — виноградитом с ситинакитом, центральная — эгирином.

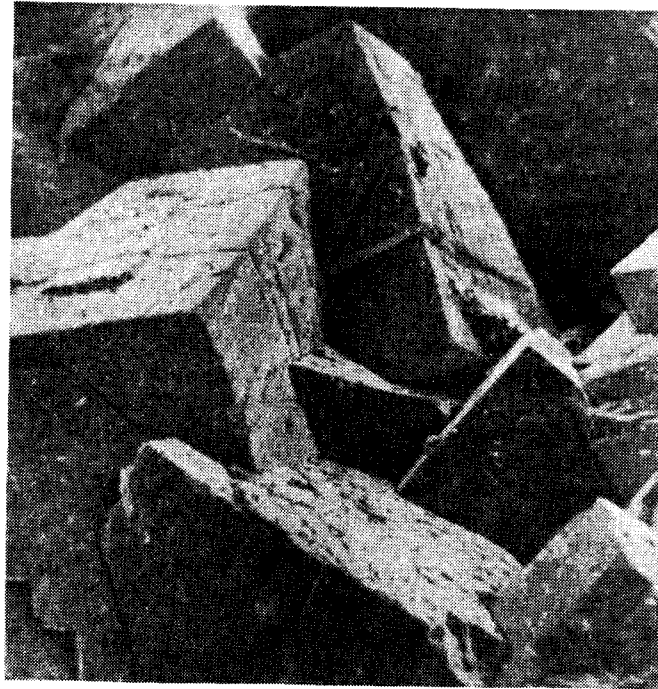


Рис. 2. Агрегат кубовидных и короткопризматических кристаллов ситинакита.

Fig. 2. Sitinakite aggregate.

РЭМ-фото, увел. 22.

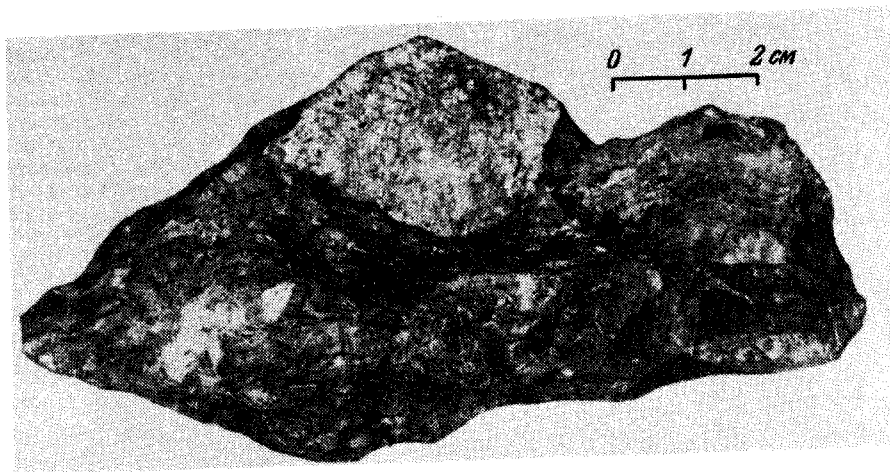


Рис. 3. Крупный бело-серый пластинчатый кристалл (псевдоморфоза) в плейчатом эгириновом агрегате, сложенный виноградовитом и ситинакидом (до 20 % по объему псевдоморфозы).
 Fig. 3. Big gray cristal (pseudomorphus) of sitinakite with vinogradovite.

Аналогичные кристаллы несколько меньших размеров были выявлены также в составе псевдоморфоз по неизвестному пластинчатому минералу размерами $0.6 \times 3 \times 4$ см, заключенных в существенно эгириновых частях пегматита (рис. 3). Псевдоморфозы сложены белым войлоком виноградовита, бледно-коричневыми и бесцветными кристаллами нового минерала (до 20 % по объему псевдоморфоз), отдельными тонкими иголками черного эгирина, редкими черными шариками органического вещества. Кроме этих псевдоморфоз в тонковолокнистой массе зеленого плейчатого и радиально-лучистого эгирина встречаются гнезда и отдельные крупнопризматические кристаллы черного эгирина, сыпь и мелкие гнезда мелкопластинчатого магнезиоастрофиллита, редкие крупные коричневые уплощенные призматические кристаллы шербаковита в срезе размерами до 3×1 см, гнезда $0.5 \times 0.5 \times 1$ см, сложенные мелкими сиреневыми сферолитами лоренценита, скопления крупных таблитчатых агрегатов до $0.4 \times 1 \times 4$ см плоскопризматического лампрофиллита, мелкие сноповидные и радиально-лучистые агрегаты бело-серого пектолита, редкие сиреневые кристаллы анкилита и зерна джерфишерита. Общим для гидротермалита и данного пегматита является крупноблоковая их внешняя часть, сложенная желто-зеленым калиевым полевым шпатом и темно-серым нефелином.

Несколько иная минеральная ассоциация сопровождается новым минералом еще в одном пегматите. Здесь пространство между крупными блоками калиевого полевого шпата выполнено радиально-лучистыми и шестоватым белым пектолитом, радиально-лучистым коричневым лампрофиллитом, длинными призматическими кристаллами черного эгирина, сыпью и гнездами вилломита и редкими скоплениями ринкита. Новый минерал встречен в составе темно-коричневых пластинчатых агрегатов размерами $0.4 \times 1 \times 2$ см, заключенных в пектолите, и представляющих собой псевдоморфозы, состоящие из пластинок биотита, сростков кристаллов ситинакита и зерен ненадкевичита.

В последних двух ассоциациях ситинакит является вторичным гидротермальным минералом, замещающим ранние титаносиликаты пегматитов. Наиболее вероятными среди первичных минералов могут быть шербаковит, ломоносвит и ненадкевичит, часто встречающиеся в пегматитах в виде пластинчатых выделений.

Ситинакит представлен хорошо образованными кубовидными и короткопризматическими кристаллами (рис. 2) преимущественно светло-коричневого

цвета с бледно-розовым оттенком, реже — бесцветными. Блеск их стеклянный. Цвет черты белый. Флюоресценцией минерал не обладает. Твердость микро-вдавливания 301—412 кг/мм² при нагрузке 30—50 г, средняя 356 кг/мм², что соответствует примерно 4.5 по шкале Мооса. Минерал хрупкий. Спайность совершенная по {100}, отдельность по {001}. Излом ступенчатый. Плотность, измеренная в разбавленной жидкости Клеричи и методом поплавок — 2.86 (6) г/см³, вычисленная по правилу Гладстона—Дейла — 2.88 г/см³, рассчитанная на эмпирическую формулу — 2.87 г/см³ (при объеме элементарной ячейки $V=739.7 \text{ \AA}^3$, определенном по данным монокристалльных исследований) и 2.89 г/см³ (при $V=735.3 \text{ \AA}^3$, вычисленном по параметрам элементарной ячейки, уточненным по рентгенограмме порошка). В воде и кислотах (HCl и HNO₃) при комнатной температуре не растворяется. Минерал одноосный, положительный $N_o=1.780$ (3), $N_e=1.988$ (3). Характерна аномальная двуосность ($2V=10-11^\circ$).

Методами Лауэ и качания установлена принадлежность ситинакита к тетрагональной сингонии с пространственной группой $P4_2/mct$ и определены параметры элементарной ячейки: $a=7.819$ (2), $c=12.099$ (4), A , $V=739.7$ (4) A^3 , $Z=2$, $c : a=1 : 0.646$. Рентгенограмма порошка нового минерала индивидуальна (табл. 1). Уточненные по ней параметры элементарной ячейки следующие: $a=7.821$ (2), $c=12.021$ (3) A , $V=735.3 \text{ \AA}^3$. В рамках пространственной группы $P4_2/mct$ была выполнена расшифровка структуры (Соколова, 1989) ситинакита (автодифрактометр PI Syntex MoK α -излучение, графитовый монохроматор), в которой четверки реберно-связанных Ti-октаэдров образуют кластеры $[\text{Ti}_4\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_4]$, объединенные через общие вершины в новый тип октаэдрической колонки $[\text{Ti}_4\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_2]_\infty [001]$. Ортотетраэдры $[\text{SiO}_4]$ связывают колонки в смешанный Ti-Si-каркас, прошитый вдоль диагоналей $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ цепочками из искаженных Na-октаэдров. Атомы K и H₂O статистически заполняют позиции в каналах цеолитового характера $[001]$ с сечением =5 A . $R=4\%$.

В связи с оптической двуосностью нового минерала его структура уточнялась также и в рамках ромбической пространственной группы $Pcc2$. При сопоставимых R -факторах такое понижение симметрии привело к уменьшению числа независимых рефлексов, приходящихся на каждый уточненный параметр, и к неудовлетворительным значениям тепловых поправок некоторых атомов O каркаса (отрицательные или близкие к нулю значения). Однако можно предположить понижение симметрии до ромбической в образцах с большим содержанием в качестве примеси «тяжелых» атомов Nb и с упорядоченным их распределением по двум октаэдри-

Таблица 1
Результаты расчета рентгенограммы порошка ситинакита
Results of X-ray diagram calculation

l	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl
100	7.84	7.82	100
100	6.02	6.01	002
40	5.04	5.02	111
20	4.77	4.77	102
30	3.91	3.91	200
10	3.49	3.50	210
50	3.36	3.36	211
80	3.25	3.24	113
50	2.805	2.805	104
20	2.767	2.765	220
40	2.643	2.641	114
60	2.608	2.607	300
30	2.475	2.473	310
30	2.427	2.422	311
20	2.385	2.383	204
10	2.106	2.105	313
10	2.035	2.035	224
70	2.003	2.003	006
10	1.970	1.969	304
20	1.955	1.955	400
30	1.942	1.941	106
30	1.895	1.897	410
20	1.859	1.859	402
30	1.638	1.639	404
10	1.604	1.604, 1.603	414, 423
10	1.591	1.589	306
10	1.563	1.564	430
10	1.541	1.542	217
10	1.520	1.521	511
10	1.457	1.457	433
10	1.433	1.432	513
10	1.410	1.411	317
20	1.399	1.399	406
10	1.380	1.381	128

Примечание. Условия съемки: диф монохроматор.

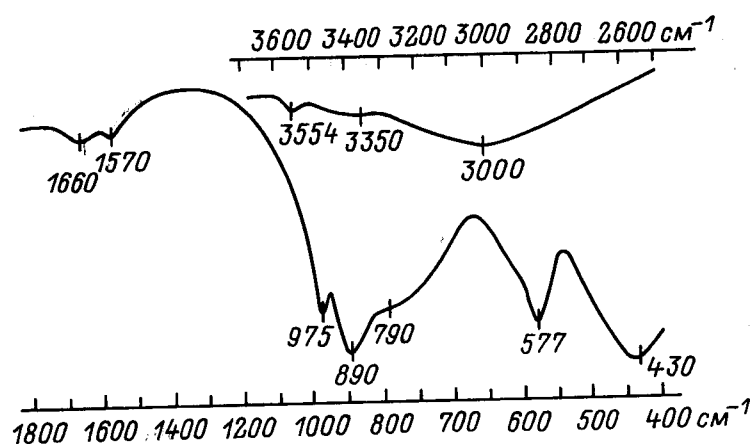


Рис. 4. ИК-спектр ситинакита (получен на ИК-спектрометре UR-20).
Fig. 4. IR-spectrum of sitinakite.

ческим позициям Ti. В рассматриваемом случае anomальная двуосность связана, по-видимому, с локальным понижением симметрии при заполнении канала атомами K и молекулами H₂O.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 4), в ситинаките присутствуют молекулы H₂O, и OH-группы (полосы поглощения 1660, 3000, 3350 и 3354 см⁻¹).

По данным термогравиметрического анализа от 180 до 700 °C удаляется 8.5 % H₂O, от 700 до 1000 °C — медленно еще 3.2 %. Суммарная потеря составляет 11.7 %. На кривой ДТА эндо- и экзотермические эффекты не выявлены. Однако прокаливание минерала при фиксированных температурах и последующее рентгенографическое исследование прокаленного материала показали, что до 400 °C никаких изменений в структуре минерала не происходит. При 500 °C на рентгенограмме почти не остается линий (минерал аморфизуется). От 600 до 1000 °C прокаленный материал дает рентгенограмму, иден-

Таблица 2

Химический состав (мас.%) ситинакита
Chemical content (мас.%)

Компонент	Зерно 1	Зерно 2	Зерно 3	Среднее
Na ₂ O	10.46	10.98	10.94	10.79
K ₂ O	5.40	4.78	4.60	4.93
CaO	0.05	0.05	0.04	0.05
SrO	0.89	0.99	1.01	0.96
BaO	0.41	0.78	0.54	0.58
Ce ₂ O ₃	0.13	0.11	0.12	0.12
Fe ₂ O ₃	0.08	0.15	0.25	0.16
Nb ₂ O ₅	3.87	5.78	5.50	5.05
Ta ₂ O ₅	0.07	0.05	0.02	0.05
TiO ₂	47.59	45.94	46.50	46.68
ZrO ₂	0.00	0.10	0.14	0.08
SiO ₂	17.71	17.71	17.98	17.80
H ₂ O	—	—	—	11.7
Сумма	86.66	87.42	87.64	98.95

Примечание. H₂O определена термогравиметрическим методом.

тичную рентгенограмму искусственного соединения $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ (ASTM, 1961). Прокаленное до 1000°C вещество ситинакита становится молочно-белым, но сохраняет исходную форму кристаллов. При 1100°C первичный кристалл разваливается на множество мельчайших игольчатых черных кристалликов с сильным алмазным блеском. Рентгенограмма их соответствует рутилу.

Химический состав ситинакита (табл. 2) определен на микроанализаторе MS-46 фирмы Cameca с использованием следующих эталонов: вадент (K), лоренцит (Na и Si), рутил (Ti), металлический ниобий (Nb), металлический тантал (Ta), металлический цирконий (Zr), гематит (Fe), диопсид (Ca), апатит (Sr), барит (Ba), Ccs (Ce). Пересчет результатов анализа на 18 атомов кислорода приводит к эмпирической формуле $(\text{Na}_{2,28}\text{K}_{0,68}\text{Sr}_{0,06}\text{Ba}_{0,02}\text{Ca}_{0,01})_{3,05} \cdot (\text{Ti}_{3,82}\text{Nb}_{0,25}\text{Fe}_{0,01})_{4,08}\text{Si}_{1,94}\text{O}_{13}(\text{OH}_{0,54}\text{O}_{0,46}) \cdot 3,98\text{H}_2\text{O}$. В упрощенном виде $\text{Na}_2 \cdot \text{KTi}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Идеализированная кристаллохимическая формула по данным структурных исследований — $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ti}_4\text{O}_5(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{K}(\text{H}_2\text{O})_2$. Ранее некоторые данные по ситинакиту, независимо обнаруженному в ряде точек центральной дуги Хибинского массива, приведены под условным названием М46 в работе А. П. Хомякова (1990).

По химическому составу, рентгеноструктурным, оптическим и другим данным аналогов ситинакита среди известных минералов и искусственных соединений не обнаружено.

Авторы выражают глубокую благодарность за помощь при выполнении настоящей работы А. В. Волошину, Я. А. Пахомовскому, К. И. Полякову, А. Ю. Бахчисарайцеву, А. Н. Богдановой, С. Н. Бритвину, Г. М. Нерадовской, В. Н. Яковенчуку.

Образцы с ситинакитом находятся в Горном музее (С.-Петербург) и Геологическом музее Кольского научного центра АН СССР (Апатиты).

Список литературы

- Соколова Е. В., Расцветаева Р. К., Андрианов В. И., Егоров-Тисменко Ю. К., Меньшиков Ю. П. Кристаллическая структура нового природного титаносиликата натрия // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 1. С. 114—117.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- American Society on Testing and Materials (ASTM). The eleventh set inorganic of the Powder Diffraction File. 1961. N 11-289.

Геологический институт
Кольского научного центра РАН
Апатиты

Поступила в редакцию
15 июля 1991 г.

Московский университет
Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ)
Москва