СЛОЖНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ РИНКИТА

Селиванова Е.А., Лялина Л.М., Савченко Е.Э., Зозуля Д.Р.

Геологический институт КНЦ РАН, Анапты, selivanova@geoksc.apatity.ru

К настоящему моменту опубликованы данные по двум титаносиликатам группы ринкита Сахарйокского массива, гайниту-(Y) [4] и батиеваиту-(Y) [5]. Однако, в породах массива, а именно в породах пегматита присутствуют многочисленные разновидности этих минералов, в которых при сохранении того же структурного мотива химический состав значительно варьирует. Общими элементами структур этих минералов являются трёхслойные *HOH*-пакеты, состоящие из внутреннего *O*-слоя, образованного октаэдрически (как правило) координированными катионами Ti, Na, Ca, Mn, ... (позиции M2, M4, M5 табл. 1), и двух внешних гетерополиэдрических *H*-слоёв, состоящих из диортогрупп Si_2O_7 и 6- (7-) координированных катионов Ca, REE, Y, Zr (позиции M1, M3 табл. 1). Группа ринкита определяется стехиометрическим отношением $Ti (+ Nb + Zr) = 1$ для $(Si_2O_7)_2$.

Таблица 1. Идеальная структурная формула для минералов группы ринкита согласно [7], обозначения позиций по [3].

минерал	Идеальная структурная формула					
	M3 M1	M4 M2	M5	$(Si_2O_7)_n$	X8	X9
Мозандрит	(Ca_3REE)	$[(H_2O)_2Ca_{0.5}\square_{0.5}]$	Ti	$(Si_2O_7)_2$	$(OH)_2$	$(H_2O)_2$
Ринкит	(Ca_3REE)	Na(NaCa)	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2
Накарениобсит-(Ce)	(Ca_3REE)	Na ₃	Nb	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2
Сейдозерит	Na ₂ Zr ₂	Na ₂ Mn	Ti	$(Si_2O_7)_2$	O ₂	F_2
Гренмарит	Na ₂ Zr ₂	Na ₂ Mn	Zr	$(Si_2O_7)_2$	O ₂	F_2
Розенбушит	Ca ₄ Ca ₂ Zr ₂	Na ₂ Na ₄	TiZr	$(Si_2O_7)_4$	O ₂ F ₂	F ₄
Кохит	Ca ₂ MnZr	Na ₃	Ti	$(Si_2O_7)_2$	OF	F_2
Гетценит	Ca ₂ Ca ₂	NaCa ₂	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2
Гайнит-(Y)	$[Ca_3(Y,REE)]$	Na(NaCa)	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2
Фогоит-(Y)	Ca ₂ Y ₂	Na ₃	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2
Батиеваит-(Y)	Ca ₂ Y ₂	$[\square_{1.0}(H_2O)_2]$	Ti	$(Si_2O_7)_2$	$(OH)_2$	$(H_2O)_2$

Основные схемы изоморфизма для гайнита-(Y), напрямую вытекающие из формул минералов [2]:

1. гетценит - гайнит-(Y) $2Ca^{2+} \leftrightarrow Y^{3+} + Na^+$
2. гайнит-(Y) - батиеваит-(Y): $2(Ca^{2+} + Na^+) \leftrightarrow Y^{3+} + 2H_2O + \square$

характеризуются противонаправленным поведением натрия. Гайнит-(Y) – элемент как минимум двух различных рядов, причем для образцов из Сахарйока преобладает схема 2.

Задача анализа составов титаносиликатов также возникает из-за неразрешенной проблемы отношений двух минеральных фаз. Многочисленные совместные выделения минералов показывают [4-6] (рис. 1), что батиеваит-(Y), довольно неоднородный минерал с более рыхлой структурой, оказывается в центральной части зерна, в то время как каймы представлены прозрачным хорошо раскристаллизованным гайнитом-(Y). Обнаружены также подобные зерна, в центре которых находится не батиеваит-(Y), а фаза промежуточного состава.

Сложность структуры и вариации состава определяют применение метода главных компонент (МГК) для исследования корреляций элементов [1], в том числе элементов с малыми концентрациями. Статистическая обработка данных составов МГК позволит установить основные изоморфные замещения и выявить причины (факторы), которые определяют изменчивость и контролируют отношения минералов группы ринкита.

Исходя из особенностей строения, исследованные титаносиликаты были разделены на типы вещества со следующими характеристиками:

1. «Пористые» титаносиликаты – неоднородное вещество с многочисленными точечными де-

Рис. 1. Морфотипы минералов серии гайнит-(Y) - батиеваит-(Y), звезды – точки анализа.

фектами и трещинками, последние могут быть заполнены «тяжелым» светлым в BSE материалом, обогащенным титаном, иттрием, цирконием, ниобием, редкоземельными элементами (рис. 1g) = точки 6 на рис. 2.

2. «Слоистые» титаносиликаты имеют слюдоподобное строение, образованы многочисленными тонкими параллельными слоями (рис. 1b) = точки 4 на рис. 2.

3. «Глазки» – обособленные участки округлой, реже неправильной формы, располагающиеся внутри «слоистых» титаносиликатов. Их строение подобно «пористым» фазам (рис. 1c, d, h) = точки 2 на рис. 2.

4. «Ровные» представляют собой участки округлой формы («монетки») отдельные или сливающиеся по несколько друг с другом в более обширные площади. Располагаются среди «рыхлых» или «пористых» титаносиликатов (рис. 1e, f) = точки 3 на рис. 2.

5. «Рыхлые» титаносиликаты представляют собой очень трещиноватое, хрупкое вещество, плохо поддающееся полировке (рис. 1i) = точки 5 на рис. 2.

6. Гайнит-(Y) – образует самостоятельные идиоморфные призматические кристаллы или ксеноморфные зерна, но чаще внешние каймы обрастания вокруг титаносиликатов промежуточных составов (рис. 1h, i) = точки 1 на рис. 2.

Опубликованные данные по батиеваиту-(Y) соответствуют нескольким слоистым и нескольким пористым разновидностям.

Химический состав

В работе использованы данные 79 точек анализа для образцов гайнита-(Y), батиеваита-(Y) и промежуточного состава фаз различной морфологии. В работе использованы данные 79 точек анализа для образцов гайнита-(Y), батиеваита-(Y) и промежуточного состава фаз различной морфологии. Химические анализы были выполнены на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46CAMECA, оснащённом волнодисперсионными спектрометрами, при ускоряющем напряжении

22 кВ, токе электронного зонда 20-30 нА, диаметр пучка составлял 5-20 мкм. Применялись следующие образцы сравнения (аналитические линии): волластонит (SiK α , CaK α), Y₃Al₅O₁₂ (AlK α , YL α), лоренценит (TiK α , NaK α), ZrSiO₄ (ZrL α), Nb (NbK α), MnCO₃ (MnK α), форстерит (MgK α), гематит (FeK α), вадеит (KK α), LaCeS₂ (LaL α), CeS (CeL α), LiNd(MoO₄)₂ (NdL α), GdS (GdL α), Dy₃Al₅O₁₂ (DyL α), ErPO₄ (ErL α), Tm₃Al₅O₁₂ (TmL α), Yb₃Al₅O₁₂ (YbL α), Y_{2.8}Lu_{0.2}Al₅O₁₂ (LuL α), атакамит (ClK α). Содержание F определялось с помощью энергодисперсионного спектрометра XFlash-5010 Bruker Nano GmbH, установленном на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450. Параметры электронного зонда: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0,5 нА. Время накопления спектра 200 сек. При расчёте использовался нестандартный P/B–ZAF метод системы QuanTax-200.

Метод главных компонент, задействованный при исследовании, применялся с использованием программы статистической обработки данных STATISTICA 12.0.

В качестве переменных взяты формульные коэффициенты, полученные из расчета Si + Al = 4. Применена процедура варимакс, главные компоненты выделены по критерию Кайзера.

Результаты и обсуждение

Согласно критерию Кайзера если фактор не выделяет дисперсию, эквивалентную, по крайней мере, дисперсии одной переменной ($\lambda_j < 1.0$), то он исключается из рассмотрения. Данному условию удовлетворяют четыре фактора.

1. Проведенный анализ матрицы факторных нагрузок (табл. 1, рис. 2а) показал, что первый фактор F1 (27% дисперсии) связывает группу переменных (Ca, Na, F) тесной положительной корреляцией. График счетов (рис. 2с) показывает, что F1 четко отделяет полнокатионные составы гайнита-(Y) (точки 1) от декатионизированных образцов (точки 2-6). В правой части графика (рис. 2а, III квадрант) находится группа (Y, Mg, P), отрицательно связанная с первой группой переменных, что отражает связь между декатионизацией с одной стороны и завышенным содержанием Y и наличием примесных элементов (Mg, P) с другой: $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{F}^- \rightarrow \square + \text{Y}^{3+} + (\text{OH})^-$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+$

Таблица 2. Результаты факторного анализа состава минералов серии гайнит-(Y) - батиеваит-(Y).

переменные	Собственные векторы			
	F 1	F 2	F 3	F 4
REE	0.756320	0.476891	0.041060	-0.082863
Y	0.754054	-0.058515	0.394748	0.054088
Na	-0.624196	-0.337260	-0.420135	-0.412386
K	0.029323	0.141516	0.164027	0.802367
Mg	0.822040	-0.288034	0.016398	0.091280
Ca	-0.734975	-0.183786	0.079822	-0.440946
Ti	0.038583	0.595748	0.154522	0.348134
Zr	0.007376	0.643992	0.115776	0.387322
P	0.709521	-0.378585	-0.111755	-0.071313
Nb	-0.074589	0.843153	0.008262	-0.076845
Mn	0.145517	0.123806	0.734688	0.044299
Fe	-0.150331	-0.055727	0.037116	-0.700456
F	-0.715492	-0.339113	-0.316716	-0.439336
Cl	-0.012788	0.038252	0.883334	0.069680
Собственные числа	3.813428	2.240130	1.839141	1.999090
Вклад в дисперсию	0.272388	0.160009	0.131367	0.142792

Рис. 2. Графики нагрузок (а, б) и графики счетов (с, д) по результатам факторного анализа. Обозначения к рис. 2 с, д приведены в тексте.

+ $\text{Si}^{4+} \rightarrow \square + \text{Mg}^{2+} + \text{P}^{5+}$. Не слишком отчетливо, но заметно разделение групп слоистых (точки 4) и пористых (точки 6).

Чем больше содержание в материале Y, Mg, P, тем быстрее он разрушается, превращаясь в слоистое, либо в пористое вещество. Это могут быть как небольшие «глазки» (точки 2), так и почти полностью измененные кристаллы с узкой каймой гайнита-(Y) (точки 3-6).

2. Переменная *REE* имеет большие нагрузки как на F1, так и на F2 (рис.2а, II квадрант), она находится напротив группы (Ca, Na, F), формируя диагональ взаимоотношений между объектами, на графике счетов (рис. 2 с) с этим элементом специализирована группа ровные (точки 3). То есть участки с высокими *REE* также подвержены изменению, как и высокоиттриевые, но без деструкции, сохраняясь в виде реликтов. Различие маркируется схемой: $\text{Mg}^{2+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+}$.

Наибольшую нагрузку на вторую компоненту F2 (табл. 1, рис. 2 а) дает Nb, связанный с Zr и Ti, что отражает кристаллохимическое сродство элементов при отсутствии конкуренции в позиции M5 структуры. В случае гайнита-(Y) M5 может быть недозаполнена этими элементами, а в случае высокоиттриевых и особенно высокоредкоземельных точек сумма титана ниобия и циркония может достигать до 1.5 (нестехиометричный состав).

3. Третий фактор F3 (табл. 1, рис. 2 б) с большими нагрузками Mn и Cl говорит о том, что декатионизированные образцы, преимущественно пористые (точки 6) специализированы с Mn и Cl. Группа (Na, F) в отличие от группы (Ca, Na, F) с нагрузкой на F1 дает нагрузки как на F3, так и на F4 (рис. 2 d, IV квадрант), соответствуя группе составов гайнита-(Y) на графике счетов (рис. 2 d). Это значит, что в данном случае можно говорить о специализации в отношении отдельных позиций

структуры: (Na, F) соответствует позициям в О-слое, а (Ca, Na, F) – всем катионным позициям суммарно. Тогда лежащая напротив (Na, F) во II квадранте группа (Zr, Ti) легко объясняет, где находятся избыточный титан и цирконий – конечно в других позициях О-слоя, и чем больше таких смешанных позиций, тем менее устойчива структура к изменению.

4. Четвертым фактором F4 (табл. 1, рис. 2 b) с вкладом в дисперсию 14 % дается простая схема изоморфных замещений $\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{K}^{+} + \text{Ti}^{4+}$. Она работает как в отношении гайнита-(Y) (точки 1, выстроились вдоль F4), но также и для ровных (точки 3), высокоредкоземельных, и отвечает за устойчивость к деструктивному изменению. Схема не связана с выщелачиванием.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-05-00427 и в рамках госзадания № 0231-2015-0003.

Литература

1. Йёреског К.Г., Клован Д.И., Рейтент Р.А. Геологический факторный анализ. М.: Недра. 1980. 223 с.
2. Селиванова Е.А., Лялина Л.М. Минералы групп ринкита и розенбушита на Кольском полуострове // Сб. матер. XIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии «Региональная геология, минералогия и полезные ископаемые Кольского полуострова». ГИ КНЦ РАН. Апатиты, 4-5 апреля. 2016. С. 296-300.
3. Christiansen, C.C., Johnsen, O., Makovicky, E. Crystal chemistry of the rosenbuschite group // Canadian Mineralogist. 2003. V. 41. P. 1203-1224.
4. Lyalina L.M., Zolotarev Jr A.A., Selivanova E.A., Savchenko Ye.E., Zozulya D.R., Krivovichev S.V., Mikhailova Yu.A. Structural characterization and composition of Y-rich hainite from Sakharjok nepheline syenite pegmatite (Kola Peninsula, Russia) // Mineralogy and Petrology. 2015. V. 109. N 4. 443-451 p.
5. Lyalina L.M., Zolotarev A.A. Jr., Selivanova E.A., Savchenko Ye.E., Krivovichev S.V., Mikhailova Yu.A., Kadyrova G.I., Zozulya D.R. Batievaite-(Y), $\text{Y}_2\text{Ca}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, a new mineral from nepheline syenite pegmatite in the Sakharjok massif, Kola Peninsula, Russia // Mineralogy and Petrology. 2016. V. 110(6). 895-904 p.
6. Lyalina, L., Zozulya, D., Selivanova, E., Savchenko Ye. Genetic relationship between batievaite-(Y) and hainite-(Y) from Sakharjok nepheline syenite pegmatite, Keivy alkaline province, NW Russia. Conference on accessory minerals, 13-17.09.2017. Vienna.
7. Sokolova E., Camara F. The seidozerite supergroup of TS-block minerals: nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A // Mineralogical Magazine. 2017 81. 1457-1484 p.