Skały eudialitowe z Chibin (Płw. Kolski, Rosja)

Lucyna Natkaniec-Nowak*, Helena Pitera*

W charakterystyce mineralogiczno-petrograficznej skał eudialitowych z Chibin szczególnie uwzględniono eudialit, łowozieryt, lamprofyllit i fersmanit. Wymienione minerały chociaż rzadkie i występujące najczęściej w ilościach śladowych, są stowarzyszone z pewnymi typami syenitów nefelinowych, dla których są składnikami typomorficznymi.

Słowa kluczowe: Chibiny, Półwysep Kolski, Rosja, skały eudialitowe, eudialit-eukolit, łowozieryt, lamprofyllit, fersmanit

Lucyna Natkaniec-Nowak & Helena Pitera — Eudialyte-bearing rocks from the Khibiny Massif (Kola Peninsula, Russia). Prz. Geol., 47: 743–752.

S u m m a r y. Mineralogical and petrological characteristics of eudialyte-bearing rocks from the Khibiny Massif, with special reference to eudialyte, lovoserite, lamprophyllite and fersmanite, are described in this paper. These minerals, very rare and commonly occurring in a trace amount, are associated with certain types of nepheline syenites as their typomorphical components.

Key words: Khibiny, Kola Peninsula, Russia, eudialyte-bearing rocks, eudialyte-eucolite, lovoserite, lamprophyllite, fersmanite

W środkowej cześci Półwyspu Kolskiego (Rosja) występują staropaleozoiczne góry Chibiny, tworzące rozłożysty masyw o powierzchni ok. 1330 km², pomiędzy jeziorami Imandra i Umboziero a górami Koaszwa i Kukizwumczorr. W odległości ok. 7 km na E zaznacza się w terenie drugi, wyraźnie mniejszy masyw Łowozierski (587 km²). Rejon ten znany jest z wystąpień specyficznych skał alkalicznych, z którymi stowarzyszona jest bardzo różnorodna mineralizacja kruszcowa. Chibiny uznawane są ponadto za gigantyczne źródło fosforu, co potwierdziły przeprowadzone w latach 1980-1990 uzupełniające badania geologiczno-górnicze. Analiza petrograficzna materiałów wiertniczych pozwoliła ocenić te zasoby na ponad 3,5 mld ton. Obok złożowych nagromadzeń apatytu i nefelinu, rejon ten obfituje w rudy metali nieżelaznych, takich jak: cyrkon, kobalt, tytan, korund i inne oraz pierwiastki ziem rzadkich, głównie grupy itrowej i cerowej.

Charakterystyka petrograficzna skał eudialitowych

Chibiny stanowią asymetryczny, koncentrycznie zonalny pluton o średnicy ok. 40 km, sięgający do głębokości 5–7 km (Dudkin, 1991). Masyw ten wykazuje budowę poligeniczną i policykliczną. Budują go foidolity, foidowe syenity i foidonośne syenity, ale główną masę intruzji (ok. 80% objętości) stanowi dyferencjacyjny kompleks lujawrytów-foiaitów-urtytów (ryc. 1).

Lujawryty (nazwane od Lujawr Urt na Płw. Kolskim) — to skały plutoniczne z grupy foidowych syenitów, zalegające pokładowo o miąższości ok. 1000 m (Krawczenko i in., 1992). Są to przeważnie utwory grubokrystaliczne, o teksturze kierunkowej, gnejsowatej, trachitoidowej. Budują je duże kryształy pertytu mikroklinowego i tabliczki oligoklazu, igiełkowe egiryny i ziarna eudialitu, obok wyraźnie mniejszych osobników nefelinu i sodalitu. Występuje też loparyt (Ce,Na,Ca)₂(Ti,Nb)₂O₆. Minerałami typomorficznymi w tych skałach są: lamprofyllit, rinkolit Na₂Ca₄(Ti,Zr,Nb)(Si₂O₇)₂(F,OH)₄, a sporadycznie ramsait Na₂Ti₂Si₂O₉ i murmanit Na₂(Ti,Nb)₂Si₂O₉ · nH₂O. **Foiaity** — to grupa drobnokrystalicznych foidowych syenitów (rozmiary kryształów 0,1–1,0 cm), w których stosunek K-skalenia do nefelinu wynosi odpowiednio 62 : 38, a zawartość minerałów femicznych, tj. egirynu, hornblendy (arfvedsonitu), enigmatytu, dochodzi do 20% obj. Foiaity wykazują niekiedy tekstury kierunkowe, trachitoidowe. Minerałami typomorficznymi są w nich: loparyt, sfen, astrofyllit, eukolit, ilmenit i inne.

Urtyty — to skały plutoniczne zaliczane do foidolitów, w których obok nefelinu, egirynu, augitu, arfvedsonitu i niewielkich ilości skalenia, akcesorycznie występują eudialit i loparyt, a minerałami typomorficznymi są: murmanit, rzadziej lamprofyllit oraz asocjacja apatyt–pektolit Ca₂NaSi₃O₈(OH)–rinkolit. Treść mineralną tych skał stanowią ponadto tlenki Fe oraz tytanit. Gdy wzrasta udział minerałów femicznych skały te zwane są ijolitami.

Osobliwością geochemiczną syenitów nefelinowych z Chibin jest, obok urozmaiconej mineralizacji pierwiastkami ziem rzadkich, głównie lantanowcami wraz z niobem, itrem i rubidem oraz barem, strontem, cyrkonem, hafnem, torem, uranem i innymi, prawie stała obecność zespołu nie-



Ryc. 1. Schemat budowy masywu Chibin (Galachow, 1988) Fig. 1. Structure of the Khibiny Massif (Galachow, 1988)

^{*}Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Składnik	Eudialit z masywu Łowozierskiego (Borodin & Nazarenko, 1957)	Eudialit z masywu Chibin (Borodin & Nazarenko, 1957)	Eudialit z masywu Chibin (Borodin & Nazarenko, 1957)	Eudialit z masywu Nimaussaq (Borucki, 1968)	Eudialit z Góry St. Hilaire (Edgar & Blackburn, 1972)	Eudialit z Kipawa Lake (Edgar & Blackburn, 1972)
SiO ₂	49,95	48,08	47,54	48,63-54,10	47,55	50,35
Al ₂ O ₃						0,44
TiO ₂	0,90	0,49	0,85	0,19	0,14	0,38
ZrO ₂	13,15	10,25	14,10	10,90–16,88	12,50	11,80
(Nb,Ta) ₂ O ₅	0,93	1,96	0,47	0,35	1,20	0,69
Fe ₂ O ₃	0,90	2,04	0,32		1,11	0,19
P_2O_5						0,03
REE (tlenki)	0,81	1,66	1,37	2,27–2,60	6,30	6,40
FeO	2,78	1,03	7,12	5,54–7,16	3,50	2,41
MnO	1,75	7,06	0,91	0,42–1,61	5,44	1,34
MgO	0,22			0,15-0,27		0,13
CaO	11,60	13,24	11,36	9,23–11,11	6,15	9,74
SrO	0,13					0,11
BaO	0,65	1,58				
Na ₂ O	12,33	9,71	13,07	11,40–15,90	11,39	12,53
K ₂ O	0,84	1,27	0,29	0,33–0,75	2,70	0,43
Cl	1,45	0,78	1,43	0,30–1,53	0,68	1,47
F						0,23
H_2O^+	1,44	1,04	1,16	1,24–1,91	1,56	1,64
H_2O^-	0,16					

Tab. 1. Wyniki analiz chemicznych eudialitów (w % wag.)

zmiernie rzadkich minerałów, takich jak: eudialit, łowozieryt, lamprofyllit, enigmatyt, pinkolit, astrofyllit.

Niektóre z wymienionych minerałów, jak np. eudialit, mogą wykazywać zwiększoną koncentrację, budując duże miąższościowo kompleksy skał. Przykładowo, na terenie Chibin zalegający prawie poziomo kompleks skał eudialitowych osiąga miąższość 300–500 m. Budują go głównie różnorodne porfirowate lujawryty, zawierające ciała poikilitowych sodalitowych syenitów i foiaitów oraz urtytów, a nawet eudialitytów. Wśród nich cienkolaminowane eudialitowe lujawryty (Borodin & Nazarenko, 1957) są określane kakortokitami (*vide* Balaszow & Turanskaja, 1961; Dragsted, 1971).

We wszystkich wymienionych skałach wzrasta rola alkaliów w stosunku do Fe i Al (Na+K > Al), tj. tzw. współczynnik agpaitowy (parametr C w systemie A.N. Zawarickiego). W minerałach femicznych rośnie udział K, Mg, Fe²⁺. Prowadzi to do pojawienia się takich minerałów jak: arfvedsonit, sodalit oraz ilmenit i enigmatyt. Stwierdzono ponadto, że przy niskich wartościach Fe³⁺/Fe²⁺ i wysokiej zawartości Mg powstaje ramsait, natomiast wzrost Fe³⁺/Fe²⁺ prowadzi do intensywnego zastępowania ramsaitu przez eudialit i murmanit (Sørensen, 1973).

W brzeżnych częściach masywu Chibin (także w Łowozierskim) dość powszechnie spotyka się pegmatyty przesycone alkaliami, gazami i bardzo różnorodnymi pierwiastkami ziem rzadkich, zwane ultraagpaitowymi pegmatytami i hydrotermalitami. Obok typowych składników mineralnych, skały te zawierają ponadto rzadkie minerały z grupy węglanów, krzemianów, fosforanów, jak np. natrosilit Na₄Si₄O₁₀, natryt Na₂CO₃ i olimpit Na₃PO₄, a także

uwodnione sole Na (tzw. sodality) (Galachow, 1988). Wysokiej koncentracji chlorków, fosforanów, krzemianów i węglanów sodu w późnych dyferencjatach magm nefelinowo-syenitowych przypisuje się główną rolę w tworzeniu się tak wielu rzadkich odmian skał, jak chociażby: sodalitowe kankrynitowo-wiszniewitowe syenity, foiaity z willyamitem (Co,Ni)SbS, risczorryty z natrytem, czy ijolit-urtyty.

Ultraagpaity obu masywów to nie tylko wiele różnorodnych typów skał, ale także nadzwyczajne wprost bogactwo minerałów, wśród których przeważają wysokoalkaliczne krzemiany i fosforany oraz litofilne metale rzadkie. To prawdziwy raj dla badaczy. Przyjmuje się, że w obu tych masywach odkryto już ponad 400 minerałów, a tylko w latach 1970–1985 znaleziono i oznaczono ich ponad 50. Jednym z ostatnio odkrytych jest kukizwumit, którego nazwa pochodzi od góry Kukizwumczorr w masywie Chibin, wpisany decyzją CNMMN IMA na listę nowych minerałów dnia 1 stycznia 1991 r. (Jakowenczuk i in., 1991).

Charakterystyka eudialitu i niektórych minerałów towarzyszących

Eudialit to bardzo rzadki minerał spotykany tylko w alkalicznych skałach magmowych (głównie eudialitowych lujawrytach). Poza masywami Chibin i Łowoziera oraz Ilimaussaq na Grenlandii, był notowany na wyspie Sedlovatoi na Morzu Białym w pobliżu Archangielska, w synklinie Kipawa oraz w górach St. Hilaire (Quebec, Kanada), w Pilandsberg w Transvaalu (RPA), Norra Kar (Szwecja), Langesundsfiörd (Norwegia), Ampasibitika (Madagaskar) oraz w okręgu Magnet Cove w stanie Arkansas (USA),

Tab. 2. Dane rentgenowskie eudialitu

Dane wzorcowe		Eudialit z masywu Chibin (X-RAYAN 8-355)		Eudialit z masywu Chibin (Borucki i in., 1968)		Eudialit z Kipawa Lake; Quebec, Kanada (Edgar & Blackburn, 1972)	
d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I
7,194	100	7,170	33	7,05	5	6,94	20
6,494	60	6,523	49	6,42	5	6,33	10
6,061	10	6,080	9	5,94	2	5,91	10
5,747	80	5,750	47	5,64	4	5,58	30
5,405	20	5,491	5	4,70	2	4,96	5
4,348	70	4,351	100	4,29	9	4,25	50
4,132	50	4,145	31	4,07	4	4,05	40
4,000	40	3,989	17	3,95	2	3,91	20
3,817	50	3,826	24	3,76	4	3,75	35
3,571	60	3,568	53	3,52	8	3,56	5
						3,50	35
3,425	50	3,411	18	3,37	4	3,35	40
3,205	60	3,195	39	3,19	7	3,19	40
						3,10	80
2,994	70	2,991	100	2,95	10	3,00	30
						2,94	90
2,874	80	2,866	78			2,88	10
				2,83	10	2,82	100
2.703	50	2,697	38	2,70	5	2,69	10
2.611	50	2,618	41			2,63	10
_,				2,,59	8	2,58	40
2 532	10	2.544	18	2,50	3	2,51	10
2,352	10	2.461	13	2,43	3		
2,103	20	2.379	9	2.36	4		
2,332	10	2.330	10	2,31	3		
2,342	10	2,330	55	2.25	3		
2,270	10			2.17	1		
2,212	50	2 173	20	2.15	7		
2,100	20	2,076	20	2.12	2		
2,070	10	1 992	10	2.05	3		
1 088	40	1,572		1.972	6		
1,988	10			1,952	2		
1,949	10	1 038	4	1 933	4		
1 009	20	1,950	7	1 894	5		
1,908	10	1,910	4	1 863	1		
1,075	50	1,005	۲ 8	1,830	7		
1,645	50	1,040	25	1,050	10		
1,792	30	1,784	2	1,709	3		
1,715	20	1,696	2	1,710	5		
1,686	40	1,083	5	1,670	5		
1,653	10	1653	12	1,039	3		
1,610	40	1,623	12	1,030	0		
1,572	10	1,582	10	1,601	8		
1,558	10	1,556	4	1,565	-		
				1,548	5		
				1,540	4		
1,488	20	1,489	6	1,492	3		
1,468	10			1,477	4		
		1,449	4	1,448	3		
1,435	20	1,429	3	1,433	4		

gdzie stwierdzono wyjątkowo dobrze wykształcone, idiomorficzne kryształy tego minerału.

Eudialit stanowi skrajny człon szeregu eudialit-eukolit, złożonych krzemianów łańcuchowych z anionem typu Si₆O₁₈, krystalizujących w układzie trygonalnym (klasa skalenoedru dytrygonalnego). Do tej grupy strukturalnej krzemianów w 1964 r. Dorfman i in. ([W:] Boruckij i in., 1968) zaliczyli żółtozielony barsanowit, który w 1987 r. decyzją CNMMN IMA uznano na Nb-odmiane eukolitu.

Eudialit tworzy przezroczyste kryształy płytkowe, grubotabliczkowe lub słupkowe, jak również skupienia ziarniste (rozmiary pojedynczych ziaren nie przekraczają 1–1,5 mm) (ryc. 2). W skale najczęściej występuje w postaci rozproszonych drobnych kryształków, w ilości maksymalnie do kilkunastu procent objętościowych. Jego barwa zmienia się w zależności od udziału domieszek, może być: różowa, czerwonawa, brunatna, brunatnożółta, żółta. Posiada połysk szklisty, twardość 5,5–6,5 w skali Mohsa (kruchy), gęstość ok. 2,9 g/cm³. W płytkach cienkich jest bezbarwny, o słabym pleochroizmie w barwach lekko czerwonawych do brunatnoczerwonych (ryc. 3). Jest optycznie jednoosiowy. Współczynniki załamania światła wynoszą: n_e = 1,597, n_w= 1,594; Δ =(+) 0,003.



Ryc. 2. Kryształy eudialitu w lujawrycie z Chibin; fot. A. Grochowalski

Fig. 2. Crystals of eudialyte in lujavrite from the Khibiny Massif; phot. A. Grochowalski



Ryc. 3. Kryształy eudialitu (jasne formy tabliczkowe lub słupkowe) w otoczeniu wydłużonych osobników egirynu i arfvedsonitu oraz tabliczek pertytów i nefelinu; nikole skrzyżowane **Fig. 3.** Crystals of eudialyte (light, tabular or prismatic forms), surrounded by elongated individuals of aegirine, arfvedsonite, tabular forms of perthites and nepheline; crossed polaroids

Eudialit jest krzemianem cyrkonu o skomplikowanym, zmiennym składzie kationów i anionów (O, OH, Cl, F). Zwykle przyjmowana jego formuła to:

 $(Na,Ca,Fe)_6Zr[(OH,Cl)(Si_3O_9)_2]$

chociaż spotkać można także w literaturze wzór zapropo-



Ryc. 4. Widmo absorpcyjne w podczerwieni eudialitu z Chibin (b); a — próbka wzorcowa (wg Moenke'go, 1962); analizę wykonał S. Olkiewicz z WGGiOŚ AGH

Fig. 4. Infrared absorption spectrum of eudialyte from the Khibiny Massif (b); a — sample by Moenke (1962); analysed: S. Olkiewicz



Ryc. 5. Skupienia łowozierytu w nefelinowym syenicie z Chibin; fot. A. Grochowalski

Fig. 5. Accumulations of lovoserite in nepheline syenite from the Khibiny Massif; phot. A. Grochowalski



Ryc. 6. Łowozieryt w masie spertytyzowanych skaleni i egirynów; nikole skrzyżowane

Fig. 6. Lovoserite within a mass of perthites and aegerines; crossed polaroids

Tab. 3. Dane rentgenowskie łowozierytu

Dane wzorcowe łowozierytu (X-RAYAN 28-1201)		Łowozieryt z masywu Chibin (Kapustin i in., 1973)		Łowozieryt z masywu Chibin (Kapustin i in., 1973)		Łowozieryt z masywu Chibin (analizę wykonał A. Gaweł z WGGiOŚ AGH)	
d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
7,353	50	7,4	4	7,33	5	6,499	9
5,263	80	5,4	8	5,27	8	5,914	4
						4,659	4
4,329	6	4,3	1	4,35	<1	4,412	3
						4,248	7
4,149	12	4,1	1	4,15	1	4,144	2
						3,974	2
						3,787	4
3,636	70	3,65	7	3,64	7	3,622	3
						3,480	20
3,322	70	3,32	7	3,32	7	3,379	2
3,205	100	3,22	9	3,21	10	3,253	100
3,067	6	3,07	1	3,07	<1	3,069	10
2,967	50	2,98	6	2,969	5	2,997	5
2,915	6	2,91	1	2,912	<1	2,915	14
				2		2,864	2
						2,822	7
						2,785	2
2,632	50	2,62	6	2,635	5	2,720	3
2,532	30	2,54	2	2,534	3	2,533	2
2,439	6	2,44	1	2,439	<1	2,490	2
						2,419	2
2,257	12	2,25	1	2,255	. 1	2,327	2
2,198	4	2,198	<1	2,197	<1	2,164	7
2,088	12	2,078	1	2,086	1	2,131	3
2,049	20	2,057	1	2,051	2	2,102	2
2,012	4			2,012	<1	1,994	1
1,957	10	1,958	1	1,957	1		
1,923	12	1,925	1	1,923	1	1,917	1
1,825	50	1,827	6	1,826	5	1,845	1
1,783	6	1,787	1	1,784	<1	1,805	5
1,754	20	1,757	2	1,755	2	1,779	1
1,727	4	1,724	<1	1,727	<1		
1,686	12	1,684	1	1,687	1		
1,631	12	1,630	1	1,631	1	1,635	4
1,597 -	4	1,602	1	1,597	<1	1,616	3
						1,601	2
1,575	10	1,579	1	1,575	1	1,575	1
1,538	10	1,536	1	1,538	1	1,546	5
1,481	12	1,480	1	1,481	1		
1,462	4	-		1,463	<1	1,454	1
1,435	12	1,435	1	1,435	1	1,410	3
1,404	6	1,404	<1	1,405	<1	1,390	1
1,372	10	1,372	1	1,371	1		
1,340	12	1,340	1	1,340	1		
1,314	10	1,315	1	1,314	1		

nowany przez Gossnera (1930) i przyjęty przez Hey'a (1962) (Borucki i in., 1968): Na₄(Ca,Fe₂)ZrSi₆O₁₇(OH,Cl) Nieco inny wzór strukturalny eudialitu, otrzymany z przeliczenia wyników analiz chemicznych, podają Borodin i Nazarenko (1957):



Ryc. 7. Wyniki analizy chemicznej w mikroobszarze łowozierytu z Chibin; analizę wykonała B.Trybalska z WMIiC AGH **Fig. 7.** EDS spectrum of lovoserite from the Khibiny Massif : analysed B

Fig. 7. EDS spectrum of lovoserite from the Khibiny Massif.; analysed B. Trybalska



Ryc. 8. Widmo absorpcyjne w podczerwieni łowozierytu z Chibin; A — 400–1800 cm⁻¹, B — 3000–3800 cm⁻¹; analizę wykonał S. Olkiewicz z WGGiOŚ AGH

Fig. 8. Infrared absorption spectrum of lovoserite from the Khibiny Massif; A — 400–1800cm⁻¹, B — 3000–3800 cm⁻¹; analysed: S. Olkiewicz

$(Na,Ca)_5 ZrSi_6O_{17}(O,OH,Cl)$

Jak widać, nie do końca poznany chemizm tego minerału, wynikający z licznych podstawień izomorficznych, nie pozwala w sposób jednoznaczny określić jego natury krystalochemicznej, tym samym problem ten pozostaje nadal otwarty.

Obrazują to również przytoczone w tabeli 1 wyniki analiz chemicznych eudialitów, podane dla wystąpień tego minerału w złożach rosyjskich, kanadyjskich i Grenlandii. Zwraca uwagę wysoka zawartość ZrO2, która zmienia się od 10 do ok. 17% wag., także CaO (6-13% wag.) i Na₂O (10-16% wag.), a ponadto duży udział pierwiastków ziem rzadkich (REE), zwłaszcza w przypadku próbek z St. Hilaire i Kipawa Lake (Quebec, Kanada) oraz pierwiastków promieniotwórczych. Ponieważ oznaczenia podane są z dokładnością do 0,0X %, tym samym nie uwzględniono zawartości takich składników jak: Li,Be,Ga,Th,U,Zn,Pb, których obecność w większości próbkach potwierdzają badania spektroskopowe. Na uwagę zasługuje również widoczna w tabeli 1 stosunkowo duża zawartość MnO, wynosząca dla próbek eudialitu z Chibin i St. Hilaire (Quebec, Kanada) od 5 do 7% wag. (przy średniej 2% wag. przyjmowanej dla eudialitu). Tak wysokie wartości MnO są charakterystyczne bardziej dla eukolitu.

Oznaczony w próbkach eudialitu z Chibin i Łowoziera udział Cl wynosi średnio 1,43% wag. i nie wykazuje większych wahań co dowodzi, że chemiczny potencjał chloru w trakcie krystalizacji tego minerału był stały. Także zawartość wody higroskopijnej (H_2O) oraz wody związanej

 (H_2O^+) jest raczej stabilna i wynosi odpowiednio: 0,2% wag. i 1–1,7% wag. (Kosteckaja, 1960, 1961).

Dane rentgenowskie eudialitów z Chibin i Kipawa Lake (Quebec, Kanada) zamieszczono w tabeli 2. Dla porównania przytoczono dane wzorcowe z bazy X-RAYAN. Obserwowane nieznaczne wahania wartości odległości międzypłaszczyznowych d[Å] wynikają ze zmian parametrów komórki elementarnej, a ściślej stosunku c_o/a_o, jako efekt wspomianego już wyżej złożonego składu chemicznego tego minerału i obecnych w nim wielorakich podstawień izomorficznych. Mimo to wyraźnie zaznacza się zgodność otrzymanych wartości d[Å] z danymi wzorcowymi.

Podobieństwo to zaznacza się również w przypadku spektroskopowego widma absorpcyjnego eudialitu z Chibin (b) i krzywej wzorcowej (a) z kartoteki Moenke'go (ryc. 4). Dla badanej próbki charakterystykę poszczególnych pasm absorpcyjnych oparto na analizie drgań dwóch pierścieni $[Si_3O_9]^{6-}$ przypadających na jedną komórkę elementarną eudialitu (Lazarjew, 1968; Natkaniec-Nowak & Pitera, 1999). I tak: maksima przy ok. 1066 i 1040 cm⁻¹ reprezentują drgania v_{as} O-XO, a przy ok. 1029, 1004, 996 cm⁻¹ drgania v_{as} XOX; pasmo 930 cm⁻¹ pochodzi od drgań walencyjnych v_{as} O-XO, a 738, 688 i 643 cm⁻¹ od drgań v_{as} XOX; pasma: 542, 525, 482, 452 cm^{-1} to efekt drgań deformacyjnych Si-O i walencyjnych M-O (metalotlenowych). Drgania od drobin H₂O występują przy 1650, 3430 i ok. 3250 cm⁻¹, natomiast pasma widoczne w zakresie liczb falowych 3000–3700 cm⁻¹ należy wiązać z drganiami grup hydroksylowych OH.

Z eudialitem często współwystępuje **łowozieryt.** Ten rzadki w przyrodzie minerał, odkryty i opisany po raz pierwszy przez Gerasimowskiego (1940), jak dotąd znaleziono jedynie w pegmatytach i lujawrytach masywów

Fersmanit Lamprofyllit Fersmanit z masywu Chibin Lamprofyllit z masywu Chibin Dane wzorcowe lamprofyllitu Dane wzorcowe fersmanitu (analizę wyk. A. Gaweł z WGGiOŚ AGH (analizę wyk. A. Gaweł z WGGiOŚ AGH (X-RAYAN 29-1446) (X-RAYAN 17-751) I I d [Å] d [Å] I d [Å] d [Å] I 9 10,10 10 11,58 12,6 26 7,194 64 10,2 100 9,804 12 9,724 12 6,457 48 15 5,747 66 6,266 17 5,618 19 5,430 14 4,643 5,031 12 4,348 12 4,325 74 4,218 26 4,098 15 3,873 45 4,116 51 3,983 21 3,789 18 3,629 10 3,836 31 40 3.731 28 7 3,588 3,483 44 3,584 14 3,533 48 3,425 55 3,385 3,472 3 3,415 47 3,330 38 23 40 3,234 96 3,350 3,268 15 3,288 16 37 3,289 3,108 3,217 61 3,030 35 3,020 89 10 3,171 46 3 165 2,928 5 2,959 6 41 3,058 100 3,030 64 40 2,899 2,874 2,985 100 2,770 100 2,787 81 2,912 25 21 40 2,660 2.722 40 2,585 28 2,817 60 2,865 96 2,604 2,707 43 13 2.535 2,598 48 10 2,411 17 2,577 15 2,463 35 2,532 10 19 2,532 2,357 2,336 6 10 2,317 11 2,507 27 2,257 12 2.388 6 2,293 4 2,217 2,157 39 5 2,193 6 2.172 45 2,156 3 2,135 13 2.132 7 2,065 14 2,083 15 2,058 2,020 10 1,984 7 1,986 26 2,024 35 1,908 16 1,912 25 15 1,984 4 1,976 50 1,842 14 10 1,802 1.939 1,787 19 1,893 13 1,927 6 1,764 15 1,859 10 1,856 4 13 1,686 45 1,683 14 10 1,802 1,808 1,644 14 9 40 1,775 8 1,626 1,773 1,607 20 6 1,748 19 1,567 6 1,716 5 1,553 40 1,704 9 1,544 1,681 6 5 1,517 55 12 1,652 1,653 25 10 1,623 4 1,477 1,631 1,431 7 3 1,609 1,595 40 8 1,374 16 6 1,570 1.555 1,352 15 5 1,477 45 1,531 1,333 9 3 10 1.456 1,451 1,435 6 1,433 10 1,390 5 3 1,351 12 1,350 15 1,333 1,307 15

Tab. 4. Dane rentgenowskie lamprofyllitu i fersmanitu

agpaitowych syenitów nefelinowych Chibin i Łowoziera oraz Ilimaussaq na Grenlandii (Danø & Sørensen, 1959).

Jest to nieznany do końca krzemian zawierający kationy Na (Na/K),Ca,Zr oraz zmienną ilość H₂O, w którym relacje ilościowe między poszczególnymi składnikami przedstawiają się następująco:

(Na,Ca): Zr: Si: (OH) = 3: 1: 6: 5



Ryc. 9. Włókniste, silnie pleochroiczne osobniki lamprofyllitu (Chibiny); nikole skrzyżowane

Fig. 9. Fibrous, strongly pleochroic individuals of lamprophyllite from Khibiny Massif; crossed polaroids



Ryc. 10. Widmo absorpcyjne w podczerwieni lamprofyllitu z Chibin; analizę wykonał S. Olkiewicz z WGGiOŚ AGH

Fig. 10. Infrared absorption spectrum of lamprophyllite from Khibiny Massif; analysed S. Olkiewicz



Ryc. 11. Fersmanit z Chibin; fot. A. Grochowalski **Fig. 11.** Fersmanite from Khibiny Massif; phot. A. Grochowalski

Na tej podstawie wzór strukturalny łowozierytu przyjmuje postać:

Na₃ZrSi₆O₁₃(OH)₅ - Na₃ZrSi₆[O₁₃(OH)₅]₁₈ z główną grupą krzemotlenową Si₆[O(OH)]₁₈.

Łowozieryt krystalizuje w układzie trygonalnym (a nie jak dotąd przyjmowano jednoskośnym) (Kapustin i in., 1973), tworząc najczęściej drobne, "okrągławe", lekko żółte, przezroczyste, szkliste osobniki (ryc. 5). Jak dotąd nie zaobserwowano kryształów o pokroju idiomorficznym. W obrazie mikroskopowym (ryc. 6) minerał ten wykazuje szare barwy interferencyjne I rzędu, brak łupliwości, jednoosiowość, charakter optyczny ujemny. Współczynniki załamania światła wynoszą: $n_{\epsilon} = 1,560-1,578$, $n_{\omega} = 1,530-1,550$. Dość powszechne są w nim igiełkowe wrostki egirynu.

Z próbki pegmatytowego syenitu nefelinowego z Chibin wyseparowano łowozieryt i poddano go analizie chemicznej w mikroobszarze (ryc. 7). Zwraca uwagę podwyższona zawartość pierwiastków ziem rzadkich (REE), takich jak: Nb,Ce,Nd,Eu,Dy, a przede wszystkim znaczny udział Sr.

Przeprowadzono również badania rentgenowskie tego minerału, a wyniki przedstawiono w tabeli 3. Widać z tego zestawienia, że zarówno ilość, jak i intensywność zarejestrowanych refleksów dla próbki łowzierytu z Chibin różnią się nieco od danych wzorcowych podanych przez Kapustina i in. (1973).

Spektroskopowe widmo absorpcyjne analizowanego łowozierytu w zakresie liczb falowych 400–1800 cm⁻¹ i 3000–3800 cm⁻¹ zamieszczono na ryc. 8. Na dolnej krzywej widoczne są rozległe, intensywne pasma od drgań drobin H₂O i grup hydroksylowych OH z maksimami przy ok. 3320, 3430 i 3540 cm⁻¹, co świadczy o dużym udziale tych składników w strukturze badanego minerału.

Minerałem akcesorycznym skał alkalicznych jest także lamprofyllit. Współwystępuje on często z eudialitem m.in. w eudialitowych lujawrytach i poikilitowych syenitach nefelinowo-sodalitowych. Znany jest z wystąpień w tego typu skałach w masywie Chibin (Razwumczorr) i Łowoziera, ale także z innych miejsc np. w nefelinitach z krateru Shaberu w Zairze.

Lamprofyllit jest złożonym krzemianem tytanu, strontu i sodu, o wzorze:

 $Na_3Sr_2Ti_3[(O,OH,F)_2|Si_2O_7]_2$

strukturalnie podobny do bafertisytu BaFe₂Ti[O₂|Si₂O₇] —



Ryc. 12. Fersmanit na kontakcie ze spertytyzowanym skaleniem; nikole skrzyżowane

Fig. 12. Fersmanite in contact with perthite; crossed polaroids

krzemiany grupowe z anionami $[Si_2O_7]^{6-}$. W lamprofyllicie występują często podstawienia Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ i Mn²⁺ w miejsce Sr²⁺, a nie wyklucza się również możliwości, że jony te mogą zajmować miejsce Na⁺ (na obu pozycjach w środkowej warstwie pakietu) (Woodrow, 1964). Według Rascwietajewej i in. (1990) jego wzór krystalochemiczny przedstawia się następująco:

 $\{Ti_2O_2[Si_2O_7]_2\} \{Na(Na_{1,05}Fe^{2+}_{0,95})Ti(O,OH)_2\} \{Sr_{1,2}K_{0,65}Ba_{0,15}\}$ gdzie w nawiasach klamrowych podano skład każdego z trzech pakietów strukturalnych.

Lamprofyllit należy do homologicznej serii tytanokrzemianów, obejmującej obszerną grupę minerałów, do której zalicza się m.in. murmanit, z którym też często tworzy zrosty, bliźniaki według (001). W ostatnich latach stwierdzono, że pseudomorfozy po lamprofyllicie tworzy wspomniany już wcześniej kukizwumit Na₆ZnTi₄[Si₈O₂₈]·4H₂O.

Makroskopowo lamprofyllit tworzy żółte i brunatnożółte, przezroczyste lub przeświecające, drobne kryształy o pokroju igiełkowym bądź tabliczkowym, dające w płytce cienkiej włókniste, strzępiaste, niekiedy wzajemnie poprzerastane, silnie pleochroiczne osobniki (ryc. 9). Jest to minerał jednoosiowy, optycznie dodatni. Współczynniki załamania światła wynoszą 1,779–1,735.

Dane rentgenowskie analizowanego lamprofyllitu z Chibin podaje tabela 4, a jego widmo absorpcyjne w podczerwieni przedstawia ryc. 10. Za podstawę interpretacji spektrogramu przyjęto założenie, że pod względem strukturalnym lamprofyllit zajmuje pośrednie miejsce między seidozierytem $Na_4MnTi(Zr_{1,5}Ti_{0,5})[(O|F,OH)|Si_2O_7]_2,$ murmanitem (Lazarjew, 1968). Wymienione minerały są krzemianami z grupy przestrzennej P2/c-C⁴_{2h} i zawierają 4 grupy krzemotlenowe Si₂O₇ o lokalnej symetrii C1. Dla tego typu krzemianów drganiom walencyjnym v_{as} XOX odpowiadają pasma ok. 771, 874, 998, 1063, 1105, 1140 cm⁻¹, a drganiom v_s XOX — pasma ok. 695, 712 cm⁻¹. Drgania deformacyjne δSi_2O_7 i walencyjne M-O (metalotlenowe), pojawiające się w dolnym zakresie liczb falowych, reprezentują maksima przy ok. 582, 509, 469, 453, 435 cm⁻¹. Natomiast przy ok. 1630 cm⁻¹ zaznacza się słabe pasmo od drgań deformacyjnych drobin H₂O.

Niezmiernie rzadkim minerałem, który często występuje w paragenezie z lamprofyllitem jest **fersmanit.** Został on po raz pierwszy znaleziony przez Labuntsowa w 1929 r. w chibińskich pegmaty-tach nefelinowych syenitów i



Ryc. 13. Widmo absorpcyjne w podczerwieni fersmanitu z Chibin; analizę wykonał S. Olkiewicz z WGGiOŚ AGH **Fig. 13.** Infrared absorption spectrum of fersmanite from Khibiny Massif; analysed; S. Olkiewicz

nazwany na cześć wybitnego rosyjskiego mineraloga i geochemika A.E. Fersmana (1883–1945), któremu *nota bene* przypisuje się odkrycie złóż apatytów na Półwyspie Kolskim (Labuntsow, 1929, 1937).

Fersmanit to krzemian Na,Ca,Ti i Nb, niepodobny do żadnego ze znanych dotąd minerałów, najbliżej spokrewniony z natisytem Na₂Ti[O|SiO₄]. Strukturalnie przynależy do grupy krzemianów wyspowych, zawierających dodatkowo aniony [OH]⁻ i F⁻. Tworzy ciemnobrunatne, bardzo drobne osobniki o średnicy do 5 mm, występujące zazwyczaj w zbitych masach (ryc. 11). Ma twardość 5–5,5 w skali Mohsa, a gęstość 3,44–3,46 g/cm³ (Machin, 1977). W mikroskopie polaryzacyjnym widoczne są żółtozielone, w różnym stopniu zmienione kryształy o pokroju tabliczkowym, wykazujące doskonałą łupliwość (ryc. 12). Współczynniki załamania światła wynoszą: n_α = 1,886; n_β = 1,930; n_γ = 1,939; $\Delta = (+)$ 0,153.

Jak dotąd wzór chemiczny fersmanitu nie został do końca zdefiniowany i przez różnych autorów podawany jest w innej postaci, a mianowicie:

Labuntsow (1929) $2Na_2(O,F_2) \cdot 4CaO_4TiO_2 \cdot 3SiO_2$ Larsen & Berman (1934) $8(Ca,Na)(O,F_2) \cdot 4TiO_2 \cdot 3SiO_2$ Borneman-Starynkiewicz (1936)(Ca,Na)₂(Ti,Nb)Si(O,F)₆ Vlasov (1964) (Ca,Na)₂(Ti,Nb)SiO₅(F,OH) Kostov (1968) (Ca,Na)₂(Ti,Nb)(SiO₄)(OH,F) Strunz (1970) Na₄Ca₄Ti₄[(O,OH,F)₃(SiO₄)]₃

W cytowanej wyżej pracy Machina (1977) formuła ta ma postać:

 $(Ca,Na)_4(Ti,Na)_2Si_2O_{11}(F,OH)_2$

co w przeliczeniu na ortokrzemian daje:

 $(Ca,Na)_4(Ti,Nb)_2O_3(SiO_4)_2(F,OH)_2$

a na diortokrzemian: (Ca,Na)₄(Ti,Nb)₂O₄(Si₂O₇)(F,OH)₂.

Otrzymaną próbkę chibińskiego fersmanitu poddano badaniom rentgenowskim (tab. 4) i spektroskopowym w podczerwieni (ryc. 13). Dla tego typu krzemianów charakterystyczne są "izolowane" tetraedry [SiO₄], dające intensywne pasma od drgań walencyjnych Si-O w przedziale 1000–800 cm⁻¹ (Lazarjew, 1968). Pasmo przy ok. 741 cm⁻¹ może pochodzić od pełnosymetrycznego drgania walencyjnego tetraedru [TiO₄]. W najniższej części widma widoczne są pasma od drgań deformacyjnych δ SiO₄ oraz wewnętrznych drgań deformacyjnych złożonych anionów, które w znacznym stopniu oddziaływują na drgania swobodnych grup [SiO₄]⁴⁻. Przy ok. 1630 cm⁻¹ jest widoczne słabe pasmo od drgań deformacyjnych δ H₂O, co świadczy o obecności wody krystalizacyjnej w strukturze analizowanego krzemianu.

Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono ogólną charakterystykę mineralogiczno-petrograficzną unikatowych skał eudialitowych występujących na Półwyspie Kolskim (Rosja). Obok eudialitu, którego ilość może dochodzić do kilkunastu procent objętościowych, w skałach tych występuje zespół rzadkich minerałów, którymi są m.in.: łowozieryt, lamprofyllit i fersmanit. Opracowanie to stanowi przegląd doychczasowych wyników badań złożonej natury krystalochemicznej tych minerałów, w oparciu o cytowaną poniżej literaturę, ale zawiera także wyniki wykonanych przez autorki badań mikroskopowych, chemicznych, rentgenowskich i spektrofotometrycznych w podczerwieni.

Z pewnością materiał ten nie rozwiązuje wieluskomplikowanych zagadnień natury chociażby genetycznej, czy strukturalnej badanych minerałów, ale stanowi pewien krok w kierunku ich poznania. Już sama geneza masywu Chibin jest wciąż przedmiotem ostrych polemik (Dudkin, 1991). Najbardziej jest rozpowszechniony model fizyczno-chemiczny tworzenia się skał apatytowo-nefelinowych na drodze krystalizacyjnej dyferencjacji magmy nefelinitowej. Jednak znaczna grupa badaczy przychyla się za metamorficzną genezą złóż apatytowych, jako wynik intensywnej przebudowy ijolit-urtytów lub reliktowych alkalicznych efuzywów przez potoki metasomatyzujących fluidów. Nowsze dane pozwalają traktować pluton chibiński jako rezultat złożonego oddziaływania dwóch stopów magmowych powstających w procesie głębokiej dyferencjacji materiału płaszczowego oraz ich współdziałania z materiałem skorupy ziemskiej. Izotopową metodą rubidowo-strontową wykazano, że tworzył się on w początkowym etapie hercyńskiego cyklu tektono-magmatycznego, a odkrycie w środkowej części Chibin kompleksu karbonatytów i dajek pikrytowych oraz izolowanych ciał syenitów alkalicznych stało się prawie niepodważalnym argumentem przemawiającym za tym, że jest to skarbonatyzowana formacja alkaliczno-ultramaficzna (Krawczenko i in., 1992).

Pracę wykonano w ramach działalności statutowej Zakładu Mineralogii, Petrografii i Geochemii w umowie nr 11.140.408, zad. 1.7 (L. Natkaniec-Nowak) oraz badań własnych realizowanych w Zakładzie Złóż Soli i Rud nr 10.10.140.167 (H. Pitera) Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie.

Literatura

BALASZOW J.A. & TURANSKAJA N.W. 1961 — Riedkozemielnyje elementy w eudialitowom kompleksie Lowozierskogo szczelocznogo massiwa. Gieochimija, 12: 1087–1098.

BOLEWSKI A. 1987—Surowce mineralne świata. Fosfor P₂O₅. Wyd. Geol.

BORODIN L.S. & NAZARENKO I.I. 1957 — Eudialit iz szczelocznych porod Turjewo mysa i chimiczeskaja formula eudialita. Dokl. AN SSSR, 112: 318–321.

BORUCKI B.E., ORGANOWA N.I. & RUDNICKAJA E.S. 1968 — O miestie barsanowita w eudialit-eukolitowom izomorfnom riadu.

Zapiski Wsiesoj. Minieral. Obszcz., 97: 451-460.

BRITVIN S.N., IVANJUK G.J. & JAKOVENCHUK V.N. 1996 — Das Chibiny-Massiv auf der russischen Kola-Halbinsel; Apatity/Kola. Lapis, 4: 13–26.

CHOMJAKOW A.P. 1988 — Minieralnyje soli ultraagpaitowyh porod i ich swjaz z rudonosnostju szczelocznych massiwow. Gieologija Rudnych Miestorożdenij, 30: 77–87.

CHOMJAKOW A.P., SEMENOW E.I., ESKOWA E.M. &

WORONKOW A.A. 1974 — Kazakowit — nowyj minieral iz grupy lowozierita. Zapiski Wsiesoj. Minieral. Obszcz., 103: 342–345. DANØ H. & SØRENSEN H. 1959 — An examination of some rare

minerals from the nepheline syenites of South-West Greenland. Heddl. Gørnl., 162: 5–15.

DRAGSTED O. 1971 — Kakortokite and other ornamental eudialyte rocks. Journal of Gemmology, 12: 312–315.

DUDKIN O.B. 1991 — Carbonatite and the sequence of formation of the Khibiny Pluton. Inter. Geol. Rev., 33: 375–384.

DUDKIN O.B. 1993 — Gigantskije koncientracji fosfora w Chibinach. Gieologija Rudnych Miestorożdienij, 35: 195–204.

EDGAR A.D. & BLACKBURN C.E. 1972 — Eudialyte from the Kipawa Lake area, Temiscamingue Co., Quebec. Canad. Mineral., 11: 554–559.

GALACHOW A.W. 1988 — Chibinskij massiw — složnyj polioczagowyj intruziw cientralnogo tipa. Dokl. AN SSSR s. Pietrografia, 302: 673–675.

GERASIMOWSKI V.I. 1940 — Lovozerite — a new mineral. Dokl. AN SSSR, 25: 753–756.

GOLISZEW W.M., SIMONOW W.I. & BIELOW N.W. 1972 — Kristaliczeskaja struktura eudialita. Kristallografija AN SSSR, 17: 1119–1123.

GOSSNER B. & MUSSGNUG F. 1930 — Über die strukturelle und molekulare Einheit von Eudialyt. Chl. F. Miner., Geol., Pal., 3. IKORSKI S.V. & SZUGUROWA N.A. 1974 — Nowyje dannyje o

sostawie gazow w minieralach szczelocznych porod Chibinskogo massiwa. Gieochimija, 6: 934–947.

IKORSKI S.V. & KUSZCZ V.D. 1992 — Azot wo fluidnych wkluczenijach szczelocznych porod Chibinskogo massiwa i mietodika jego chromatograficzeskogo opredelenija. Geochimija, 7: 962–970. JAKOWENCZUK W.N., PACHOMOWSKI J.A. & BOGDANOWA

A.N. 1991 — Kukisvumit — nowyj minieral iz szczelocznych piegmatitow Chibinskogo massiwa (Kolskij poluostrow). Minieral j Żur., 13: 63–67.

KAPUSTIN J.L., BYKOWA A.W. & PUDOWKINA Z.W. 1973 — K minieralogii gruppy lowozierita. Izwestija AN SSSR s. Gieologija, 8: 106–112.

KOSTECKAJA E.W. 1960 — Niekotoryje zakonomiernostii w razpriedielenij chlora w niefielinowych sjenitach Lowozierskogo massiwa. Gieochimija, 10: 891–900.

KOSTECKAJA E.V. 1961— O sodierżanij chlora w eudialitach Lowozierskogo massiwa. Gieochimija, 11: 988–994.

KRAWČZENKO S.M., BELJAKOW A.J., BABUSZKIN P.N. & KALJUŻNYJ W.A. 1992 — Natrijewyje niefielinowyje sjenity Chibinskogo massiwa — wierojatnyje proizwodnyje wysokokaltsijewoj szczeloczno-ultraosnownoj magmy. Gieochimija, 5: 685–697.

LABUNTSOW A.N. 1929 — Fersmanite, a new mineral of the Khibiny Massif. Dokl. AN SSSR, 12: 297–301.

LABUNTSOW A.N. 1937 — Fersmanite. Minerals of the Khibiny and Lovoziero Tundras. Moscow-Leningrad. Izd. AN SSSR, 402–407. LAZARJEW A.I. 1968 — Kolebatielnyje spiektry i strojenje silikatow. Niedra Leningrad

MACHIN M.P. 1977 — Fersmanite (Ca,Na)₄(Ti,Nb)₂Si₂O₁₁(F,OH)₂: a restudy. Canad.Mineral., 15: 87–91.

NATKANIEC-NOWAK L. & PITERA H. 1999 (w druku) — Eudialit (Chibiny, Płw. Kolski, Rosja). Mineral. Pol.

RASCWIETAJEWA R.K. & SOKOLOWA M.N. & GUSEW A.I. 1990 — Utoczniennaja kristalliczeskaja struktura lamprofillita. Minieral. Żur., 12: 25–28.

SAFJANOW J.N., BOCZKOWA R.I. & ILJUHIN W.W. 1984 — The crystal structure of fersmanite. Soviet Physics. Crystallography, 29: 31–33.

SØRENSEN H. 1970 — Internal structures and geological setting of the three agpaitic intrusions — Khibina and Lovoziero of the Kola peninsula and Ilimaussaq, S. Greenland. Canad. Mineral., 10: 299–334. SØRENSEN H. 1973 — Ore deposits of agpaitic nepheline syenites. [In:] Les roches plutoniques dans leurs rapports avec les gites mineraux. Masson & Cie, Paris: 331–341.

TAMAZYAN R.A. & MALINOVSKIY J.A. 1990 — Crystal chemistry of silicates of the lovozerite family. Soviet Physics. Crystalography, AN SSSR, 35: 227–232.

WIROWLJANSKI G.M. & NOZDRJA W. I. 1986 — Strojenije intruzii massiwnych urtitow Chibin i prognoz apatitowych zależej na glubinu. Izwestija AN SSSR s. Gieologija, 2: 94–106.

WOLKOW W.P., POLJAKOW A.I., KARACZANOWA M.I. & WORONINA L.P. 1961 — Pietrochimiczeskije osobiennostii i assocjacji akciesornych minieralow niefielinowych sjenitow difierientsirowannogo kompleksa Lowozierskogo szczelocznogo massiwa. Gieochimija, 8: 656–665.

Gieochimija, 8: 656–665. WOODROW P.J. 1964 — The crystal structure of lamprophyllite. Nature, 204: 375.