НАДГРУППА ГРАНАТОВ: НОМЕНКЛАТУРА И ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

И.О. Галускина¹, Е.В. Галускин¹, Е.А. Вапник², М. Н. Мурашко³, П. Дзержановски⁴, В.М. Газеев⁵

¹Силезский Университет, Сосновец, Польша, evgeny.galuskin@us.edu.pl
²Университет им. Бен-Гуриона, Негев, Беэр-Шева, Израиль
³Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
⁴Варшавский Университет, Варшава, Польша
⁵ИГЕМ РАН, Москва, Россия

GARNET SUPERGROUP: NOMENCLATURE AND POTTENCIALLY NEW MINERALS

I.O. Galuskina¹, E.V. Galuskin¹, E.A. Vapnik², M.N. Murashko³, P. Dzierżanowski⁴, V.M. Gazeev⁵

¹University of Silesia, Sosnowiec, Poland, evgeny.galuskin@us.edu.pl ²Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, Israel ³Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia ⁴University of Warsaw, Warsaw, Poland ⁵IGEM RAS, Moscow, Russia

Введение

Находка большого числа несиликатных гранатов в измененных ксенолитах в игнимбритах в районе горы Лакарги (Верхнечегемская кальдера, Кабардино-Балкария, Северный Кавказ), образующих твёрдые растворы с силикатными гранатами (Galuskina et al., 2010a, б; 2013), заставила по-другому взглянуть на вопросы систематики минералов, имеющих гранатовый тип структуры. В конце 2010 года была создана рабочая группа при Комиссии новых минералов, Номенклатуры и Систематики (CNMNC-IMA), которая занялась вопросами классификации минералов надгруппы граната. Результатом работы этой комиссии явилась новая номенклатура, опубликованная в 2013 г. (Grew et al., 2013). К надгруппе относятся минералы с гранатовым типом структуры, отвечающие кристаллохимической формуле $\{X_3\}$ $[Y_2](Z_3)\varphi_{12}$, где X, Y, and Z обозначения, соотвественно, додекаэдрических, октаэдрических и тетраэдрических позиций, φ – анионная позиция, которая может быть занята O, OH, F. Основой для выделения групп в надгруппе граната является сумма зарядов катионов в тетраэдрической позиции Z, а минеральные виды выделяются на основании общепризнаных критериев. На сегодняшний день в надгруппу гранатов входят 33 минерала (табл. 1), последний хатчеонит был принят CNMNC-IMA в 2014 (Ма et al., 2014).

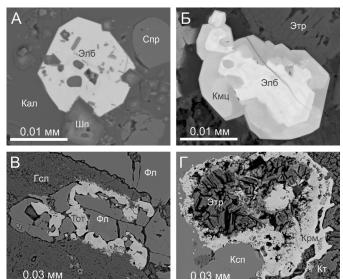
Потенциально новые минералы надгруппы граната и проблемы, связанные с их выделением

Урановый гранат — эльбрусит (Ia-3d, $a \approx 12.55$ Å, $V \approx 1977$ Å3, Z = 8), обнаруженный в измененных ксенолитах в игнимбритах Верхнечегемской кальдеры (Северный Кавказ, Кабардино-Балкария), был утвержден CNMNC-IMA под названием «эльбрусит-(Zr)» с формулой $Ca_3(U^{6+}Zr)(Fe^{3+}_2Fe^{2+})O_{12}$ (Galuskina et al., 2010a). Принятая формула не отвечала требованиям, касающимся определения формулы конечного члена, так как имела по два катиона в двух разных структурных позициях. По правилам CNMNC-IMA допускается двойное катионное заполнение только в одной структурной позиции (Hawthorne, 2002). Рабочая группа, которая занималась новой классификацией надгруппы граната, предложила поменять название и формулу конечного члена этого граната, что и было впоследствии утверждено CNMNC-IMA (Grew et al., 2013). На сегодняшний день голотипный урановый, безкремниевый гранат с Кавказа имеет формальную формулу $Ca_3(Zr_{1.5}U^{6+}_{0.5})Fe^{3+}_{0.5}O_{12}$ и название — «эльбрусит».

Таблица 1

Минералы надгруппы граната 3аряд в ZГруппа, минерал Класс \boldsymbol{X} Y \boldsymbol{Z} φ $\overline{(OH)}_{12}$ 1 0 Катоит Гидроксид Ca, Al, 2 3 Криолитионит Галогенид Li, F₁₂ Na, Al, 3 $Te^{6\frac{1}{2}}$ O₁₂ 6 Яфсоанит Оксид Zn, Ca, 8 Генритермьерит Силикаты Al, 4 Хольстамит Ca, Si_{2} $O_{g}(OH)_{A}$ 5 Генритермьерит Mn^{3+} Si, O_o(OH)₄ Ca, 9 Битиклеит Оксиды O₁₂ $Sb^{5+}Sn^{4+}$ 6 Битеклеит Ca, Al, Fe³⁺₃ Fe³⁺₂ $Sb^{5+}Zr$ 7 Устурит Ca, O_{12} O₁₂ 8 Джулуит $Sb^{5+}Sn^{4+}$ Ca, $\underline{\underline{F}}e^{3+}$ 9 $U_{0.5}^{6+}Zr_{1.5}$ O₁₂ Эльбрусит Ca, 10 Шорломит Силикаты $\overline{\rm O}_{12}$ 10 Кимцеит Ca, Zr, SiAl, Sn^{4+} O_{12} Ca, SiAl, 11 Иринарассит O₁₂ Ca, 12 Ti, SiFe3+ Шорломит O₁₂ SiFe³⁺2 13 Керимасит Ca, Zr, $\operatorname{Sn^{4+}}_{2}$ O₁₂ SiFe³⁺2 14 Тотурит Ca, $O_{\underline{1\underline{2}}}$ 15 Хатчеонит Ti, Ca, SiAl, 12 Гранат Силикаты \overline{O}_{12} 16 Мензерит-(Ү) YCa, Mg, Si, O_{12} 17 Пироп Mg_3 Al, Si, O₁₂ Ca, Si₃ 18 Гроссуляр Al, O₁₂ \tilde{Mn}^{2+}_{3} 19 Спессартин Si, Al, Fe²⁺₃ O_{12} 20 Альмандин Al, Si, O₁₂ 21 Ca, Sc, Эрингаит Si, \boldsymbol{O}_{12} 22 V^{3+} Si, Голдманит Ca, V^{3+}^{2} O_{12} 23 Момоиит Mn^{2+} Si, O₁₂ Mg_3 Cr^{3+} 24 Кноррингит Si, Cr^{3+} O_{12} 25 Ca, Si, Уваровит Fe^{3+}^{2} O_{12} Ca, Si₃ 26 Андрадит O₁₂ Fe^{3+} 27 Кальдерит Mn^{2+} Si, 28 O_{12} Мейджорит Mg, SiMg Si, $O_{\underline{12}}$ 29 TiFe2+ Моримотоит Ca, Si, 15 Берцелиит Ванадаты, арсенаты V^{5+} 30 Шаферит Ca,Na Mg, V^{5+} O_{12} O₁₂ 31 Паленцонаит Ca,Na Mn^{2+}_{2} As^{5+} O_{12} 32 Берцелиит Ca,Na Mg, 33 Манганберцелиит Ca, Na Mn^{2+} As5+ O₁₂

Мы считаем, что и эта формула эльбрусита не является корректной формулой конечного члена, так как осталась нерешённой одна из основных проблем – валентность урана. Содержания UO₃ в эльбрусите с Верхнечегемской кальдеры достигают 27 мас. % (Galuskina et al., 2010а), что в пересчёте на атомные количества даёт значения около 0.7 а.ф. (а.ф. – атомные количества, рассчитанные на формулу). Это значительно превышает атомные значения урана в принятой для эльбрусита формуле конечного члена. Ещё более высокими содержаниями урана характеризуется эльбрусит, недавно обнаруженный в спурритовых мраморах Иордании (Западная Даба-Сивага, комплекс Хатрурим, рис. 1А; Galuskina et al., 2014). В этом «необычном» эльбрусите часто фиксируются содержания UO₃ выше 35 мас. %, что в пересчёте на формулу даёт около 1 а.ф. U (табл. 2, ан. 4). Решение этой проблемы сильно усложняется тем, что все высокоурановые эльбруситы метамиктны, их выделения обычно не больше 10–20 мкм, и они часто образуют



Puc. 1. Потенциально новые гранаты из пирометаморфических пород.

А — «Необычный эльбрусит» с удвоенным содержанием урана; Б — Al-аналог эльбрусита; В — VITi-аналог тотурита; Г — VITi-аналог керимасита. Изображения во вторично-рассеяных электронах. А, Б — Иордания, Западная Даба-Сивага; В, Г — Верхнечегемская кальдера, соотвественно 1 и 7 ксенолиты (см. гелогическую схему в Galuskina et al., 2015). Элб — эльбрусит, Кал — кальцит, Спр — спуррит, Шп — шпинель, Этр — эттрингит, Кмз — кимцеит, Тот — тотурит, Фл — флюорит, Гсл — гидросиликаты Са, Крм — керимасит, Ксп — куспидин, Кт — катоит.

зональные агрегаты с гранатами группы шорломита и битиклеита (Galuskina et al., 2010а, рис. 1Б). Предварительные данные исследования уранового керимасита из Верхнечегемской кальдеры с использованием метода EELS указывают на то, что уран имеет валентность близкую к 5⁺ (Galuskina et al., 2014). Но открытым остаётся вопрос: можем ли мы эти данные распространять на все высокоурановые гранаты?

Рассмотрим три примера: 1) эльбрусит из Иордании с аномально высокими содержаниями урана (рис. 1А, табл. 2, ан. 4) — $Ca_{3.08}(U^{5+}_{0.98}Zr_{0.95}Mg_{0.03}U^{6+}_{0.04})_{S2}(Fe^{3+}_{1.86}Al_{0.98}Ti^{4+}_{0.08})_{S2.98}O_{12};$ 2) Аl-аналог эльбрусита из Иордании (рис. 1Б, табл. 2, ан. 5) — $Ca_{3.01}(Zr_{1.42}U^{5+}_{0.54}Ti^{4+}_{0.04})_{S2}(Al_{1.43}Fe^{3+}_{1.09}Ti^{4+}_{0.31}Si_{0.16})_{S2.99}O_{12};$ 3) Sn-аналог эльбрусита из Верхнечегемской кальдеры (Galuskina et al., 2010а, табл. 2, ан. 2) — $Ca_{3.02}(Sn_{1.14}Zr_{0.09}Ti^{4+}_{0.09})_{S2}(Fe^{3+}_{0.02})_{S2}(Fe^{3+}_{2.30}Al_{0.33}Ti^{4+}_{0.19}Si_{0.16})_{S2.98}O_{12}.$ Представленные выше кристаллохимические формулы урановых гранатов были рассчитаны на основании предположения, что всё Fe является трёхвалентным, поэтому соотношение U^{5+}/U^{6+} было рассчитано по балансу заряда. Единственной альтернативой такому подходу является расчёт кристаллохимических формул урановых гранатов с U^{6+} и расчётом соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} по балансу заряда. При этом в тетраэдрической позиции, кроме Fe^{3+} , мы получаем от 0.54 до 0.98 а.ф. Fe^{2+} . Высокие содержания крупного, нетипичного для гранатовой тетраэдрической позиции, катиона Fe^{2+} являются маловероятными и не соответствуют условиям образования минералов в окислительных условиях санидинитовой фации, когда Fe входит в структуры минералов (браунмиллерит—сребродольскит, магнезиоферрит, вадалит—эльтюбюит, бариоферрит и др.) исключительно как Fe^{3+} .

На данном этапе исследований мы можем сделать вывод, что в высокоурановых гранатах U стабилизируется как U^{5+} . Этот катион имеет близкий к U^{6+} ионный радиус, но в отличие от последнего не деформирует вокруг себя кристаллическое пространство для создания ураниловых связей (Burns, 1999). Для урановых гранатов из Верхнечегемской кальдеры, представляющих собой твердые растворы эльбрусита с гранатами группы шорломита, точки анализов на диаграмме $U-R^{4+}$ арfu (рис. 2) располагаются между линиями $U^{5+}+R^{4+}+3R^{3+}=2R^{3+}+3R^{4+}$ и $0.5U^{6+}+1.5R^{4+}+3R^{3+}=2R^{3+}+3R^{4+}$ ($R^{4+}=Sn$, Zr, Ti, Si; $R^{3+}=Fe$, Al), что может указывать на смешанную валентность $U^{5+/6+}$. Вхождение в гранаты Sb^{5+} (твердые растворы эльбрусит-битиклеит) понижает в них содержание урана (рис. 2). Точки составов урановых гранатов из Иордании располагаются вблизи линии $U^{5+}+R^{4+}+3R^{3+}=2R^{3+}+3R^{4+}$, что указывает на преобладание в их составе U^{5+} . Интересно, что теоретические расчёты указывают на высокую вероятность стабилизации U^{5+} в октаэдрических позициях гранатовой структуры (Rak et al., 2013).

После рассмотрения проблемы валентности урана в гранатах, мы можем вернуться к обсуждению кристаллохимической формулы эльбрусита и определению формулы конечного члена потенциально новых урановых гранатов. Эмпирические формулы иорданского эльбрусита (табл. 1, ан. 4) и Sn-аналога эльбрусита с Кавказа (табл. 1, ан. 2) легко модифицируются, соответственно, в формулы: $Ca_3U^{5+}ZrFe^{3+}_3O_{12}$

Таблица 2 Данные микрозондового исследования потенциально новых минералов супергруппы граната

Верхнечегемская Кальдера						Иордания			
	1	c.o.	B.C.	2	3	4	5	c.o.	B.C.
UO,*				0.56		1.50			
$U_2O_5^*$	0.71	0.12	0.51 - 0.89	22.77	0.29	34.38	21.79	3.25	18.78-28.95
Sb_2O_5	9.39	0.87	7.68-10.71	< 0.1	4.88	< 0.09	< 0.1		
Nb,O,	< 0.09			0.29	0.29	< 0.08	< 0.1		
SiO,	1.92	0.13	1.71 - 2.16	1.22	3.20	< 0.02	1.45	0.31	0.82-2.18
TiO,	6.01	0.38	5.27-6.49	2.86	5.82	0.82	4.09	1.01	2.07-5.10
ZrO_2	20.57	2.61	16.92-26.71	1.38	13.94	14.71	25.64	1.97	21.69–28.19
HfO,	0.40	0.09	0.25 - 0.50	< 0.1	0.34	< 0.1	< 0.12		
SnO_2	8.58	2.38	3.07-12.96	22.12	22.54	< 0.1	< 0.1		
Al_2O_3	6.35	0.64	5.39-7.21	2.18	5.96	6.32	10.67	0.24	10.18–11.26
Fe ₂ O ₃	18.85	0.60	17.47-19.32	23.54	17.12	18.79	12.68	0.85	11.11-14.37
MgO	< 0.02			< 0.02	< 0.02	0.15	< 0.02		
CaO	25.53	0.22	25.11-25.74	21.74	25.48	21.81	24.65	0.42	23.68–25.32
Сумма	98.31			98.64	99.87	98.48	100.96		
Рассчёт на O=12									
Ca/X	3.01			3.02	3.00	3.08	3.01		
Zr	1.10			0.09	0.75	0.95	1.42		
Sn	0.38			1.14	0.99				
U ⁵⁺	0.02			0.64	0.01	0.98	0.54		
U^{6+}				0.02		0.04			
Sb ⁵⁺	0.38				0.20				
Hf	0.01				0.01				
Nb ⁵⁺				0.02	0.01				
Ti ⁴⁺	0.11			0.09	0.03		0.04		
Mg						0.03			
Y	2.00			2.00	2.00	2.00	2.00		
Si	0.21			0.16	0.35		0.16		
Ti ⁴⁺	0.39			0.19	0.45	0.08	0.31		
Al	0.82			0.33	0.77	0.98	1.43		
Fe ³⁺	1.56			2.30	1.42	1.86	1.09		
Z	2.98			2.98	2.99	2.92	2.99		

Примечание: 1 — «IVTi-керимасит» (среднее из 9-ти ан.), 2 — «Sn-эльбрусит», 3 — «IVTi-тотурит», 4 — «необычный» эльбрусит (среднее из 4-х ан.), 5 — «Al-эльбрусит» (среднее из 15-ти ан.). с.о. — стандартное отклонение, в.с. — вариации состава. Микрозонд CAMECA SX100 (Варшавский Университет), измерения при 15 kV и 30— 40 пА с использованием природных и синтетических стандартов; для урана использован ворланит, CaUO₄. *) соотношение U⁵⁺/U⁶⁺ рассчитано по балансу заряда.

(новая формула эльбрусита) и $\text{Ca}_3\text{U}^{5+}\text{SnFe}^{3+}_3\text{O}_{12}$ (потенциально новый минерал), которые аналогичны общей формуле гранатов группы битиклеита. Для Al-аналога эльбрусита из Иордании задача усложняется появлением четырёх катионов в тетраэдрической позиции: $\text{Ca}_{3.01}(\text{Zr}_{1.42}\text{U}^{5+}_{0.54}\text{Ti}^{4+}_{0.04})_{\text{S2}}(\text{Al}_{1.43}\text{Fe}^{3+}_{1.09}\text{Ti}^{4+}_{0.31}\text{Si}_{0.16})_{\text{S2.99}}\text{O}_{12}$. В данном случае должно использоваться правило «преобладающей валентности катионов» с учётом двойного катионного заполнения позиции (Hatert, Burke, 2008), что даёт формулу $\text{Ca}_3\text{U}^{5+}\text{ZrAl}_3\text{O}_{12}$ (потенциально новый минерал группы битиклеита).

Правило «преобладающей валентности» может быть также применено для выделения формул конечного члена ещё для двух потенциально новых гранатов из Верхнечегемской кальдеры, принадлежащих к группе шорломита: 1) $^{\text{VI}}$ Ті-аналога керимасита $\text{Ca}_{3.01}(\text{Zr}_{1.10}\text{Sn}_{0.38}\text{Sb}^{5+}_{0.38}\text{Ti}^{4+}_{0.11}\text{U}^{5+}_{0.02}\text{Hf}_{0.01}^{0.01}\text{Ng}$ ($\text{Fe}^{3+}_{1.56}\text{Al}_{0.82}\text{Ti}^{4+}_{0.39}\text{Si}_{0.21}^{0.21}\text{Si}_{2.98}\text{O}_{12}$ (табл. 1, ан. 1, рис. 1В) и 2) $^{\text{VI}}$ Ті-аналога тотурита $\text{Ca}_3(\text{Sn}_{0.99}\text{Zr}_{0.75}\text{Sb}^{5+}_{0.20}\text{Ti}^{4+}_{0.03}\text{Sb}^{4+}_{0.20}\text{Ti}^{4+}_{0.03}\text{Si}_{0.20}\text{Ti}^{4+}_{0.03}\text{Si}_{0.20}\text{Ti}^{4+}_{0.03}\text{Si}_{0.20}\text{Ti}^{4+}_{0.04}\text{Si}_{0.35}\text{Si}_{2.99}\text{O}_{12}$. Здесь важное значение имеет факт, что сумма Si+ Ti^{4+} > 0.5 а.ф. (граница для минералов групп шорломита и битиклеита) и то, что Ti > Si. При разнообразии катионов в октаэдрической и тетраэдрической позициях в этих гранатах, формализование формул

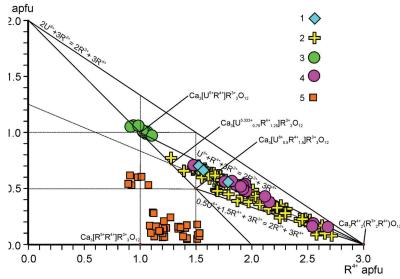


Рис. 2. Точки анализов урансодержащих гранатов на диаграмме $U-R^{4+}$ а.ф. ($R^{4+}=Ti+Si+Sn+Zr$). 1-Sn-аналог эльбрусита, 2- гранаты серии эльбрусит-керимасит, 3- «необычный» эльбрусит, 4-Al-аналог эльбрусита, 5- гранаты серии эльбрусит-битиклеит. 1, 2, 5- Верхнечегемская кальдера; 3, 4- Иордания.

конечных членов на основании принятых CNMNC-IMA правил приводит к следующим формулам потенциально новых несиликатных минералов группы шорломита: $Ca_3Zr_2Fe^{3+}_2Ti^{4+}O_{12}$ и $Ca_3Sn_2Fe^{3+}_2Ti^{4+}O_{12}$. К сожалению, необходимы дополнительные дан-

ные по координации Ті, получение которых усложнено малыми размерами зёрен и невысокой концентрацией Ті в этих гранатах. Правильность наших предположений, касающихся координации и валентности Ті, могут косвенно подверждаться данными по синтетическим гранатам. В синтетических гранатах конкурирующие с титаном высокозарядные элементы (Zr, Sn, Sb, Nb), занимают приемущественно октаэдрические позиции (Geller, 1967). Высокие содержания этих элементов в октаэдрических позициях природных гранатов определяют высокие содержания Ті в тетраэдрических позициях.

Представленные выше результаты исследования гранатов с Кавказа и Иордании указывают на необходимость ревизии формулы эльбрусита. Гранаты групп битиклеита и шорломита характеризуются наибольшими вариациями состава, и именно в этих группах следует ожидать появления новых минералов.

Исследования были частично финансированы Центром Научных Исследований Польши (NCN), гранты 2012/05/B/ST10/00514 и 2013/11/B/ST10/00272.

Литература

Burns P.C. The crystal chemistry of uranium // In P.C. Burns and R. Finch, Eds., Uranium: Mineralogy, geochemistry and the environment. 1999. Vol. 38. P. 23–90. Rev. Mineral. Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.

Galuskina I.O., Galuskin E.V., Armbruster T., Lazic B., Kusz J., Dzierżanowski P., Gazeev V.M., Pertsev N.N., Prusik K., Zadov A.E., Winiarski A., Wrzalik R., Gurbanov A.G. Elbrusite-(Zr) — a new uranian garnet from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia // Am. Min. 2010a. V. 95. P. 1172–1181.

Galuskina I.O., Galuskin E.V., Armbruster T., Lazic B., Dzierżanowski P., Gazeev V.M., Prusik K., Pertsev N.N., Winiarski A., Zadov A.E., Wrzalik R., Gurbanov A.G. Bitikleite-(SnAl) and bitikleite-(ZrFe): New garnets from xenoliths of the Upper Chegem volcanic structure, Kabardino- Balkaria, Northern Caucasus, Russia // Am. Min. 2010b. V. 95. P. 959–967.

Galuskina I.O., Galuskin E.V., Kusz J., Dzierżanowski P., Prusik K., Gazeev V.M.,

Pertsev N. N., Dubrovinsky L. Dzhuluite, Ca₃SbSnFe³⁺₃O₁₂, a new bitikleite-group garnet from the Upper Chegem Caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // Eur. J. Mineral. 2013. V. 25. P. 231–239.

Galuskina I.O., Galuskin E.V., Utsunomiya S., Nakamatsu Y., Murashko M., Vapnik Y.

Uranian garnet from pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex, Jordan. Problem of crystal chemical formula of elbrusite // Abstract Volume. 2014. 21th General Meeting of IMA, Johannesburg, South Africa. P. 378.

Geller S. Crystal chemistry of the garnets // Zeitschrift für Kristallographie. 1967. V. 125. P. 1-47.

Grew E. S., Locock A.J, Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Hålenius U. Nomenclature of the garnet supergroup // Am. Min. 2013. V. 98. P. 785–811.

Hatert F., Burke E.A.J. The IMA–CNMNC dominant-constituent rule revisited and extended // Can. Min. 2008. V. 46. P. 717–728.

Hawthorne F.C. The use of end-member charge-arrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals // Can. Min. 2002. V. 40. P. 699–710.

Rak Z., Ewing R.C., Becker U. Electronic structure and thermodynamic stability of uranium-doped yttrium iron garnet // Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 495–502.