

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.0

© Д. чл. Ю. П. МЕНЬШИКОВ,* д. чл. А. П. ХОМЯКОВ,**
д. чл. Л. И. ПОЛЕЖАЕВА,* Р. К. РАСЦВЕТАЕВА***ШКАТУЛКАЛИТ $\text{Na}_{10}\text{MnTi}_3\text{Nb}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_2\text{F} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ –
НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹Yu. P. MENSHIKOV, A. P. KHOMYAKOV, L. I. POLEZHAIEVA, R. K. RASTSVETAIEVA.
SHKATULKALITE $\text{Na}_{10}\text{MnTi}_3\text{Nb}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_2\text{F} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – A NEW MINERAL

The mineral has been found in ultraaegpaitic pegmatites on the Alluaiv mount in Lovozersky massif (Kola peninsula). It forms small (0.5–1.0 mm) rectangular lamelles and tabulars, plicated mica-like aggregates (up to 1–3 cm) and cryptocrystalline porcelain-like masses developed over lamelles of vuonnemite as incomplete pseudomorphs. The mineral is colorless or silvery-white, light-rose or cream-coloured. In thin lamelles it is transparent, in thick ones – practically not. All the necessary data on its physical properties, chemical composition and crystal structure are presented in the paper. The mineral has been named according to the place of finding – „Shkatulka” lode – pegmatitic body with the unique mineralogy – a remarkable place in Lovozersky massif.

При изучении пегматитов горы Аллуайв Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) авторами (Ю. П. Меньшиковым и А. П. Хомяковым) был встречен слюдоподобный минерал, внешне сходный с эпистолитом, но отличающийся от последнего рентгенограммой порошка и рядом других существенных особенностей. Детальное исследование показало, что он представляет собой титаноиобосиликат, не имеющий прямых аналогов среди известных природных соединений. Новый минерал назван шкатулкалитом (shkatulkalite)² по месту находки в жиле „Шкатулка” – минералогически уникальном пегматитовом теле горы Аллуайв и Ловозерского массива в целом.

Указанная жила вскрыта горными выработками на значительной глубине от поверхности и представляет собой второе после жилы Юбилейной на горе Карнасурт (Буссен и др., 1978; Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995) крупное пегматитовое тело ультрааегпайтового типа, обнаруженное за последние годы ниже зоны выветривания. Жила, секущая пойкилитовые нефелино-содалитовые сиениты средней

* Геологический институт Кольского научного центра РАН, 184200, ул. Ферсмана, 14

** Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ), 121357, Москва, ул. Версаева, 15

*** Институт кристаллографии (ИК РАН), Москва.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93–05–8694).² Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 27 октября 1993 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 18 июля 1994 г. В более ранней публикации (Khomyakov, 1995) шкатулкалит условно обозначен как M75.

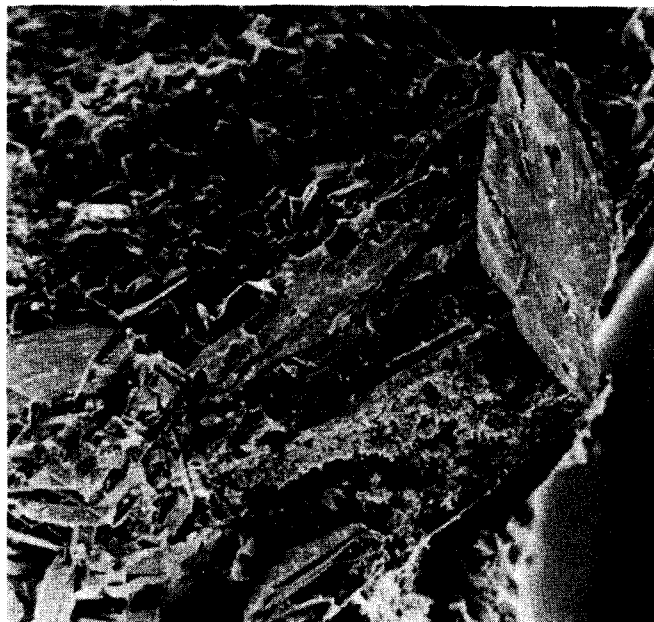


Рис. 1. Кристалл шкатулкалиита. Увел. 144.

Fig. 1. Shkatulkalite crystal.

части дифференцированного комплекса, имеет субвертикальное падение и прослежена по простиранию более чем на 20 м. Ее мощность в раздуже превышает 5 м, из которых около 2 м занимает уссингитовое ядро, сменяющееся по направлению к обоим залбандам зонами, мощностью до 1 м, существенно эгиринового и микроклинового состава. Во вмещающих нефелино-содалитовых породах вдоль контактов с жилой прослеживается зона мощностью 2–3 м, насыщенная гигантскими (длиной свыше 1 м и толщиной до 0.5 м) порфиробластами микроклина.

Как и жила Юбилейная, жила Шкатулка отличается чрезвычайным разнообразием минеральных видов. В ее составе установлено около 40 минералов, в том числе несколько новых, находящихся в процессе исследования. Наиболее характерные минералы жилы, включая шкатулкалиит, сконцентрированы в краевой части уссингитового ядра (чкаловит, тугтупит, вуоннемит, борнеманит, серандит, стенструпин, витусит, беловит, сидоренкит, клейофан, макатит и другие силикаты натрия) и примыкающей к ней части эгириновой зоны (ломаносовит, нептунит, эвдиалит и развивающиеся по нему псевдоморфозы высокощелочных цирконосиликатов – терскита, гейдоннеита, минералов семейства ловозерита и др.).

Шкатулкалиит представлен несколькими морфологическими разновидностями, наиболее типичными из которых являются: 1) очень мелкие (до 1 мм) прямоугольные пластинки и таблички (рис. 1), нарастающие на щетки кристаллов гмелинита и шабазита в пустотах уссингита; 2) плейчатые слюдоподобные агрегаты до 1–3 см, включенные в ломаносовит или нарастающие на сферолиты эгирина; 3) скрытокристаллические (0.01 мм) агрегаты, развивающиеся в виде неполных псевдоморфоз по крупным пластинам вуоннемита.

Детальное исследование минерала производилось на первой из перечисленных разновидностей, рассматриваемой авторами как голотип шкатулкалиита. Хотя такой материал имелся лишь в миллиграммовых количествах, он отличался

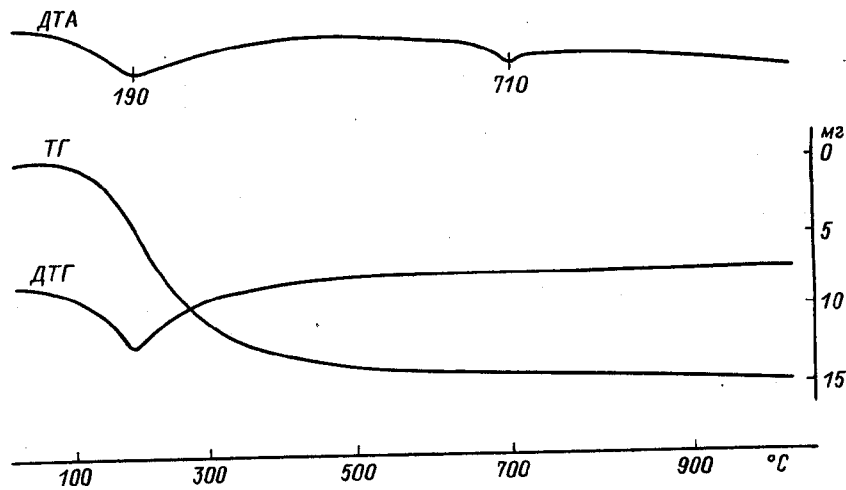


Рис. 2. Дериватограмма шкатулкалита.
 Навеска 137.5 мг, потеря массы 15.0 мг (10.9 %).
 Fig. 2. Derivatogram of shkatulkalite.

сравнительно высоким качеством кристаллов, тогда как две другие разновидности (котипы) характеризовались значительной фазовой неоднородностью и данные по ним привлекались в основном лишь как дополнительные.

В тонких пластинках шкатулкалит бесцветный, серебристо-белый, светлорозовый, прозрачный или просвечивает; в толстых пластинках – кремовый, в тонкозернистых псевдоморфозах по вуоннемицу – белый или слегка желтоватый, непрозрачный. Блеск перламутровый на плоскостях спайности, совершенная по (100). Спайность весьма совершенная по пластинчатости (001), совершенная по (100). Хрупкий. Твердость 3 по шкале Мооса. Плотность, определенная объеметрическим методом (метод М. М. Василевского), равна 2.70 (2) г/см³, вычисленная – 2.72 г/см³. Оптически двуосный, положительный. Показатели преломления определены иммерсионным методом: $n_p = 1.608$, $n_m = 1.630$, $n_g = 1.660 (\pm 0.002)$. Угол 2V,

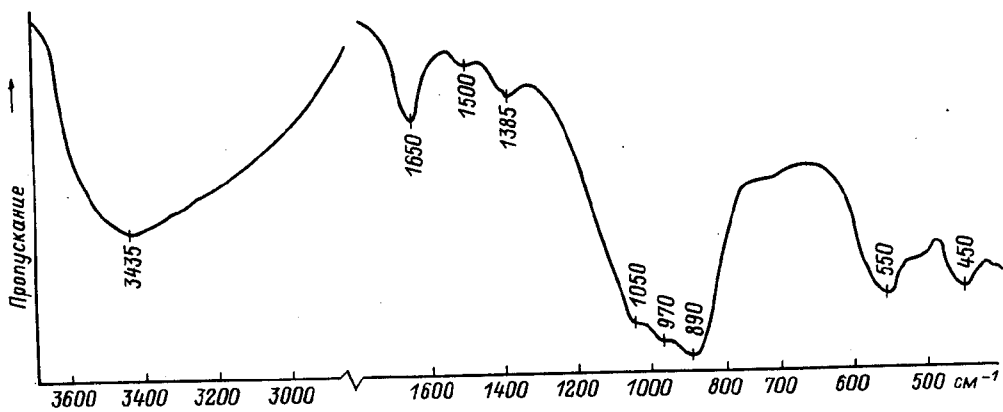


Рис. 3. ИК-спектр шкатулкалита.
 Fig. 3. IR spectrum of shkatulkalite.

Результаты расчета рентгенограммы порошка шкатулки
X-ray powder diffraction data for shkatulkaite

<i>I</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>
9	15.56	15.52	002	3	1.769	1.769	017	3	1.366	1.366	057				
5	7.78	7.76	004	4	1.728	1.769	2.2.11	2p	1.347	1.366	2.3.14				
2	7.16	7.18	010	4	1.728	1.730	2.1.14	2p	1.347	1.347	156				
3	5.35	5.31	101	4	1.728	1.726	315	2p	1.322	1.346	058				
6	5.16	5.17	006	4	1.714	1.724	0.0.18	2p	1.312	1.321	3.0.15				
5	4.34	4.34	110	3	1.678	1.713	305	1p	1.293	1.313	405				
1	4.20	4.20	016	3	1.665	1.679	306	1p	1.266	1.293	0.2.22				
3	4.08	4.09	113	3	1.665	1.676	1.0.18	1p	1.217	1.266	0.0.24				
1	3.93	3.93	113	3	1.625	1.666	315	1p	1.217	1.266	253				
1	3.86	3.88	008	5	1.625	1.664	2.0.14	1p	1.206	1.217	2.3.18				
1	3.59	3.59	020	2	1.618	1.626	0.3.14	1p	1.206	1.206	0.2.24				
2	3.43	3.42	116	2	1.618	1.625	321	1p	1.173	1.206	3.1.20				
1	3.22	3.24	116	2	1.618	1.624	322	1p	1.173	1.205	0.5.14				
1	3.11	3.11	019	3	1.591	1.619	2.2.12	1p	1.134	1.173	4.0.12				
10	3.11	3.10	0.0.10	3	1.591	1.618	323	2p	1.134	1.173	0.2.25				
4	3.001	2.998	120	3	1.552	1.592	049	2p	1.123	1.134	167				
2	2.920	2.923	122	5	1.528	1.592	1.3.13	2p	1.114	1.134	4.2.11				
7	2.850	2.851	123	5	1.528	1.551	0.1.19	2p	1.122	1.124	3.4.12				
5	2.728	2.727	200	<1	1.508	1.528	0.0.20	2p	1.115	1.124	2.1.24				
7	2.665	2.660	125	1	1.498	1.528	319	2p	1.108	1.122	2.0.26				
7	2.627	2.626	0.1.11	1	1.480	1.508	1.4.10	2p	1.108	1.115	168				
2	2.538	2.542	212	1	1.463	1.507	0.3.16	2p	1.075	1.115	4.2.12				
<1	2.491	2.490	212	2	1.463	1.499	240	2p	1.075	1.114	438				
3	2.441	2.441	127	2	1.444	1.497	2.1.16	2p	1.041	1.108	0.0.28				
<1	2.393	2.393	030	<1	1.444	1.482	3.0.11	2p	1.041	1.075	354				
2	2.306	2.306	215	<1	1.444	1.481	1.4.10	1p	1.041	1.075	511				
6	2.217	2.217	0.0.14	<1	1.428	1.464	328	1p	1.041	1.075	1.4.22				
4	2.166	2.167	222	<1	1.428	1.462	244	1p	1.041	1.075	4.2.14				
3	2.123	2.123	224	2	1.428	1.462	245	1p	1.041	1.041	521				
<1	2.060	2.062	224	2	1.428	1.445	1.4.11	1p	1.041	1.041	525				
1	2.038	2.038	136	2	1.428	1.443	331	1p	1.041	1.041	2.2.27				
1	2.015	2.015	225	2	1.428	1.429	052	1p	1.041	1.040	1.6.14				
1	1.987	1.987	137	2	1.409	1.427	335	1p	1.041	1.040	3.3.22				
2	1.957	1.956	2.1.11	2	1.409	1.409	334	1p	1.041	1.039	174				
3	1.938	1.940	0.0.16	<1	1.392	1.409	1.4.12	1p	1.041	0.9979	4.2.21				
4	1.832	1.833	2.1.11	<1	1.382	1.393	335	1p	1.041	0.9979	174				
6	1.795	1.794	040	<1	1.382	1.383	056	1p	1.041	0.9979	4.2.21				
						1.382	338								

Примечание. Условия съемки: камера РКУ 114.6 мм, FeK_α-излучение. Стандарт — NaCl. p — размытая линия.

Таблица 2

Химический состав шкатулкалиита (мас. %)
Chemical composition (wt. %) of shkatulkalite

Компонент	Зерно 1	Зерно 2	Зерно 3	Среднее	O + F + OH = 45
Na ₂ O	15.99	15.60	16.84	16.14	10.38
CaO	0.41	0.40	0.52	0.44	0.15
SrO	0.52	0.60	0.26	0.46	0.09
MnO	1.81	1.74	1.54	1.70	0.48
Fe ₂ O ₃	0.08	0.05	0.07	0.07	0.02
Al ₂ O ₃	0.28	0.24	0.21	0.24	0.09
SiO ₂	35.67	35.58	35.84	35.70	11.84
TiO ₂	11.03	11.23	11.09	11.12	2.77
Nb ₂ O ₅	21.84	21.72	22.22	21.93	3.29
F	-	-	-	0.94	0.99
H ₂ O	-	-	-	(11.66)	25.79
-O = F ₂	-	-	-	0.40	
Сумма				100.00	

измеренный на федоровском столике, равен 82 (1)°, вычисленный – 83°. Средняя дисперсия $r < v$. Ориентировка оптической индикатрисы: $b = Nm$, $aNg = 7^\circ$ в тупом углу β . На термограмме (вторая разновидность, рис. 2) проявлены два четких эндотермических эффекта 190 и 710°C, отвечающих соответственно дегидратации и плавлению вещества. Потеря массы до 1000°C составила 10.9%. При комнатной температуре минерал не взаимодействует с 10 %-ными HCl и HNO₃, а также с водой. В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует. ИК-спектр (рис. 3) содержит полосы поглощения 3435, 1650 (ОН, H₂O), 1050, 970, 890, 555 и 450 см⁻¹, а также слабые дополнительные пики карбонат-ионов (область 1500–1385 см⁻¹), вероятно, связанных с порошковатыми налетами соды – обычного вторичного продукта, развивающегося на кристаллах минералов из высокощелочных ассоциаций.

Рентгенографическое исследование минерала монокристалльными и порошковыми методами выполнено соответственно Р. К. Расцветаевой и Ю. П. Меньшиковым. Монокристалльными методами (Лауэ, качания, 4-кружный автодифрактометр Энраф-Нониус) для него установлена принадлежность к моноклинной системе: $a = 5.468$ (9), $b = 7.18$ (1), $c = 31.1$ (1) Å, $\beta = 94.0$ (2)°, $V = 1218$ (8) Å³, $Z = 1$. Отметим, что из найденных параметров два первых практически равны значениям a и b многих слюдоподобных титано-ниобосиликатов (лампрофиллит, минералы семейства ломоносовита и др.), а третий параметр можно представить как сумму значений с лампрофиллита (19.8 Å) и эпистолита (12.1 Å). Из-за плохого качества рефлексов более детальное изучение шкатулкалиита монокристалльными методами, включая рентгеноструктурный анализ, оказалось невозможным. Рентгенограмма порошка минерала индивидуальна (табл. 1). Погасаниям на ней соответствуют пространственные группы Pm , $P2$ и $P2/m$. Отчетливо фиксируется серия сильных и средних линий, отвечающих базальным отражениям типа (00 l) с четными значениями l . Наиболее интенсивные линии рентгенограммы (d , l , hkl): 15.56 (9) (002), 5.16 (6) (006), 3.11 (10) (019, 0.0.10), 2.850 (7) (123), 2.665 (7) (125), 2.627 (7) (0.1.11), 2.217 (6) (0.0.14), 1.795 (6) (040).

Химический состав шкатулкалиита исследован Л. И. Полежаевой на микроанализаторе MS-46 Самеса. Изучен состав трех зерен с использованием следующих

Сравнение шкатулкалиита с эпистолитом и мурманитом
Comparison of shkatulkalite with epistolite and murmanite

Параметр	Шкатулкалиит $\text{Na}_{10}(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{Ti}_3\text{Nb}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_2\text{F} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Эпистолит $\text{Na}_5\text{TiNb}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Мурманит $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$Pm, P2, P2/m$	$P1$	$P1$
a (Å), α	5.468, 90	5.41, 103	5.45, 96
b (Å), β	7.18, 94.0	7.08, 96	7.00, 100
c (Å), γ	31.1, 90	12.07, 89	11.94, 89
V (Å ³), Z	1218, 1	448, 1	445, 1
Наиболее интенсивные линии на рентгенограмме порошка, d (Å), I	15.56 (9) 5.16 (6) 3.11 (10) 2.850 (7) 2.665 (7) 2.627 (7)	5.86 (4) 4.40 (8) 2.98 (10) 2.75 (4) 2.60 (4) 2.18 (4)	13.50 (5) 11.00 (10) 5.65 (8) 3.80 (7) 2.86 (10) 2.28 (5)
D , г/см ³	2.70	2.88	2.64–2.88
H	3	1–2	1–2
n_p	1.608	1.610	1.682–1.702
n_m	1.630	1.650	1.712–1.770
n_g	1.660	1.682	1.745–1.839
$2V$	82 (+)	80 (–)	50–75 (–)
Цвет	Бесцветный, белый, серебристый, кремовый, розовый	Бесцветный, белый, серебристый, кремовый, розовый	Фиолетовый, розовый, желтый

эталон: Na – лоренценит, Ca – диоксид, Sr – стронциевый апатит, Mn и Nb – соответствующие металлы, Fe – Fe₂O₃, Al и Si – пироп, Ti – TiO₂; ускоряющее напряжение 22 и 31 кВ, ток 15 и 30 нА. В связи с нестабильностью минерала под зондом съемка производилась широким пучком (до 20 мкм) при одновременном ручном сканировании. Из-за ограниченного количества голотипного образца содержание воды в нем не определялось и принято равным дефициту суммы анализа,³ содержание F определено химическим методом в разновидности 2 (аналитик О. Г. Леханова). Полученные результаты (табл. 2) пересчитываются (при сумме анионов O + F + OH = 45 в безводной части) на эмпирическую формулу Na_{10.38} · (Mn_{0.48}Ca_{0.15}Sr_{0.09})Σ_{0.72}Ti_{2.77}Nb_{3.29}(Si_{11.84}Al_{0.09}Fe³⁺_{0.02})Σ_{11.95}O_{42.03}(OH)_{1.99}F_{0.99} · 11.90H₂O. Идеализированная формула Na₁₀(Mn, Ca, Sr)Ti₃Nb₃(Si₂O₇)₆(OH)₂F · 12H₂O. Упрощенная формула (при Z = 3) Na₄TiNb(Si₂O₇)₂(OH, F) · 4H₂O. Последняя близка к формулам мурманита Na₄Ti₄(Si₂O₇)₂O₄ · 4H₂O и эпистолита Na₅TiNb₂(Si₂O₇)₂O₃F · 4H₂O, от которых отличается более низким содержанием „цветных“ катионов

³ Определение воды с помощью трубки Пенфильда выполнено О. Г. Лехановой для третьей (скрытокристаллической) разновидности минерала, содержащей в среднем около 10 % неотделимой механической примеси вуоннемита (Na₁₁TiNb₂Si₄P₂O₂₅F). С поправкой на этот фактор содержание воды в данной разновидности шкатулкалиита составляет 11.26 %, что близко к значению 11.66 %, использованному нами при выводе формулы минерала из результатов микронзондового анализа.

и кислорода, что коррелирует с более низкими значениями плотности и показателей преломления изученного минерала (табл. 3). Как следует из табл. 3, состав и свойства шкатулкалиита вполне индивидуальны, однако из-за внешнего сходства с эпистолитом визуальная диагностика минерала весьма ненадежна и требует обязательного подтверждения более точными методами.

Шкатулкалиит образуется на заключительных стадиях формирования ультраагпаитовых пегматитов путем гидротермального изменения вуоннемита, а также, возможно, путем независимой от вуоннемита кристаллизации из остаточных растворов, пересыщенных щелочными и летучими компонентами.

Эталонный образец шкатулкалиита передан в музей Горного института, Санкт-Петербург, Регистрационный номер 2869/3.

Список литературы

Буссен И. В., Еськова Е. М., Меньшиков Ю. П., Мерьков А. Н., Семенов Е. И., Хомяков А. П. Минералогия ультращелочных пегматитов // Проблемы геологии редких элементов. М.: Наука, 1978. С. 251–271.

Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.

Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaite alkaline rocks // Oxford: Clarendon Press, 1995. 224 p.

Поступила в редакцию
27 июня 1995 г.

УДК 549.6

ЗВМО, № 1, 1996 г.
Proc. RMS, N 1, 1996

© Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ

НАТРОКСАЛАТ – $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

A. P. KHOMYAKOV. NATROXALATE $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – A NEW MINERAL

The mineral has been found within ultraagpaite pegmatites and hydrothermalites of Lovozersky alkaline massif (Kola peninsula). It forms in these rocks nodules (1–2 cm in size), veinlet-like segregations and also separate columnar crystals (3–5 mm in length), as well as their radiating aggregates. Associated minerals: aegirine, albite, elpidite, sphalerite, nenadkevichite, taeniolite, pyrite, galena, natron. The mineral has light-yellow color and vitreous luster. All the necessary physical properties, optic parameters and crystallochemical data are indicated in the paper. The mineral has crystallized during hydrothermal stage of the pegmatite formation process from silicic-saline solution oversaturated with fluid and alkaline components.

При изучении свежих отвалов пегматитовых пород из глубоких горных выработок горы Аллуайв Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) автором был встречен неизвестный ранее водорастворимый минерал, который по оптическим свойствам и рентгенограмме порошка соответствовал искусственному

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ), 121357, Москва, ул. Версаева, 15

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93-05-8694).