Селивановаит, $NaTi_3(Ti, Fe, Na)_4[(Si_2O_7)_2(O, OH)_4(OH, H_2O)_4] \cdot nH_2O, -$ новый мурманитоподобный гетерофиллосиликат и закономерности его образования в эвдиалитовых луявритах Ловозёрского массива

Пахомовский Я.А. 1,2 , Паникоровский Т.Л. 3 , Яковенчук В.Н. 1,2 , Калашников А.О. 1,2 , Михайлова Ю.А. 1,2 , Кривовичев С.В. 2 , Иванюк Г.Ю. 1,2

Аннотация. Приведена краткая характеристика нового гетерофиллосиликата селивановаита, образование которого связано с гидротермальным изменением породообразующего мурманита высококальциевыми железистыми растворами, сформировавшимися в ходе метасоматической переработки ксенолитов оливиновых базальтов и их туфов щелочными расплавами/флюидами. Для трансформации мурманита в селивановаит требуется нетривиальная перестройка кристаллической структуры по схеме «монокристалл в монокристалл».

Ключевые слова: селивановаит, мурманит, структурная трансформация, гидротермальное изменение.

Selivanovaite, $NaTi_3(Ti, Fe, Na)_4[(Si_2O_7)_2(O, OH)_4(OH, H_2O)_4] \cdot nH_2O, -$ a new murmanite-like zirconosilicate and features of its formation in eudialyte lujavrite of the Lovozero massif

Pakhomovsky Ya.A. ^{1,2}, Panikorovskii T.L. ³, Yakovenchuk V.N. ^{1,2}, Kalashnikov A.O. ^{1,2}, Mikhailova Yu.A. ^{1,2}, Krivovichev S.V. ², Ivanyuk G.Yu. ^{1,2}

Abstract. The paper provides a brief description of a new heterophillosilicate selivanovaite, the formation of which can be assigned to the hydrothermal change of rock-forming murmanite by Ca-Fe-rich solutions formed during fenitization of xenoliths of olivine basalts and their tuffs. For the transformation of murmanite into selivanovite, a nontrivial restructuring of the crystal structure according to the «single crystal to single crystal» scheme is required.

Key words: selivanovaite, murmanite, structural transformation, hydrothermal alteration.

Селивановаит, $(Na,Ca)_3(Ti,Fe)_5[Si_4O_{17}(OH)_5] \cdot nH_2O$, $P \ \bar{1}$, a=8.673(5), b=8.694(3), c=12.21(1) Å, $\alpha=92.70(5)$, $\beta=108.46(7)$, $\gamma=105.40(4)^\circ$, V=833(1) Å 3 , Z=2 — новый слоистый титаносиликат группы мурманита из эвдиалитовых луявритов Ловозёрского массива (Pakhomovsky et al., 2018). Он обнаружен в керне нескольких скважин, пробуренных в пределах Аллуайвского участка Ловозёрского эвдиалитового месторождения (рис. 1 а, б), и назван в честь Е.А. Селивановой, заведующего лабораторией ГИ КНЦ РАН, за её вклад в изучение минералогии щелочных комплексов. Селивановаит образует тёмно-оранжевые пластинчатые метакристаллы (до 8 мм в диаметре) с многочисленными пойкилитовыми включениями эгирина и магнезиоарфведсонита (рис. 2 а) в ассоциации с породообразующими микроклин-пертитом, нефелином, содалитом и натролитом, а также акцессорными лампрофиллитом, мурманитом, лопаритом-(Ce), пирохлором, торитом, анатазом, баритом, рабдофаном-(Ce), пирротином, халько-пиритом, пиритом, хлорбартонитом, джерфишеритом, сфалеритом и лёллингитом.

Средний химический состав селивановаита (Na₂O 5.45; MgO 0.59; Al₂O₃ 0.04; SiO₂ 25.55; K₂O 0.63; CaO 1.68; TiO₂ 31.17; MnO 2.64; FeO 6.63; ZrO₂ 2.31; Nb₂O₅ 6.69; H₂O 17.0 мас. %) соответ-

¹ Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, pakhom@geoksc.apatity.ru, kalashnikov@geoksc.apatity.ru; yakovenchuk@geoksc.apatity.ru; ylya korchak@mail.ru

² Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, g.ivanyuk@gmail.com; skrivovi@mail.ru

³ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ PAH, Anamumы, taras.panikorovsky@spbu.ru

¹ Geological institute FRC KSC RAS, Apatity, pakhom@geoksc.apatity.ru; kalashnikov@geoksc.apatity.ru; yakovenchuk@geoksc.apatity.ru; ylya_korchak@mail.ru

² Nanomaterials Research Center FRC KSC RAS, Apatity, g.ivanyuk@gmail.com; skrivovi@mail.ru

³ Laboratory of geo-insired technologies and environmental safety of Arctic region FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovsky@spbu.ru

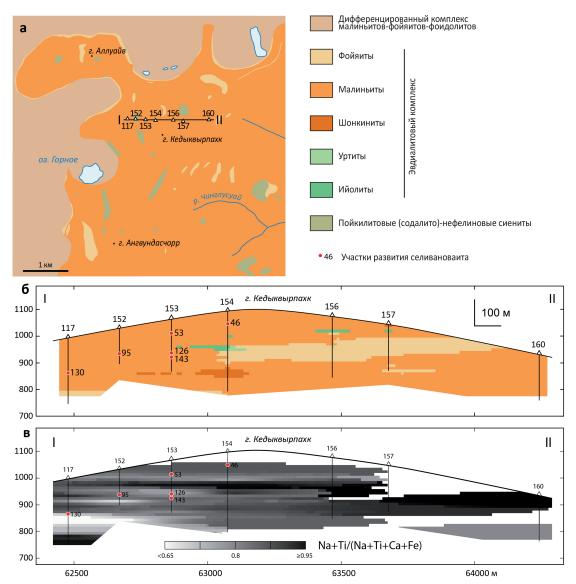


Рис. 1. Аллуайвский участок Ловозёрского эвдиалитового месторождения (а), его разрез по линии I-II (б) и распределение химического состава мурманита (apfu) в этом разрезе (в).

Fig. 1. The Alluaiv part of the Lovozero Eudialyte Deposit (a), its section along the I-II line (δ) and distribution of chemical composition of murmanite (apfu) along the section (B).

ствует эмпирической формуле ($Na_{1.65}Ca_{0.28}Mn_{0.35}Zr_{0.18}Mg_{0.14}K_{0.13}$) $_{\Sigma 2.73}$ ($Ti_{3.67}Fe^{2^+}_{0.78}Nb_{0.47}Al_{0.01}$) $_{\Sigma 4.93}[Si_4O_{17.66}(OH)_{3.34}]$ •7.2 H_2O , однако, в целом, состав минерала варьирует в весьма широких пределах. Сопоставление состава сосуществующих мурманита и селивановаита показало (рис. 2 б), что при переходе от первого ко второму происходит линейное увеличение содержания железа за счёт титана и натрия по схеме: $2Na^+ + Ti^{4+} \leftrightarrow \Box + 2Fe^{3+}$ и/или $Na^+ + Ti^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Fe^{3+}$, — так что можно предположить, что селивановаит является продуктом соответствующих катионообменных реакций. В пользу этого косвенно свидетельствует и приуроченность селивановаита к участкам развития мурманита с повышенным содержанием Са и Fe (рис. 1 в).

В основе структуры селивановаита (рис. 3) лежат характерные для минералов группы мурманита титаносиликатные (TS) HOH-пакеты [$N_2M_5Si_4O_{18}(OH)_3$], M=Ti, Nb, Fe и Mn, N=Na, K, Ca, Mn, Mg и Zr, составленные из октаэдрических O и гетерополиэдрических H слоёв, а между HOH-пакетами располагаются межслоевые I-блоки из изолированных N-октаэдров и молекул воды между ними. Вместе с тем, структура селивановаита существенно отличается от таковой мурманита не

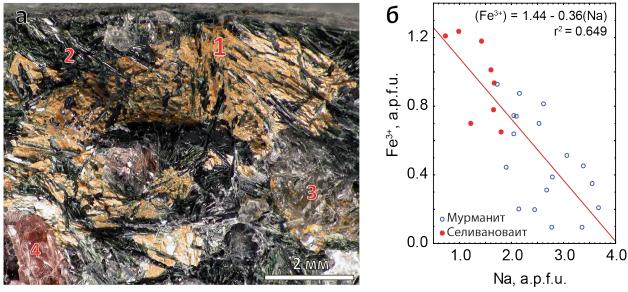


Рис. 2. Метакристаллы селивановаита (1) в эвдиалитовом луяврите (a) и соотношение содержания Na и Fe в составе сосуществующих мурманита и селивановаита (б). 2 – эгирин, 3 – нефелин, 4 – манганоэвдиалит.

Fig. 2. Selivanovaite metacrysts (1) in eudialyte lujavrite (a) and relation between contents of Na and Fe in coexisting selivanovaite and murmanite (6). 2 – aegirine, 3 – nepheline, 4 – manganoeudialyte.

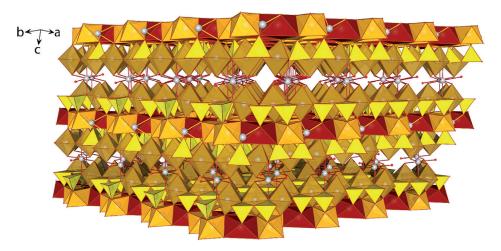


Рис. 3. Кристаллическая структура селивановаита. Серые шарики – частично заполненные позиции $M^{O}4$ и $A^{P}1$, жёлтые тетраэдры – SiO_4 , бледно-коричневые октаэдры – $M^{H}1$, $M^{H}2$, $M^{H}3$, оранжевые октаэдры – $M^{O}1$, $M^{O}2$, красные октаэдры – $M^{O}3$.

Fig. 3. Crystal structure of selivanovaite. Half-occupated $M^{o}4$ and $A^{P}1$ sites represented by grey spheres, SiO_{4} tetrahedra are yellow, $M^{H}1$, $M^{H}2$, $M^{H}3$ octahedra – pale brown, $M^{O}1$, $M^{O}2$ – orange, $M^{O}3$ – red.

только строением межслоевого I-пакета, но и расположением полиэдров в октаэдрическом O и гетерополиэдрических H слоях титаносиликатного HOH-пакета (рис. 4).

Трансформация мурманита в селивановаит, вероятно, происходила при переработке мурманитодержащих эвдиалитовых луявритов высококальциевыми растворами, сформировавшимися в ходе фенитизации оливиновых базальтов и их туфов (Korchak et al., 2011), обогащенных титаномагнетитом, ильменитом и рутилом (в пределах Аллуайвского участка Ловозёрского эвдиалитового месторождения обнаружено большое число таких ксенолитов с высокой степенью метасоматической переработки):

$$3An + 6Di + 2Ilm + (2H_2O + 6K^+) \rightarrow 4Or + 2Phl + 9Ca^{2^+} + 2Fe^{2^+} + 2Ti^{4^+}$$
 (фенитизация базальтов);
 $4Mur + (14H_2O + 2Ca^{2^+} + 2Fe^{2^+}) = 2Sel + 3H_2 + 4Na^+$ (образование селивановаита),

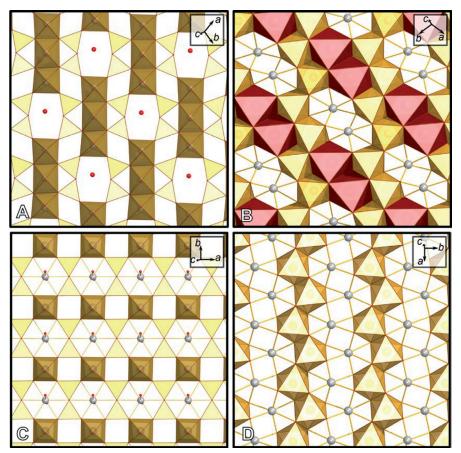


Рис. 4. Гетерополиэдрический H (A, C) и октаэдрический O (B, D) слои в кристаллических структурах селивановаита (A, B) и мурманита (C, D). Наполовину заселённые позиции M^O 4 и A^P 1 показаны серыми шариками, SiO_4 -тетраэдры — жёлтые, M^H 1, M^H 2, M^H 3 октаэдры — бледно-коричневые, M^O 1, M^O 2 октаэдры — оранжевые, M^O 3 октаэдры — красные.

Fig. 4. Structure of heteropolyhedral (H-sheet) (A, C) and octahedral (O-sheet) (B, D) layers in the crystal structure of selivanovaite (A, B) and murmanite (C, D). Half-occupated M^0 4 and A^P 1 sites are represented by grey spheres, SiO₄ tetrahedra are in yellow, M^H 1, M^H 2, M^H 3 octahedra – pale brown, M^O 1, M^O 2 – orange, M^O 3 – red.

где An – анортит, Di – диопсид, Ilm – ильменит, Mur – мурманит, Na $_4$ Ti $_4$ Si $_4$ O $_{18}$ •4H $_2$ O, Or – ортоклаз, Phl – флогопит, Sel – селивановаит, Na $_2$ CaFeTi $_4$ Si $_4$ O $_{17}$ (OH) $_5$ •7H $_2$ O. Для трансформации мурманита в селивановаит одна половина позиций Na в его H-слое должна быть заменена на позиции Ti и Fe $^{3+}$, тогда как вторая половина должна стать вакантной. В результате такой перестройки, примыкающие к октаэдрическим полиэдрам кремнекислородные диортогруппы [Si $_2$ O $_7$], разворачиваются относительно общей вершины. Для окончательного выяснения природы селивановаита планируются эксперименты по гидротермальному изменению мурманита под воздействием высококальциевых железистых растворов.

Исследования проводились в рамках научных тем ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0009, 0226-2019-0051 и 0186-2019-0011 при финансовой при поддержке Президиума РАН (Программы 35, 48), РНФ (грант 16-17-10173) и РФФИ (грант 18-29-12039).

Литература

- 1. Korchak Yu.A., Men'shikov Yu.P., Pakhomovskii Ya.A., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu. Trap Formation of the Kola Peninsula // Petrology. 2011. V. 19(1). C. 87–101.
- 2. Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Mikhailova J.A., Krivovichev S.V., Bocharov V.N., Kalashnikov A.O. Selivanovaite, NaTi₃(Ti, Na, Fe, Mn)₄[(Si₂O₇)₂O₄(OH, H₂O)₄]•nH₂O, a new rock-forming mineral from the eudialyte-rich malignite of the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia). Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. P. 525–535. doi:10.1127/ejm/2018/0030-2740.