

Д. члены А. П. ХОМЯКОВ, Л. И. ПОЛЕЖАЕВА, Е. В. СОКОЛОВА

ПАРАНАТИСИТ $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹A. P. KHOMJAKOV, L. I. POLEZHAJEVA, E. V. SOKOLOVA. PARANATISITE — $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ — A NEW MINERAL¹

При микроскопическом изучении первых хибинских находок натисита $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ (Хомяков, Кобяшев, 1979) в образцах одной из них были встречены сростки этого редкого титаносиликата с внешне похожим на него минералом, который по оптическим свойствам и дебаеграмме не отождествлялся ни с одним из известных природных или искусственных соединений. Выполненное авторами настоящей работы детальное исследование показало, что обнаруженный нами новый минерал представляет собой диморфный аналог натисита, названный паранатиситом (paranatisite) по своему прототипу.²

Местом находки детально изученного образца нового титаносиликата является штольня горы Юкспор, вскрывшая интенсивно минерализованные пегматиты в ийолит-уртитях лежачего бока крупной залежи апатитовых руд. Наряду с указанным образцом, рассматриваемым как голотип паранатисита, нами сделана вторая находка этого минерала, обнаруженного в пегматитах, рисчорритов, вскрытых в висячем боку той же апатитовой залежи на ее восточном продолжении (плато Расвумчорр).

Полные данные по второй находке, исследуемой авторами в настоящее время, еще не получены, так что приводимая ниже характеристика паранатисита практически целиком основана на результатах изучения находки в пегматитах горы Юкспор.

Рассматриваемые пегматиты слагаются грубозернистым (3—5 см) агрегатом нефелина, адуляровидного калишпата, дельхайселита, эвдиалита, энигматита, ильменита и более мелкозернистым интерстициальным комплексом, представленным гизингеритом (?), лепидомеланом, эгирином, лоренценитом, щербаквитом и вишнево-красным виллиомитом. Тонкие трещинки в породе выполнены агрегатом белого натрофосфата и практически бесцветного, вероятно, гипергенного виллиомита.

Скопления паранатисита и натисита приурочены к интерстициальному минеральному комплексу. Они представлены зернами неправильной формы размером до 0.5—1 мм или чаще их массивными агрегатами размером до 3—5 мм в поперечнике, имеющими изометричную или продолговатую форму. Какой-либо закономерности в характере сростаний паранатисита с натиситом не выявлено. С учетом этого, а также того, что различить их по внешним признакам не представляется возможным, отборка чистого материала для исследования производилась под микроскопом в иммерсионных препаратах и оказалась успешной благодаря резко выраженной индивидуальности оптических свойств сростающихся фаз.

В отличие от натисита, являющегося одноосным, отрицательным минералом (см. ниже), паранатисит — оптически двuosный, положительный. По данным измерений в иммерсии, $N_p=1.740$, $N_m=1.741$, $N_g=1.765(\pm 0.002)$. Угол $2V$, измеренный в коноскопе на столике Федорова, равен $20(1)^\circ$, $2V_{\text{выч}}=23^\circ$. Оптическая ориентировка: $a=Nm$, $b=Np$, $c=Ng$.

Паранатисит имеет желтую, в отдельных участках оранжево-желтую или оранжево-бурую окраску. Блеск стеклянный до алмазного. Просвечивает, в тонких сколах и под микроскопом прозрачный. Слабо плеохроирует от желтого (Ng) до

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 12 сентября 1989 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 июня 1990 г.

² Приставка «пара» употреблена здесь в наиболее общем значении «близкий к».

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета рентгенограммы порошка паранатисита
 Calculated results of X-ray powder diagram for paranatite

<i>l</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>
9	4.34	4.33	210	22	1.660	1.657	042
6	4.26	4.25	011	5	1.640	1.638	600
5	3.88	3.90	111	33	1.475	1.479	342
6	3.29	3.32	021	35	1.443	1.444	630
100	2.748	2.748	221	11	1.425	1.425	541
9	2.588	2.595	311	21	1.401	1.403	133
10	2.493	2.493	131	17	1.378	1.374	442
11	2.460	2.457	400	8	1.336	1.338	612
9	2.404	2.400	002			1.333	711
9	2.295	2.292	040	7	1.149	1.149	533
25	2.257	2.259	112				
21	2.028	2.026	331	10	1.114	1.117	034
6	1.823	1.819	501			1.110	623
30	1.720	1.718	250	7	1.092	1.088	661
30	1.680	1.676	440				

Примечание. Условия съемки: камера РКУ-114.6 мм, FeK α -излучение, внутренний стандарт — NaCl, интенсивности оценивались визуально по шкале из марок почернения. Индексы отражений прокорректированы по результатам монокристалльной съемки минерала на автодифрактометре Synlex P1.

коричневато-бурого (*Np*, *Nm*). Схема абсорбции: $Np \gg Nm > Ng$. Излом раковистый, спайность не проявлена. Люминесценция отсутствует. Твердость 5 по шкале Мооса. Плотность, измеренная микрометодом, 3.12 ± 0.05 г/см³, вычисленная для эмпирической формулы 3.07 г/см³. ИК-спектр минерала выявляет наличие четких максимумов поглощения в основной области: 432, 632, 862, 903, 1003 см⁻¹ и очень слабое поглощение в области колебаний молекул воды (3400—3500 см⁻¹).

По данным монокристалльного рентгенографического исследования (Лауэ, качания, автодифрактометр), паранатисит принадлежит к ромбической системе, пространственная группа *Pm*3a, $a_0=9.827(3)$, $b_0=9.167(2)$, $c_0=4.799(2)$ Å, $Z=4$. Рентгенограмма порошка (табл. 1) индивидуальна и хорошо идентифицируется на основе приведенных выше параметров элементарной ячейки. Отметим, что дебаеграмма паранатисита, прокаленного в течение 2 ч при 800°C, практически не отличается от исходной. Кроме того, на высокотемпературном автодифрактометре при 350°C получены практически те же параметры ячейки минерала, что и при комнатной температуре, т.е. термическая обработка паранатисита в указанном температурном интервале не сопровождается фазовыми превращениями.

Химический состав паранатисита исследован Л.И. Полежаевой на микроанализаторе MS-46 фирмы Сатека. Анализировался состав трех зерен с использованием следующих эталонов: лоренцит (Na, Si), диопсид (Ca), гематит (Fe), рутил (Ti), металлические Mn и Nb. Фтор определен Г.Н. Нечелюстовым на микроанализаторе Сатебах (эталон нейборит). Содержание воды установлено Н.А. Елиной кулонометрическим методом. В связи с нестабильностью под зондом съемка производилась широким пучком при одновременном ручном сканировании. Условия анализа: 15 кВ, 40 нА.

Результаты анализа (табл. 2) пересчитываются при Si=1 на эмпирическую формулу $(Na_{1.831}Ca_{0.002}Mn_{0.011})(Ti_{0.904}Nb_{0.002}Fe_{0.074})Si(O_{4.583}(OH)_{0.359}E_{0.106}) \approx Na_{1.8}(Ti_{0.9}Fe_{0.1}^+)Si(O_{4.6}(OH)_{0.4}F_{0.1})$, отличающуюся от идеализированной Na_2TiSiO_5 несколько пониженным содержанием натрия и титана при наличии ряда замещающих их элементов-примесей. Наиболее характерной примесью в группе титана является железо, содержание которого в паранатисите заметно выше, чем в

Т а б л и ц а 2

Химический состав (мас.%) паранатисита
Chemical composition of paranatisite

Компонент	Мас. %	Si-1
Na ₂ O	28.04	1.831
CaO	0.05	0.002
MnO	0.39	0.011
FeO	2.61	0.074
SiO ₂	29.69	1.000
TiO ₂	35.70	0.904
Nb ₂ O ₅	0.14	0.002
F	1.0	0.106
H ₂ O	1.6	0.359
-O-F ₂	0.4	
Сумма	98.82	

Примечание. Аналитик Л.И. Полежаева. Среднее из трех микрозондовых анализов.

срастающемся с ним натисите (1.35 мас. %).³ По содержанию главных компонентов паранатисит идентичен натиситу, но существенно отличается от него по структуре и практически по всем своим свойствам (табл. 3).

Результаты детального рентгеноструктурного исследования паранатисита опубликованы ранее (Соколова и др., 1985).⁴ Структура решена прямыми методами по программе MULTAN, уточнена МНК в полноматричном изотропном приближении до $R_{hkt}=12.8$, в анизотропном — до 6.4%. Она построена так же, как и структура натисита (Никитин и др., 1964), из объемных чередующихся между собой слоев двух типов. Слой 1 (см. рисунок, а) сходен с аналогичным натисита (см. рисунок, б), но

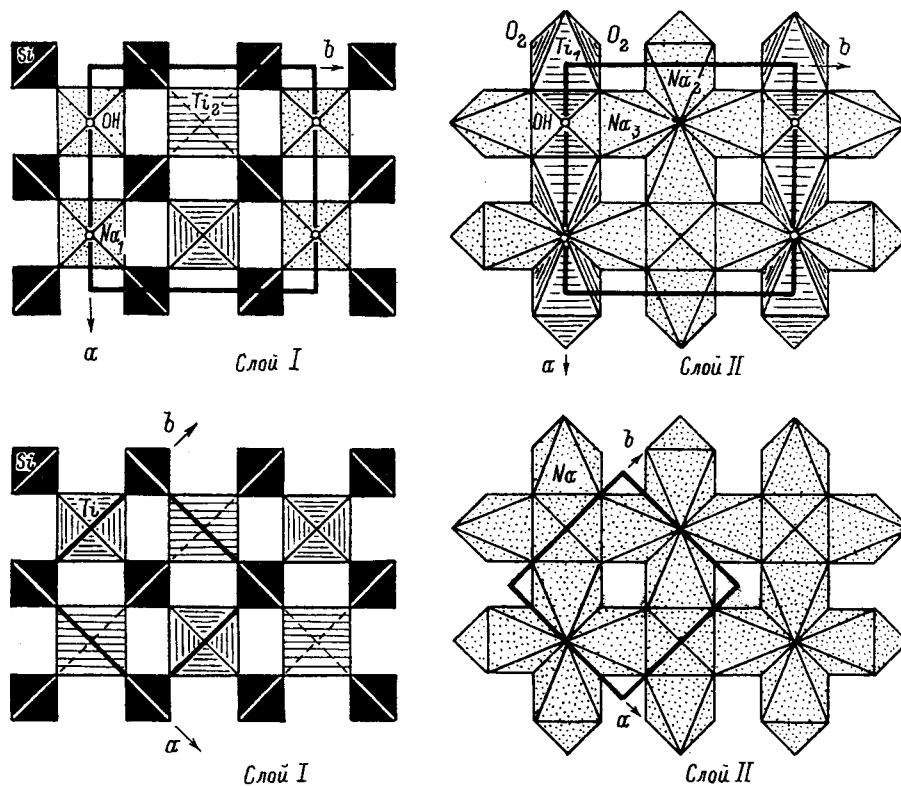
Т а б л и ц а 3

Сравнительная характеристика паранатисита и натисита
Data of comparison between paranatisite and natisite

Свойство	Паранатисит Na ₂ TiSiO ₅	Натисит Na ₂ TiSiO ₅ (Меньшиков и др., 1975)
Сингония	Ромбическая	Тетрагональная
Пр. группа	<i>Rm</i>	<i>P4/nmm</i>
<i>a</i> , Å	9.827	6.50
<i>b</i> , Å	9.167	—
<i>c</i> , Å	4.799	5.07
<i>V</i> , Å	432.3	214.2
<i>Z</i>	4	2
Сильные линии	2.748(100)	5.05(8)
на рентгенограмме	2.257(25)	3.96(5)
порошка, <i>d</i> (<i>l</i>)	1.720(30)	2.709(10)
	1.680(30)	2.349(6)
	1.475(33)	2.689(7)
	1.443(35)	1.100(6)
Плотность, г/см ³	3.12	3.15
<i>N_p</i>	1.740	1.680
<i>N_m</i>	1.741	—
<i>N_g</i>	1.765	1.756
2 <i>V</i> , град	(+) 20	(-) 0

³ По данным микрозондового анализа, выполненного Л.И. Полежаевой, срастающийся с паранатиситом натисит содержит (мас. %): Na₂O 29.47, MnO 0.37, FeO 1.35, SiO₂ 29.14, TiO₂ 39.62, Nb₂O₅ 0.18, сумма 100.13.

⁴ В данной работе паранатисит условно обозначен как «минерал X».



Проекция ху структур паранатисита (а) и натисита (б).

Projection of paranatisite (a) and natisite (b) XY structures.

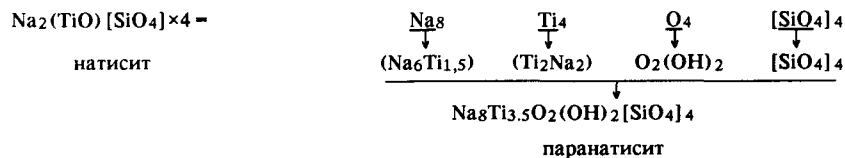
поочередное заполнение октаэдрических пустот атомами Ti_2 и Na_1 в направлении оси b привело к замене «классического» Si, Ti-слоя из Si-тетраэдров и Ti-пятивершинников на Si, Ti-ленты, связанные в слой Na_1 -октаэдрами. Слой II натисита (см. рисунок, б) сложен только Na-октаэдрами, «завитыми» вокруг осей 4-й пространственной группы $P4/nmm$ с образованием квадратных посадочных площадок для Ti-полуоктаэдров. В структуре паранатисита четвертая часть пустот этого слоя (2 из 8) заселена атомами Ti_1 (см. рисунок, а). Это привело к образованию смещанного Na, Ti-слоя. В двух противоположных вершинах centrosимметричного Ti_1 -полиэдра располагаются OH-группы, статистически наполовину занимающие 4-кратную позицию (4i) и компенсирующие дефицит Ti в позиции 2a. Отметим, что в кристаллохимически эквивалентном положении фиксируется OH-группа и в структуре синтетической фазы $Na_3Fe_2^{3+}[PO_4](OH)_2F$ (Якубович и др., 1984), имеющей строение, сходное с рассматриваемыми титаносиликатами.

Подобную же структурную позицию занимают F и Cl в структурном типе сульфогалита $Na_6[SO_4]_2(F,Cl)_2$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), к которому могут быть отнесены все три названных выше соединения,⁵ что объясняет, в частности, присутствие в натисите и паранатисите небольшой примеси F (до 1 мас. %). Кроме того, принадлежность ортофосфата $Na_3Fe_2^{3+}[PO_4]_2(OH)_2F$ к этому структурному

⁵ В структуре сульфогалита имеются чередующиеся слои I и II, в которых все октаэдрические позиции заполнены атомами Na, что приводит к повышению симметрии до кубической.

типу позволяет предположить возможность широкого изоморфизма между Ti^{4+} и Fe^{3+} , компенсирующегося замещением части атомов O на F и OH-группы, а также статистическим заполнением некоторых катионных позиций.

Трансформацию структурной формулы натисита в формулу паранатисита можно представить следующим образом:



Паранатисит и натисит — одни из самых богатых натрием соединений титана, для кристаллизации которых необходимы условия аномально высокой щелочности среды. Так, искусственный аналог натисита образуется в продуктах возгона на титановых крышках при взаимодействии силикатных пород с растворами метасиликата натрия при температуре 340°C и давлении 500—600 атм (Меньшиков и др., 1975). С этой точки зрения натисит и паранатисит могут рассматриваться как индикаторы предельно высокой щелочности природных процессов и как типоморфные минералы ультраапатитовых пегматитов и гидротермалитов, формирующихся в ходе подобных процессов (Хомяков, 1990). Пример этих минералов, как и другие данные, показывает, что высокая щелочность среды благоприятствует совместному образованию однотипных по составу соединений, представленных разными структурными модификациями. Явления диморфизма и триморфизма оказались, в частности, весьма характерными для щелочных цирконосиликатов групп катаплеита и умбита (Воронков и др., 1978; Хомяков и др., 1983). Это раскрывает одну из причин чрезвычайного разнообразия минералов щелочных пород, рассматриваемых нами (Khomyakov, 1986) как практически неисчерпаемый источник дальнейших минералогических открытий.

Оригиналы исследованного паранатисита переданы в Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана РАН (Москва).

Список литературы

- Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978. 182 с.
- Меньшиков Ю.П., Пахомовский Я.А., Гойко Е.А., Буссен И.В., Мерьков А.Н. Природный тетрагональный титаносиликат натрия — натисит // ЗВМО. 1975. Вып. 3. С. 314—317.
- Никитин А.В., Илюхин В.В., Литвин Б.Н., Мельников О.К., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия $Na_2TiO[SiO_4]$ // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 6. С. 1355—1357.
- Соколова Е.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нового минерала $Na_8Ti_{3,5}O_2(OH)_2[SiO_4]_4$ — полиморфной модификации натисита // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 5. С. 1136—1141.
- Хомяков А.П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Хомяков А.П., Кобяшев Ю.С. Натисит — первые находки в Хибинском массиве // Новые данные по минералогии месторождений щелочных формаций. М., 1979. С. 16—19.
- Хомяков А.П., Воронков А.А., Кобяшев Ю.С., Полежаева Л.И. Умбит и параумбит — новые цирконосиликаты калия из Хибинского массива // ЗВМО. 1983. Вып. 4. С. 462—469.
- Якубович О.В., Симонов М.А., Мельников О.К. Смешанный Fe,P-каркас в кристаллической структуре $Na_3Fe_2[PO_4]_2(OH)_2F_2$ // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 3. С. 484—488.
- Khomyakov A.P. Diversity of alkaline rock minerals and the problem of quantity of mineral species // 14-th Gen. Meet. Int. Miner. Assoc. Abstr. Program. Washington, D.C. 1986. P. 140.

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

Поступила в редакцию
8 июня 1992 г.

Геологический институт
Кольского научного центра РАН, Апатиты
Московский университет