

УДК 549.62.5 : 548.734

© Д. чл. А. Н. САПОЖНИКОВ,* Е. В. КАНЕВА,* Д. И. ЧЕРЕПАНОВ,* Л. Ф. СУВОРОВА,*
 д. чл. В. И. ЛЕВИЦКИЙ,* д. чл. Л. А. ИВАНОВА,** д. чл. Л. З. РЕЗНИЦКИЙ**

ВЛАДИМИРИВАНОВИТ $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}_3, \text{S}_2, \text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ СОДАЛИТА^{1, 2}

* Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а;
 e-mail: zapozh@igc.irk.ru

** Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128

Новый минерал владимировановит ($\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}_3, \text{S}_2, \text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) найден на Тултуйском лазуритовом месторождении в Прибайкалье. Минерал наблюдается в виде каемок вокруг лазурита, удлинённых выделений без ограничения кристаллов, реже прожилков среди кальцифиров и мраморов. Ромбическая кристаллическая структура (*Pnaa*) решена на монокристалле. Минерал назван в память о российском минералоге и геохимике Владимире Георгиевиче Иванове (1947—2002). Эталонный образец передан в Минералогический музей Санкт-Петербургского государственного университета.

Ключевые слова: новый минерал, владимировановит, кристаллическая структура, группа содалита.

A. N. SAPOZHNIKOV, E. V. KANEVA, D. I. CHEREPANOV, L. F. SUVOROVA, V. I. LEVITSKY,
 L. A. IVANOVA, L. Z. REZNITSKY. VLADIMIRIVANOVITE,
 $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}_3, \text{S}_2, \text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — A NEW MINERAL OF THE SODALITE GROUP

A new mineral of the sodalite group, vladimirivanovite has been found in Tultuy lazurite deposit in southwestern Baikal region (Irkutsk region, Russia). The mineral is closely associated with lazurite, calcite, afganite, tounkite, phlogopite and marialite. The mineral occurs as rims on lazurite (0.01—3 mm thick) and elongated grains (from 0.2 to 3–4 mm in size, occasionally up to 4×12 — 15×20 mm). Rarely it forms veinlets up to 5 mm in calciphyres and marble. Color is dark blue to ink-blue, as a rule, non-uniform and spotty. Brittle, VHN 522—604, mean 575 kg/mm², Mohs' hardness 5—5.5. $D_{\text{meas}} = 2.48(3)$ g/cm³ (by flotation in heavy liquids), $D_{\text{calc}} = 2.436$ g/cm³. Vladimirivanovite is optically biaxial, $2V_{\text{meas}} = 63 (\pm 1)^\circ$, $2V_{\text{calc}} = 66.2^\circ$, $N_p = 1.502$ — $1.507 (\pm 0.002)$, $N_m = 1.509$ — $1.514 (\pm 0.002)$, $N_g =$

¹ В декабре 2002 года ушел из жизни Владимир Георгиевич Иванов. Он был направлен в Институт геохимии СО РАН в 1970 году после окончания Ленинградского государственного университета. Научную деятельность начал с изучения петрологии, минералогии и геохимии щелочного метасоматоза на примере лазуритовых месторождений СССР. Теоретический курс очной аспирантуры прошел под руководством академика Д. С. Коржинского и защитил кандидатскую диссертацию по теме «Петрология, минералогия и геохимия лазуритовых месторождений Южного Прибайкалья». Является автором открытия двух новых канкринитоподобных минералов — быстрина и тункита. Владимир Георгиевич был разносторонним специалистом в области петрогенезиса и геохимии эндогенных пород. Последние годы жизни посвятил изучению внутриконтинентального рифтогенного магматизма в рамках плюмовой тектоники и был по существу одним из лидеров в изучении рифтового магматизма в России. Имел широкие творческие контакты с коллегами из других научных организаций в России и за рубежом. Владимира Георгиевича отличали щедрость души, исключительная общительность и огромное обаяние. Он навсегда останется в памяти тех, кто его знал, кому повезло с ним работать.

² Новый минерал владимировановит и его название рассмотрены КНМ РМО 20 июля 2010 года и утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации 5 января 2011 года (ИМА № 2010-070).

= 1.512—1.517 (± 0.002). Variations of color and refraction indexes of vladimirivanovite studied in one grain of various samples are evident. Chemical composition (wt %; electron probe, wet chemistry, H₂O was determined by DSC-TG analyses): SiO₂ 32.59, Al₂O₃ 27.39, CaO 7.66, Na₂O 17.74, SO₃ 11.37, S 1.94, Cl 0.12, H₂O 1.0, total 99.62. Its empiric formula (based on Si + Al = 12 atoms pfu and with polysulfide portioned according to charge balance): Na_{6.36}Ca_{1.52}(Si_{6.03}Al_{5.97})_{Σ12}O_{23.99}(SO₄)_{1.58}(S₃)_{0.17}(S₂)_{0.08} · Cl_{0.04} · 0.62H₂O; the idealized formula is Na₆Ca₂[Al₆Si₆O₂₄](SO₄, S₃, S₂ Cl)₂ · H₂O. Crystal structure has been solved on a single crystal. Vladimirivanovite is orthorhombic, *Pnaa*, *a* = 9.066 Å, *b* = 12.851 Å, *c* = 38.558 Å, *V* = 4492 Å³, *Z* = 6. The strongest reflections of X-ray powder diagrams (*d*, Å—*I*[*hkl*]) are as following: 6.61—5 [015], 6.43—11 [020, 006], 3.71—1000 [119, 133], 2.623—30 [20.12, 240], 2.273—6 [04.12], 2.141—14 [159, 13.15], 1.783—9 [06.12, 04.18], 1.606—6 [080, 00.24]. Vladimirivanovite is named in memory of Russian mineralogist and geochemist Vladimir Georgievich Ivanov (1947—2002). Type specimen of mineral is deposited in Mineralogical Museum of Saint-Petersburg State University.

Key words: new mineral, vladimirivanovite, crystal structure, sodalite group.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые этот анизотропный минерал обнаружен нами в 1991 г. в небольших количествах в образцах лазурита из Ляджвардаринского месторождения (Памир). В последующих публикациях (Сапожников и др., 1993; Евсюнин и др., 1998), а затем и в справочной литературе (Nickel, Strunz, 2001; Минералы, 2003; Deer et al., 2004) он был представлен в качестве структурной разновидности лазурита и назван «ромбическим лазуритом» по симметрии элементарной ячейки. Находка крупных выделений минерала (зерна до 2 см) на Тултуйском лазуритовом месторождении в Юго-Западном Прибайкалье предоставила возможность выполнить детальные исследования его кристаллооптических, химических, рентгенографических и других характеристик. В результате была получена совокупность данных, которая позволила предложить «ромбический лазурит» к рассмотрению в КНМНМ ММА в качестве нового минерального вида. Минерал назван «владимировановитом» в честь трагически погибшего Владимира Георгиевича Иванова (1947—2002), который на протяжении своей жизни занимался петрологией, минералогией и геохимией лазуритовых месторождений Памира и Прибайкалья и внес существенный вклад в познание сложных процессов лазуритообразования (Иванов, Сапожников, 1985, и др.). Эталонный образец хранится в Минералогическом музее Санкт-Петербургского государственного университета (рег. № 1/19366).

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Месторождения лазурита с проявлением владимировановита на Памире и в Прибайкалье залегают в глубокометаморфизованных комплексах гранулитовой фации в контактах доломитовых мраморов с будинированными телами гранитов. Владимиривановит приурочен к участкам развития ранних парагенезисов с лазуритом. На Тултуйском месторождении тесно ассоциирует с лазуритом, кальцитом, афганитом, тункитом, флогопитом, мариалитом. В Прибайкалье и на Памире минерал образуется в лазуритовых месторождениях в виде кайм вокруг реликтовых зерен лазурита, прожилков в существенно лазуритосодержащих алюмосиликатных горных породах, зернистых скоплениях с зернами от 0.2 мм до 3—4 мм (редко 4 × 12 мм—15 × 20 мм) и вкраплений в мраморах и кальцифирах. На одном из участков Тултуйского месторождения он является преобладающей фазой, а собственно лазурит (кубический) отсутствует. Как правило, минерал приурочен или к новообразованным полиминеральным лазуритоносным апокальцифировым метасоматитам в Южном Прибайкалье, или к зонам перекристаллизации ранних апокальцифировых лазуритовых метасоматитов на Юго-Западном Памире. В обоих случаях владимировановит является более поздним и соответственно низкотемпературным минералом относительно кубического лазурита, афганита и пироксена.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Владимиривановит Тултуйского месторождения обладает темно-синей до чернильно-синей окраской, как правило, неоднородной и пятнистой; цвет черты темно-синий, цвет порошка — темно-синий, чернильно-синий, неоднородный. На Ляджвардаринском месторождении минерал от голубого и сине-зеленого до темно-синего цвета, часто окрашен неоднородно; черта голубая до синей, цвет порошка голубой—темно-синий, часто неоднородный. Макроскопически в штуфах минерал не прозрачен, в шлифах — иногда прозрачный; обладает от стеклянного до жирного блеском и слабой спайностью по (010), хрупок. Твердость микровдавливания $VHN = 522—604$ кгс/мм², VHN_{cp} (по 7 отпечаткам в 4 зернах) — 575 кгс/мм², что соответствует 5.5 по шкале Мооса. Измерения проведены на микротвердомере УИ ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Все отпечатки сопровождались микротрещинами — «усиками» из-за значительной хрупкости минерала, иногда плоскими асимметричными выколками. Излом ступенчатый. Вычисленная плотность владимиривановита Тултуйского месторождения — 2.436 г/см³. Значение плотности, измеренное методом тяжелых жидкостей, составляет 2.48(3) г/см³.

В шлифах и зернах с размерами 0.1—0.05 мм минерал просвечивает синим, светло-синим и голубым цветом. Оптически двусный; отрицательный, измеренное значение $2V = 63 (\pm 1)^\circ$, вычисленное — $66 (\pm 0.5)^\circ$. Показатели преломления (белый цвет): $N_p = 1.502—1.507 (\pm 0.002)$, $N_m = 1.509—1.514 (\pm 0.002)$, $N_g = 1.512—1.517 (\pm 0.002)$. Дисперсия оптических лучей слабая. В зернах из различных образцов владимиривановита четко устанавливаются вариации окраски и показателей преломления. Плеохроирует по N_p бледно-голубым, по N_g голубым, по N_m сине-голубым цветом; $\gamma > \alpha$; $\beta = \gamma$. Не флюоресцирует. Растворяется в HCl и HNO₃ с выделением H₂S.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Изучен образец Тултуйского месторождения. Исследование выполнено с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 Jupiter (аналитик А. Н. Козлов). Образец нагревали от 40 до 1450 °С со скоростью 5 град/мин в потоке аргона. Масса навески 13 мг. Исследование проводили в корундовых тиглях для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Цифры качественного и количественного состава газовых продуктов термолиза контролировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C Aelos. Энергия электронного удара 70 эВ.

Термограмма минерала приведена на рис. 1. Эндотермический эффект при 35—500 °С сопровождается потерей массы (1 %). Он обусловлен выделением H₂O, о чем свидетельствует сигнал масс-спектрометра по 18-му массовому числу. Эндотермический эффект при 500—680 °С сопровождается потерей массы (1.4 %). Он обусловлен выделением CO₂, о чем свидетельствует сигнал масс-спектрометра по 44-му массовому числу. Экзотермический эффект при 680—1020 °С обусловлен, вероятней всего, перестройкой кристаллической решетки образца, так как потери массы не наблюдается. Экзотермический эффект при 1020—1125 °С сопровождается потерей массы образцом на 1.4 %. Он обусловлен выделением серы из образца в форме SO₂. Эндотермический эффект при 1125—1310 °С сопровождается потерей массы образцом на 6.7 %. Он обусловлен выделением серы из образца в форме SO₂. Природа образования SO₂ отлична от предыдущего процесса выделения SO₂. Эндотермический эффект при 1310—1450 °С сопровождается потерей массы образцом на 3.6 %. Он обусловлен выделением серы из образца в форме SO₂. Экзотермический эффект при охлаждении в интервале температур 1400—1125 °С обусловлен перестройкой кристаллической структуры образца, так как потери массы не наблюдается. После проведения термического анализа образец изменяет цвет с синего на белый и спекается с материалом тигля.

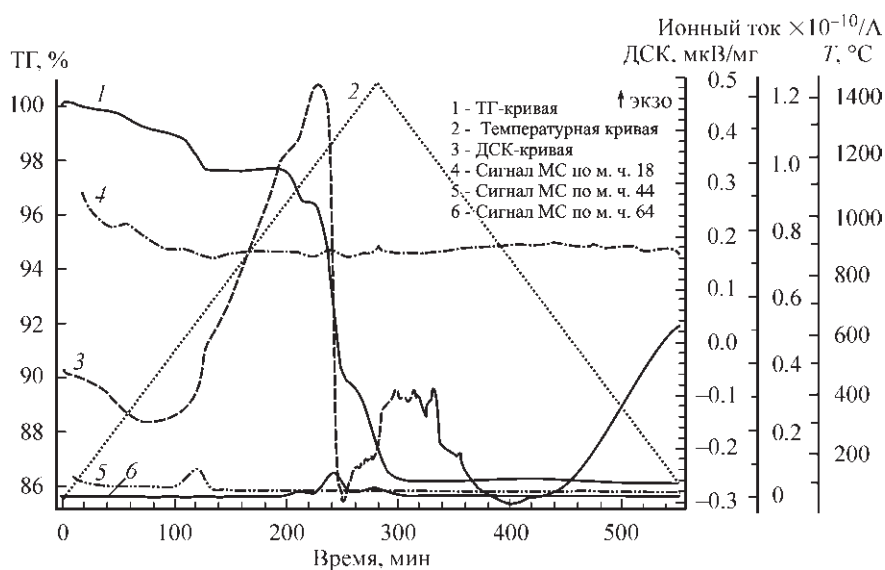


Рис. 1. Термограмма владимиривановита и масс-спектрометрические характеристики выделяющихся газов.

Fig. 1. Thermal curves for vladimirivanovite and mass spectrometric characteristics of evolved gases.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

ИК-спектр владимиривановита получен с помощью инфракрасного спектрометра Vertex 70 FT-IR Bruker, спектрофотометра Varian 3100ATR/FT-IR (RAM II), рамановская спектрометрия выполнена с использованием системы Perkin Elmer System 2000 и устройства FT-NIR Raman (аналитик Н. И. Чипанина).

ИК-спектр владимиривановита Тултуйского месторождения (рис. 2) обладает индивидуальными особенностями положения полос поглощения. Полоса сульфатных групп [] смещена в низкочастотную область относительно ее положения в спектре лазурита и расщеплена на 2 компонента при 1140 и 1112 см^{-1} . Обычная для лазурита полоса при 654 см^{-1} в спектре владимиривановита смещена к 645 см^{-1} , а полоса при 715 см^{-1} смещена к 720 см^{-1} , что предположительно обусловлено ромбической симметрией минерала. Наблюдается плечо при 432 см^{-1} , которое, скорее всего, относится к колебаниям иона S^{2-} . По данным ИКС, минерал содержит воду. В области О—Н-валентных колебаний владимиривановит имеет полосы при 3435 см^{-1} . Интенсивность полосы в диапазоне 1627 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям Н—О—Н, адекватна интенсивности валентных колебаний воды и указывает на то, что группы ОН в образце отсутствуют или их содержание намного ниже содержания молекул воды.

На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния владимиривановита Тултуйского месторождения, где одной из основных является линия 544 см^{-1} которая близка по частоте к колебанию $\nu_1(A_1)$ иона радикала S_3^- (Решетняк и др., 1986; Ostroumov et al., 2002; Pokrovski et al., 2011).

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ

Минерал ромбический, пространственная группа *Pnaa*, параметры элементарной ячейки памирского (Евсюнин и др., 1998) и прибайкальского (Канева и др., 2010) образцов составляют соответственно (Å): $a = 9.053\text{—}9.066(3)$, $b = 12.837\text{—}12.851(3)$,

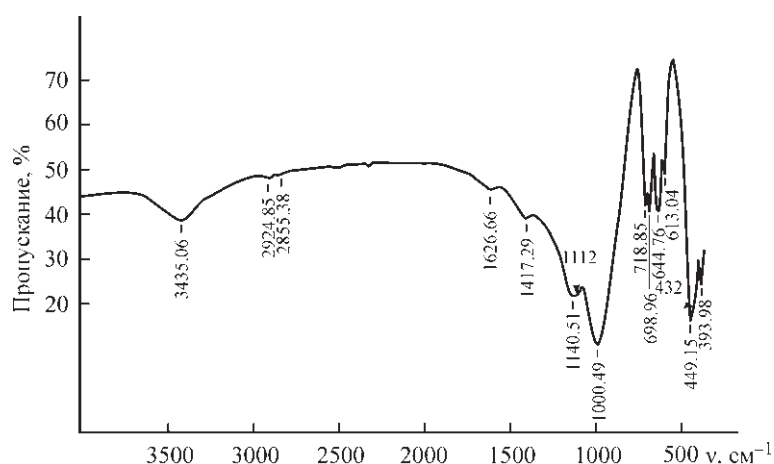


Рис. 2. ИК-спектр владимиривановита Тултуйского месторождения.

Fig. 2. The IR spectra of vladimirivanovite (Tultuy deposit).

$c = 38.445\text{—}38.558(10)$, $V = 4468\text{—}4492(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$. Порошкограмма владимиривановита содержит два типа рефлексов — основные и сверхструктурные. Основные рефлексы определяют содалитовую субъячейку с $a \sim 9.09 \text{ \AA}$. Из-за псевдокубичности субъячейки основные линии уширяются — разница между полушириной соответствующих основных линий владимиривановита и лазурита составляет от 0 до $0.11^\circ 2\theta$ (Канева и др., 2010). Следовательно, с учетом основных линий нельзя точно рассчитать значения параметров ромбической ячейки минерала. Сверхструктурные отражения не испытывают уширения, вызванного псевдокубичностью, поэтому величина параметров элементарной ячейки рассчитана по межплоскостным расстояниям сверхструктурных отражений, расположенных в интервале углов 2θ от 24 до 63° . Порошковые рентгеновские данные владимиривановита приведены в табл. 1.

Структура определена В. Г. Евсюниным с соавторами (1998) на образце минерала из Ляджвардаринского месторождения. Дифракционный эксперимент $1460 |F| > 3\sigma(F)$ получен на автодифрактометре Эфраф-Нониус в пределах $1/8$ сферы обратного пространства (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\sin\theta/\lambda \leq 0.70$). Все расчеты выполнены с помощью комплекса кристаллографических программ AREN. Основная

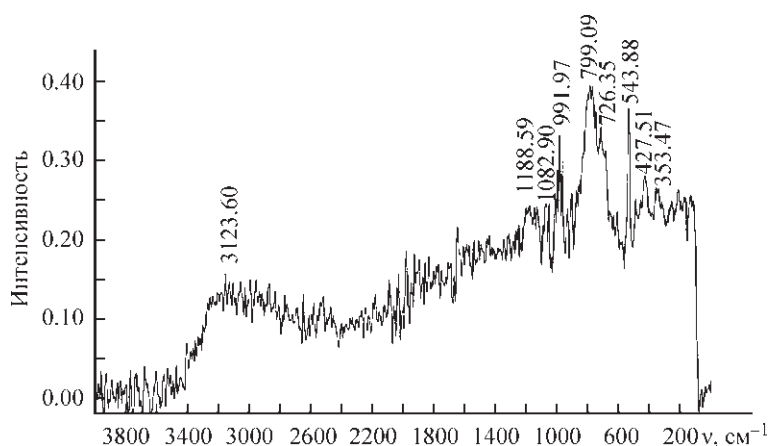


Рис. 3. Рамановский спектр владимиривановита Тултуйского месторождения.

Fig. 3. Raman spectra of vladimirivanovite (Tultuy deposit).

Порошковые рентгеновские данные для владимиривановита Тулуйского месторождения

X-ray powder diffraction data for vladimirivanovite (Tultuy deposit)

<i>I</i>	<i>d</i> _{meas}	<i>d</i> _{calc}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{meas}	<i>d</i> _{calc}	<i>hkl</i>
0.8	12.2	12.2	011	3.9	2.482	2.482	20.13
0.9	7.41	7.41	110	6	2.428	2.427	*246; 22.12
5.1	6.61	6.61	015	5.9	2.273	2.271	*04.12
10.5	6.43	6.42	*020; 006	2	2.235	2.236	20.15
0.8	6.08	6.09	022	2	2.200	2.200	158
1.7	5.065	5.062	017	14.6	2.141	2.141	*159; 13.15
2.4	4.861	4.854	123	1.6	2.108	2.108	423
0.8	4.616	4.605	124	2.8	2.083	2.081	15.10
3.1	4.545	4.543	*026	1.5	2.047	2.046	13.16
2.6	4.278	4.275	203	0.9	2.035	2.037	*164; 14.14
3.5	4.047	4.056	*213	0.8	2.004	2.003	409
1.6	3.908	3.908	214; 205	1.3	1.960	1.959	14.15
100	3.710	3.708	*119; 133	2.2	1.938	1.936	*20.18; 260
2.4	3.548	3.548	128	0.9	1.851	1.852	*20.19
4.3	3.500	3.500	207	0.9	1.834	1.835	25.12
3	3.422	3.420	11.10	1	1.827	1.827	267
1.1	3.211	3.213	*040; 00.12	8.6	1.783	1.782	*06.12; 04.18
3.6	3.115	3.113	209	1.3	1.701	1.702	270
1.4	3.075	3.073	227	2.1	1.661	1.659	*179
2.6	2.948	2.947	143	1.8	1.639	1.639	23.20
12	2.875	2.873	*046; 02.12	6.3	1.606	1.606	*080; 00.24
3.2	2.773	2.773	20.11	1.6	1.572	1.572	20.23
2.2	2.710	2.710	21.11	3.8	1.558	1.558	*086; 02.24
2	2.674	2.673	048	2.5	1.515	1.514	*06.18
30.1	2.623	2.621	*20.12; 240	4.6	1.475	1.474	*17.15
2.1	2.568	2.568	21.12				

Примечание. * Линии псевдокубической субъячейки, интенсивные линии выделены. Условия съемки: автоди-фрактометр D8 ADVANCE, Cu-излучение, зеркало Гёбеля.

модель структуры получена прямыми методами с последующей автоматической процедурой метода последовательных приближений. Позиции статистически распределенных в полостях катионов, анионов и анионных групп выявлены с помощью разностных синтезов Фурье.

Структура владимиривановита является сверхструктурой по отношению к структуре кубического лазурита, параметры ромбической ячейки связаны с кубическими соотношениями $a_{\text{ромб}} = a_{\text{куб}}$, $b_{\text{ромб}} \approx a_{\text{куб}}\sqrt{2}$, $c_{\text{ромб}} \approx a_{\text{куб}}3\sqrt{2}$. Ромбическая симметрия владимиривановита позволяет упорядоченно распределить в его структуре каркасные и межкаркасные катионы, тогда как симметрия пр. групп $[]$ и $[]$ кубических минералов группы содалита в принципе не позволяет одновременно упорядочить (Al, Si) и (Na, Ca). По данным В. Г. Евсюнина и соавторов (1998), в изученном минерале атомы Al и Si упорядочены по тетраэдрическим позициям каркаса, Ca занимает целиком одну доминирующую по заселенности позицию в полостях каркаса, в восьми позициях размещен Na и две позиции Na и Ca занимают совместно (рис. 4). Ориентация тетраэдров SO_4 в полостях каркаса отличается от ориентации аналогичных групп в нозеане, гаюине и лазурите, а их центральные катионы S смещены из центров полостей. В координатах межкаркасных катионов Ca и Na статистически входят кислородные вершины тетраэдров SO_4 и атомы сульфидной серы. Последние образуют группу S_2 и уголко-вую группу S_3 .

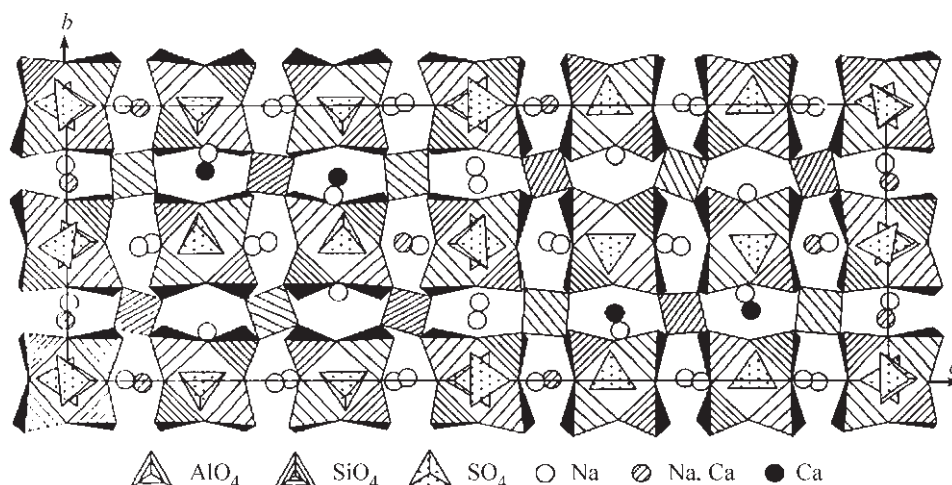


Рис. 4. Структура владимиривановита в проекции на (100) в интервале $x = 0.1—0.6$ (Евсюнин и др., 1998).

Fig. 4. Structure of Vladimirivanovite projected for (100) in interval $x = 0.1—0.6$ (Evsyunin et al., 1998).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Для определения химического состава владимиривановита Тултуйского месторождения использовался рентгеновский электронно-зондовый микроанализатор JXA-8200, Jeol. Ltd. (Япония), снабженный растровым электронным микроскопом высокого разрешения, энергодисперсионным спектрометром с SiLi детектором с разрешением 133 эВ и пятью спектрометрами с волновой дисперсией. Изображения образцов в обратнорассеянных электронах, полученные путем сканирования по площади, показали отсутствие включений сульфидов в минералах. Химический состав определялся на спектрометрах с волновой дисперсией. Условия возбуждения и регистрации аналитических сигналов следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 10 нА, продолжительность счета импульсов 10 с. Пучок электронов раширялся до 20 мкм для уменьшения его теплового воздействия на образец. При указанных условиях анализируемый минерал устойчив к воздействию электронного пучка. Расчет концентраций осуществлялся ZAF-методом. Исследовался состав 3 зерен минерала, интенсивности аналитических линий измерялись в 5 точках каждого зерна. Относительные стандартные отклонения, характеризующие воспроизводимость измерений определяемых элементов, не превысили 1.3 % (отн.) для Al и Si, 2 % для Na, S, Ca и 3 % для Cl и K, что свидетельствует о равномерном распределении минералообразующих элементов во владимиривановите.

Результаты определения химического состава (среднее из 15 точечных анализов) приведены в табл. 2. Присутствие воды подтверждено результатами ИКС, содержание измерено методом термического анализа (кривая 4 на рис. 1). Микронзондовые анализы показали, что изученные зерна минерала содержат небольшое количество кальцита, который развивается по тонким трещинам и по поверхности зерен. Мы предположили, что обнаруженная при термическом изучении CO_2 является составной частью кальцита и не включили ее в таблицу исследований владимиривановита. Подобная ситуация характерна для лазуритов (например, Hogarth, Griffin, 1976).

Минерал Тултуйского месторождения содержит $\text{SO}_3 = 11.37$ и $\text{S} = 1.94$ мас.% (аналитик Л. Н. Матвеева). Сульфатная сера определена с использованием кислотного разложения, сульфидная — по разности общей и сульфатной серы.

Таблица 2

**Химический состав (мас. %) владимировановита
Тултуйского месторождения
Chemical composition of vladimirivanovite (Tultuy deposit)**

Компонент	Среднее содержание	Предел содержаний	Стандартное отклонение	Этанол
SiO ₂	32.59	33.61—31.91	0.48	Пироп
Al ₂ O ₃	27.39	27.73—27.08	0.20	Альбит
CaO	7.66	7.82—7.21	0.22	Диопсид
Na ₂ O	17.74	18.05—17.43	0.20	Альбит
K ₂ O	<0.04			Ортоклаз
SO ₃	11.37	16.54—15.98	0.19	Барит
S	1.94			
Cl	0.12	0.13—0.10	0.01	Cl-апатит
H ₂ O	1.0			
O=Cl	-0.03			
O=S	-0.16			
Сумма	99.62			

Примечание. O=S для (S₃)_{0.22}.

Пересчет результатов анализа на типовую формулу лазурита при (Si + Al) = 12 приводит к следующей формуле: Na_{6.36}Ca_{1.52}(Si_{6.03}Al_{5.97})₁₂O₂₄(SO₄)_{1.57}S_{0.67}Cl_{0.04} · 0.62H₂O, которая существенно не сбалансирована по зарядам — суммы катионов и анионов соответственно составляют (+51.43) и (-52.52) единицы заряда. Здесь традиционно сульфидная сера представлена в виде S²⁻, однако известно, что атомы серы могут объединяться в полисульфидные ионы S₂²⁻ и S₃²⁻ (Белов, 1976; Уэллс, 1987) или присутствовать в структуре лазурита в виде ионов-радикалов S₂⁻ и S₃⁻ (Платонов и др., 1971). Для достижения электронейтральности формулы 0.67 атомов сульфидной серы нужно объединить в группы таким образом, чтобы их суммарный заряд был близок к 0.25 [51.43—(52.52—1.34) = 0.25]. В табл. 3 приведено несколько вариантов объединения атомов сульфидной серы, которые уменьшают общий заряд анионов в экспериментальной формуле владимировановита. В вариантах 1—3 полимеры сульфидной серы имеют заряд больше 0.25 единицы и не могут самостоятельно или в сочетании друг с другом обеспечить электронейтральность формулы. Ион-радикал S₃⁻ (табл. 3, вариант 4) лучше всего подходит для описания формы вхождения сульфидной серы в состав изученного минерала. Образованная из 0.67 атомов группа S₃⁻ имеет заряд -0.225, что позволяет добавлять к ней некоторое количество других групп серы для электронейтральности формулы (табл. 3, варианты 5—8). Рассмотрим, например, как

Таблица 3

Результаты расчета заряда сульфидной серы в зависимости от формы ее вхождения в структуру владимировановита

The results of calculation of charge of sulfide sulfur depending on variation in sulfur forms in vladimirivanovite structure

№ варианта	Ионы серы	Заряд в формуле	№ варианта	Сумма ионов серы	Заряд в формуле
1	S ₂ ²⁻	-2×0.67/2 = -0.67	5	(S ₃) _{0.218} + (S ²⁻) _{0.016}	-0.25
2	S ₃ ²⁻	-2×0.67/3 = -0.45	6	(S ₃) _{0.21} + (S ₂ ²⁻) _{0.02}	-0.25
3	S ₂ ⁻	-1×0.67/2 = -0.335	7	(S ₃ ⁻) _{0.196} + (S ₂ ²⁻) _{0.027}	-0.25
4	S ₃ ⁻	-1×0.67/3 = -0.225	8	(S ₃ ⁻) _{0.17} + (S ₂ ⁻) _{0.08}	-0.25

Сравнительные данные владимировановита и родственных ему минералов группы содалита

Comparative data for vladimirivanovite and related minerals of the sodalite group

Параметр	Содалит	Нозеан	Гаюин
Симметрия	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Химическая формула	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$	$(\text{Na},\text{K})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_{4-8}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{Cl})_{1-2}$
N	1.483—1.490	1.46—1.90	1.49—1.51
D , г/см ³	2.27—2.33	2.30—2.40	2.40—2.50
Твердость по Моосу	5.5—6	5.5—6	5.5—6
Спайность	{110} слабая	{110} слабая	{110}
Окраска	Бледно-розовая, серая, желтая, голубая, зеленая	Серая, коричневая или синяя	Белая, серая или голубая
Параметр элементарной ячейки, Å	$a = 8.88$	$a \sim 9.08$	$a = 9.08—9.12$
Z	$\frac{1}{P43n}$	$\frac{1}{P43n, P43m}$	$\frac{1}{P43n}$
Пространственная группа	$P43n$	$P43n, P43m$	$P43n$
Параметр	Лазурит	Владимировановит	
Симметрия	Кубическая	Ромбическая	
Химическая формула	$(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S}_3,\text{S}_2,\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
N	1.50—1.52	$\alpha = 1.502—1.507, \beta = 1.509—1.514, \gamma = 1.512—1.517$	
D , г/см ³	2.38—2.46	2.48	
Твердость по Моосу	5—5.5	5—5.5	
Спайность	{110}	{010} слабая	
Окраска	Синяя, голубая	Голубая, сине-зеленая, синяя, темно-синяя	
Параметр элементарной ячейки, Å	$a = 9.05—9.10$	$a = 9.053—9.066 \text{ \AA}$ $b = 12.837—12.851 \text{ \AA}$ $c = 38.445—38.558 \text{ \AA}$	
Z	$\frac{1}{P43n}$	6	
Пространственная группа	$P43n$	$Pnaa$	

сульфидная сера была разделена на $(\text{S}_3^-)_n + (\text{S}_2^-)_m$ (табл. 2, вариант 8). Составим два уравнения: $3m + 2m = 0.67$ (условие числа атомов S) и $n + m = 0.25$ (условие баланса зарядов). Результат решения уравнений: $n = 0.17$ и $m = 0.08$.

Формула владимировановита будет сбалансированной по зарядам, если в ней сульфидную серу представить любым из последних четырех вариантов, рассмотренных в табл. 3. В каждом из них группа S_3^- является преобладающей: в 5—7 вариантах ее больше, чем других групп, в среднем на порядок, в последнем варианте — в два раза.

Эмпирическая формула владимировановита Тултуйского месторождения предложена в виде: $\text{Na}_{6.36}\text{Ca}_{1.52}[\text{Si}_{6.03}\text{Al}_{5.97}]_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1.57}(\text{S}_3)_{0.218}(\text{S}_2^-)_{0.016}\text{Cl}_{0.04} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$. Она сбалансирована по зарядам и подчеркивает тот факт, что сульфидная сера в изученном минерале представлена главным образом ионом-радикалом S_3^- , наличие которого подтверждено спектрами комбинационного рассеяния.

Чтобы учесть возможность существования в минерале групп из трех и двух атомов сульфидной серы, которые были ранее установлены при расшифровке структуры образца из Ляджвардаринского месторождения, упрощенная формула минерала записана в виде: $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}_3, \text{S}_2, \text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Корректность определений химического состава, показателей преломления и плотности владимиривановита подтверждается высокой степенью сходимости по критерию Гладстона-Дейла: $1 - K_p/K_c = 0.007$: *superior* (Mandarino, 1981).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительные характеристики минералов группы содалита, в которую входит изученный минерал, приведены в табл. 4. Основным отличительным признаком является ромбическая симметрия владимиривановита, которая позволяет одновременно упорядоченно распределить по структурным позициям каркасные (Al, Si) и межкаркасные (Na, Ca) катионы, что отражено в его формуле. Во владимиривановите из Прибайкалья отношение сульфидной серы к сульфатной сравнительно высокое 0.43, в кубическом лазурите из Прибайкалья оно составляет 0.29. Спектры комбинационного рассеяния света и анализ данных химического анализа позволяют утверждать, что сульфидная сера входит в состав изученного минерала в виде иона-радикала S_3^- . Следствием ромбической симметрии являются оптическая анизотропия и отчетливая двуосность минерала. Вместе с тем величины его показателей преломления располагаются внутри интервала значений, характерных для изотропного лазурита, а параметры псевдокубической субъединицы (9.053—9.087 Å) — внутри интервала изменения параметра ячейки лазурита (табл. 4).

Таким образом, весь изложенный материал указывает на то, что владимиривановит соответствует структуре с упорядоченным расселением в ней катионов, которая образовалась путем перекристаллизации более ранних лазуритсодержащих пород. По взаимоотношениям в шлифах владимиривановит является более поздним и соответственно низкотемпературным и упорядоченным минералом относительно кубического лазурита.

Список литературы

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Евсюнин В. Г., Расцветаева Р. К., Сапожников А. Н., Кашаев А. А. Модулированная структура ромбического лазурита // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 1056—1060.
- Иванов В. Г., Сапожников А. Н. Лазуриты СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 172 с.
- Канева Е. В., Черепанов Д. И., Суворова Л. Ф., Сапожников А. Н., Левицкий В. И. Ромбический лазурит Тултуйского месторождения (Прибайкалье) // ЗРМО. 2010. № 4. С. 95—101.
- Минералы. Справочник. Т. 5Ж Каркасные силикаты. Вып. 2. Фельдшпатоиды. М.: Наука, 2003. 379 с.
- Платонов А. Н., Таращан А. Н., Беличенко В. П., Поваренных А. С. Спектроскопическое исследование сульфидной серы в некоторых каркасных алюмосиликатах // Конституция и свойства минералов. 1971. № 5. С. 61—72.
- Решетняк Н. Б., Третьякова Л. И., Вохменцев А. Я. Исследование центров окраски природного лазурита методом комбинационного рассеяния света // Минер. журн. 1986. Т. 8. № 5. С. 49—60.
- Сапожников А. Н., Иванов В. Г., Левицкий В. И., Пискунова Л. Ф. Структурно-минералогические особенности лазурита Юго-Западного Памира // ЗВМО. 1993. № 1. С. 108—115.
- Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. 694 с.
- Deer W. A., Howie R. A., Wise W. S., Zussman J. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. Vol. 4B. London: The Geological Society, 2004. 982 p.
- Hogarth D. D., Griffin W. L. New data on lazurite // Lithos. 1976. Vol. 9. N 1. P. 39—54.
- Mandarino J. A. The Gladstone-Dale relationship: Part IV. The compatibility concept and its application // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441—450.
- Ostroumov M., Fritsch E., Faulques E., Chauvet O. Etude spectrometrique de la lazurite du Pamir, Tajikistan // Canad. Miner. 2002. Vol. 40. P. 885—893.
- Pokrovski G. S., Dubrovinsky L. S. The S_3^- ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures // Science. 2011. Vol. 331. P. 1052—1054.
- Strunz H., Nickel E. H. Strunz Mineralogical Tables. Chemical structural classification system. 9th edition. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2001. 870 p.

Поступила в редакцию
12 апреля 2011 г.