

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.6
© 1995 г.

Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ, Дж. ФЕРРАРИС, Г. ИВАЛЬДИ,
д. чл. Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, д. чл. С. В. СОБОЛЕВА

НАФЕРТИСИТ $\text{Na}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_6[\text{Ti}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{34}](\text{O}, \text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ С НОВЫМ ТИПОМ ЛЕНТОЧНОГО КРЕМНЕКИСЛОРОДНОГО РАДИКАЛА¹

A. P. KHOMYAKOV, G. FERRARIS, G. IVALDI, G. N. NECHELYUSTOV, S. V. SOBOLEVA.
NAFERTISITE $\text{Na}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_6[\text{Ti}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{34}](\text{O}, \text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
A NEW MINERAL WITH A NEW TYPE OF BANDED SILICATE RADICAL

The mineral occurs in the hyperagpaitic pegmatites of the Khibiny massif (Kola Peninsula) as fine-fibrous light-green aggregates up 5–10 cm across. Luster: vitreous, silky. Hardness: 2–3. Density: 2.7 g/cm³. Optically biaxial, (–) $2V = 75^\circ$, $n_D = 1.627$, $n_M = 1.667$, $n_G = 1.693$. Strong pleochroism in shades of brownish–green. Monoclinic, $A2/m$, $a = 5.353$, $b = 16.176$, $c = 21.95 \text{ \AA}$, $\beta = 94.6^\circ$, $Z = 2$. The crystal structure contains a previously unknown type of silicate radical – a band with width of six Si-O-tetrahedra, whose presence enables nafertisite to be defined as the first titanosilicate having an intermediate structure between the chain and layer structural arrays. A new polysomatic series of heterophyllosilicates has been distinguished in which nafertisite acts as the connecting link between the mica-like titanosilicates (such as bafertisite and astrophyllite) and the normal micas.

Существование многорядных (строенных, учетверенных и т. д.) кремнекислородных лент в силикатах долгое время считалось проблематичным, пока такие ленты не обнаружили в биопириболах (Veblen, Buseck, 1979). Тем самым в арсенале бесконечных кремнекислородных радикалов был восполнен пробел между одиночными и сдвоенными цепочками (пироксеновыми, амфиболовыми и т. п.), с одной стороны, и плоскими слюдяными сетками, рассматриваемыми как бесконечное число „полимеризовавшихся“ параллельных лент или цепочек, – с другой. Аналогичное „недостающее звено“ (по Белову, 1976) характеризовало слюдоподобные титаносиликаты, в которых до недавнего времени (Пятенко и др., 1976) господствовали лишь два относительно простых типа кремнекислородных радикалов, объединяющихся в слои через шеренги Ti-октаэдров. Это диортогруппы Si_2O_7 в бафертисите, сейдозерите, ринките и целом ряде других родственных им Ti, Nb, Zr-силикатов и разветвленные пироксеновые цепочки шириной в четыре Si-тетраэдра в минералах группы астрофиллита. Однако недавно (Ferraris e. a., 1994) в одном из природных титаносиликатов удалось обнаружить более сложный линейный радикал ранее неизвестного типа – разветвленную амфиболовую ленту шириной в шесть Si-тетраэдров. Последняя установлена при изучении структуры описываемого ниже нового минерала, названного нафертиситом (nafertisite) по главным

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 18 мая 1994 г.

катионам химической формулы (Na, Fe, Ti, Si) и по наличию тесной связи со структурным аналогом бафертиситом. Важнейшим итогом изучения нафертисита явилось выделение полисоматической серии минералов, объединяющей слюдopodobные титаносиликаты с обычными слюдами, причем новая полисоматическая серия строится по механизму, известному в биопириболах. По своей значимости открытие „нафертиситовой ленты” оказалось, таким образом, во многом сравнимым с открытием упомянутых выше многомерно-ленточных кремнекислородных радикалов.

Нафертисит обнаружен А. П. Хомяковым на горе Кукисвумчорр Хибинского массива (Кольский полуостров, Россия), в буровом керне с глубины 224 м от поверхности. На указанном интервале скважиной вскрыты пегматитовые породы существенно калишпатового состава, содержащие также щелочной амфибол, эгирин, нефелин, содалит, канкринит, пектолит, эвдиалит, мозандрит, кальцит, бербанкит, эвальдит, виллиомит и молибденит. По набору перечисленных минералов эти породы могут быть отнесены к ультраагпаитовым пегматитам и гидротермалитам – особому типу интенсивно минерализованных пегматоидных образований, пересыщенных щелочными, летучими и редкими элементами (Хомяков, 1990; Кхотуяков, 1995).²

Описываемый минерал встречается в локальном участке керна в виде нескольких неправильной формы обособлений размером до 5–15 мм, приуроченных к интерстициям кристаллов полевого шпата. Представлен параллельно-волокнистым (асбестовидным) агрегатом. Волокна толщиной 0.01–0.1 мм ограничены плоскостями совершенной спайности (010) и (001), уплощены по (001) и вытянуты вдоль оси *a*. Цвет минерала темный травяно-зеленый. Просвечивает, под микроскопом прозрачный. Блеск стеклянный, шелковистый. Излом волокнистый. Твердость 3 по шкале Мооса. Плотность, измеренная микрометодом, 2.7 (1) г/см³, вычисленная для эмпирической формулы 2.74 г/см³. Минерал сохраняет стабильность в 50 %-ных растворах HCl и HNO₃, что отличает его от внешне сходного ершовита (Хомяков и др., 1993), легко разлагающегося слабокислыми растворами. Своим внешним обликом нафертисит напоминает также магнезиальный астрофиллит и поздний волокнистый эгирин.

Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления определены иммерсионным методом: $n_p = 1.627$ (2), $n_m = 1.667$ (2), $n_g = 1.693$ (2). Угол $2V$, измеренный на федоровском столике, 75 (2)°, вычисленный 76 °. Средняя дисперсия: $r < v$. Погасание волокон прямое, удлинение положительное. Оптическая ориентировка: $b = n_m$, $a \approx n_g$, $c \wedge n_p = 5$ ° в тупом углу β . Плоскость оптических осей (010). Сильно плеохроирует: n_g – темно-зеленый, n_m – зеленый, n_p – красновато-коричневый; схема абсорбции: $n_g > n_m \gg n_p$. В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует.

ИК-спектр минерала (рис. 1) содержит следующие максимумы поглощения (подчеркнуты наиболее сильные, аналитик Н. В. Чуканов, в см⁻¹): 431, 564, 659, 690пл, 924, 998, 1057, 1629, 1660пл, 3370, 3585, 3640пл. По общему характеру данный спектр довольно близок ИК-спектрам астрофиллита и бафертисита, однако в сравнении с последними для него характерны повышенные значения частот Si–O-валентных колебаний (924–998–1057 см⁻¹ против 937–988–1054 в астрофиллите и 875–930–1025 см⁻¹ в бафертисите). Смещение полос поглощения в высокочастотную область коррелирует с усложнением кремнекислородных радикалов титаносиликатов в ряду бафертисит–астрофиллит–нафертисит и хорошо увязывается со статистическими данными о подобной корреляции в силикатах и алюмосиликатах (Чуканов, 1995).

² Работа 1995 г. содержит предварительное описание нафертисита, условно обозначенного как M71.

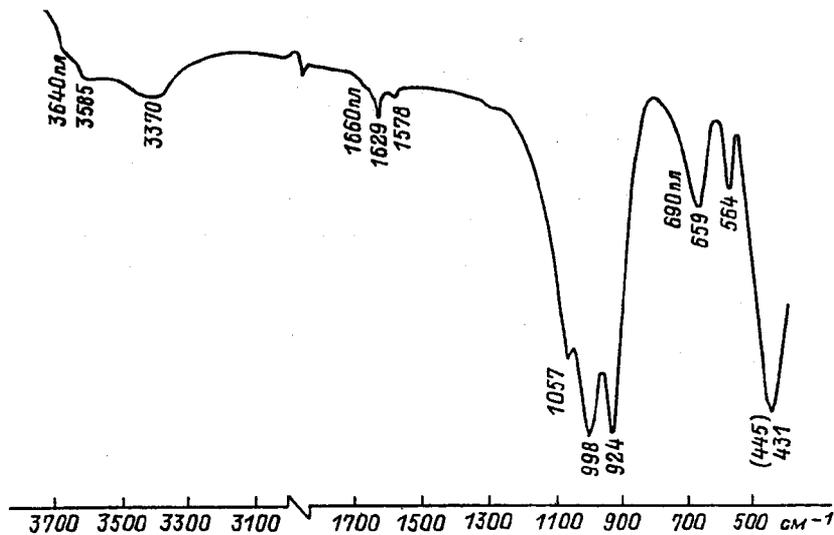


Рис. 1. Инфракрасный спектр нафертисита.

Fig. 1. Infrared-absorption spectrum of nafertisite.

Химический состав минерала (табл. 1) исследован Г. Н. Нечелюстовым на рентгеновском микроанализаторе Superprob-733. Анализировался состав пяти зерен с использованием следующих стандартов: чкаловит (Na), микроклин (K, Si), диопсид (Mg), родохрозит (Mn), алмадин (Fe), анатаз (Ti) и пироклор (Nb). Фтор и прочие элементы с атомным номером больше 8 не обнаружены. Содержания воды, двух- и трехвалентного железа определены методами „мокрой” химии. При выводе формулы минерала из полученных результатов приняты во внимание данные структурного анализа (см. ниже), согласно которым часть Fe^{3+} изоморфна с Fe^{2+} в октаэдрической позиции, другая часть Fe^{3+} изоморфна с Si^{4+} в тетраэдрической позиции, а общее число атомов кислорода, приходящихся на формульную единицу, равно 43. С учетом этих и некоторых других структурных данных результаты табл. 1 после пересчета на O-43 можно представить эмпирической формулой $(Na_{2.47}K_{0.56})_{\Sigma 3.03}(Fe_{4.68}^{2+}Fe_{1.27}^{3+}Mg_{0.51}Mn_{0.18})_{\Sigma 6.64}(Ti_{1.67}Al_{0.41}Nb_{0.04})_{\Sigma 2.12}(Si_{10.36}Fe_{1.64}^{3+})_{\Sigma 12}O_{35.02}(OH)_2 \cdot 5.97H_2O$. Упрощенная формула $(Na, K)_3(Fe^{2+}, Fe^{3+})_6[Ti_2(Si, Fe^{3+})_{12}O_{30}(O, OH)_4](OH, O)_7 \cdot 2H_2O$. Идеализированная формула $Na_2Fe_5^{2+}Fe^{3+}[Ti_2Si_{12}O_{34}]O(OH)_6 \cdot 2H_2O$.

Присутствие в нафертисите железа в двух разных валентных состояниях подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии (спектрометр ЯГРС-4М, источник Co^{57} , матрица Cr , аналитик В. В. Коровушкин). Мессбауэровский спектр минерала (рис. 2) представляет собой асимметричный дублет с уширенными пиками, который оказалось возможным разложить на два дублета от Fe^{2+} и два дублета от Fe^{3+} . Дублеты от Fe^{2+} имеют изомерный сдвиг $\delta = 1.4$ мм/с относительно нержавеющей стали и квадрупольное расщепление $\Delta = 2.52$ и 1.63 мм/с; дублеты от Fe^{3+} имеют изомерный сдвиг 0.75 мм/с и квадрупольное расщепление 0.65 и 1.20 мм/с соответственно. Площади дублетов, как и приведенные выше данные „мокрой” химии, указывают на существенное преобладание в составе минерала Fe^{2+} над Fe^{3+} .

Изучение нафертисита рентгенографическими и другими дифракционными методами выполнено Дж. Феррарисом с соавторами (Ferraris e. a., 1994, 1995).

Таблица 1

Химический состав нафертисита (мас. %)
Chemical composition of nafertisite (% wt)

Компонент	Содержание в пяти зернах		O = 43
	пределы вариаций	среднее	
Na ₂ O	4.10–5.45	4.78	2.47
K ₂ O	1.57–1.68	1.64	0.56
MgO	0.93–1.42	1.28	0.51
MnO	0.64–0.90	0.79	0.18
FeO _{общ.}	33.80–35.75	34.80	—
FeO*	—	21.04	4.68
Fe ₂ O ₃ *	—	14.53	2.91
Al ₂ O ₃	1.15–1.50	1.32	0.41
SiO ₂	38.32–39.52	38.92	10.36
TiO ₂	8.13–8.50	8.32	1.67
Nb ₂ O ₅	0.24–0.40	0.33	0.04
H ₂ O*	—	7.85	13.94
Сумма	—	100.80	—

Примечание. Микрозонд. Аналитик Г. Н. Нечелостов. Звездочкой * отмечены компоненты, определенные методами „мокрой“ химии (аналитик А. В. Мартынова).

В табл. 2 представлена рентгенограмма порошка минерала, по которой его не удалось отождествить ни с одним из известных природных или искусственных соединений. Монокристалльными методами (вращение, 4-кружный гониометр, электронная микродифракция) установлена принадлежность нафертисита к моноклинной системе, пространственная группа $A2/m$. Параметры элементарной ячейки, уточненные по рентгенограмме порошка, имеют следующие значения: $a = 5.353$ (4), $b = 16.176$ (12), $c = 21.95$ (2) Å, $\beta = 94.6$ (2), $v = 1895$ Å³, $Z = 2$.

К сожалению, все исследованные монокристаллы оказались несовершенными и практически непригодными для рентгеноструктурного анализа. В связи с этим данные о кристаллической структуре нафертисита, полученные к настоящему времени, носят характер модели, которая удовлетворительно согласуется с химией, морфологией нового минерала, направлениями плоскостей спайности, положением полос Si–O-валентных колебаний в ИК-спектре, а также с интенсивностями рентгендифракционных спектров. Модель построена главным образом на основе сопоставления изученного титаносиликата с его аналогами – бафертиситом $Ba_2(Fe, Mn)_4[Ti_2Si_4O_{14}]O_2(OH)_4$ ($a = 5.36$, $b = 6.80$, $c = 10.98$ Å, $\beta = 94^\circ$) и астрофиллитом $(K, Na)_3(Fe, Mn)_7[Ti_2Si_8O_{24}]O_2(OH)_5$ ($a = 5.36$, $b = 11.76$, $c = 21.08$ Å, $\alpha = 85.13$, $\beta = 90.00$, $\gamma = 103.22^\circ$). Согласно предложенной модели (рис. 3), в основе строения нафертисита лежат трехслойные НОН слюдоподобные пакеты, в которых сердечник (O) из Fe-октаэдров обрамлен с обеих сторон гетерогенными слоями (H) из лент Si-тетраэдров и Ti-октаэдров, а в разрывах между пакетами локализуются щелочные катионы и молекулы воды. Аналогичные структурные элементы определяют строение бафертисита, астрофиллита и слюд, что позволяет объединить сравниваемые минералы в полисоматическую серию VMn , составленную из следующих (010) модулей: В (бафертиситоподобный модуль) = $(A, \square)_2(Fe, \square)_4[X_2T_4O_{14}]\{O', \square\}_6$, М (слюдоподобный модуль) = $(A, \square)(Fe, \square)_3[T_4O_{10}]\{O''\}_2$, где А (катионы межпакетного слоя) = Na, K, Ba, Sr, ...; Ме (октаэдрические катионы сердечника) = Fe^{2+} ,

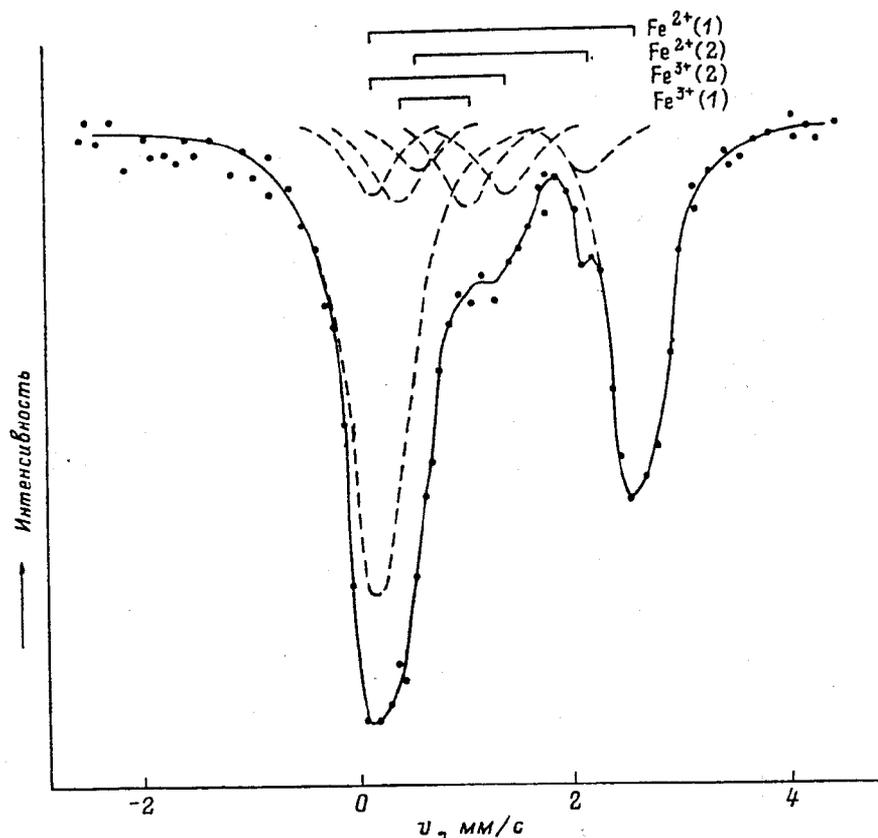


Рис. 2. Мессбауэровский спектр нафертисита.

Fig. 2. Mössbauer spectrum of nafertisite.

Mn, Mg, Ca, Fe³⁺, ...; X (октаэдрические катионы H-слоя) = Ti (основной), Nb, Zr, Al, ...; T (тетраэдрические катионы H-слоя) = Si (основной), Fe³⁺, Al, ...; O' (= O, OH, H₂O) и O'' (= O, OH) кислородные группировки, не связанные с тетраэдрическими катионами (Si); □ = вакансии. Общая формула минералов данной серии имеет вид (A, □)_{2+2n}(Me, □)_{4+3n}[X₂T_{4+4n}O_{14+10n}]{O', O'', □}_{6+2n}. Бафертисит, астрофиллит и нафертисит являются членами серии (полисомами) с n = 0, 1 и 2 соответственно.

Все члены рассматриваемой гетерослоистой полисоматической серии имеют параметры a и c, близкие или кратные соответствующим параметрам слюды, но различаются величиной параметра b, который для каждого последующего члена серии возрастает в сравнении с предыдущим на ≈ 4.7 Å, т. е. на толщину элементарного (010) слюдяного модуля, равную ширине пироксеновой цепочки. Если рассматривать кристаллические структуры перпендикулярно слоям HOH, то структура нафертисита отличается от таковых астрофиллита и бафертисита внедрением соответственно одного и двух (010) слюдоподобных модулей между соседними бафертиситовыми. Внедрение трех и более слюдяных модулей позволяет описать структурные модели возможных новых представителей полисоматической серии. Данная серия строится по механизму, известному в полисоматической серии биопириболов, с которыми ее сближает наличие общего слюдяного модуля. В то же время она связана с полисоматической серией сейдозерит-накафит (Егоров-

Результаты расчета рентгенограммы порошка нафертисита
X-ray powder diffraction data for nafertisite

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
30	13.00	011	20	2.641	$\bar{2}02$
100	10.94	002	15	2.547	153
<5	8.06	020	15	2.480	$\bar{1}37, \bar{2}04, \bar{1}46$
5	6.54	022	<5	2.385	$\bar{1}55$
5	5.50	004	5	2.332	162, 204
<5	5.23	031	5	2.291	155
15	4.44	120	5	2.242	$\bar{2}06$
<5	4.33	033, $\bar{1}13$	5	2.193	240, 0.0.10
5	4.03	040, 122, 113, $\bar{1}04$	5 ш	2.116	$\bar{1}57, \bar{2}17$
5	3.80	$\bar{1}31$	10 ш	2.045	206, $\bar{1}66, 148,$ 157
10 ш	3.638	006	5	1.7839	159, 168, 1.4.10
10	3.571	$\bar{1}24$	5	1.7479	$\bar{2}0, \bar{1}0, \bar{2}71$
10	3.330	124	<5	1.7342	$\bar{3}22, 271, 1.3.11$
5	3.245	044, 140	10 ш	1.6184	$\bar{1}4, \bar{1}2, 0.10.0$
5	3.040	017	<5 ш	1.6000	0.10.2, 1.6.10
5	2.790	135	10 ш	1.5629	$\bar{3}51$
25	2.728	008, 151, 144	5	1.5462	351, $\bar{3}53$

Примечание. Условия съемки: камера Гинье, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, внутренний стандарт кварц, ш — широкая линия, индексы линий прокорректированы по массиву отражений, полученному от монокристалла нафертисита на 4-кружном автодифрактометре, интенсивности оценивались визуально.

Тисменко, Соколова, 1990), включающей большое число титаносиликатов с трехслойным НОН пакетом бафертиситового типа.

Возвратимся к модели строения нафертисита (рис. 3). Соответствующая ей структурная формула минерала может быть представлена в виде $(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_6\{\text{Ti}_2\text{O}_4[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]\}(\text{OH}, \text{O})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где квадратными скобками выделен новый кремнекислородный радикал ленточного типа шириной в шесть Si-тетраэдров, а фигурными — новый гетерослоистый титаносиликатный радикал, представляющий собой чередование вдоль оси *b* указанных кремнекислородных лент с [100] шеренгами связывающих их Ti-октаэдров. Наличие в структуре нафертисита впервые обнаруженной в силикатах разветвленной амфиболовой ленты является наиболее примечательной особенностью строения этого минерала, который можно рассматривать в качестве родоначальника титаносиликатов и их аналогов со структурами, промежуточными между цепочечными и слоистыми.

Нафертисит является продуктом гидротермальной стадии кристаллизации пегматитового расплава-раствора. Он встречается в единственной точке Хибинского массива в виде нескольких небольших по размеру выделений и, вероятно, представляет собой минералогическую редкость.

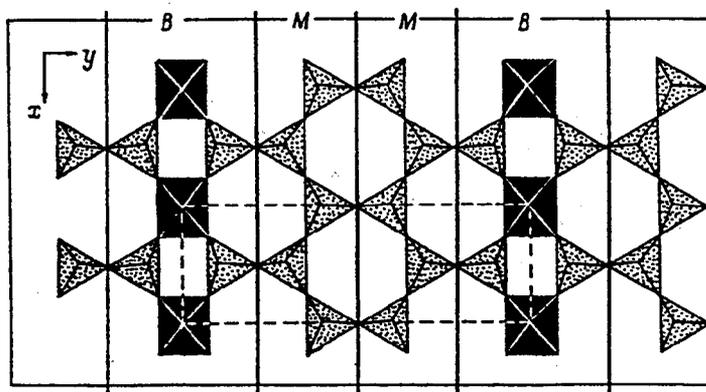


Рис. 3. Гетерогенный слой из Si-тетраэдров и Ti-октаэдров в кристаллической структуре нафертисита.

Прямые линии обозначены границы бафертиситовыми (В) и плодopodobными (М) модулями.

Fig. 3. Heterogeneous sheet of Si-tetrahedra and Ti-octahedra in the crystal structure of nafertisite.

Эталоны нафертисита переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана, Москва (рег. № 1487/1) и Региональный музей естественной истории, Турин.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Коровушкину, И. М. Марсий, А. В. Мартыновой, В. Ф. Недобой и Н. В. Чуканову за помощь в получении некоторых важных характеристик изученного минерала. Исследования, изложенные в настоящей работе, выполнены при частичной финансовой поддержке по гранту МВЕ300 Международного научного фонда и Правительства Российской Федерации и по гранту Министерства иностранных дел Италии.

Список литературы

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. С. 149.
- Егоров-Тисменко Ю. К., Соколова Е. В. Структурная минералогия гомологического ряда сейдозерит-накафит // Минер. журн. 1990. Т. 12. № 4. С. 40-49.
- Пятенко Ю. А., Воронков А. А., Пудовкина З. В. Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука, 1976. 155 с.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Хомяков А. П., Меньшиков Ю. П., Расцветова Р. К., Нечелюстов Г. Н. Ершовит $\text{Na}_4\text{K}_3(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал // ЗВМО. 1993. № 1. С. 116-120.
- Чуканов Н. В. О инфракрасных спектрах силикатов и алюмосиликатов // ЗВМО. 1995. № 3. С. 80-86.
- Ferraris G., Khomyakov A. P., Soboleva S. V., Belluso E., Ivaldi G., Pavese A. The new titanosilicate nafertisite as member of a polysomatic series which includes mica // Abstracts of the 16th Gen. Meet. Intern. Mineral. Assoc. Pisa, 4-9 September 1994. P. 117.
- Ferraris G., Ivaldi G., Khomyakov A. P., Soboleva S. V., Belluso E., Pavese A. Nafertisite, a new alkaline titanosilicate from Kola Peninsula: crystal structure and polysomatic series including mica // Eur. J. Miner. 1995.
- Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaite alkaline rocks. Clarendon Press. Oxford, 1995. 224 p.
- Veblen D. R., Buseck P. R. Chain width order and disorder biopyriboles // Amer. Miner. 1979. Vol. 64. N 7/8. P. 670-700.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов (ИМГРЭ), Москва
Туринский университет
Всероссийский научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС), Москва
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ),
Москва

Поступила в редакцию
27 июня 1995 г.