

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.8 (470.21 + 470.55)

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,* ** В. О. ЯПАСКУРТ,*
д. чл. Д. И. БЕЛАКОВСКИЙ,*** И. С. ЛЫКОВА,* *** Н. В. ЗУБКОВА,*
д. чл. Е. П. ЩЕРБАКОВА,**** С. Н. БРИТВИН,***** А. Д. ЧЕРВОННЫЙ*,**

ТИННУНКУЛИТ $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$: НАХОДКИ НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ, ПЕРЕОПРЕДЕЛЕНИЕ И УСТАНОВЛЕНИЕ СТАТУСА МИНЕРАЛЬНОГО ВИДА

* Московский государственный университет, геологический ф-т,
119991, Москва, Воробьевы горы; e-mail: igorpekov@mail.ru

** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка

*** Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 18-2

**** Институт минералогии Уральского отделения РАН, 456317, Миасс

***** Санкт-Петербургский государственный университет, каф. кристаллографии,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

По результатам изучения образцов, найденных в Хибинском (гора Расвумчорр: голотип) и Ловозерском (горы Аллуайв и Вавнбед) щелочных массивах на Кольском полуострове, тиннункулит утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации IMA как самостоятельный минеральный вид (IMA No. 2015-021a), а также, с учетом ревизионного исследования оригинального материала из техногенных объектов — горелых терриконов угольных шахт Южного Урала, он переопределен как кристаллический дигидрат мочево́й кислоты (ДМК) $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$. Тиннункулит формируется в процессе минерализации помета птиц, в составе биогеохимических систем, которые можно определить как «микроразлежи гуано».

Ключевые слова: тиннункулит, новый минерал, органический минерал, урицит, дигидрат мочево́й кислоты, минерализация гуано, Хибинский массив, Ловозерский массив, Копейск.

I. V. PEKOV,* N. V. CHUKANOV,* ** V. O. YAPASKURT,* D. I. BELAKOVSKIY,***
I. S. LYKOVA,* *** N. V. ZUBKOVA,* E. P. SHCHERBAKOVA,**** S. N. BRITVIN,*****
A. D. CHERVONNYI,* ** TINNUNCULITE, $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$: FINDS AT KOLA
PENINSULA, REDEFINITION AND VALIDATION AS A MINERAL SPECIES

* Moscow State University, Moscow, Russia

** Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolivka, Russia

*** A. E. Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

**** Institute of Mineralogy, Urals Branch of RAS, Miass, Russia

***** Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Based on results of the study of samples found in Khibiny (Mt. Rasvumchorr: the holotype) and Lovozero (Mts Alluiv and Vavnbed) alkaline complexes at Kola Peninsula, Russia, tinnunculite was accepted by the IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification as valid mineral species (IMA No. 2015-021a) and, taking into account the revision examination of the original ma-

terial from burnt dumps of coal mines at South Urals, Russia, it was redefined as a crystalline uric acid dihydrate (UAD), $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$. Tinnunculite was formed as a product of the mineralization of bird excrements in the biogeochemical systems which could be defined as «guano microdeposits». The mineral occurs as prismatic or tabular crystals, up to $0.01 \times 0.1 \times 0.2$ mm in size, and their clusters, as well as crystalline or micro-globular crusts. Tinnunculite is transparent or translucent. It is colorless, white, yellowish, reddish or pale lilac. Crystals show vitreous luster. The mineral is soft and brittle, with distinct (010) cleavage. $D_{calc} = 1.68$ g/cm³ (holotype). Tinnunculite is optically biaxial (-), $\alpha = 1.503(3)$, $\beta = 1.712(3)$, $\gamma = 1.74(1)$, $2V_{meas} = 40(10)^\circ$. The IR spectrum is reported. Chemical composition of the holotype sample (wt %; electron microprobe data, content of H is calculated by UAD stoichiometry) is: O 37.5, C 28.4, N 27.0, H_{calc} 3.8, total 96.7. The empirical formula calculated based on (C+N+O) = 14 apfu is: $C_{4.99}H_8N_{4.07}O_{4.94}$. Tinnunculite is monoclinic, sp. gr. (by analogy with synthetic UAD) $P2_1/c$. Unit cell parameters of the holotype sample (single-crystal XRD data) are: $a = 7.37(4)$, $b = 6.326(16)$, $c = 17.59(4)$ Å, $\beta = 90(1)^\circ$, $V = 820(5)$ Å³, $Z = 4$. The strongest reflections of the powder XRD pattern ($d, \text{Å} - [hkl]$) are: 8.82—84[002]; 5.97—15[011]; 5.63—24[102], 102]; 4.22—22[112]; 3.24—27[114, 114], 3.18—100[210], 3.12—44[211, 211], 2.576—14[024].

Key words: tinnunculite, new mineral, organic mineral, uricite, uric acid dihydrate, guano mineralization, Khibiny, Lovozero, Kopeisk.

ВВЕДЕНИЕ

Эта статья посвящена органическому минералу тиннункулиту. Впервые он был описан на материале, найденном в 1982 году известным российским минералогом Борисом Валентиновичем Чесноковым на вершине горящего северного террикона угольной шахты № 44 в городе Копейске близ Челябинска (Южный Урал). Собранные на дне небольшой пещерки, где они находились в рыхлой массе мелких обломков горелых пород, эти образцы имели вид желтовато-белых с матовым блеском тонкозернистых плиток размерами до $0.4 \times 3 \times 4$ см и представляли собой продукт преобразования, предположительно под воздействием поднимающихся из горячей части террикона теплых ($30—40$ °C) газов, помета пустельги. От латинского названия этой птицы — *Falco tinnunculus* L. — происходит и название минерала (Чесноков и др., 1989). Как показало исследование под оптическим и электронным микроскопами, плитки состояли из глобул диаметром не более 0.01 мм, сложенных хаотическими агрегатами очень мелких прямоугольных пластинчатых кристаллов, собранных в «пачки». Для тиннункулита были получены количественные данные по химическому составу (ан. 1 в табл. 1), отвечающие эмпирической формуле $C_{5.2}H_{6.4}N_{4.2}O_{4.2}$ и соответственно идеализированной формуле $C_5H_6N_4O_4$. Также были сняты его порошковая рентгенограмма (содержавшая всего пять линий: № 1 в табл. 2) и электронограммы, измерены плотность [$1.73(1)$ г/см³] и кажущийся (для агрегатов) показатель преломления: 1.523. По электронографическим данным была установлена ромбическая симметрия тиннункулита и получены следующие параметры его элементарной ячейки: $a = 15.08(2)$, $b = 12.56(2)$, $c = 34.64(10)$ Å, $V = 6561$ Å³. Авторы первого исследования тиннункулита пишут: «Общие свойства вещества и его брутто-формула позволяют предполагать, что оно является гидратированной мочево́й кислотой...» (Чесноков и др., 1989). Однако окончательный вывод они все же делают иной: «Изучение масс-спектров, ПМР- и ИК-спектров (ни один из которых, к сожалению, в публикациях Б. В. Чеснокова с соавторами не приведен — прим. авт. настоящей статьи) позволяет считать минерал продуктом димерной конденсации мочево́й кислоты с отщеплением низкомолекулярного фрагмента в ходе окислительного процесса. Поэтому брутто-формулу тиннункулита пишем в виде: $C_{10}H_{12}N_8O_8$ » (Чесноков, Щербако-

Таблица 1

Химический состав тиннункулита (мас. %)
Chemical composition of tinnunculite (wt %)

Компонент	1	2	3
О	33.2	37.5 (36.9—38.7)	39.18
С	30.7	28.4 (27.8—28.8)	29.41
Н	29.0	27.0 (26.9—27.1)	27.45
Н	3.24	3.8**	3.96
Сумма	100.06*	96.7	100.00

Примечание. 1 — Копейск, Южный Урал (данные химического анализа: Чесноков и др., 1989); 2 — гора Расвумчорр, Хибинны, Кольский п-ов (наши электронно-зондовые данные; в скобках — разброс значений по 4 анализам); 3 — расчетные содержания компонентов для идеальной формулы ДМК $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$. * — в сумму анализа входят также: Na 0.18, K 2.25, S 0.25, зола 1.24; ** — содержание Н вычислено по стехиометрии ДМК.

ва, 1991). Немного позже тиннункулит был отмечен в сходной обстановке на горелом терриктоне угольной шахты Батуринской близ города Еманжелинска в том же районе Южного Урала (Chesnokov et al., 1998).

В соответствии с правилами, принятыми в начале 1990-х годов Международной минералогической ассоциацией (ММА), техногенные вещества, возникшие, пусть даже и непреднамеренно, в результате хозяйственной деятельности человека, не считаются минералами. К техногенным продуктам отнесены и фазы, образовавшиеся в результате пожаров на угольных разработках и их отвалах, и соответственно тиннункулит не был признан минеральным видом.

В ходе полевых работ 2011 и 2012 гг. на Хибинском и Ловозерском щелочных массивах на Кольском полуострове нами (И. В. П. и И. С. Л.) были сделаны три находки кристаллического дигидрата мочевиной кислоты (ниже — ДМК) $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$, возникшие в результате минерализации помета птиц в условиях холодного и влажного климата арктической горной тундры. Рентгенографическое и ИК-спектроскопическое изучение этого вещества показало его очень близкое сходство с южноуральским тиннункулитом: помимо анализа опубликованных для последнего данных (Чесноков и др., 1989; Чесноков, Щербакова, 1991) мы дополнительно исследовали образцы с терриктон шахты № 44 в Копейске — оригинальный материал Б. В. Чеснокова, на котором первоначально описывался тиннункулит, — и с терриктон шахты Батуринской близ Еманжелинска: главной фазой в них оказался ДМК.

Поскольку в кольских проявлениях кристаллы ДМК образовались при изменении биологического материала под воздействием атмосферных агентов в геологической обстановке (процесс минерализации помета птиц на поверхности скальных выходов и обломков горных пород в осыпях) без какого-либо участия человеческой деятельности, то не вызывает сомнений, что в данном случае это соединение с полным правом можно считать минералом. Процесс его формирования здесь аналогичен тем процессам, что происходят при преобразованиях гуано, в ходе которых возникает большая группа признанных ММА минералов, включая органические, и в частности урицит $C_5H_4N_4O_3$ — кристаллическую безводную мочевиной кислоту, впервые описанную как минеральный вид именно в залежах гуано птиц в пещере Динго Донга в Западной Австралии (Bridge, 1974).

Таблица 2

Результаты расчета порошковых рентгенограмм тиннункулита и его синтетического аналога
Powder X-ray diffraction data of tinnunculite and its synthetic analogue

1	2		3		4		5		hkl
	$I_{\text{РЕМ}}$	$d_{\text{РЕМ}}, \text{Å}$	$I_{\text{РЕМ}}$	$d_{\text{РЕМ}}, \text{Å}$	$I_{\text{РЕМ}}$	$d_{\text{РЕМ}}, \text{Å}$	$I_{\text{ВВЧ}}^*$	$d_{\text{ВВЧ}}, \text{Å}$	
10	100	3.21	100	3.21	100	3.21	100	8.724	002
1	37	3.106	44	3.106	50	3.15	17, 13	5.978	011
	4	2.871	8	2.938	20	3.77	2	5.594, 5.546	102, 102
	1	2.742	3	2.743	20	2.79	0.5	5.141	012
	1	2.705	3	2.714	20	2.71	1	4.779	110
	3	2.576	4	2.618	10	2.61	2	4.616	111
			14	2.576	50	2.57	3, 12	4.362	004
			6	2.501, 2.476	20	2.5	4	4.201, 4.181	112, 112
							4	3.751	104
							1	3.721	104
							4	3.353	202
							9, 9	3.231, 3.212	114, 114
							3, 90	3.182, 3.145	020, 210
							28, 41	3.100, 3.091	211, 211
							3	2.989	022
							4, 2	2.952, 2.908	212, 006
							1	2.758	213
							4	2.707	106
							1	2.608	123
							13	2.57	024
							1, 6	2.491, 2.478	116, 116

Таблица 2 (продолжение)

1	2		3			4		5		hkl
	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$I_{\text{изм}}$	$I_{\text{выч}}^*$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	
2	1.774	1	2.412	1	2.433, 2.417	2.419	10	1, 0, 5	2.426, 2.418	124, 124
		1	2.35	10	2.359, 2.324	2.356	40	5, 6	2.345, 2.327	215, 215
		4	2.188	4	2.231	2.24	20	2	2.232	125
				6	2.199, 2.185, 2.181	2.199	10	1, 2, 1	2.188, 2.181, 2.179	312, 008, 312
3	1.608	4		3	2.149	2.151	20	3	2.147	026
		1		3	1.994	1.99		1	1.993	033
				4	1.846, 1.842, 1.832	1.843	4	1, 1, 1	1.849, 1.843, 1.830	306, 134, 230
				3	1.823	1.817	3	1	1.821	231
				3	1.754	1.758	3	1	1.754	324
				3	1.695	1.699	3	3	1.69	234
			2	1.666, 1.665	1.663	2	1, 1	1.666, 1.656	404, 219	
		1.602	4	1.611, 1.591	1.604	4	0, 5, 0, 5	1.611, 1.591	129, 040	
		1.563	2	1.568	1.564	2	2	1.565	421	

Примечание. 1 — горелый террикон шахты № 44, Копейск, Южный Урал (камера РКД-57.3, FeK-излучение; Чесноков и др., 1989); 2 — тот же образец, наши данные; 3 — голотип с горы Расвумчорр, Хибинны, Кольский п-ов; 4 — синтетический ДМК (Shifley, 1966); 5 — порошок ДМК (Shifley, 1966); 6 — порошок ДМК, рассчитанный из структурных данных для моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) синтетического ДМК, приведенных в статье (Paklin, Норе, 1998). * Для расчетной рентгенограммы приведены только рефлексы с $I_{\text{выч}} \geq 0.5$. В рентгенограмме № 2 рефлексы, принадлежащие примеси уриката, даны курсивом. Они четко отвечают сильным отражениям в порошковых рентгенограммах синтетической безводной мочево́й кислоты, приведенных в базе данных JCPDS-ICDD, карточки 28-2016 и 31-1962; главный рефлекс уриката с $d = 3.09 - 3.10 \text{ Å}$ при этом перекрывается с одной из сильных линий тиннункулита.

По результатам изучения образцов из проявлений в Хибинском и Ловозерском массивах нами была подана заявка в Комиссию по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов (КНМНК) ММА с предложением признать кристаллический ДМК самостоятельным минеральным видом. Учитывая идентичность кольского минерала с главной фазой образцов ранее изученного, пусть и на материале из техногенного объекта, тиннункулита, мы сочли наиболее правильным сохранить это название как видовое в знак уважения к авторам первого описания. Тиннункулит в качестве минерального вида и его название были по этой заявке утверждены КНМНК ММА 2 декабря 2015 года (ИМА No. 2015-021a).

Наиболее детально изученный образец с горы Расвумчорр в Хибинском массиве признан КНМНК ММА голотипом минерального вида тиннункулита. Его фрагмент передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве (№ 95143 в систематической коллекции Музея).

Таким образом, в задачи работы, результаты которой представлены в настоящей статье, входило: (1) изучение природного кристаллического ДМК из трех проявлений на Кольском полуострове; (2) ревизионное исследование оригинального тиннункулита с горелых терриконов двух угольных шахт Южного Урала; (3) сравнительная характеристика этих образцов с привлечением литературных данных по синтетическим и биогенным (образующимся в живых организмах) аналогам и родственным соединениям; (4) в результате — установление статуса тиннункулита как самостоятельного минерального вида и его переопределение в качестве ДМК.

Условия нахождения и морфология. В Хибинском и Ловозерском массивах тиннункулит найден на скальных выступах и обломках щелочных горных пород в местах, где время от времени сидят птицы. При выветривании птичьего помета здесь возникают своего рода «микрозалежи гуано», на конечной стадии преобразования которых от исходной субстанции остаются только кристаллические корочки органических минералов.

В Хибинах тиннункулит установлен на северном отроге горы Расвумчорр, примыкающем к перевалу Юкспорлак. Корочки, сложенные радиальными, сноповидными и хаотическими агрегатами кристаллов этого минерала (рис. 1) площадью до $0.5 \times 4 \text{ мм}$, нарастают на поверхность пегматоидной породы, состоящей из калиевого полевого шпата, нефелина и щелочного пироксена с небольшим количеством астрофиллита.

На западном склоне горы Аллуйв в Ловозере отдельные кристаллы тиннункулита и их сростки обнаружены на поверхности эгирин-нефелин-микрорклинового пегматита, содержащего в подчиненных количествах эвдиалит, мурманит и манганонептунит.

На восточном склоне горы Вавнбед в том же Ловозерском массиве описываемый минерал встречен на обломке эгирин-микрорклин-альбитовой породы с цирконом и ильменитом, где образует рыхлые корочки (площадью до $3 \times 5 \text{ мм}$ и толщиной до 0.1 мм), состоящие из микроглобул и очень похожие по строению на агрегаты копейского тиннункулита. В них вырастают уплощенно-призматические кристаллы уриката длиной до 0.3 мм и их крестообразные двойники (рис. 2).

В проявлениях гор Расвумчорр и Аллуйв тиннункулит находится в виде кристаллов призматической и таблитчатой формы, иногда мечевидных или лодочкообразных (рис. 3), достигающих в размерах $0.01 \times 0.1 \times 0.2 \text{ мм}$, их сростков и ажурных корочек (рис. 1; 3, з). Некоторые кристаллы достаточно хо-

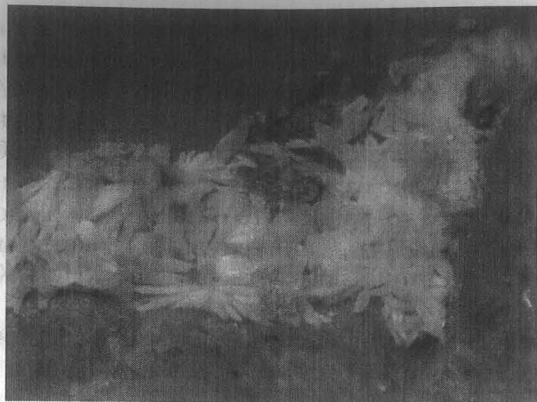


Рис. 1. Кристаллическая корочка тиннункулина на калиевом полевоом шпате.

Гора Расвумчорр, Хибинь, Кольский полуостров (голотип). Ширина поля: 1.7 мм. Фото: И. В. Пеков и А. В. Касаткин.

Fig. 1. Crust of tinnunculite crystals on potassic feldspar. Rasvumchorr Mt., Khibiny, Kola Peninsula, Russia (the holotype specimen). FOV width: 1.7 mm. Photo: I. V. Pekov & A. V. Kasatkin.

рошо оформлены (рис. 3, б), но чаще встречаются грубообразованные, иногда расщепленные индивиды с неровной, подчас кавернозной поверхностью (рис. 3, а, в, г). Проиндексировать грани кристаллов не удалось, можно лишь предположить, что главной габитусной формой является пинакоид {001}, по аналогии с синтетическими кристаллами ДМК, уплощенными по (001) (Sours, Swift, 2004).

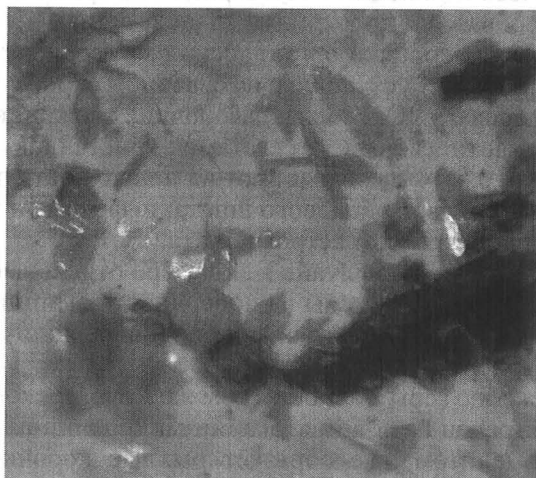


Рис. 2. Корочка тонкозернистого, микроглобулярного тиннункулина (светлое основное поле снимка) с вростками пластинчатых лодочковидных кристаллов уричита и их крестообразных двойников; крупный черный кристалл в правой части снимка принадлежит эгирину.

Гора Вавнбед, Ловозеро, Кольский полуостров. Ширина поля: 1.3 мм. Фото: И. В. Пеков и А. В. Касаткин.

Fig. 2. Thin crust of the fine-grained microglobular tinnunculite (the major light field of the picture) with inclusions of lamellar boat-like crystals of uricite and their cross-shaped twins; large black crystal in right part of the photo belongs to aegirine. Vavnbed Mt., Lovozero, Kola Peninsula, Russia. FOV width: 1.3 mm. Photo: I. V. Pekov & A. V. Kasatkin.

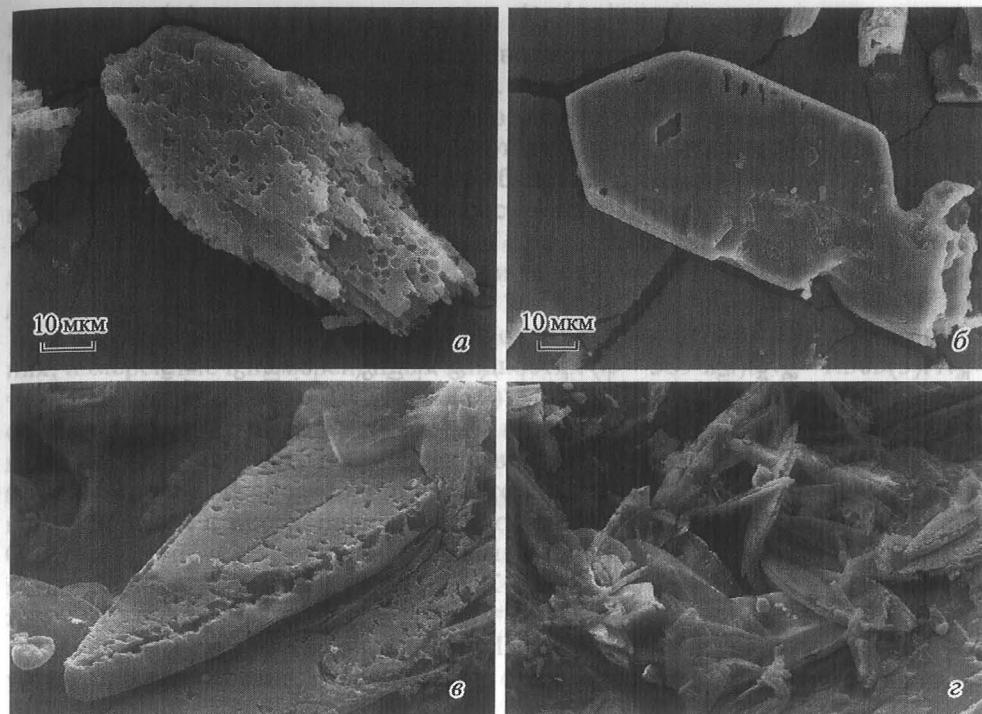


Рис. 3. Кристаллы и агрегаты тиннункулита с горы Расвумчорр, Хибинь (а), и с горы Аллуайв, Ловозеро (б—г), Кольский полуостров.

Ширина поля для (б) 65 мкм, для (г) 360 мкм. РЭМ-фото во вторичных электронах.

Fig. 3. Crystals and aggregates of tinnunculite from Mt. Rasvumchorr, Khibiny (a), and from Mt. Alluaiv, Lovozero (b—g), both at Kola Peninsula. FOV: (b) 65 μm, (g) 360 μm. SEM (secondary electrons) images.

Физические свойства и оптические характеристики. Кристаллы тиннункулита с горы Аллуайв прозрачные, бесцветные, а с горы Расвумчорр — полупрозрачные, окрашенные в белый, желтоватый или красноватый до розовато-оранжевого цвет. Они обладают стекляннным блеском. Тонкоагрегатный тиннункулит с горы Вавнбед бледно-сиреневый, почти непрозрачный, с матовым блеском. Черта минерала белая. Кристаллы хрупкие. Их твердость определить не удалось из-за малого размера; можно только сказать, что минерал мягкий. Одно направление средней спайности наблюдается у кристаллов под микроскопом; по аналогии с данными, приведенными для синтетического ДМК (Sours, Swift, 2004), следует предположить, что это спайность по (010). Излом неровный.

Минерал из кольских проявлений не люминесцирует в ультрафиолетовом свете в отличие от южноуральского, который демонстрирует достаточно яркое желтовато-белое свечение в длинноволновых (330 нм) и очень слабое оранжево-желтое в коротковолновых (245 нм) ультрафиолетовых лучах. Однако поскольку южноуральский материал фазово неоднороден (см. ниже), то нет полной уверенности в том, что люминесцирует в этих образцах именно тиннункулит.

Попытки определить плотность кольского минерала методом уравнивания в тяжелых жидкостях не дали резонных цифр, вероятно, по причине

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек и вычисленная плотность тиннункулита (1—4), а также биогенных (5, 7) и синтетических (6, 8) дигидрата мочевого кислоты (ДМК), моногидрата мочевого кислоты (ММК) и безводной мочевого кислоты (МК)

Unit cell parameters and calculated density of tinnunculite (1—4) and biogenic (5, 7) and synthetic (6, 8) uric acid dihydrate (ДМК), uric acid monohydrate (ММК) and anhydrous uric acid (МК)

Минерал/ соединение	Тиннункулит								МК							
	Тиннункулит		ДМК		ММК		МК									
Формула	$C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$								$C_5H_4N_4O_3$							
№	1		2		3		4		5		6		7		8	
<i>a</i> , Å	7.261(9)		7.37(4)		7.417(14)		7.26(1)		7.409(1)		7.237(3)		4.786(4)		14.464(3)	
<i>b</i> , Å	6.365(7)		6.326(16)		6.330(12)		6.35(2)		6.332(1)		6.363(4)		16.812(6)		7.404(2)	
<i>c</i> , Å	17.48(3)		17.59(4)		17.47(3)		17.39(3)		17.549(3)		17.449(11)		8.598(5)		6.208(1)	
β , °	91.0(1)		90(1)		90(1)		91.1(2)		90		90.51(1)		90.13(7)		65.10(5)	
<i>V</i> , Å ³	808(3)		820(5)		820(3)		802(6)		823.3		803.5(8)		691.7(8)		603.0	
<i>Z</i>	4		4		4		4		4		4		4		4	
<i>D</i> (выч.), г/см ³	1.68		1.65		1.65		1.69		1.65		1.69		1.79		1.85	
Метод	ПР		МКР		МКР		ПР		МКР		МКР		ПР		МКР	
Источник			Настоящая работа						Artioli et al., 1997		Parkin, Норе, 1998		Schubert et al., 2005		Ringertz, 1966	

Примечание. 1, 2 — голотипный образец с горы Расвумчорр, Хибинь, Кольский п-ов; 3 — гора Аллуайв, Ловозеро, Кольский п-ов; 4 — горелый отвал шахты № 44, Копейск, Южный Урал; 5, 7 — компоненты уролитов человека; 6, 8 — синтетические кристаллы. Метод получения параметров элементарной ячейки: ПР — порошковая рентгенография, МКР — монокристаллическая рентгенография.

кавернозности его кристаллов (рис. 3). Вычисленная с использованием эмпирической формулы плотность голотипного тиннункулита с горы Расвумчорр составляет 1.68 г/см³. Как видно в табл. 3, расчетная плотность для разных образцов этого минерала, его биогенного и синтетического аналогов варьирует от 1.65 до 1.69 г/см³, в зависимости от размеров элементарной ячейки, что, возможно, связано с небольшими колебаниями в содержании воды. Измеренная плотность копейского образца составляет 1.73(1) г/см³ (Чесноков и др., 1989). Такое завышение по сравнению с расчетным значением для тиннункулита скорее всего связано с присутствием ощутимой примеси уриката, обладающего большей плотностью (см. № 2 в табл. 2 и № 8 в табл. 3).

Тиннункулит оптически двуосный отрицательный. Показатели преломления, измеренные в иммерсионных жидкостях ($\lambda = 589$ нм): $N_p = 1.503(3)$, $N_m = 1.712(3)$, $N_g = 1.74(1)$, $2V_{изм} = 40(10)^\circ$, $2V_{выч} = 36^\circ$. Дисперсия оптических осей средняя, $r > v$. Под микроскопом в проходящем свете минерал бесцветный, не плеохроирует, но обладает вследствие высокого двупреломления (0.067) сильной псевдоабсорбцией, которая проявляется в виде эффекта изменения окраски в плоскополяризованном свете от бесцветной до сероватой. Оптическую ориентировку на природных кристаллах определить не удалось, но по аналогии с синтетическим ДМК (Sours, Swift, 2004) можно предположить, что она такова: $X \approx a$, $Y \approx c$, $Z = b$.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры порошков тиннункулита и уриката, запресованных в таблетки с КВг, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360—3800 см⁻¹, при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого КВг.

В качестве эталона уриката использован продукт дегидратации порошка тиннункулита из Копейска, образовавшийся в результате его хранения в течение более чем 20 лет в негерметичной упаковке в условиях отапливаемого помещения. ИК-спектр этого образца идентичен ИК-спектру безводной мочевого кислоты (Benramdane et al., 2008).

Волновые числа полос в ИК-спектрах тиннункулита (голотип), моногидрата мочевого кислоты (ниже — ММК) и уриката (рис. 4) и отнесения спектральных полос даны в табл. 4. Полосы деформационных колебаний Н—О—Н в диапазоне 1600—1700 см⁻¹ перекрыты сильной и достаточно широкой полосой валентных колебаний связей С=О.

Наиболее сильные различия между ИК-спектрами тиннункулита и уриката наблюдаются в диапазонах волновых чисел 3300—3500 и 1020—1380 см⁻¹. Как показано в работе (Schubert et al., 2005), полоса валентных колебаний О—Н молекул Н₂О при 3340 см⁻¹ присутствует в ИК-спектрах как ДМК, так и ММК, но по сравнению со спектром ДМК спектр ММК содержит дополнительные полосы с максимумами при 435, 505, 646 и 957 см⁻¹ (Schubert et al., 2005). Этих полос нет в ИК-спектрах как хибинского тиннункулита (рис. 4, а), так и обоих южноуральских образцов (из Копейска и с Батуриной шахты), которые оказались смесью тиннункулита с урикатом (Chukanov, 2014: стр. 212).

Химический состав. Весьма малое количество чистого тиннункулита в кольских образцах оставило единственную возможность изучения его химического состава — с помощью электронно-зондового микроанализатора. Несмотря на объективные трудности, связанные с количественным анализом

Волновые числа полос в ИК-спектрах тиннункулита, моногидрата мочевиной кислоты (ММК) и уриката (см⁻¹)Wavenumbers of absorption bands in the IR spectra of tinnunculite, uric acid monohydrate (ММК) and uricite (см⁻¹)

Тиннункулит	ММК	Урицит	Отнесение полос
3489с	3340с		О—Н-валентные колебания молекул H ₂ O
3338с			
3190	3084с	3175пл	N—H-валентные колебания кислых аминогрупп
3028	2968с	3130пл	
2920пл	2862с	3096	
2811	2937с	3015с	
2705пл	2821с	2930пл	
2650пл	2768пл	2825с	
	2718	2703	
		2613	
		2025сл	
1676с	1667с	1675с	Валентные колебания карбонильных групп C=O
	1629с		
1588		1589с	Резонансная мода с участием валентных колебаний связей C=C и C=O
1486сл	1475	1487сл	Внутриплоскостные деформационные колебания H—N—C
1427	1430пл	1436	
1405	1416с	1402	
1377сл	1386пл	1349	
1331	1323	1310	
1289сл	1259сл	1229сл	
	1216		
1160сл	1182сл	1173сл	Внеплоскостные деформационные колебания H—N—C и валентные колебания связей C—C и N—C
1118	1116сл	1123	
1060	1022	1070сл	
1037	992	1027	
994	980пл	992	
898сл	957	878	
	863		
784	778	785с	Смешанные моды C,N-гетероциклов
747	754	745с	
706	742	706	
663сл	717	619	
622	646	574	
576	616		
	608		
	581		
	561		
518	505	522	Деформационные колебания C—C—N, N—C—N и C—N—C
476	481пл	476	
399сл	435	396сл	
	412сл		

Примечание. с — сильная полоса, сл — слабая полоса, пл — плечо. Спектрограммы даны на рис. 4.

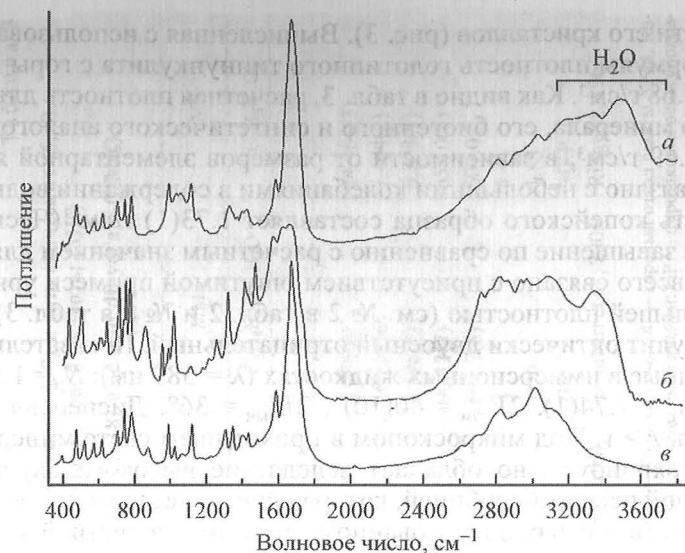


Рис. 4. ИК-спектры голотипа тиннункулита с горы Расвумчорр, Хибинь, Кольский п-ов (а), моногидрата мочевиной кислоты (б: Schubert et al., 2005) и уриката (в).

Волновые числа максимумов полос поглощения даны в табл. 4.

Fig. 4. IR spectra of the holotype tinnunculite sample from Mt. Rasvumchorr, Khibiny, Kola Peninsula (a), uric acid monohydrate (b: Schubert et al., 2005) and uricite (c). Wavenumbers of absorption bands see in Table 4.

легких элементов этим методом, содержания C, N и O в голотипном образце минерала определить удалось. Тиннункулит изучен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 350 (окно ATW-2). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.7 нА; электронный пучок был расфокусирован до площадки 10×10 мкм для того, чтобы минимизировать разрушение под ним неустойчивого органического минерала. Попытки применить волново-дисперсионный спектрометр для изучения тиннункулита оказались неудачными именно по причине этой нестабильности: тиннункулит разлагался под электронным зондом уже при силе тока 5—6 нА. Использованные эталоны: алмаз (C), BN (N), SiO₂ (O). Для создания электропроводного покрытия тиннункулит напылялся не углеродом, как при рутинном анализе большинства минералов, а золотом, поскольку углерод был здесь одним из определяемых элементов. Эталоны напылялись золотом вместе с ним, в тех же условиях. Измеренное содержание Au вычиталось из результатов анализа с применением стандартной процедуры коррекции для покрывающей образец пленки. Содержание водорода в минерале каким-либо прямым методом не определялось, а было рассчитано исходя из стехиометрии ДМК: 8 атомов H на формулу.

Химический состав голотипного хибинского тиннункулита приведен в табл. 1 (ан. 2). Несколько заниженная сумма анализа (96.7 мас. %), возможно, обусловлена недостаточно хорошим качеством поверхности мягкого минерала в изучавшемся образце, но стехиометрические соотношения C, N и O тем не менее выдерживаются четко: эмпирическая формула хибинского тиннун-

кулита, рассчитанная на сумму атомов (C+N+O) = 14, такова: $C_{4.99}H_8N_{4.07}O_{4.94}$, что весьма близко к идеальной формуле ДМК: $C_5H_8N_4O_5 = C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$.

Для ловозерских и южноуральских образцов удалось получить только полуколичественные электронно-зондовые данные. Энергодисперсионные спектры тиннункулита из этих проявлений по общему виду весьма близки к спектру минерала с горы Расвумчорр. Содержания бора и элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались во всех образцах ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Таким образом, доказано, что Na, K и S, обнаруженные при валовом химическом анализе пробы копейского тиннункулита (ан. 1 в табл. 1), относятся, как и предполагали Б. В. Чесноков и соавторы (1989), к механическим примесям.

Рентгенодифракционные данные. Порошковое рентгенографическое изучение кольского и южноуральского тиннункулита осуществлено методом Гандольфи на монокристалльном дифрактометре STOE IPDS II (MoK_{α} -излучение, расстояние от образца до IP-детектора 200 мм) при комнатной температуре. Все изученные образцы дали близкие порошковые рентгенограммы, свидетельствующие о том, что мы имеем дело с одним и тем же веществом, но качество этих порошкограмм оказалось разным. Наиболее интенсивные и разрешенные рентгенодифракционные картины дали два яснокристаллических (размер кристаллов до 0.2 мм) образца — из Хибин и с горы Аллуайв в Ловозере. Порошкограммы микроглобулярной разновидности минерала с горы Вавибед (Ловозеро) и из южноуральских проявлений хуже по качеству (что, возможно, связано с очень малым размеров кристаллитов): в целом более слабые, с меньшим числом рефлексов, а сами пики уширены.

В табл. 2 приведены результаты расчета наших порошкограмм голотипа тиннункулита из Хибин (№ 3) и оригинального образца Б. В. Чеснокова из Копейска (№ 2) в сравнении с экспериментальной (№ 4) и вычисленной из структурных данных (№ 5) рентгенограммами синтетического ДМК. Не вызывает сомнения идентичность вещества всех этих образцов. В копейском материале (как и в образце с террикона шахты Батуриной) присутствует примесь урикита. Рефлексов, которые могли бы отвечать ММК, ни в одном случае не обнаружено.

Все пять отражений, присутствовавших на первой порошкограмме тиннункулита из Копейска (№ 1 в табл. 2), опубликованной Б. В. Чесноковым с соавторами (1989), вполне удовлетворительно вписываются в рентгеновскую картину ДМК. Существенно более высокое качество нашей рентгенограммы, полученной на том же образце (№ 2), несомненно, обусловлено использованием мощного источника Mo-излучения и весьма чувствительного современного IP-детектора.

Индексирование рефлексов порошковых рентгенограмм тиннункулита (табл. 2) выполнено на основе моноклинной элементарной ячейки с углом $\beta = 90.5^\circ$, приведенной для синтетического ДМК в статье (Parkin, Норе, 1998). Рассчитанные из порошкограмм параметры ячеек хибинского и копейского образцов приведены в табл. 3 (№ 1 и 4).

Рентгеновское исследование монокристаллов тиннункулита из Хибин и с горы Аллуайв в Ловозере выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на MoK_{α} -излучении. Полученные параметры элементарных ячеек приведены в табл. 3 (№ 2 и 3). К сожалению, невысокое качество монокристаллов не позволило изучить кристаллическую структуру минерала, однако метрика ячеек однозначно свидетельствует об идентичности

минерала с биогенным и синтетическим ДМК (№ 5 и 6), но не с ММК или безводной мочево́й кислотой. Два последних соединения, будучи структурно родственными ДМК, существенно отличаются от него по параметрам и объему (в первую очередь из-за разного содержания молекулярной воды) элементарных ячеек (№ 7 и 8). Параметры ячеек хибинского и копейского тиннункулита, вычисленные из порошковых данных (№ 1 и 4), близки к значениям, полученным на монокристаллах (№ 2 и 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, базируясь на результатах, полученных комплексом независимых аналитических методов, надежно установлено, что образцы из трех проявлений на Кольском полуострове, имеющие чисто природное происхождение (кристаллическое вещество, возникшее в биогеохимической системе без какого-либо участия человеческой деятельности), и главный компонент образцов из двух техногенных объектов Южного Урала, включая оригинальный копейский материал, для которого впервые было предложено название тиннункулит (Чесноков и др., 1989), представлены одним и тем же веществом — ДМК. Это дало основание для того, чтобы считать тиннункулит минералом и для его переопределения (с сохранением названия). И то и другое закреплено решением КНМНК ММА. Итак, **тиннункулит является самостоятельным минеральным видом, кристаллическим дигидратом мочево́й кислоты $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$** . Полное структурно-химическое название этого соединения в соответствии с номенклатурой органических веществ: 7,9-дигидро-1*H*-пурин-2,6,8(3*H*)-трион дигидрат (см.: Parkin, Норе, 1998).

Признаков присутствия других кристаллических фаз, кроме упоминавшегося выше примесного урикита, в южноуральских образцах тиннункулита нами не обнаружено. Отметим также, что параметры элементарной ячейки, определенные для копейского образца по данным электронографии [$a = 15.08(2)$, $b = 12.56(2)$, $c = 34.64(10)$ Å, $V = 6561$ Å³: Чесноков и др., 1989] близки к удвоенным значениям для ДМК. Так, например, параметры a , b и c элементарной ячейки хибинского тиннункулита [$a = 7.37$, $b = 6.326$, $c = 17.59$ Å, $\beta = 90^\circ$, $V = 820$ Å³: № 2 в табл. 3] при удвоении дадут: $a = 14.74$, $b = 12.65$, $c = 35.18$ Å и соответственно $V = 6560$ Å³. Как можно видеть, совпадение, особенно в объеме ячейки, очень близкое, а отличить ромбическую ячейку от моноклинной при отклонении угла β от 90° менее чем на 1° по электронограммам не самого высокого качества, конечно же, невозможно. Таким образом, электронографические данные, приведенные в первой работе, посвященной тиннункулиту (Чесноков и др., 1989), также подтверждают, что он является ДМК.

Пониженные относительно расчетных для ДМК содержания O и H, полученные в оригинальном химическом анализе пробы копейского тиннункулита [притом что соотношение C:N \approx 5:4 (ан. 1 в табл. 1: Чесноков и др., 1989), вполне соответствует мочево́й кислоте и ее гидратам], скорее всего, связаны с тем, что, как показывают наши рентгенографические (№ 2 в табл. 2) и ИК-спектроскопические данные, этот материал содержит существенную примесь урикита.

Кристаллические мочево́я кислота $C_5H_4N_4O_3$, ее моногидрат $C_5H_4N_4O_3 \cdot H_2O$ и дигидрат $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$ — известные в органической хи-

мии вещества. Они неоднократно синтезировались и, кроме того, это характерные биогенные образования, возникающие в организмах человека и животных. В частности, они входят в состав уrolитов (мочевых камней) человека (Ringertz, 1965, 1966; Shirley, 1966; Dosch, 1981; Artioli et al., 1997; Sours, Swift, 2004; Schubert et al., 2005). Кристаллическая структура ДМК впервые была решена в 1997 году Г. Артиоли с соавторами на материале, отобранном из человеческого уrolита; усредненная модель для нее получена в ромбической пространственной группе $Pnab$ (Artioli et al., 1997). Годом позже С. Паркин и Х. Хоуп уточнили структуру ДМК на синтетическом кристалле в рамках моноклинной пространственной группы $P2_1/c$. Отклонение угла моноклинности от 90° составило 0.5° (Parkin, Hope, 1998), так что структуру можно рассматривать как псевдоромбическую. Параметры элементарных ячеек для структурно изученных кристаллов ДМК даны в табл. 3 (№ 5 и 6). По аналогии с образцом, исследованным в работе (Parkin, Hope, 1998), мы предполагаем для тиннункулита моноклинную симметрию и пространственную группу $P2_1/c$.

Отмечался ДМК в литературе и как потенциально новый минерал, причем его возникновение как правило, связывалось именно с процессом преобразования помета птиц, в значительном количестве содержащего мочевую кислоту. Так, ДМК найден вместе с уэдделитом и уэвеллитом на поверхности серпентинита в Варане (Varana), Эмилия-Романья, Модена, Италия (Artioli et al., 1993). Позже он был встречен на отвалах цинковых рудников Гломсрудколлен (Glomsrudkollen) в Модуме, Бускеруд, Норвегия (Kolitsch, Raade, 2011), и на двух проявлениях в Высоком Тауэрне, Зальцбург, Австрия: на отвалах, оставшихся после строительства электростанции близ Шпортгаштайна (Sportgastein) в долине Насфельд (Kolitsch, Raade, 2011) и на поверхности обломка кварц-полевошпатовой с хлоритом породы, найденного на берегу реки Хюттвинклахе (Hüttwinklache) в долине Раурис (Kolitsch, Habel, 2012). Диагностика ДМК в процитированных работах осуществлялась рентгенографическим методом. Все эти находки, таким образом, следует теперь относить к тиннункулиту.

Не исключено, что тиннункулит и урицит способны кристаллизоваться совместно: так можно интерпретировать, например, их взаимоотношения в образце с горы Вавнбед в Ловозере (рис. 2). В других случаях урицит, вероятно, возникает как продукт дегидратации тиннункулита в сухом воздухе и/или при повышенных температурах. Этот процесс описан в работе (Zellelow et al., 2010) и, кроме того, нами зафиксирован переход копейского тиннункулита в урицит при длительном хранении в негерметичной упаковке в теплом сухом помещении. Мы предполагаем, что смесь этих двух минералов, слагающая образцы с горящих терриконов угольных шахт Южного Урала, могла возникнуть как раз в результате частичного обезвоживания тиннункулита под действием горячих газов. При этом признаков присутствия ММК — соединения, промежуточного по содержанию H_2O между тиннункулитом и урицитом — ни на рентгенограммах, ни в ИК-спектрах этих агрегатов не выявлено. Видимо, процесс дегидратации тиннункулита в данных условиях приводит сразу к формированию урицита, минуя моногидратную фазу.

Благодарности. Авторы признательны В. Н. Соколову за помощь в электронно-микроскопическом изучении минерала. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 14-17-00048. Порошковые рентгенографические исследования проведены на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Список литературы

- Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
 Чесноков Б. В., Ковалев Е. Г., Горелов П. Н., Котляров В. А., Бушмакин А. Ф., Жданов В. Ф. Тиннункулит $C_{10}H_{12}N_8O_8$ — новый минерал // Минералы и минеральное сырье горно-промышленных районов Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. С. 20—24.

References

- Artioli G., Galli E., Ferrari M. Uric acid dihydrate — a new mineral? *Rivista Mineralogica Italiana*. 1993. N 4. P. 261—264.
 Artioli G., Masciocchi N., Galli E. The elusive crystal structure of uric acid dihydrate: implication for epitaxial growth during biomineralization. *Acta Cryst. B*. 1997. Vol. 53. P. 498—503.
 Benramdane L., Bouatia M., Idrissi M. O. B., Draoui M. Infrared analysis of urinary stones, using a single reflection accessory and a KBr pellet transmission. *Spectroscopy Lett.: Int. J. Rapid. Comm.* 2008. Vol. 41. N 2. P. 72—80.
 Bridge P. J. Guanine and uricite, two new organic minerals from Peru and Western Australia. *Miner. Mag.* 1974. Vol. 39. P. 889—890.
 Chesnokov B. V., Shcherbakova E. P. The Mineralogy of Burnt Dumps in the Chelyabinsk Coal Basin. Moscow: Nauka, 1991. 152 p. (in Russian).
 Chesnokov B. V., Kovalev E. G., Gorelov P. N., Kotlyarov V. A., Bushmakina A. F., Zhdanov V. F. Tinnunculite, $C_{10}H_{12}N_8O_8$, a new mineral. In: *Minerals and Mineral Resources of Mining Districts of Urals*. Sverdlovsk: UB of RAS, 1989. P. 20—24 (in Russian).
 Chesnokov B., Kotlyar M., Nishanbajev T. Brennende Abraummalden und Aufschlüsse im Tscheljabinsker Kohlenbecken - eine reiche Mineralienküche. *Mineralien-Welt*. 1998. Vol. 9. N 3. P. 54—63.
 Chukanov N. V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag, Dordrecht, 2014. 1703 p.
 Dosch W. New urates (II): uric acid and uric acid dehydrate. *Fortschritte der Urologie und Nephrologie*. 1981. Vol. 17. P. 254—264.
 Kolitsch U., Habel M. Harnsäuredihydrat von der Hüttwinkelache bei Kolm Saigurn, Rauris, Salzburg. In: *Neue Mineralfunde aus Österreich*. LXI. Ed. by G. Niedermayr et al. Carinthia II, 202/122. 2012. P. 123—180.
 Kolitsch U., Raade G. Uric acid dihydrate: occurrences in Austria and Norway. *Norsk Bergverksmuseum Skrift*. 2011. Vol. 46. P. 25—29.
 Parkin S., Hope H. Uric acid dihydrate revisited. *Acta Cryst. B*. 1998. Vol. 54. P. 339—344.
 Ringertz H. Optical and crystallographic data of uric acid and its dehydrate. *Acta Cryst.* 1965. Vol. 19. P. 286—287.
 Ringertz H. The molecular and crystal structure of uric acid. *Acta Cryst.* 1966. Vol. 20. P. 397—403.
 Schubert G., Reck G., Jancke H., Kraus W., Patzelt C. Uric acid monohydrate — a new urinary calculus phase. *Urological Res.* 2005. Vol. 33. P. 231—238.
 Shirley R. Uric acid dihydrate: crystallography and identification. *Science*. 1966. Vol. 152(3278). P. 1512—1513.
 Sours R. E., Swift J. A. The relationship between uric acid crystals and kidney stone disease. *Amer. Crystallogr. Assoc. Trans.* 2004. Vol. 39. P. 83—89.
 Zellelow A. Z., Kim K.-H., Sours R. E., Swift J. A. Solid-state dehydration of uric acid dehydrate. *Crystal Growth Design*. 2010. Vol. 10. P. 418—425.

Поступила в редакцию
28 марта 2016 г.