

Список литературы

- Дусматов В. Д. К минералогии одного из массивов щелочных пород // Щелочные породы Киргизии и Казахстана. Фрунзе, 1968. С. 134—135.
- Паутов Л. А., Агаханов А. А., Соколова Е. В., Игнатенко К. И. Дусматовит — новый минерал группы миларита // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1996. № 2. С. 54—60.
- Семенов Е. И., Дусматов В. Д., Хомяков А. П., Воронков А. А., Казакова М. Е. Дарапиозит — новый минерал группы миларита // ЗВМО. 1975. Вып. 5. С. 583—585.
- Семенов Е. И., Дусматов В. Д. К минералогии щелочного массива Дара-и-Пиоз (Центральный Таджикистан) // Докл. АН ТаджССР. 1975. Т. 18. № 11. С. 39—41.
- Belakovskiy D. I. Die seltenen Mineralien von Dara-i-Pioz im Hochgebirge Tadshikistans // Lapis. 1991. Bd 16(12). S. 42—48.
- Grew E. S., Belakovskiy D. I., Fleet M. E., Yates M. G., McGee J. J., Marquez N. Reedmergerite and associated minerals from peralkaline pegmatite, Dara-i-Pioz, southern Tien Shan, Tajikistan // Eur. J. Miner. 1993. Vol. 5. P. 971—984.

Поступила в редакцию
22 декабря 1997 г.

УДК 549.6

ЗВМО, № 4, 1998 г.
Proc. RMS, N 4, 1998

© Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ,* Дж. ФЕРРАРИС,** Е. БЕЛЛУЗО,** С. Н. БРИТВИН,***
д. чл. Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ,**** д. чл. С. В. СОБОЛЕВА*****

СЕЙДИТ-(Ce) $\text{Na}_4\text{SrCeTiSi}_8\text{O}_{22}\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ С ЦЕОЛИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ¹

A. P. KHOMYAKOV, G. FERRARIS, E. BELLUSO, S. N. BRITVIN, G. N. NECHELYUSTOV,
S. V. SOBOLEVA. SEIDITE-(Ce), $\text{Na}_4\text{SrCeTiSi}_8\text{O}_{22}\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, A NEW MINERAL
WITH ZEOLITIC PROPERTIES

* Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов,
121357, Москва, ул. Вересиева, 15

** Туринский университет, 1-10125, Турин

*** Минералы Лапландии ЛТД, 184200, Апатиты, ул. Ферсмана, 14

**** Всероссийский институт минерального сырья, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31

***** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии,
109017, Москва, Старомонетный пер., 35

The mineral has been found in ultraaegpaitic pegmatites of Lovozersky alkaline massif (Kola peninsula). It forms radially fibrous aggregates up to 0.5—1.0 cm in diameter. Hardness 3—4; density 2.76 g/cm³. Optically biaxial negative, $n_p = 1.542$, $n_m = 1.569$, $n_e = 1.571$, $2V = 28^\circ$. Monoclinic, $C2/c$. Unit cell parameters: $a = 24.74(1)$, $b = 7.186(3)$, $c = 14.47(2)$ Å, $\beta = 95.25(10)^\circ$, $Z = 4$. The composition (by microprobe analysis) closely corresponds to the idealized formula: $\text{Na}_4\text{SrCeTiSi}_8\text{O}_{22}\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The mineral readily exchanges cations with solutions of various salts. The strongest lines on the X-ray powder diffraction pattern: 12.32(100), 3.220(8), 3.104(24), 3.081(16), 3.058(12), 2.705(10). A structural model explaining the zeolitic and other properties of the mineral is presented in the paper also.

Описываемый ниже натрий-стронций-редкоземельный титаносиликат обнаружен А. П. Хомяковым и С. Н. Бритвиным в пегматитовой жиле Юбилейной на горе Карнасурт Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) и назван сейдитом-(Ce) (seidite-Ce) по расположенному в центре массива Сейдозеру. В более ранних публикациях (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995) этот минерал условно обозначен как М31. В первой из цитируемых работ на основании результатов мокрого химического анализа минералу была приписана формула $\text{Na}_3\text{CeTiSi}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В результате всесторонних исследований авторами установлена способность сейдита легко обмениваться

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 13 мая 1993 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 5 ноября 1997 г.

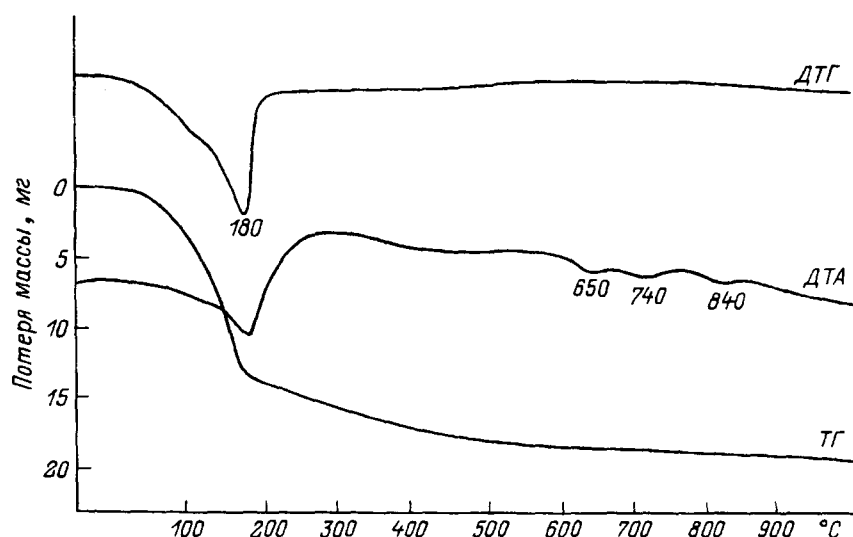


Рис. 1. Кривые нагревания и потери массы сейдита-(Ce). Навеска 161 мг.
 Fig. 1. Thermal patterns of seidite-(Ce). Weighed portion 161 mg.

катионами с растворами различных солей, сближающая данный минерал с типичными цеолитами, и построена структурная модель, объясняющая его уникальные свойства.

Жила Юбилейная — одно из крупнейших пегматитовых тел ультраагпаитового типа (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995), в котором разными исследователями установлено в общей сложности около 50 минералов, большей частью весьма редких или представляющих собой совершенно новые виды, такие как борнеманит, витусит, зорит, ильмайокит, лапландит, ловдарит, пенквилксит и сажинит. Почти все эти минералы концентрируются в центральной зоне тела, сложенной кавернозным натролитом, катаклазированным микроклином, магнезиоарфведсонитом, а также серандитом, марганнептунитом, стенструпином, беловитом, лейкофенитом, сфалеритом и др.

Сейдит-(Ce) образует сферолиты диаметром от первых мм до 0.5—1 см, спорадически рассеянные в массе кавернозного натролита. Наряду с одиночными сферолитами отмечаются агрегаты плотно сросшихся сферолитов и тесные сростания сейдита с другими редкоземельными минералами — беловитом, витуситом, сажинитом и стенструпином, а также с марганнептунитом, серандитом, лейкофенитом, безжелезистым светло-желтым сфалеритом. Сферолиты сейдита имеют радиально-лучистое строение и состоят из отдельных игл или волокон толщиной порядка 0.01—0.05 мм, удлиненных вдоль оси *b* и уплощенных по (100).

Минерал светло-желтый, розовато-желтый или кремовый. Просвечивает, под микроскопом прозрачный. Блеск стеклянный, шелковистый, у отдельных разновидностей восковой или землистый. Излом волокнистый или занозистый. Спайность совершенная по {100}, менее совершенная по {001}. Твердость 3—4 по шкале Мооса. Плотность, определенная объеметрическим методом (в этиловом спирте), равна 2.76 г/см³, вычисленная для эмпирической формулы — 2.75 г/см³. Оптически двусосный, отрицательный. Показатели преломления определены иммерсионным методом: $n_p = 1.542(2)$, $n_m = 1.569(2)$, $n_g = 1.571(2)$. Угол $2V$, измеренный на федоровском столике, 28(1)°, значение, вычисленное по показателям преломления, составляет 31°. Удлинение волокон положительное. Ориентировка оптической индикатрисы: $a \approx N_p$, $b \approx N_g$, $c \approx N_m$. В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует.

Согласно результатам термического анализа (рис. 1), потеря массы минерала, прокаленного до 1000 °С, составляет 11.1 %, что близко соответствует содержанию в нем воды, по данным химического анализа (10.8 %). Кривая ДТА фиксирует на-

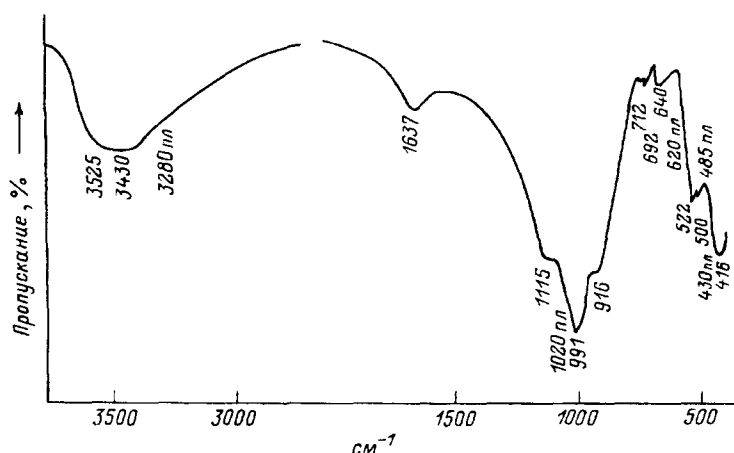


Рис. 2. ИК-спектр поглощения сейдита-(Ce).

Fig. 2. IR absorption spectrum of seidite-(Ce).

личие одного сильного (180 °С) и нескольких слабых (650, 740 и 840 °С) эндотермических эффектов. Сильный эндоэффект сопряжен с минимумом на кривой ДТГ и обусловлен дегидратацией минерала, а слабые, очевидно, связаны с его инконгруэнтным плавлением. Основная часть потери массы (8.2 %) приходится на интервал 20—200 °С, что указывает на преимущественно молекулярную форму воды и ее относительно слабую связь с кристаллической структурой. Дополнительно по кривым ТГ установлено, что минерал, прогретый до 300 °С, практически полностью регидратируется менее чем за сутки в атмосфере сухого комнатного воздуха. При прогревании образцов до 500 °С их способность к регидратации существенно ослабляется.

ИК-спектр сейдита индивидуален и характеризуется следующим набором частот поглощения (рис. 2): 3525—3430, 3280пл, 1637, 1115, 1020пл, 991, 916, 712, 692, 640, 620пл, 522, 500, 485пл, 430пл и 416 см⁻¹. Спектр образца, предварительно обезвоженного при 300 °С, идентичен приведенному на рис. 2, в том числе и в отношении пиков 3525—3430, 3280пл и 1637 см⁻¹, в основном связанных с присутствием в структуре минерала молекулярной воды. Это в сочетании с приведенными выше данными дифференциально-термического анализа однозначно доказывает, что изученный минерал обладает обратимой гидратацией, свойственной типичным цеолитам.

При комнатной температуре минерал легко разлагается 10%-ными HCl и HNO₃, а также активно взаимодействует с водой. Водная вытяжка дает ультращелочную реакцию с фенолфталеином, а у обработанного водой минерала заметно снижаются показатели преломления. Еще более резкое снижение показателей преломления отмечается при обработке минерала водными растворами лимонной кислоты. Судя по контрольным ИК-спектрам, кристаллическая структура минерала при этом в основном сохраняется, но наблюдается существенное смещение большинства полос поглощения в высокочастотную область. Это может указывать на повышение степени полимеризации кремнекислородного радикала в результате удаления из каркаса структуры сеток Ti-октаэдров (см. ниже).

Химический состав минерала исследован Г. Н. Нечелюстовым на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733 в автоматическом режиме по программе FZAF0. Режим зонда: 20 кВ, 15 нА, продолжительность счета 20 с. В связи с нестабильностью минерала под зондом съемка производилась широким пучком (10—15 мкм) при непрерывном перемещении препарата. Анализировался состав пяти зерен с использованием следующих стандартов: чкаловит (Na, Si), микроклин (K), диопсид (Ca), Sr-апатит (Sr), барит (Ba), родохрозит (Mn), алмадин (Fe), анатаз (Ti), искусственные соединения LaPO₄ (La), CePO₄ (Ce), PrPO₄ (Pr), NdPO₄ (Nd), SmPO₄

(Sm), ThO₂ (Th) и LiNbO₃ (Nb). Содержания воды и фтора определены методами «мокрой» химии. Закисная форма железа принята условно. При выводе формулы минерала из полученных результатов принята во внимание его принадлежность к цепочно-трубчатым пироксеноидам типа мизерита (см. ниже), а также использованы данные о химическом составе нескольких попутно проанализированных разновидностей сейдита. Так, сравнение изученного образца с существенно гидратированной разновидностью (H₂O = 13.8, Na₂O = 5.7 мас. %) показывает, что каждый удаляемый при гидратации атом Na компенсируется вхождением в структуру минерала примерно утроенного числа протонов, что говорит о вероятном участии в данном замещении ионов оксония, обменивающихся на натрий по схеме Na⁺ = H₃O⁺. С учетом этих и некоторых других данных результаты анализа сейдита (табл. 1) пересчитываются при Si = 8 на эмпирическую формулу (Na_{3.19}Ca_{0.19}(H₃O)_{0.62})_{Σ 4.00} · (Sr_{0.53}K_{0.27}Ba_{0.11}(H₃O)_{0.09})_{Σ 1.00}(Ce_{0.42}La_{0.30}Nd_{0.10}Pr_{0.04}Sm_{0.02}Th_{0.12})_{Σ 0.99}(Ti_{0.86}Nb_{0.06}Mn_{0.05} · Fe_{0.02})_{Σ 0.99}Si₈O_{21.90}(F_{0.84}OH_{0.16}) · 5.26H₂O ≈ Na₄(Sr,K,Ca,Ba)(Ce,La,Th)(Ti,Nb)Si₈O₂₂ · (F, OH) · 5H₂O. Идеализированная формула Na₄SrCeTiSi₈O₂₂F · 5H₂O.

Рентгенограмма порошка минерала индивидуальна (табл. 2).

Микроскопические размеры индивидов, слагающих сферолиты сейдита, исключали применимость к его изучению методов монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Этот пробел удалось, однако, в значительной мере восполнить результатами электронно-микроскопического исследования минерала, полученными в Туринском университете под руководством проф. Дж. Феррариса. Сопоставление геометрии электронных микродифракций от ориентированных частиц минерала с данными порошковой рентгенодифрактометрии дало возможность определить основные характеристики элементарной ячейки сейдита, а также выявить его кристаллохимическую близость к цепочно-трубчатым пироксеноидам с волластонитовым периодом *b* 7.2 Å и мизеритовым соотношением Si : O = 8 : 22. Установлена принадлежность сейдита к моноклинной системе, пространственная группа *C2/c*. Параметры элементарной ячейки, уточненные по рентгенограмме порошка, имеют следующие значения: *a* = 24.74(1), *b* = 7.186(3), *c* = 14.47(2) Å, β = 95.25(10)°.

В итоге комплексного исследования авторами построена структурная модель сейдита, детальное обсуждение которой будет дано в отдельном сообщении. Согласно полученным данным, основу структуры сейдита составляют вытянутые вдоль [010] трубчатые цепочки из восьмичленных кремнекислородных колец, аналогич-

Таблица 1

Химический состав сейдита-(Ce) (мас. %)
Chemical composition of seidite-(Ce) (wt. %)

Компонент	Содержание в пяти зернах		Si=8	Компонент	Содержание в пяти зернах		Si=8
	пределы вариаций	среднее			пределы вариаций	среднее	
Na ₂ O	7.2—11.8	9.38	3.19	Nd ₂ O ₃	1.4—1.8	1.60	0.10
K ₂ O	1.0—1.4	1.20	0.27	Sm ₂ O ₃	0.1—0.3	0.16	0.01
CaO	0.9—1.2	1.04	0.19	ThO ₂	2.3—3.5	2.96	0.12
SrO	4.9—5.5	5.20	0.53	SiO ₂	45.2—46.1	45.62	8.00
BaO	1.0—2.0	1.56	0.11	TiO ₂	6.2—7.1	6.54	0.86
MnO	0.3—0.4	0.34	0.05	Nb ₂ O ₅	0.6—1.0	0.78	0.06
FeO	0.1—0.1	0.10	0.02	F*		1.52	0.84
La ₂ O ₃	3.9—5.0	4.62	0.30	H ₂ O*		10.80	12.63
Ce ₂ O ₃	5.9—6.8	6.52	0.42	—O=F ₂		0.64	
Pr ₂ O ₃	0.4—0.6	0.54	0.04	Сумма		99.84	

Примечание. Микронзонд Аналитик Г. Н. Нечелюстов. Звездочкой (*) отмечены компоненты, определенные методами «мокрой» химии (аналитик А. В. Мартынова).

Результаты расчета рентгенограммы порошка сейдита-(Ce)
X-ray powder diffraction data for seidite-(Ce)

I	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	I	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	
100	12.32	12.32	200	3ш	2.67	2.684	$11\bar{5}$	
4	7.20	7.20	002			2.663	$42\bar{3}$	
3	6.91	6.90	110	3ш	2.534	2.544	024	
3	6.17	6.16	111			2.524	224	
		6.16	400	1	} ш	2.489	2.483	622
3	5.408	5.408	310			2.482	2.482	622
2ш	5.048	5.048	$11\bar{2}$			2.482	2.482	315
2ш	4.457	4.459	$31\bar{2}$	2		2.465	2.464	10.0.0
4	4.108	4.106	600	3		2.384	2.384	130
2ш	3.80	3.836	511	4		2.337	2.338	820
5ш	3.57	3.593	020				2.334	$82\bar{1}$
		3.546	$20\bar{4}$	1		2.299	2.300	330
5	3.448	3.449	220				2.299	424
8ш	3.220	3.225	$51\bar{3}$				2.298	623
		3.215	022	4ш		2.242	2.246	$31\bar{6}$
24	} ш	3.104	420				2.242	804
16		3.081	3.080	800			2.240	$22\bar{5}$
12ш		3.058	3.063	$42\bar{1}$	1ш	2.110	2.118	531
4ш		2.903	2.899	$42\bar{2}$			2.103	624
2		2.813	712	2		2.053	2.054	333
10		2.705	620				2.053	12.0.0

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН-3.0, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, скорость записи $1^\circ/\text{мин}$, ш — широкая линия.

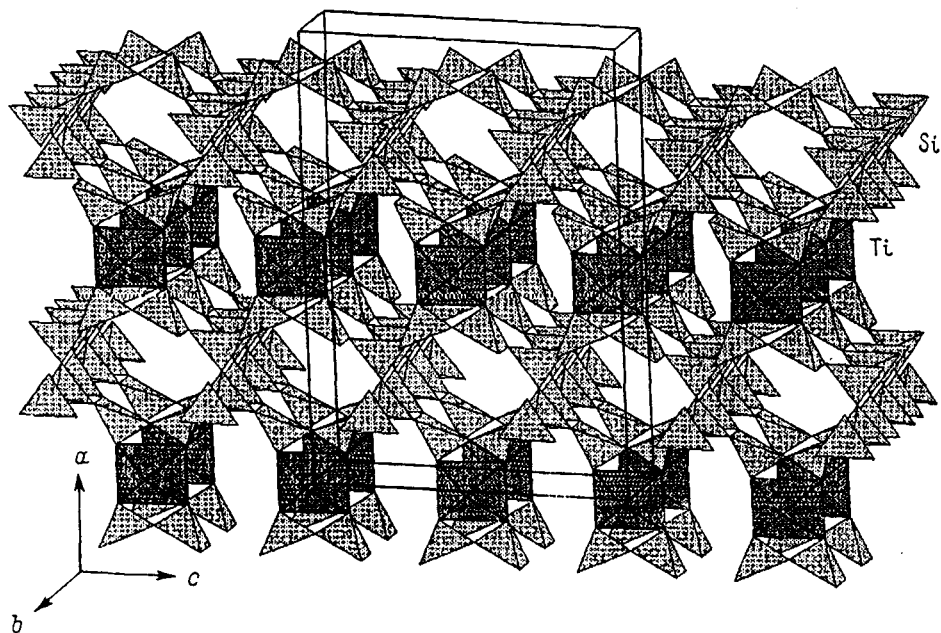


Рис. 3. Модель титаносиликатного остова кристаллической структуры сейдита-(Ce).

Fig. 3. Model of the titanium-silicate framework of the seidite-(Ce) structure.

ных кольцам в структуре мизерита (рис. 3). С помощью дополнительных Si-тетраэдров цепочки объединены в непрерывные Si-слои, параллельные (100), а последние в свою очередь связаны между собой сетками из одиночных Ti-октаэдров. В результате конденсации Si-тетраэдров и Ti-октаэдров формируется ажурный трубчатый каркас состава $[\text{TiSi}_8\text{O}_{22}]^{8-}$, в котором слои из трубок чисто силикатного состава чередуются вдоль [100] со слоями из восьмичленных трубок титаносиликатного (6Si + 2Ti) состава. Полости трубок обоих типов представляют собой сквозные объемные каналы сечением от 4.5 до 7 Å, в которых локализуются крупные катионы (Na, Sr, REE), внерадикальные анионы (F, OH) и молекулы воды. Эта модель удовлетворительно согласуется со всем комплексом данных о составе и свойствах минерала. Она хорошо объясняет, в частности, наличие у сейдита совершенной спайности по (100) и удлинение его волокон и спайных выколков вдоль оси *b*. По своей топологии структурный мотив сейдита во многом аналогичен мотивам широкопористых алюмосиликатных цеолитов, что коррелирует с ярко выраженными цеолитными свойствами изученного минерала.

Сигналом для выявления у минерала таких свойств первоначально явилась сильно завышенная плотность сейдита ($D_{\text{экс.}} = 3.21$ против $D_{\text{выч.}} = 2.75 \text{ г/см}^3$), определенная путем погружения его зерен в жидкость Клеричи — водный раствор таллиевой соли $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Tl}_2 \cdot \text{HCOOTl}$. С целью более объективной оценки цеолитных свойств сейдита первым автором была поставлена серия опытов по обработке минерала (фракция 0.1—0.25 мм) водными растворами солей Tl, K, Rb, Cs и Ba. Опыты проводились при комнатной температуре и продолжались от полутора до двух месяцев. Затем зерна испытуемых минералов промывались спиртом, просушивались и после изготовления полированного препарата анализировались на микрозонде при тех же условиях, что и исходный сейдит. Как следует из полученных результатов (табл. 3), большая часть содержащихся в сейдите атомов Na и, вероятно, K способна легко обмениваться с соевым раствором на каждый из перечисленных выше катионов.

Структурный, а не какой-либо иной характер вхождения обменных катионов доказывается, в частности, закономерным изменением оптических свойств и параметров элементарной ячейки замещенных форм сейдита. Так, Tl-замещенная форма отличается от исходной резко повышенными показателями преломления, а из параметров ячейки Tl-сейдита, вычисленных по рентгенограмме порошка ($a = 25.61$,

Таблица 3

Химический состав катионзамещенных форм сейдита-(Ce) (мас. %)
 Chemical composition of the cation-substituted forms of seidite-(Ce) (wt. %)

Компонент	Сейдит исходный	Tl-сейдит (жидкость Клеричи)	K-сейдит		Rb-сейдит (RbCl)	Cs-сейдит (CsCl)	Ba-сейдит (BaCl ₂)
			(KNO ₃)	(KCl)			
Na ₂ O	9.4	1.2	1.7	2.1	1.6	3.1	0.7
K ₂ O	1.2	0.0	7.7	7.8	0.1	0.1	—
Tl ₂ O	—	48.7	—	—	—	—	—
Rb ₂ O	—	—	—	—	16.3	—	—
Cs ₂ O	—	—	—	—	0.1	23.0	0.4
BaO	1.6	0.9	1.4	1.6	1.4	1.2	21.0
SrO	5.2	2.6	4.8	5.0	4.7	4.2	4.4
CaO	1.0	0.6	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0
MnO + FeO	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
REE ₂ O ₃ + ThO ₂	19.9	9.9	15.5	15.9	14.8	14.3	12.9
SiO ₂	45.6	28.7	44.9	42.6	41.9	39.8	40.6
TiO ₂ + Nb ₂ O ₅	7.3	4.7	6.6	7.0	6.3	6.2	6.3

Примечание. Микрозонд Аналитик Г. Н. Нечелюстов. В скобках указан тип соли, использованной при катионном обмене с сейдитом.

$b = 7.186$, $c = 14.40$ Å, $\beta = 92.50^\circ$), первый существенно выше, а третий несколько ниже, чем у исходного минерала (соответственно 24.74 и 14.47 Å), тогда как параметр b (направление наиболее прочных связей вдоль кремнекислородных цепей-трубок) сохраняется неизменным. Несмотря на то что выполненные эксперименты носят, скорее, качественный, чем количественный характер, они вполне определенно доказывают принадлежность сейдита к высокеемким сорбентам-ионообменникам и позволяют рекомендовать этот минерал для использования в качестве возможного прототипа при создании новых материалов с уникальными свойствами.

По составу и свойствам изученный минерал полностью индивидуален и не имеет аналогов среди известных природных и искусственных соединений.

Сейдит-(Ce) — гидротермальный минерал, образующийся на конечных стадиях формирования ультраагпаитовых пегматитов при кристаллизации пересыщенных щелочными, летучими и редкими элементами силикатно-солевыми жидкостями. Не исключено, что к реликтам подобных жидкостей относятся весьма своеобразные редкоземельно-ториевые стекла состава $(\text{Na,Ce,Th,Ti,Si,C})_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Хомяков, 1990), встречающиеся в тесной ассоциации с изученным титаносиликатом.

Эталонный образец сейдита-(Ce) передан на хранение в музей Санкт-Петербургского горного института, г. Санкт-Петербург, регистрационный номер 2901/2.

В заключение авторы выражают благодарность Г. К. Кривоконевой, А. В. Мартыновой, В. Ф. Недобой и Н. В. Чуканову за помощь в получении некоторых важных характеристик изученного минерала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-05-64344).

Список литературы

- Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
Khomuyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaite alkaline rocks. Clarendon Press. Oxford, 1995. 224 p.

Поступила в редакцию
20 марта 1998 г.