

но-солевых жидкостей, резко пересыщенных щелочными и летучими компонентами.

Эталонный образец магациклита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва.

Список литературы

- Пятенко Ю. А. Минералогически вероятные и маловероятные кристаллические структуры // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 8. С. 3—9.
Хомяков А. П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
Хомяков А. П., Черепивская Г. Е., Курова Т. А., Власюк В. П. Ревдит $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал // ЗВМО. 1980. Вып. 5. С. 566—569.
Ямнова Н. А., Расцветаева Р. К., Пуцаровский Д. Ю. и др. Кристаллическая структура нового кольцевого Na,K-силиката $\text{Na}_{16}\text{K}_2\text{Si}_8\text{O}_{36}(\text{OH})_{18} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 2. С. 334—344.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии
редких элементов (ИМГРЭ), Москва
Всероссийский
научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС), Москва
Московский университет

Поступила в редакцию
8 июня 1992 г.

УДК 549.6

© ЗВМО, № 1, 1993 г.

Д. члены Л. А. ПАУТОВ, В. Ю. КАРПЕНКО, Е. В. СОКОЛОВА,
К. И. ИГНАТЕНКО

ЦАРЕГОРОДЦЕВИТ $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{Si}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6]_2$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

L. A. PAUTOV, V. Yu. KARPENKO, E. V. SOKOLOVA, K. I. IGNATENKO.
TSAREGORODTSEVITE $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{Si}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6]_2$ — A NEW MINERAL

При подготовке к экспозиции коллекции минералов С. В. Царегородцева, хранящейся в музее Ильменского государственного заповедника, В. Г. Тюлькиным был передан для диагностики образец, записанный как содалит (инв. № 1552а) с Мань-Хамбо, Приполярный Урал, Ханты-Мансийский автономный округ (рис.1). Изучение физических свойств, химического состава, морфологии и структуры этого минерала позволило диагностировать его ранее неизвестный в природе алюмосиликат тетраметиламмония. Минерал назван царегородцевитом (tsaregorodtsevite) в память о крупном уральском знатке и коллекционере минералов Сергее Васильевиче Царегородцеве (1953—1986).

Первоначально исследования нового минерала проводились на этом музейном образце, впоследствии был изучен аналогичный материал с того же объекта, любезно предоставленный В. Собыниным (ЦУГРЭ, г. Свердловск), от которого данный образец попал к С. В. Царегородцеву, а также материал полевых сборов авторов (лето 1991 г.).

Царегородцевит встречен на хр. Мань-Хамбо (верховья р. Щугор) в одной из канав, вскрывающей крутопадающую тектоническую зону меридионального

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 18 июня 1991 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 29 января 1992 г.

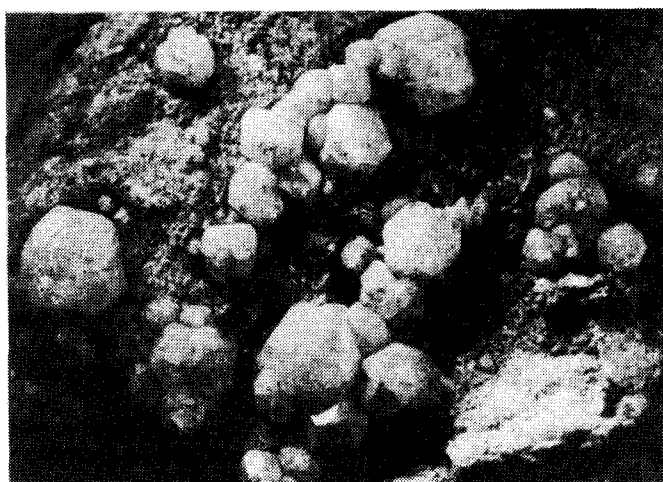


Рис. 1. Кристаллы царегородцевита на хлорито-слюдистом сланце.
 Fig. 1. Tsaregorodtsevit crystals on a mica-chlorite schist. (Photograph of a sample from S. V. Tsaregorodtsev's collection).

Фотография штуфа из коллекции С. В. Царегородцева № 1552а (Музей ИГЭ); увел. 4.

простираются в пологопадающих на северо-восток мусковито-хлоритовых сланцах. Тектоническая зона представляет собой систему сближенных трещин, возле которых наблюдаются участки смятия сланцев. Мощность этой зоны от 0.2 до 0.4 см. Наиболее широкая трещина заполнена хлоритовой сыпучкой, состоящей преимущественно из толстотаблитчатых расщепленных кристаллов хлорита, обломков вмещающих сланцев, а также кристаллов анатаза, брукита, монацита и царегородцевита как свободного роста, так и нарастающих на обломки сланцев. На стенках маломощных трещин царегородцевит образует щетки кристаллов иногда совместно с кварцем, анатазом, альбитом, филлипситом и рутилом. Кристаллы царегородцевита и анатаза из хлоритовой сыпучки содержат многочисленные включения хлорита. Царегородцевит же, нарастающий на обломки сланцев и стенки трещин, почти свободен от включений хлорита. По отношению к анатазу, брукиту и монациту царегородцевит, по-видимому, более поздний минерал, поскольку довольно часто встречаются кристаллы царегородцевита, выросшие на кристаллы перечисленных минералов без индукционных поверхностей между ними. Менее ясны взаимоотношения между царегородцевитом и кварцем. Встречен только один кристалл кварца с частично вросшим в него кристаллом царегородцевита, содержащий многочисленные включения хлорита, волосовидные индивиды рутила (?) и многочисленные газовой-жидкие включения с температурой гомогенизации, по предварительным данным, 185 °С.

Таблица 1

Результаты гониометрических измерений кристаллов царегородцевита
 Goniometric measurement data for tsaregorodtsevit crystals

Формы	Измер. средн. φ	Измер. средн. ρ	Вычисл. φ	Вычисл. ρ
c 001	—	00°00'	—	00°00'
b 010	00°00'	90 00	00°00'	90 00
a 100	90 00	90 00	90 00	90 00
k 110	45 10	89 57	45 08	90 00
w 011	00 06	44 58	00 00	45 02
d 101	89 42	44 55	90 00	45 10

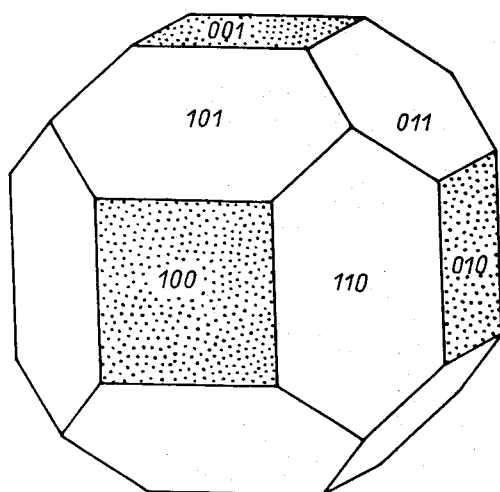


Рис. 2. Чертеж кристалла царегородцевита.
Fig. 2. A drawing of tsaregorodtsevite crystal.

Царегородцевит встречается исключительно в виде кристаллов до 10 мм в поперечнике. Кристаллы его довольно совершенные, изометричные, псевдокубического облика. Грани {100}, {001}, {010} матовые, остальные грани блестящие. Результаты измерений кристаллов нового минерала на двукружном гониометре фирмы R. Fuess приведены в табл. 1, схематический чертеж кристалла приведен на рис. 2, один из кристаллов нового минерала в сростании с брукитом представлен на рис. 3.

Минерал бесцветный, иногда чуть желтоватый. Некоторые кристаллы мутные и кажутся белыми. Блеск стеклянный. Хрупок, спайность не наблюдается, излом раковистый. Твердость по Моосу около 6. Твердость микровдавливания (ПМТ-3, тарирован по NaCl, нагрузка 120 г, измерения П. В. Хворова) 835 кг/мм^2 ($n = 9$, $M = 796\text{--}893 \text{ кг/мм}^2$). Плотность минерала 2.04 (5) г/см^3 (определена иммерсионным методом в растворе жидкости Клеричи). Расчетная плотность 2.01 г/см^3 . Люминесценция минерала в ультрафиолетовых лучах (260 нм) не наблюдается.

Царегородцевит обладает очень малым двупреломлением, что затрудняет его оптическое изучение. В специально приготовленных толстых шлифах на столике Федорова удалось установить, что минерал двуосный оптически отрицательный, $-2V - 76$ (5)°. На вращающейся игле, применяя полоску Бекке и метод дисперсионного окрашивания, удалось измерить только $N_g = 1.531$ (2) и $N_p =$

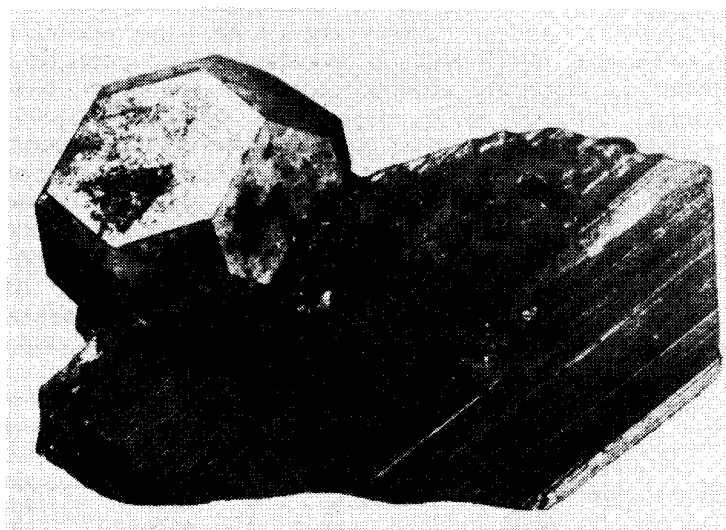


Рис. 3. Сросток кристаллов царегородцевита и брукита; размер образца 7×10 мм.
Fig. 3. Tsaregorodtsevite crystal with brookite; size 7×10 mm.

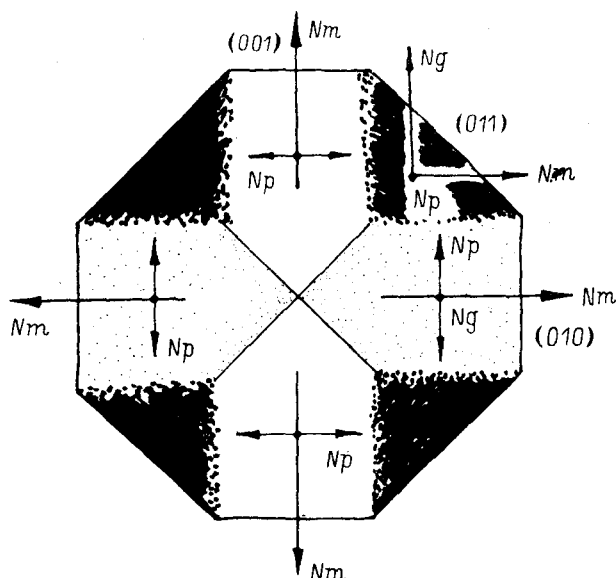


Рис. 4. Схематический рисунок среза через центр кристалла царегородцевита, параллельный (100).
Fig. 4. A schematic drawing of a cut through the centre of tsaregorodtsevit crystal, parallel to (100) plane.

$= 1.529 (2)$, $N_g - N_p = 0.002$. В шлифах из кристаллов царегородцевита наблюдается секториальность (двойникование?), особенно хорошо видимая при введенном компенсаторе (рис. 4).

Царегородцевит весьма стоек к действию кислот, практически не растворяется при кипячении в серной, азотной, плавиковой кислотах. При продолжительном кипячении с фосфорной кислотой минерал частично разлагается. Попытки разложить минерал серной кислотой в автоклаве при температуре $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 300 атм привели лишь к почернению («обугливание») порошка минерала. Новый минерал при нагревании в открытой трубке чернеет, при этом выделяется резкий запах аммиака (окрашивает влажную лакмусовую бумажку в синий цвет, дает положительную реакцию с реактивом Несслера) и характерный запах уротропина (близкий запах чувствуется также и при растирании минерала). Изменения минерала начинаются при температуре около $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, выражающиеся в его пожелтении, затем зерна постепенно становятся бурными и через 5 мин чернеют. Изучение минерала при нагревании проводилось на термостолке. Продукт прокаливания после $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ представляет собой тетрагональное кристаллическое вещество с близкими к исходному минералу параметрами, а после $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ — вещество с кубической структурой. В газообразных продуктах прокаливания царегородцевита в токе гелия на газовом хроматографе выявлены легкие газы (предположительно азот), аммиак и углекислый газ.

На термограмме нового минерала (рис. 5) наблюдаются экзотермические эффекты при 630 , 700 , 790 и $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ и эндотермический эффект при $660\text{ }^{\circ}\text{C}$. Потеря веса начинается с температуры $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ и связана с выделением преимущественно аммиака.

Химический состав минерала изучался на растровом электронном микроскопе SEM-535M фирмы Philips с энергодисперсионной приставкой PV 9900 Edax. Анализ показал высокие содержания в минерале кремния, алюминия, углерода, азота и кислорода. Определения содержаний кремния и алюминия проводились на рентгеновском микроанализаторе Camebax-microbeam фирмы Cameca в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (табл. 2).

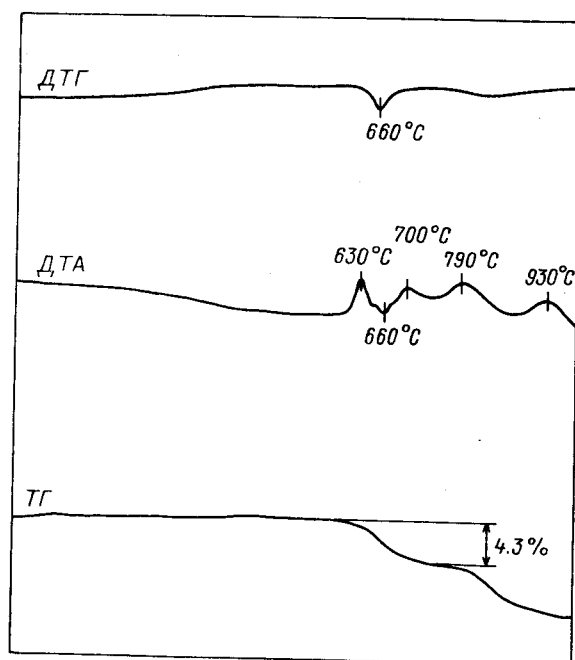


Рис. 5. Дериватограмма царегородцевита.
Fig. 5. Thermogram of tsaregorodtsevite.
Навеска 207 мг; аналитик Т. П. Корнилова.

Определение азота и углерода обычными методами элементного органического анализа приводит к заниженным результатам, так как часть азота и углерода остается связанной с зольным остатком от сжигания, что подтверждается и результатами расшифровки структуры продуктов высокотемпературного прокаливания царегородцевита. Определение азота микронзондовым анализом оказалось весьма затруднительным в связи с неустойчивостью минерала под электронным пучком. Количественные данные по концентрации азота и кислорода удалось получить уже после утверждения минерала в КНМ ММА. Идеальная формула царегородцевита — $N(CH_3)_4[Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_2$. Подтверждением наличия в составе минерала группировки тетраметиламмония являются данные по расшифровке структуры царегородцевита (Соколова и др., 1991), хорошее совпадение расчетной рентгеновской плотности с экспериментальной, дан-

ные газовой хроматографии, качественные пробы, о которых говорилось выше, данные ИК-спектроскопии, показавшей присутствие сильных полос поглощения, связанных с деформационными колебаниями группировок CH_3 , и результаты КР-спектроскопии, показавшие наличие сильных полос, связанных с колебаниями связи C—N и колебаниями группировок CH_3 .

Монокристалльными рентгенографическими методами установлена принадлежность минерала к ромбической системе, пространственная группа $I222$, $a = 8.984$ (3), $b = 8.937$ (2), $c = 8.927$ (2) Å, $V = 716,8$ (5) Å³, $Z = 2$. Рентгеновская порошкограмма

Таблица 2

Химический состав (мас.%) царегородцевита
Chemical composition of tsaregorodtsevite (wt.%)

Элемент	Анализ				Теоретический состав
	1	2	3	среднее	
Si	31.04	31.26	30.79	31.03	32.39
Al	6.45	6.48	6.41	6.45	6.22
N	3.2	3.2		3.2	2.78
C	45.5				3.23
O		45.6		45.6	11.08
					44.28

Примечание. Условия анализа: Si и Al определены на микроанализаторе Camebax-microbeam, ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 30 нА; стандарт — ортоклаз, аналитик К. И. Игнатенко; N и O измерены на микроанализаторе УХА-5А, ускоряющее напряжение 8 кВ, ток зонда 20 нА; эталоны — N — Si₃N₄, O — SiO₂, аналитик В. Н. Королук.

Таблица 3

Результаты расчета дебаеграммы царегородцевита

Debyeagram calculated data for tsaregorodtsevit

Анализ 1		Анализ 2			Анализ 1		Анализ 2		
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i> _{выч}	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i> _{выч}
60	6.33	110	6.336	20	1	1.640	512	1.639	3
		101	6.332	30	2	1.633	251	1.633	3
12ш	4.50	200	4.492	3	1	1.631	152	1.632	3
82	4.46	020	4.469	100			215	1.631	3
100	3.66	211	3.661	60	2	1.580	044	1.579	5
		112	3.649	60	2	1.536	433	1.536	2
12	3.16	202	3.166	50			350	1.535	2
9	2.838	310	2.840	10	2	1.533	334	1.534	2
10	2.832	130	2.828	10			053	1.532	2
9	2.827	031	2.826	10	4	1.493	424	1.492	10
		013	2.823	10	2	1.490	060	1.490	2
15	2.586	222	2.583	60	2	1.449	116	1.448	2
1	2.399	312	2.396	10	1	1.378	154	1.379	2
> 1	2.393	231	2.392	9	3	1.353	622	1.353	6
3	2.246	400	2.246	8	3	1.349	262	1.348	6
10	2.230	040	2.234	8			226	1.347	6
		004	2.232	8	1ш	1.320	631	1.323	1
7	2.111ш	411	2.116	10			613	1.323	1
		330	2.112	5	3	1.292	444	1.292	7
> 1	1.993	024	1.997	10	2	1.270	710	1.270	> 1
5	1.906	233	1.906	6	1	1.264	550	1.267	1
1	1.824	242	1.826	20	4	1.217	633	1.220	1
8	1.756ш	431	1.758	5			552	1.219	1
		413	1.758	5	1	1.193	246	1.194	4

Примечание. Ан. 1 — условия съемки: ДРОН-2, Си-излучение, графитовый монохроматор, скорость 0.5 град/мин. Аналитик Л. А. Паутов; ан. 2 — расчетная порошковая диаграмма (интенсивность вычислена для Си-излучения).

минерала, полученная фотометодом и на дифрактометре (табл. 3), удовлетворительно индицируется в приведенных параметрах. Порошковая диаграмма минерала наиболее близка к синтетическому аммониевому содалиту (JCPDS, N 14-17). Данные для расшифровки кристаллической структуры царегородцевита получены на автоматическом дифрактометре CAD4 Enraf-Nonius (MoK_{α} , графитовый монохроматор, 540 рефлексов, R -фактор 4.7%). Основу кристаллической структуры нового минерала составляет трехмерный каркас $[Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_{\infty}^{-0.5}$ из правильных тетраэдров разных сортов: двух чисто кремниевых ($Si1$ и $Si2$) и одного смешанного — кремниво-алюминиевого с отношением $Si:Al = 1:1$ [расстояния $(Si-O)_{cp} = 1.597$, $[(Si_{0.5}Al_{0.5})-O]_{cp} = 1.630 \text{ \AA}$]. В крупных полостях каркаса располагаются тетраэдрические группы $[N(CH_3)_4]^+$, где атом азота занимает позицию $2a$ с координатами (000) в вершине элементарной ячейки. Атомы углерода, располагаясь в восьмикратных позициях n, m, l с координатами $xy0, x0z, 0yz$, где $x, y, z < 0.12$, занимают их статистически на одну треть, при этом реализуется один из шести возможных тетраэдров. Катионный каркас в структуре царегородцевита, имея сходные черты с кремниво-алюминиевым каркасом в структурах минералов группы содалита, является оригинальным как по своей ромбической симметрии в отличие от кубической в содалите, так и по характеру заполнения полиэдров.

ИК-спектр нового минерала получен на приборе UR-20 в Институте минералогии УрО РАН (рис. 6) и имеет черты сходства с минералами группы содалита, отличаясь наличием характерных полос поглощения в областях $1420, 1480 \text{ см}^{-1}$, связанных с деформационными колебаниями группировок CH_3 .

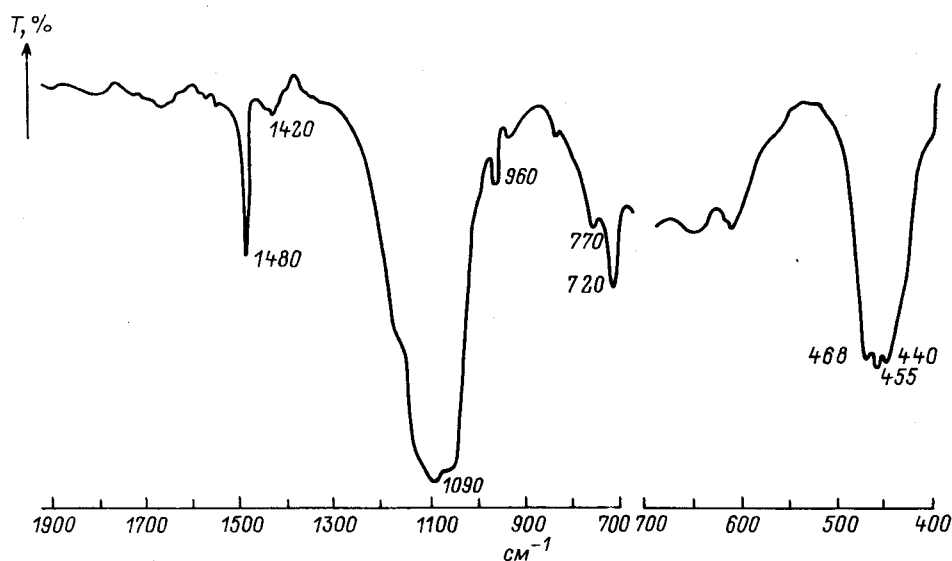


Рис. 6. Инфракрасный спектр царегородцевита (аналитик С. В. Батуров).
Fig. 6. IR spectrum of tsaregorodtsevit.

Для идентификации сложного иона тетраметиламмония в структуре данного минерала В. Н. Быковым и А. Ю. Ключевым был получен его рамановский спектр. Спектр зарегистрирован с помощью двойного монохроматора ДФС-24 при возбуждении Ag^+ лазером (488 нм, мощность лазера 400 мВт). В табл. 4 представлены частоты и интенсивности линий в рамановском спектре в сравнении

Таблица 4

Частоты и интенсивности полос в рамановских спектрах царегородцевита и хлорида тетраметиламмония в водном растворе

Frequencies and intensities of the Raman spectrum stripes of tsaregorodtsevit and tetramethylammonium chloride in the water solution

Царегородцевит		Хлорид тетраметиламмония (Кольрауш, 1952)	
ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I
371	3	372	2
441*	5		
460	2	455	2
740*	0.5		
767	11	752	6
962	7	955	6
1175	1	1173	3
1293	0.2	1289	3
1422	2	1418	1
1451	8	1455	5
2823	2	2828	4
2928	7	2930	5
2960	5	2967	3
2984	11	2991	3
3038	14	3037	8

Примечание. Звездочкой (*) обозначены колебания алюмокремнекислородного каркаса.

с соответствующими параметрами основных полос колебательного иона $[N(CH_3)_4]^+$, существующего в водном растворе хлористого тетраметиламмония (Кольрауш, 1952). Хорошее совпадение частот и интенсивностей в рамановских спектрах этих веществ (небольшие отклонения параметров линий связаны с различным окружением иона тетраметиламмония в кристалле и водном растворе) позволяет сделать однозначный вывод о существовании иона $[N(CH_3)_4]^+$ в царегородцевите.

Изученные образцы царегородцевита переданы в музей Ильменского заповедника УрО РАН (г. Миасс), в музей Петербургского горного института и в национальный музей «Землята и хората» (г. София).

Авторы благодарят А. А. Жданова за содействие в анализе минерала, С. В. Батурова за съемку ИК-спектра минерала, В. Н. Быкова и А. Ю. Ключева за КР-спектроскопию, В. Н. Королюк, А. В. Мохова и Д. И. Белаковского за помощь при изучении состава, В. Собянина за предоставленный материал для изучения, П. В. Хворова за измерение твердости и участие в полевых работах, А. А. Агаханова за помощь в лабораторных исследованиях, О. С. Теленкова за газовую хроматографию, В. К. Пуртова за предоставление автоклава и В. Г. Тюлькина за внимание к работе.

Список литературы

- Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М., 1952. 201 с.
Соколов Е. В., Рыбаков В. Б., Паутов Л. А. Кристаллическая структура нового природного алюмосиликата тетраметиламмония $[N(CH_3)_4][Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]$ // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 4. С. 884—887.

Музей Ильменского заповедника
УрО РАН, Миасс

Поступила в редакцию
10 июля 1992 г.