#### 2008 ZAPISKI RMO (PROCEEDINGS OF THE RUSSIAN MINERALOGICAL SOCIETY) Pt CXXXVII, N 6

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.525:552.6

© Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ, \* д. чл. И. В. ПЕКОВ, \*\* Л. А. ЛЕВИЦКАЯ, \*\*\* А. Е. ЗАДОВ\*\*\*\*

# ДРОНИНОИТ, Ni<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>Cl(OH)<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ ГИДРОТАЛЬКИТА ИЗ ВЫВЕТРЕЛОГО МЕТЕОРИТА ДРОНИНО<sup>1</sup>

N. V. CHUKANOV, I. V. PEKOV, L. A. LEVITSKAYA, A. E. ZADOV. DRONINOITE, Ni\_3Fe^{3+}Cl(OH)\_8 \cdot 2H\_2O, A NEW HYDROTALCITE-GROUP MINERAL FROM THE WEATHERED METEORITE DRONINO

\* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка; e-mail: chukanov@icp.ac.ru

\*\* Московский государственный университет, 119899, Москва, Воробьевы горы
\*\*\* Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва
\*\*\*\* ИНПП «Теплохим», 127238, Москва, Дмитровское шоссе, 71

A new mineral droninoite was found in a fragment of weathered iron meteorite Dronino (dropped near Dronino village, Kasimov district, Ryazan' region, Russia), in association with taenite, violarite, troilite, chromite, goethite, lepidocrocite, nickelbischofite and X-ray amorphous  $Fe^{3^+}$  hydroxides. The mineral is named for discovery locality. Droninoite is a product of terrestrial alteration of the iron meteorite. It forms dark green to brown friable, soft (earthy) aggregates, up to  $0.15 \times 1 \times 1$  mm in size, consisting of minute (typically < 1 µm) individuals with Mohs' hardness 1—1.5. Calculated density is 2.857 g/cm<sup>3</sup>. Mean (cooperative for the finee-grained aggregate) refraction index is 1.72(1). IR spectrum indicated absence of  $SO_4^{-1}$  and  $CO_3^{-2}$  anions. Chemical composition (electron microprobe, division of total iron into  $Fe^{2^+}$  and  $Fe^{3^+}$  made on the base of ratio (Ni + Fe<sup>2+</sup>) :  $Fe^{3^+} = 3 : 1$ , water — by total difference) is the following: NiO 36.45, FeO 12.15, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.55, H<sub>2</sub>O 23.78, Cl 13.01, —O=Cl<sub>2</sub> — 2.94, total 100.00 wt.%. The empirical formula (Z = 6) is: Ni<sub>2.16</sub>Fe<sup>0</sup><sub>2.75</sub>Fe<sup>0</sup><sub>0.97</sub>Cl<sub>1.62</sub>(OH)<sub>7.10</sub> · 2.28H<sub>2</sub>O. The simplified formula: Ni<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>Cl(OH)<sub>8</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Droninoite is trigonal, space group R3m, R3m or R32; a = 6.206(2), c = 46.184(18) Å; V = 1540.4(8) Å<sup>3</sup>. The strongest lines of the X-ray powder diffraction pattern [d, Å (I, %) (hk)] are: 7.76(100)(006), 3.88(40)(0.0.12), 2.64(25)(202, 024), 2.32(20)(0.2.10), 1.965(0.2.16). There holotype specimen is deposited in the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, with registration number 3676/1.

 2008 ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА Ч. СХХХVII, № 6

 2008 ZAPISKI RMO (PROCEEDINGS OF THE RUSSIAN MINERALOGICAL SOCIETY) Pt CXXXVII, N6

Copied by Unit of Old. Library

# НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.525:552.6

under S.50 of Copyright Act 1968 On - 9 JUN 2009

© Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ, \* д. чл. И. В. ПЕКОВ, \*\* Л. А. ЛЕВИЦКАЯ, \*\*\* А. Е. ЗАДОВ\*\*\*\*

## ДРОНИНОИТ, №3Fe<sup>3+</sup>CI(OH)<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ ГИДРОТАЛЬКИТА ИЗ ВЫВЕТРЕЛОГО МЕТЕОРИТА ДРОНИНО<sup>1</sup>

N. V. CHUKANOV, I. V. PEKOV, L. A. LEVITSKAYA, A. E. ZADOV. DRONINOITE,  $Ni_3Fe^{3+}Cl(OH)_8 \cdot 2H_2O$ , A NEW HYDROTALCITE-GROUP MINERAL FROM THE WEATHERED METEORITE DRONINO

\* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка; e-mail: chukanov@icp.ac.ru

\*\* Московский государственный университет, 119899, Москва, Воробьевы горы \*\*\* Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва \*\*\*\* НПП «Теплохим», 127238, Москва, Дмитровское шоссе, 71

A new mineral droninoite was found in a fragment of weathered iron meteorite Dronino (dropped near Dronino village, Kasimov district, Ryazan' region, Russia), in association with taenite, violarite, troilite, chromite, goethite, lepidoeroeite, nickelbischofite and X-ray amorphous  $Fe^{3+}$  hydroxides. The mineral is named for discovery locality. Droninoite is a product of terrestrial alteration of the iron meteorite. It forms dark green to brown friable, soft (earthy) aggregates, up to  $0.15 \times 1 \times 1$  mm in size, consisting of minute (typically < 1 µm) individuals with Mohs' hardness 1—1.5. Calculated density is 2.857 g/cm<sup>3</sup>. Mean (cooperative for the fine-grained aggregate) refraction index is 1.72(1). IR spectrum indicated absence of  $SO_4^{-2}$  and  $CO_3^{-2}$  anions. Chemical composition (electron microprobe, division of total iron into  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  made on the base of ratio (Ni +  $Fe^{2+}$ ) :  $Fe^{3+} = 3 : 1$ , water — by total difference) is the following: NiO 36.45, FeO 12.15,  $Fe_2O_3$  17.55,  $H_2O$  23.78, Cl 13.01, — $O=Cl_2$  — 2.94, total 100.00 wt.%. The empirical formula (Z=6) is: Ni<sub>2.16</sub>Fe $_{0.75}^{3}Fe_{0.97}^{3-}Cl_{1.62}(OH)_{7,10} \cdot 2.28H_2O$ . The simplified formula: Ni<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>Cl(OH)<sub>8</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Droninoite is trigonal, space group R3m, R3m or R32; a = 6.206(2), c = 46.184(18) Å; V = 1540.4(8) Å<sup>3</sup>. The strongest lines of the X-ray powder diffraction pattern [d, Å (l, %) (hkl)] are: 7.76(100)(006), 3.88(40)(0.0.12), 2.64(25)(202, 024), 2.32(20)(0.2.10), 1.965(0.2.16). There holotype specimen is deposited in the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, with registration number 3676/1.

### введение

Метеориты, в первую очередь содержащие значительные количества металлических и сульфидных фаз, сильно отличаются от земных объектов геохимически и минералогически. Это обусловливает и специфический характер продуктов их выветривания, происходящего на поверхности Земли. Особенно свооебразны минеральные парагенезисы, возникающие на ранних стадиях земного изменения высокометалльных метеоритов. Тот, кто занимается продуктами выветривания таких метеоритов, оказывается на стыке минералогии гипергенеза, геохимии космического вещества и тех разделов химии и металлургии, которые посвящены вопросам коррозии черных металлов. Это пока еще мало разработанное направление может не только расширить представления о минеральном веществе, но и дать немало нового для геохимии и генетической минералогии. Очень интересным в отно орит Дронино, обнаруженны ском районе Рязанской облас ит в основном из низконике. хромита и сульфидов желез В отдельных участках он сил торых резко преобладают тр

Метеоритный дождь Др назад, уже после окончани Многочисленные обломки и общая масса составляет не м километров. Подавляющее ности, из ледниковых и пос ра вмещающей породы зави ства. Так, фрагменты, попа ски неизмененными, если не время обломки метеорита, линз, сильно выветрелые: о тами кристаллических (гёт ных оксидов и гидроксидов обнаруживают зональное с но-гидроксидной «скорлуп ты метеоритных минералов таллизовались наиболее ра сульфидных фаз — разноо ксиды железа (в том числе, Дронино недавно открыт н аналог малахита и членов г хонессит, никельгексагидр нералов. Отметим, что наи тогда как тэнит и сульфидь даже в тех образцах, где ка кислородсодержащих фаз.

Описываемый в настоян келя и железа из группы ги ненных в земных условиях лучил название дрониноит им. А. Е. Ферсмана РАН в

#### УСЛОВИЯ СВ СВ

Дрониноит обнаружен ры около 12 × 17 × 19 см. стой коркой гётита. Проме ксидов железа с реликтами гнезда оранжево-бурого ле ного сульфато-гидроксида зует также октаэдрические верн. Ядро сложено полим мененные первичные мин продукты изменения в зем масита: гётит, лепидокров Тэнит присутствует в виде

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Новый минерал дрониноит и его название рассмотрены Комиссией по новым минералам и названиям минералов РМО и утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации 1 апреля 2008 г., IMA № 2008-003.

# 

J

(АЯ, \*\*\* А. Е. ЗАДОВ\*\*\*\*

### ЫЙ МИНЕРАЛ \

### РОНИНО:

NINOITE, Ni<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>Cl(OH)<sub>8</sub> · 2H<sub>2</sub>O, SRED METEORITE DRONINO

кая обл., г. Черноголовка;

:ква, Воробьевы горы чалогии и геохимии РАН, Москва :0e шоссе, 71

n meteorite Dronino (dropped near th taenite, violarite, troilite, chromicides. The mineral is named for dismeteorite. It forms dark green to isting of minute (typically < 1  $\mu$ m)  $m^3$ . Mean (cooperative for the finee of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> anions. Chetd Fe<sup>3+</sup> made on the base of ratio O 36.45, FeO 12.15, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.55, empirical formula (Z = 6) is:  $\Sigma (OH)_8 \cdot 2H_2O$ . Droninoite is trigo- $\lambda(8)$  Å<sup>3</sup>. The strongest lines of the 38(40)(0.0.12), 2.64(25)(202, 024), Fersman Mineralogieal Museum of

ые количества металличеэектов геохимически и митер продуктов их выветрисвооебразны минеральные изменения высокометалльивания таких метеоритов, космического вещества и опросам коррозии черных ожет не только расширить нового для геохимии и ге-

пей по новым минералам и напам, номенклатуре и классифипреля 2008 г., IMA № 2008-003. Очень интересным в отношении гипергенных минералов оказался железный метеорит Дронино, обнаруженный в 2000 г. в окрестностях деревни Дронино в Касимовском районе Рязанской области, Россия. Этот метеорит относится к атакситам и состоит в основном из низконикелистого камасита с подчиненными количествами тэнита, хромита и сульфидов железа и никеля (Russell et al., 2004; Grokhovsky et al., 2005). В отдельных участках он сильно обогащен сульфидами (до десятков об. %), среди которых резко преобладают троилит и виоларит.

Метеоритный дождь Дронино выпал, по приблизительной оценке, 5-8 тыс. лет назад, уже после окончания последнего периода оледенения на Русской равнине. Многочисленные обломки метеорита, весящие от нескольких граммов до 300 кг (их общая масса составляет не менее 3 т), рассеялись на площади в несколько квадратных километров. Подавляющее большинство их извлечено с глубины 0.5-1 м от поверхности, из ледниковых и постледниковых песчано-глинистых отложений. От характера вмещающей породы зависит степень гипергенного изменения метеоритного вещества. Так, фрагменты, попавшие в водоупорные глинистые слои, остались практически неизмененными, если не считать пленки или тонкой корочки «ржавчины». В то же время обломки метеорита, извлеченные из водопроницаемых песчаных прослоев и линз, сильно выветрелые: они в значительной мере, а часто нацело замещены агрегатами кристаллических (гётит, гематит, акаганеит, лепидокрокит) и рентгеноаморфных оксидов и гидроксидов трехвалентного железа. Частично измененные фрагменты обнаруживают зональное строение: снаружи они покрыты толстой ржавой оксидно-гидроксидной «скорлупой», а в ядре содержат наряду с новообразованиями реликты метеоритных минералов. Для внутренних зон типичны каверны, в которых кристаллизовались наиболее ранние продукты гипергенного изменения металлических и сульфидных фаз — разнообразные сульфаты, хлориды, карбонаты, оксиды и гидроксиды железа (в том числе двухвалентного) и никеля. В этой ассоциации в метеорите Дронино недавно открыт новый минерал чукановит Fe<sub>2</sub><sup>2+</sup> (CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub> — железистый аналог малахита и членов группы розазита (Pekov et al., 2007), установлены ривесит, хонессит, никельгексагидрит, никельбишофит и ряд других редких гипергенных минералов. Отметим, что наиболее неустойчив к выветриванию здесь оказался камасит, тогда как тэнит и сульфиды более стабильны и нередко наблюдаются в виде реликтов даже в тех образцах, где камасит уже практически полностью превращен в агрегаты кислородсодержащих фаз.

Описываемый в настоящей статье новый минерал, водный хлоридо-гидроксид никеля и железа из группы гидроталькита, установлен в одном из таких частично измененных в земных условиях фрагментов метеорита Дронино. По месту находки он получил название **дрониноит**. Эталонный образец передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве, рег. № 3676/1.

#### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ, ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, Свойства и химический состав

Дрониноит обнаружен в центральной части обломка метеорита, имевшего размеры около  $12 \times 17 \times 19$  см. Снаружи обломок покрыт мономинеральной тонкозернистой коркой гётита. Промежуточная зона, в основном состоящая из оксидов и гидроксидов железа с реликтами тэнита и сульфидов, имеет плотное сложение и содержит гнезда оранжево-бурого лепидокрокита, коричневые прожилки недостаточно изученного сульфато-гидроксида группы гидроталькита и зерна магнетита. Последний образует также октаэдрические кристаллы до 0.5 мм, инкрустирующие стенки мелких каверн. Ядро сложено полиминеральным агрегатом, включающим в себя как слабо измененные первичные минералы метеорита (тэнит, виоларит, троилит, хромит), так и продукты изменения в земных условиях первичных минералов, в первую очередь камасита: гётит, лепидокрокит, никельбишофит, рентгеноаморфные гидроксиды Fe<sup>3+</sup>. Тэнит присутствует в виде многочисленных пластинок размером до нескольких мил-

## Химический соста

Chemical com

Компонент	
NiO	
FeO* Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cl H <sub>2</sub> O <sub>calc.</sub>	
–О=Сl <sub>2</sub> Сумма	

Примечание. ( порогов обнаружения за на Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> прои<sup>с</sup> го железа, в пересчете

ней части метеоритного обло ся лепидокрокитом.

Агрегаты нового минерал твердость их по шкале Моос микроскопом (столь малы ин группы гидроталькита можн ной по (001). Излом у агрега ленная плотность равна 2.85

Под микроскопом дрони Из-за малого размера моноку затель преломления минерал

Волновые числа полос И более сильных полос подче лентные колебания); 1628, 1: (деформационные колебания колебания), 508, 565 (Ni—O-ИК-спектры минералов, стру Характеристические полось дрониноита отсутствуют в о

Химический состав дрогмикроанализа на цифрово MV2300, оснащенном YAGгодисперсионным рентгенон детектором Link INCA Ene 0.5 нА и площади сканирова вреждения неустойчивого по риментально не определялос нение обычных методов анал нено вследствие неопределен H<sub>2</sub> (см.: Frost et al., 2006), а т. венной водой в процессе терм держание воды дано как вычлиза.

Эмпирическая формула, имеет вид: Ni<sub>2.16</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.75</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.97</sub>C



ИК-спектры дрониноита (*a*), SO<sub>4</sub>-содержащего ривесита ( $\delta$ ) и айоваита (*в*). IR spectra of droninoite (*a*), SO<sub>4</sub>-bearing reevesite ( $\delta$ ) and iowaite (*в*).

лиметров. Реликты виоларита и троилита, достигающие 1 см, имеют неровные очертания или форму, приближающуюся к эллипсоиду. Хромит образует отдельные редкие зерна миллиметрового размера. Никельбишофит и рентгеноаморфные гидроксиды Fe<sup>3+</sup> встречены в виде прожилков, гнезд, а также сферолитовых корочек, нарастающих на стенки полостей.

Тонкозернистые (размер индивидов не более 1 мкм) обособления дрониноита темно-зеленого до бурого цвета находятся в интерстициях между агрегатами тэнита, виоларита и троилита, иногда в непосредственном контакте с никельбишофитом (судя по их взаимоотношениям, не исключено замещение никельбишофита дрониноитом). Размеры мономинеральных выделений дрониноита, заключенных между пластинками тэнита, составляют около 0.15 × 1 × 1 мм. По мере приближения от ядра к внеш-

40

#### Таблица 1

#### Химический состав дронинонта (среднее из 4 локальных анализов)

<u> </u>	•.•	C 1	/ .	
Chemical	composition	of droninoite	(mean of 4)	local analyses

Компонент	Mac. %	Пределы содержаний	Эталон
NiO	36.45	35.1337.62	Ni
FcO*	12.15	27.3129.21**	Fe
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.55		
CI	13.01	12.50-13.40	NaCl
$H_2O_{calc.}^{***}$	23.78		
-O=Cl <sub>2</sub>	-2.94		
Сумма	100.00		

Примечание. Содержания F. Na, Mg, P, S, K, Ca, Al, Si, Mn, Co, Cr — ниже порогов обнаружения (т. е. <0.05--0.2 % для разных элементов); \* разделение железа на Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> произведено исходя из условия (Ni+Fe<sup>2+</sup>): Fe<sup>3+</sup> = 3:1; \*\* для общего железа, в пересчете на FeO; \*\*\* вычислено по разности.

ней части метеоритного обломка дрониноит частично, а затем и полностью замещается лепидокрокитом.

Агрегаты нового минерала землистые, мягкие (сминаются и полируются ногтем); твердость их по шкале Мооса составляет около 1—1.5. Спайность не видна даже под микроскопом (столь малы индивиды дрониноита), но по аналогии с другими членами группы гидроталькита можно предположить, что она должна быть весьма совершенной по (001). Излом у агрегатов нового минерала землистый, блеск тусклый. Вычисленная плотность равна 2.857 г/см<sup>3</sup>.

Под микроскопом дрониноит темный серо-зеленый, плеохроизм не наблюдается. Из-за малого размера монокристальных частиц удалось измерить лишь средний показатель преломления минерала:  $n_{cp} = 1.72(1)$ .

Волновые числа полос ИК-спектра равны (см<sup>-1</sup>, sh — плечо; волновые числа наиболее сильных полос подчеркнуты; см. рисунок): 3375s, 3210sh, 3000sh (О—Н-валентные колебания); 1628, 1540sh (деформационные колебания молекул H<sub>2</sub>O); 1058w (деформационные колебания групп Fe<sup>3+</sup>···O—H?), 750sh, 674s (Fe<sup>3+</sup>—О-валентные колебания), 508, 565 (Ni—O- и Fe<sup>2+</sup>—О-валентные колебания). На рисунке приведены ИК-спектры минералов, структурно родственных дрониноиту — айоваита и ривесита. Характеристические полосы ионов  $CO_3^{2-}$  (диапазон 1350—1500 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектре дрониноита отсутствуют в отличие от его карбонатного аналога ривесита.

Химический состав дрониноита (табл. 1) изучен методом электронно-зондового микроанализа на цифровом сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300, оснащенном YAG-детектором вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым (Si-Li) детектором Link INCA Energy, при ускоряющем напряжении 15.7 кВ, токе зонда 0.5 нА и площади сканирования  $16 \times 16$  мкм. Такие условия позволили избежать повреждения неустойчивого под электронным пучком минерала. Содержание воды экспериментально не определялось из-за недостатка чистого вещества. Кроме того, применение обычных методов анализа H<sub>2</sub>O (метод Пенфилда, TГА) в данном случае затруднено вследствие неопределенности состава летучих продуктов пиролиза H<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub> (см.: Frost et al., 2006), а также из-за возможности частичного окисления Fe<sup>2+</sup> собственной водой в процессе термического разложения дрониноита. В силу этих причин содержание воды дано как вычисленное по дефициту суммы электронно-зондового анализа.

Эмпирическая формула, рассчитанная на сумму  $[(OH) + Cl + H_2O] = 11$  (Z = 6), имеет вид: Ni<sub>2.16</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.75</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.97</sub>Cl<sub>1.62</sub>(OH)<sub>7.10</sub> · 2.28H<sub>2</sub>O; отношение OH/H<sub>2</sub>O вычислено по

41

$$H_{2}O, OH$$

$$H_{2}O, OH$$

$$H_{2}O, OH$$

$$H_{2}O, OH$$

$$H_{2}O, OH$$

$$H_{2}O, OH$$

$$K^{-1}$$

$$H_{2}O, OH$$

$$K^{-1}$$

(б) и айоваита (в).

nd iowaite (s).

см, имеют неровные очерт образует отдельные редтгеноаморфные гидроксисферолитовых корочек,

собления дрониноита темду агрегатами тэнита, виоикельбишофитом (судя по бишофита дрониноитом). ченных между пластинкаближения от ядра к внешбалансу зарядов. Упрощенная формула, с учетом кристаллохимических особенностей минералов группы гидроталькита, может быть записана в виде Ni<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>Cl(OH)<sub>8</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

Корректность определений химического состава, среднего показателя преломления и плотности дрониноита подтверждается хорошей сходимостью по критерию Гладстоуна-Дейла:  $1 - K_p/K_c = 0.025$  («Excellent»).

#### рентгеновские данные

Субмикронные размеры индивидов дрониноита не позволили провести его монокристальное рентгеновское исследование. Однако, исходя из порошковой рентгенограммы и стехиометрии, новый минерал может быть с уверенностью отнесен к группе гидроталькита, объединяющей ромбоэдрические (идеальная симметрия  $R\overline{3}m$ , параметры элементарной ячейки  $a \approx 6.1$ —6.2,  $c \approx 45$ —47 Å) водные гидроксиды с дополнительными анионами, в основе слоистой структуры которых лежат бруситоподобные пакеты.

Порошкограмма дрониноита, полученная фотометодом в камере РКУ диаметром 114.6 мм (Fe<sub>Ka</sub>-излучение, Mn-фильтр), приведена в табл. 2. Индицирование ее рефлексов выполнено по аналогии с гидроталькитом Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>) · 4H<sub>2</sub>O. Заключение об изоструктурности дрониноита гидроталькиту сделано исходя из близких значений интенсивности большинства рефлексов порошкограммы нового минерала, в первую очередь серии 00/ (табл. 2), и теоретической рентгенограммы гидроталькита, вычисленной из структурных данных (база данных JCPDS-ICDD, каргочка 89-0460). В то же время дрониноит сильно отличается по значениям интенсивности главных рефлексов порошкограммы от членов группы манассеита — гексагональных аналогов (*P*6<sub>3</sub>/*mmc*,  $a \approx 6.1$ —6.2,  $c \approx 15$ —16 Å) минералов группы гидроталькита.

Все огражения полученной нами порошкограммы дрониноита формально могут быть проиндицированы в малой элементарной ячейке с той же ромбоэдрической ( $R\overline{3}m$ ) симметрией и параметрами a = 3.103(1), c = 23.092(9) Å. Однако нам представляется, что это лишь подъячейка: используя ее, мы получаем дробное значение Z = 3/4 даже для «сокращенной» формулы Ni<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>Cl(OH)<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O. Принимая это во внимание, мы выбрали для дрониноита элементарную ячейку гидроталькитового типа. Ее параметры, рассчитанные из порошкограммы, следующие: a = 6.206(2), c = 46.184(18) Å, V = 1540.4(8) Å, Z = 6. Возможные для нового минерала пространственные группы:  $R\overline{3}m$ , R3m или R32.

Отметим, что все синтетические соединения, близкородственные дрониноиту (см. ниже), рассматриваются авторами их описаний как представители структурного типа пироаурита (т. е. гидроталькита), но не манассеита.

Таблица 2

Результаты расчета порошкограммы дрониноита

X-ray powder diffraction data for droninoite

Інзм	d <sub>изм</sub> , Å	d <sub>выч</sub> , Å	hkl	I <sub>H3M</sub>	<i>d</i> <sub>нзм</sub> , Å	d <sub>выч</sub> , А	hkl
100	7.76	7.697	006	5	1.756	1.751	2.0.20
40	3.88	3.849	0.0.12	5	1.652	1.654	0.2.22
25	2.64	2.669, 2.617	202,024	10	1.546	1.551	220
5	2.58	2.566	0.0.18	10	1.536	1.539	0.0.30
<5	2.46	2.436	208	5	1.442	1.439	2.2.12
20	2.32	2.323	0.2.10	105	1.337	1.341, 1.335, 1.328	042, 404, 2.2.18
<5	2.08	2.084	2.0.14	105	1.289	1.290, 1.283	4.0.10, 0.0.36
15	1.965	1.967	0.2.16	105	1.216	1.218, 1.212	4,0.16, 0.2.34

Примечание. b — уширенные рефлексы.

42

Структурно родственные с общей формулой (Ni<sup>2+</sup>,Fe<sup>2-</sup> стны и неоднократно описыв rust» («зеленая патина») (Brii mann, Fechter, 1994; Chaves, 2 ний известны природные ана Bourrié, 2006; Trolard et al., 1967; De Waal, Viljoen, 1971; 1959; Bish, Livingstone, 1981) man, Donnay, 1969; Braithwait относящиеся к группам гидро роксид Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> техногеннтового типа, описан под наз 4Fe<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> · Fe<sup>3+</sup>OCl · 4H<sub>2</sub>O, на 1996).

Синтетические фазы, бли можно, ему идентичны), такж «green rust». В частности, сос

# Сравнительные д

#### Comparative data for

Свойство	Дронинои
Формула	$Ni_3Fc^{3+}Cl$ $(OH)_8 \cdot 2H_2$
Симметрия, пространственная группа	Тригональный <i>R</i> 3m или R:
a, Å c, Å Z	6.206 46.184 6
Сильные линии порошковой рентгенограммы: d, Å (l, %)	7.76(100). 3.88(40), 2.64(25), 2.32(20), 1.965(15)
Волновые числа сильных полос ИК-спектра, см <sup>-1</sup>	3375, 1628, 674, 508
Оптические данные	n = 1.72 (среднее др агрегата)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.857 (выч
Ссылка	Настоящая ра

лохимических особенностей виде Ni<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>Cl(OH)<sub>8</sub> · 2H<sub>2</sub>O. днего показателя преломлесходимостью по критерию

изволили провести его монора из порошковой рентгеногренностью отнесен к группе ьная симметрия  $R\overline{3}m$ , паразодные гидроксиды с дополторых лежат бруситоподоб-

ом в камере РКУ диаметром г. 2. Индицирование ее реф-ОН)<sub>16</sub>(СО<sub>3</sub>) · 4H<sub>2</sub>О. Заключепано исходя из близких знаграммы нового минерала, в тенограммы гидроталькита, 'S-ICDD, карточка 89-0460). иям интенсивности главных — гексагональных аналогов гидроталькита.

ониноита формально могут с той же ромбоэдрической 23.092(9) Å. Однако нам лы получаем дробное значе-.(OH)<sub>8</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Принимая это ) ячейку гидроталькитового I, следующие: a = 6.206(2), ового минерала пространст-

одственные дрониноиту (см. гавители структурного типа

Таблица 2

иноита loite

d <sub>выч</sub> , Å	hkl
51	2.0.20
54	0.2.22
51	220
19	0.0.30
9	2.2.12
1, 1.335, 1.328	042, 404, 2.2.18
0, 1.283	4.0.10, 0.0.36
8, 1.212	4.0.16, 0.2.34

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурно родственные пироауриту синтетические и техногенные соединения с общей формулой  $(Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mg)_6Fe_2^{3+}$  [SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>](OH)<sub>16</sub> · nH<sub>2</sub>O широко известны и неоднократно описывались в литературе под собирательным названием «green rust» («зеленая патина») (Brindley, Bish. 1976; Refait, Génin, 1992, 1993, 1997; Schwertmann, Fechter, 1994; Chaves, 2005; Chaves et al., 2007). Для некоторых из этих соединений известны природные аналоги, а именно: фоугерит  $Fe_6^{2+}Fe_2^{3+}$  (OH)<sub>18</sub> · nH<sub>2</sub>O (Trolard, Bourrié, 2006; Trolard et al., 2007), ривесит Ni<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub><sup>4+</sup> (CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub> · 4H<sub>2</sub>O (White et al., 1967; De Waal, Viljoen, 1971; Taylor, 1973), хонесит Ni<sub>6</sub> (SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>16</sub> · 4H<sub>2</sub>O (Heyl et al., 1959; Bish, Livingstone, 1981), айоваит Mg<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup>Cl(OH)<sub>8</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Kohls, Rodda, 1967; Allman, Donnay, 1969; Braithwaite et al., 1994) и некоторые другие минералы, в основном относящиеся к группам гидроталькита и манассеита (табл. 3). Тригональный хлоргидроксид Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> техногенного происхождения, дающий рентгенограмму пироауритового типа, описан под названием «хлоросидерит», с идеализированной формулой 4Fe<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> · Fe<sup>3+</sup>OCl · 4H<sub>2</sub>O, на горелом терриконе в Копейске, Урал (Чесноков и др., 1996).

Синтетические фазы, близкородственные дрониноиту (а некоторые из них, возможно, ему идентичны), также фигурируют в литературе как одна из разновидностей «green rust». В частности, соединения с общей формулой  $Ni_{3-x}^{2+}Fe_x^{3+}Fe_x^{3+}Fe_x^{1+}Fe_x^{1+}$ 

Таблица З

# Сравнительные данные для дрониноита и близкородственных ему минералов группы гидроталькита

Comparative data for droninoite and close related hydrotalcite-group minerals

Свойство	Дрониноит	Ривесит	Хонессит	Айовант
Формула	Ni <sub>3</sub> Fc <sup>3+</sup> Cl (OH) <sub>8</sub> · 2H <sub>2</sub> O	$Ni_6Fc_2^{3+}(CO_2) \cdot (OH)_{16} \cdot 4H_2O$	$\frac{Ni_{6}Fc_{2}^{3+}(SO_{4})}{(OH)_{16}\cdot 4H_{2}O}$	Mg <sub>3</sub> Fc <sup>3+</sup> Cl · (OH) <sub>8</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Симметрия, пространственная группа	Тригональный R3m, R3m или R32	Тригональный <i>R</i> 3m	Тригональный Не опр.	Тригональный <i>R</i> 3 <i>m</i>
a, Å	6.206	6.156.164	3.083	3.118
c, Å	46.184	45.54-45.61	26.71	24.113
Ζ	6	3	Не опр.	3/4 (? — прим. авт.)
Сильные линии порошковой рентгенограммы: d, Å (l, %)	7.76(100), 3.88(40), 2.64(25), 2.32(20), 1.965(15)	7.63(100), 3.80(73), 2.60(81), 2.30(61), 1.946(48), 1.508(34), 1.537(33)	8.84(100), 4.43(40), 2.65(10), 2.62(20), 2.39(10), 1.54(15)	8.109(100), 4.047(40), 2.639(17), 2.363(27), 2.019(23), 1.530(13), 1.560(8)
Волновые числа сильных полос ИК-спектра, см <sup>-1</sup>	3375, 1628, 674, 508	3300—3450, 1355—1365, 620—750, 450—510	33003400, 10801110, 600750, 440510	33003450, 16101630, 570600, 390450
Оптические данные	n = 1.72 (среднее для агрегата)	Одноосный (-); ω = 1.72—1.735 ε = 1.63—1.65	n = 1.615 (среднее для агрегата)	Одноосный (); ω = 1.5431.561 ε = 1.5331.543
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.857 (выч.)	2.78—2.87 (выч.) 2.80—2.88 (изм.)	Не опр.	2.04 (выч.) 2.09 (изм.)
Ссылка	Настоящая работа	White et al., 1967; De Waal, Viljoen, 1971; Taylor, 1973; данные авторов	Hcyl et al., 1959; Bish, Livingstone, 1981; ланные авторов	Kohls, Rodda, 1967; Alimann, Donnay, 1969; Braithwaite ct al., 1994; данныс авторов
				43

 $(0 \le x \le 3)$  и структурой пироауритового (гидроталькитового) типа были синтезированы в результате окисления на воздухе гидроксидов Ni(II)—Fe(II), осажденных из водных растворов хлоридов Ni(II) и Fe(II) при различных значениях Fe/Ni-отношения (Refait, Génin, 1997): NiCl<sub>2</sub> + FeCl<sub>2</sub> + NaOH  $\rightarrow$  (Fe,Ni)(OH)<sub>2</sub>  $\downarrow$  + NaCl  $\rightarrow$  (+O<sub>2</sub>)  $\rightarrow$  Ni<sup>2+</sup><sub>3-x</sub> Fe<sup>2+</sup><sub>x</sub> Fe<sup>3+</sup><sub>x</sub> Cl(OH)<sub>x</sub> · nH<sub>2</sub>O.

Как было показано с помощью методов спектрального анализа (ICP/AES), мёссбауровской спектроскопии и рентгенографии, при соотношении Fe/Ni в растворе  $\geq 1/3$ образуется чистый хлоридо-гидроксид с устойчивым стехиометрическим соотношением Fe<sup>3+</sup> : (Fe<sup>2+</sup> + Ni) = 1 : 3 (Refait, Génin, 1997). Эта эмпирическая закономерность была использована нами для обоснования способа разделения железа в составе дрониноита на Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>.

При относительно низкой активности хлора, соответствующей общей начальной концентрации в растворе NiCl<sub>2</sub> + FeCl<sub>2</sub> 0.23 моль/л, соотношение Cl : (Fe<sub>общ</sub> + Ni) в образующейся «зеленой патине» пироауритового типа близко к 1 : 4. Однако при более высокой активности Cl это соотношение может достигать 1 : 2 (см. Refait, Génin, 1993).

На более глубокой стадии окисления (Fe<sup>2+</sup>,Ni)-содержащей «зеленой патины» образуется смесь лепидокрокита и/или рентгеноаморфных гидроксидов Fe<sup>3+</sup> и Ni (Refait, Génin, 1997). В связи с этим интересно отметить, что лепидокрокит, развивающийся по дрониноиту, находится в тесной ассоциации с рентгеноаморфным гидроксидом железа, содержащим примесь никеля.

Экспериментальные данные по синтезу «зеленой патины» и характер взаимоотношений Fe<sup>2+</sup>-содержащего никельбишофита с более поздним дрониноитом позволяют с большой степенью вероятности предполагать, что последний мог образовываться за счет первого.

Вопрос об источнике хлора, входящего в состав гипергенных минералов метеорита Дронино, остается открытым. По данным ряда авторов (Farrington, 1903; Heide, 1934; Boddhue, 1940; Кринов, 1955; Mason, 1967; Vdovykin, 1973; Hoffer, 1974), главным концентратором хлора в железных метеоритах является лавренсит (Fe,Ni)Cl<sub>2</sub>, причем данные изотопного анализа хлора (Goel, 1964) свидетельствуют о первично-космическом происхождении этого минерала. В присутствии воды лавренсит неустойчив и легко может переходить в кислородные соединения Fe и Ni. С другой стороны, некоторыми исследователями (Buchwald, 1977; Buchwald, Koch, 1995) существование лавренсита как первичного минерала метеоритов вообще подвергается сомнению, а неоднократные находки в выветрелых железных метеоритах хиббингита Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl (он обнаружен нами и в Дронино) связываются с привносом хлора уже в земных условиях. Мы допускаем возможным как метеоритный, так и земной источник хлора для гипергенных минералов из Дронино.

Минералы-хлориды никеля (никельбишофит, дрониноит) известны пока лишь в единственном фрагменте метеорита Дронино, причем лишь в его центральной части. В промежуточной зоне этого же фрагмента, где сульфиды в большей степени подвергались окислению, а также в других обломках этого метеорита при выветривании произошло разделение никеля и хлора: первый концентрируется в низкохлорных разновидностях ривесита и хонессита, а второй — в составе практически чисто железистого хиббингита. Высказывалось предположение (Miyata, 1983) о том, что двухвалентные дополнительные анионы обладают по сравнению с одновалентными более сильным химическим сродством к фазам типа пироаурита. По-видимому, образованию дрониноита способствует низкая локальная активность сульфат-ионов вследствие того, что ассоциирующие с ним сульфиды подверглись окислению в незначительной степени в отличие от промежуточной зоны, где вместо дрониноита образовался его высокосульфатный аналог — хонессит.

В заключение сделаем ремарку классификационного характера, касающуюся групп гидроталькита и манессеита. В них объединяются соответственно тригональные (ромбоэдрические) и гексагональные минералы со слоистыми структурами одинаковой топологии и общей формулы  $A_6^{2+}M_2^{3+}(OH)_{16}X \cdot 4H_2O$ , где A = Mg, Ni, Fe,

M = Al, Fe, Cr, Mn, Co, X = CCва, относящиеся к разным гру (например, гидроталькит и ма вечают современному опреде отношения OH/X, составляюн тных, и отчетливое структур ных минералогических класс члены этих групп отнесены к льфатам, Cl-содержащие (айс к гидроксидам. Представлятак и с кристаллохимической мически и структурно род ми  $A: M: (OH): X: H_2O$  ландит, шигаит, маунткейтит онами.

Авторы благодарны Д. В. ные для изучения. Работа выг и гранта Фонда содействия с

Кринов Е. Л. Основы меорити Чесноков Б. В., Рочев А. В., Бо угольного бассейна (сообщение де

Allmann R., Donnay J. D. H. Ab Bish L. D., Libvingstone A. The

sulphate analogues of reevesite # Mi Boddhue J. D. An analysis of la 1940. Vol. 48. P. 561.

Braithwaite R. S. W., Dunn P. J

1994. Vol. 58. P. 79-85. Brindley G. W., Bish D. L. Gree

Buchwald V. F. The mineralog P. 453-491.

Buchwald V. F., Koch C. B. Hib and ancient iron objects // Meteoritic Chaves L. H. G. The role of gree

ricola e Ambiental. 2005. Vol. 9. N Chaves L. H. G., Curry J. E., St en rust synthesized by precipitation

P. 813-818. De Waal S. A., Viljoen E. A. Ni the hydrotalcite group // Amer. Min

*Farrington O. C.* An occurrence **1903.** Vol. 15. P. 71–72.

Frost R., Bouzaid J., Musumec hydrotalcite iowaite // J. Therm. An Goel P. S. Chlorine-36 product 1163.

Grokhovsky V. I., Ustyugov V. shower in Russia // Lunar and Plane Heide F. Kleine Meteoritenkur Heyl A. V., Milton C., Axelrod

Miner. 1959. Vol. 44. P. 995–100 Hoffer F. B. Meteorites of Virg Kohls D. W., Rodda J. L. Iowai

cambrian of Iowa // Amer. Miner. 1 Mason B. Extraterrestrial mine

44

юго) типа были синтезиро-Ni(II)—Fe(II), осажденных х значениях Fe/Ni-отноше-)(OH)<sub>2</sub>  $\downarrow$  + NaCl  $\rightarrow$  (+O<sub>2</sub>)  $\rightarrow$ 

анализа (ICP/AES), мёссбании Fe/Ni в растворе ≥ 1/3 нометрическим соотношеирическая закономерность ния железа в составе дрони-

гвующей общей начальной шение Cl : (Fe<sub>общ</sub> + Ni) в обю к 1 : 4. Однако при более ть 1 : 2 (см. Refait, Génin,

щей «зеленой патины» обдроксидов Fe<sup>3+</sup> и Ni (Refait, ідокрокит, развивающийся ноаморфным гидроксидом

ы» и характер взаимоотно-1 дрониноитом позволяют с ний мог образовываться за

енных минералов метеорив (Farrington, 1903; Heide, 1, 1973; Hoffer, 1974), главется лавренсит (Fe,Ni)Cl<sub>2</sub>, видетельствуют о первичствии воды лавренсит неуия Fe и Ni. С другой стороald, Koch, 1995) существогов вообще подвергается ых метеоритах хиббингита я с привносом хлора уже в тный, так и земной источ-

оит) известны пока лишь ишь в его центральной часды в большей степени подтеорита при выветривании учется в низкохлорных разпрактически чисто железиа, 1983) о том, что двухвао с одновалентными более а. По-видимому, образовать сульфат-ионов вследстокислению в незначителью дрониноита образовался

э характера, касающуюся соответственно тригональлистыми структурами оди- $4H_2O$ , где A = Mg, Ni, Fe,  $M = Al, Fe, Cr, Mn, Co, X = CO_3, SO_4, Cl_2, (OH)_2, причем минералы идентичного состава, относящиеся к разным группам и традиционно рассматриваемые как полиморфы (например, гидроталькит и манассеит, имеющие состав Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>) · 4H<sub>2</sub>O, отвечают современному определению политипов. Несмотря на очень высокое значение отношения OH/X, составляющее 8 для одновалентных X-анионов и 16 для двухвалентных, и отчетливое структурное родство с бруситом Mg(OH)<sub>2</sub>, во многих современных минералогических классификациях наиболее многочисленные CO<sub>3</sub>-содержащие члены этих групп отнесены к классу карбонатов, SO<sub>4</sub>-содержащие (хонессит) — к сульфатам, Cl-содержащие (айоваит, вудалит) — к хлоридам, а фоугерит с <math>X = (OH)_2$  — к гидроксидам. Представляется намного более обоснованным как с химической, так и с кристаллохимической точки зрения относить все эти минералы [а также химически и структурно родственные им, но обладающие иными соотношениями  $A : M : (OH) : X : H_2O$  — колингит, хлормагалюминит, гидрохонессит, вермландит, шигаит, маунткейтит и ряд других] к гидроксидам с дополнительными X-анионами.

Авторы благодарны Д. В. Качалину и Д. Н. Ермолаеву за образцы, предоставленные для изучения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-05-64024-а) и гранта Фонда содействия отечественной науке (И. В. П.).

#### Список литературы

Кринов Е. Л. Основы меоритики. М.: Гостехиздат, 1955. 392 с.

Чесноков Б. В., Рочев А. В., Баженова Л. В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение девятое) // Уральский минер. сборник. **1996.** № 6. С. 3—25.

Allmann R., Donnay J. D. H. About the structure of iowaite // Amer. Miner. 1969. Vol. 54. P. 296-299. Bish L. D., Libvingstone A. The crystal chemistry and paragenesis if honessite and hydrohonessite: the

sulphate analogues of reevesite // Miner. Mag. 1981. Vol. 44. P. 339—343.

Boddhue J. D. An analysis of lawrencite in the Mount Elden, Arizona, Meteorite // Popular Astronomy. 1940. Vol. 48. P. 561.

Braithwaite R. S. W., Dunn P. J., Pritchard R. G., Paar W. H. Iowaite, a re-investigation // Miner. Mag. 1994. Vol. 58. P. 79-85.

Brindley G. W., Bish D. L. Green rust: a pyroaurite type structure // Nature. 1976. Vol. 263. P. 353.

Buchwald V. F. The mineralogy of iron meteorites // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1977. Vol. 286. P. 453-491.

Buchwald V. F., Koch C. B. Hibbingite (beta-Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl), a chlorite-rich corrosion product in meteorites and ancient iron objects // Meteoritics. **1995.** Vol. 30. N 5. P. 493–503.

Chaves L. H. G. The role of green rust in the environment: a review // Revista Brasileira de Engenharis Agricola e Ambiental. 2005. Vol. 9. N 2. P. 284–288.

Chaves L. H. G., Curry J. E., Stone D. A., Chorover J. Fate of nickel ion in (II—III) hydroxysulphate green rust synthesized by precipitation and coprecipitation // Revista Brasileira Ci. Solo. 2007. Vol. 31. P. 813-818.

De Waal S. A., Viljoen E. A. Nickel minerals from Barberton, South Africa: IV. Reevesite, a member of the hydrotalcite group // Amer. Miner. 1971. Vol. 56. P. 1077-1081.

*Farrington O. C.* An occurrence of free phosphorus in the Saline Township meteorite # Amer. J. Sci. **1903.** Vol. 15. P. 71–72.

*Frost R., Bouzaid J., Musumeci A., Kloprogge J., Martens W.* Thermal decomposition of the synthetic hydrotalcite iowaite # J. Therm. Analysis and Calorimetry. **2006.** Vol. 86. P. 437–441.

Goel P. S. Chlorine-36 produced by neuron capture in meteorites // Nature. 1964. Vol. 203. P. 1162-1163.

Grokhovsky V. I., Ustyugov V. F., Badyukov D. D., Nazarov M. A. Dronino: an ancient iron meteorite shower in Russia // Lunar and Planetary Science. 2005. Vol. 36. P. 1692—1693.

Heide F. Kleine Meteoritenkunde. Berlin: Springer, 1934.

Heyl A. V., Milton C., Axelrod J. M. Nickel minerals from near Linden, Iowa County, Wisconsin // Amer. Miner. 1959. Vol. 44. P. 995—1009.

Hoffer F. B. Meteorites of Virginia // Virginia minerals. 1974. Vol. 20. N 3. P. 17-28.

Kohls D. W., Rodda J. L. Iowaite, a new hydrous magnesium hydroxide—ferric oxychloride from the Precambrian of Iowa // Amer. Miner. 1967. Vol. 52. P. 1261–1271.

Mason B. Extraterrestrial mineralogy // Amer. Miner. 1967. Vol. 52. P. 307-326.

45

Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds // Clays and Clay Miner. 1983. Vol. 31. P. 305---311.

Pekov I. V., Perchiazzi N., Merlino S., Kalachev V. N., Merlin M., Zadov A. E. Chukanovite, Fe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino // Eur. J. Miner. 2007. Vol. 19. P. 891-898.

*Refait Ph., Génin J.-M. R.* The structure of Ni(II)—Fe(III) hydroxychloride green rusts by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction // Hyperfine Interactions. **1992.** Vol. 69. P. 827---830.

*Refait Ph., Génin J.-M. R.* The oxidation of Ni(II)---Fe(II) hydroxides in chloride-containing aqueous media // Corros. Sci. **1993.** Vol. 34. P. 2059–2070.

*Refait Ph., Génin J.-M. R.* Mechanisms of oxidation of Ni(II)--De(II) hydroxides in chloride-containing aqueous media: role of the pyroaurite-type Ni-Fe hydroxychlorided // Clay Minerals. **1997.** Vol. 32. P. 597-613.

Russell S. S., Folco L., Grady M. M., Zolensky M. E., Jones R., Righter K., Zipfel J., Grossman J. N. # The Meteoritical Bulletin, N 88, 2004 July, Meteoritics & Planetary Science. **2004.** Vol. 39 (supplement).

Schwertmann U., Fechter H. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite // Clay Minerals. 1994. Vol. 29. P. 87-92.

*Taylor H. F. W.* Crystal structures of some double hydroxide minerals // Mineral. Mag. **1973.** Vol. 39. P. 377-389.

*Trollard F., Bourrié G.* Structure of fougerite and green rusts and a thermodynamic model for their stabilities # J. Geochem. Explor. 2006. Vol. 88. N 1–3. P. 249–251.

Trollard F., Bourrié G., Abdelmoula M., Refait P., Feder F. Fougerite, a new mineral of the pyroaurite-iowaite group: description and crystal structure # Clays and clay minerals. 2007. Vol. 55. P. 323–334.

Vdovykin G. P. The Canyon Diablo meteorite # Space Science Reviews. **1973.** Vol. 14. N 6. P. 758—831. White J. S., Jr., Henderson E. P., Mason B. Secondary minerals produced by weathering of the Wolf Creek meteorite # Amer. Miner. **1967.** Vol. 52. P. 1190—1197.

Поступила в редакцию 27 мая 2008 г.

УДК 550.04 : 553.251 + 552.18

3РМО, № 6, 2008 г. Zapiski RMO, N 6, 2008

© А. Е. ЗАДОВ, \* В. М. ГАЗЕЕВ, \*\* д. чл. Н. Н. ПЕРЦЕВ, \*\* А. Г. ГУРБАНОВ, \*\* Е. Р. ГОБЕЧИЯ, \*\*\* д. чл. Н. А. ЯМНОВА, \*\*\* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ \*\*\*\*

## КАЛЬЦИООЛИВИН у-Са2SiO4: СТАРЫЙ И НОВЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ ВИД

A. E. ZADOV, V. M. GAZEYEV, N. N. PERTSEV, A. G. GURBANOV, E. R. GOBECHIYA, N. A. YAMNOVA, N. V. CHUKANOV. CALCIOOLIVINE γ-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> — AN OLD AND NEW MINERAL SPECIES

\* ООО «НПП Теплохим», 127238, Москва, Дмитровское шоссе, 71; e-mail:{aezadov@ya.ru} \*\* Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,

109017, Москва, Старомонетный пер., 35; e-mail: <pertsev@igem.ru>

\*\*\* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992, Москва, Воробьевы горы \*\*\*\* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская область

Calcioolivine is considered in the MDI database as the «grandfathered» mineral. Its history, together with related artificial compounds, is extremely complex: different minerals and compounds got this name, as well as the natural orthorhombic Ca orthosilicate has different names. The paper contains the very first description of crystal structure and properties of the natural calcioolivine. The mineral occurs in the Mountain Lakargi (Verkhnechegem Highland, the Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria republic, Russia). It has been found in skarnized (originally carbonate) xenoliths in the Middle-Late Pliocene acid ignibilities of Verkhnechegemskaya calder a. Those xenoliths (from several centimeters up to several meters in size) are located closely to volcanic vent. Calcioolivine forms mostly rims around relics of larnite, and occurs as relic grains among crystal of spurite, rondorfite, wadalite or secondary minerals — hillebrandite, afwillite, thaumasite and ettringite. Hillebrandite is the

<sup>1</sup> Минерал и сго название рассмотрены КНМ РМО 17 января 2007 г., утверждены КНМНК ММА 10 августа 2007 г.

main product of calcioolivine alteratio on. Associated minerals are spurite, la site, lakargiite (CaZrOS), members of c calcioolivine was produced in interacti cruption events. This name — «cale (N 07-B).

Кальциооливин находитс: лов (Grandfathered minerals), 1 дивших через утверждение М народной минералогической хотя и не имеющих достаточи лотипа минерального вида. С известных минералов ясност названия «lime-olivine» (англ тернационализированная фо равданно использовались для для γ-Ca,SiO<sub>4</sub>, а также прим (Clark, 1993) или к оливину названия давались существун характеристика природного у Цель нашего исследования снование необходимости при морфу Са, SiO<sub>4</sub>. Международ лов (CNMMN) 6 сентября 200 ла кальциооливин, закрепив голотипом в образце, храня РАН в г. Москве за № 3546/1

Ле-Шателье в 1882 г. впер те (Bridge, 1966). А. Дэй и Са<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, обозначив их как  $\alpha$ , ном расплаве. Х. О'Даниел структурное сходство  $\gamma$ -Са<sub>2</sub>S кальциооливином. Ранее С. Т сал, был близок к  $\alpha$ -Са<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> том. В настоящее время выд рактеризованных термически ко два из них ( $\beta$  и высокотемпературные  $\alpha$ -пол

Название «Kalk-Olivin» г кальцием оливину из «пале MgO 35.68, CaO 14.09, MnO ( валась смесь форстерита (5 (Paul, 1906) описал неизвест считав его формулу из анали Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, и опубликовал свои минерала. Н. Боуен (Bowen, торов (Day et al., 1906) и отн называть этот минерал Ф. Пс сле того как он ознакомился ложения, убедившись, что В то же время А. Н. и Г. Вин