

Д. чл. Л. К. ЯХОНТОВА, д. чл. И. И. ПЛЮСНИНА,  
Т. И. СТОЛЯРОВА, д. чл. Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО,  
Л. В. КУЛЕШЕВИЧ

### СЕРГЕЕВИТ — НОВЫЙ ВОДНЫЙ КАРБОНАТ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ<sup>1</sup>

Новый карбонат, названный сергеевитом, обнаружен в виде продукта выветривания пироксено-гранатового скарна Тырнаузского вольфрамомолибденового месторождения. Минералу свойственны мелкие неправильные по форме плотные прожилки и опалоподобные желвачки диаметром до 0.5 см. Окраска его белая, блеск матовый, излом агрегатов неровный или раковистый. Твердость около 3.5. Кристаллы и зерна невооруженным глазом не видны. На холоду в 10%-ной соляной кислоте минерал медленно разлагается.

Под микроскопом агрегаты сергеевита обнаруживают чрезвычайно мелкозернистое строение, в связи с чем определение оптической ориентировки зерен оказалось невозможным. Двупреломление (визуально по цвету интерференции микроагрегатов) не более 0.010—0.012. Средний показатель преломления микроагрегатов близок к 1.581. Кристаллы нового минерала — ромбоэдри размером до 0.5 и менее микрона (рис. 1) — были обнаружены лишь под электронным микроскопом.

Определение плотности сергеевита проведено методом поплавок в жидкости Клеричи на 12 зернах (ВИМС, аналитик М. А. Панова). Оказалось, что минерал взаимодействует с жидкостью, так как при измерениях каждое зерно имело отчетливый «шлейф» такого взаимодействия, скорее всего, в результате сорбции жидкости. По этой причине величину плотности определить с точностью метода ( $\pm 0.01$ ) не удалось. Результаты измерений имели разброс в большом интервале 2.55—2.87. Методом гидростатического взвешивания были получены также непостоянные, но более низкие значения, меняющиеся от 2.22 до 2.35.

Таблица 1

Химические анализы сергеевита и хантита

Компоненты	Сергеевит				Хантит, мас. % (Faust, 1953)
	мас. %	молекулярные количества		молекулярные отношения	
		на хризоколлу	на сергеевит		
MgO	33.20	—	—	—	34.09
FeO	1.08	—	845	6	Не опр.
CaO	7.80	—	140	1	15.42
CO <sub>2</sub>	43.17	—	980	7	48.85
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	12.88	15	700	5	1.33
SiO <sub>2</sub>	0.73	12	—	—	0.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	2	—	—	Не опр.
CuO	0.64	8	—	—	Не обн.
SO <sub>3</sub>	Не обн.	—	—	—	» »
Сумма	99.71	1.3	98.7		99.75

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 8 февраля 1978 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 16 августа 1979 г.

Спектральным анализом в новом минерале определено высокое содержание (значительно более 1%) Ca и Mg, а также примеси Si, Al, Fe, Zn и Cu (каждого менее 1%). Химический анализ, выполненный из двух проб, с весьма малыми различиями показал принадлежность нового минерала к высоководному карбонату Mg и Ca (табл. 1). Небольшие количества CuO, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были отнесены к механической примеси хризоколлы (всего около 1.3%), распространенной на месторождении. Химическому



Рис. 1. Вид кристаллов сергеевита под электронным микроскопом.  
Увел. 20000.

составу минерала соответствует формула  $(Mg_{0.84}Ca_{0.14}Fe_{0.02})CO_3 \cdot 0.73H_2O$ , которая в общем виде близка к  $CaMg_8(CO_3)_7 \cdot 5H_2O$ , т. е. к формуле хантита  $Ca_2Mg_8(CO_3)_8$  за вычетом группы  $CaCO_3$  и с добавлением воды.

На дериватограмме (рис. 2) обнаружены три эндотермических эффекта с минимумами при 120, 580 и 800°С, которым отвечают потери веса соответственно 13, 37 и 6%, сопоставимые с данными о содержаниях в минерале H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Первый эндотермический эффект на дифференциальной кривой связан с дегидратацией минерала, а два других — с потерей CO<sub>2</sub>. Эффект дегидратации имеет слабый перегиб около 200°, свидетельствующий о наличии в карбонате по крайней мере двух порций слабо связанной воды, теряющейся при нагревании практически за один прием. Дополнительное нагревание образца до 150° показало, что в этом температурном интервале минерал теряет около 7%, т. е. приблизительно 3 из 5 молекул H<sub>2</sub>O. По общему характеру ДТА сергеевита напоминает

такие кривые доломита и хантита и отличается от них дополнительным низкотемпературным эндотермическим эффектом. Обращает внимание также уменьшенный последний эндозффект, который у доломитовых карбонатов, отвечая диссоциации  $\text{CaCO}_3$ , обычно достаточно интенсивен.

Дифрактограмма сергеевита (УРС-50 ИМ, сцинтилляционный счетчик, Fe излучение) в сопоставлении с рентгенограммой хантита (табл. 2) показывает совпадение большинства отражений как по величинам углов  $\theta$ , так и по интенсивностям. Тем не менее дифрактограммы сергеевита и хантита полностью не совпадают: для нового минерала характерны два достаточно интенсивных отражения с  $d$  7.14 (30) и 3.37 (15), а также одно слабое с  $d$  2.683 (8), отсутствующие на рентгенограмме хантита. Наблюдаются также различия интенсивностей ряда линий, наиболее существенные, например у отражений с  $d$  3.58 (30) и 2.87 (30). Кроме того, рентгенограмма сергеевита не содержит многие отражения, свойственные хантиту (5.67, 4.75, 3.64, 1.991, 1.896, 1.765 и др.).

По рентгеновским данным можно полагать, что структура сергеевита построена на основе структуры хантита, изменения в которой связаны с «вычитанием» из химического состава хантита групп  $\text{CaCO}_3$ , с образованием пустот в структуре и размещением в них воды. К сожалению, без структурного анализа методом монокристалла трудно решить, какие кон-

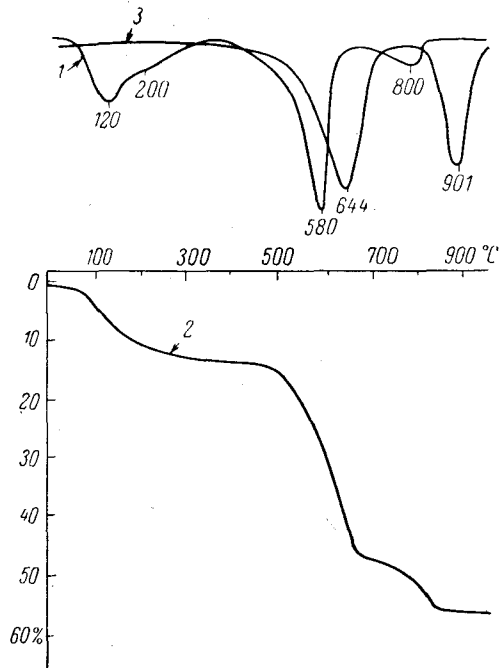


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ сергеевита (1, 2) и хантита (3; Faust, 1953).

кретные группы  $\text{CaCO}_3$  изъяты из структуры хантита и какие параметры элементарной ячейки хантита изменились (очевидно, увеличились) при образовании сергеевита. С использованием данных о параметрах элементарной ячейки хантита (табл. 2) было проведено индентифицирование рентгенограммы нового минерала при различных вариантах удваивания того или иного параметра (одного, двух или даже трех) элементарной ячейки хантита. Результат оказался однозначным: любой из параметров нового минерала может быть кратно увеличен по сравнению с параметрами хантита. Следовательно, пустота в структуре хантита теоретически может образоваться путем статистического вычитания любой группы  $\text{CaCO}_3$  в структуре хантита.

Для случая удвоенного  $a_0$  параметры тригональной элементарной ячейки сергеевита равны:  $a_0=18.95$  и  $c_0=7.86$  Å. Эти данные и плотность карбоната  $2.60$  г/см<sup>3</sup>, определенная структурно-рефрактометрическим методом Гладстона—Дэйла, позволили рассчитать заполнение элементарной ячейки сергеевита в виде  $(\text{Mg}_{32.8}\text{Ca}_{5.5}\text{Fe}_{0.8})(\text{CO}_3)_{39} \cdot 28.5\text{H}_2\text{O}$ , соответствующее формуле нового минерала  $\text{Ca}_2\text{Mg}_{11}(\text{CO}_3)_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $Z=3$ ). Рентгеновская плотность сергеевита тогда оказалась равной  $2.64$  г/см<sup>3</sup>.

Инфракрасные спектры поглощения позволили получить дополнительные сведения о конституции сергеевита. Параллельно изучались образцы хантита из Якутии (обр. 65172 Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, трубка «Новинка»). Спектры обоих мине-

Таблица 2

## Результаты расчета дебаграмм сергеевита и хантита

Сергеевит								Хантит (ASTM, 1975)		
I	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	$d_{\text{выч}}$	hkl	$d_{\text{выч}}$	hkl	I	d	hkl
30	7.14	7.05	101	7.05	102	7.05	101	2	5.67	101
								2	4.75	110
								2	3.64	121
30	3.58	3.52	022	3.53	024	3.53	012	<1	3.533	012
15	3.37	3.37	122	3.31	124	3.31	112			
30	2.87	2.89	241, 421	2.89	422	2.88	221, 411	20	2.888	211
100	2.821	2.83	402, 042	2.83	404	2.83	022	100	2.833	202
								2	2.744	030
8	2.683	2.70	340	2.70	340	2.70	320			
5	2.582	2.60	003	2.60	006	2.60	003	12	2.604	003
7	2.422	2.43	123, 242	2.40	126, 244	2.40	113, 222	10	2.432	122
5	2.377	2.37	440	2.37	440	2.37	420	8	2.375	220
2	2.301	2.28	223, 133	2.28	226, 136	2.28	213	6	2.284	113
5	2.181	2.19	261	2.19	262	2.19	231	6	2.190	131
								10	1.991	401
27	1.965	1.97	622	1.97	624	1.97	612	30	1.972	312
								10	1.896	104
								2	1.835	321
								2	1.821	042
								2	1.796	140
								20	1.765	024
20	1.755	1.754	443	1.75	446	1.75	423	20	1.757	223
								2	1.700	232
								<1	1.656	214
								<1	1.611	051
7	1.579	1.582	660	1.58	660	1.58	630	10	1.584	330

## Параметры элементарной ячейки, Å

$$\begin{array}{|l}
 a(b) = 9.505 \cdot 2 = 19.01 \\
 c = 7.82
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{|l}
 a(b) = 19.01 \\
 c = 7.82 \cdot 2 = \\
 = 15.64
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{|l}
 a = 19.01 \\
 b = 9.505 \\
 c = 7.82
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{|l}
 a(b) = 9.505 \\
 c = 7.82
 \end{array}$$

ралов (рис. 3) подобно рентгенограммам обнаружили наряду со сходством несомненные различия.

Прежде всего сергеевит, как и хантит (Graf, Bradley, 1962), по ИК спектру имеет признаки двух структурных позиций  $\text{CO}_3^{2-}$ : одной с симметрией  $D_3$ , располагающегося в базальной плоскости тригональной ячейки и характеризующегося полосами поглощения  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , другой — с позиционной симметрией  $C_2$ , размещенного наклонно вокруг тройных осей (расщепление полос с  $\nu_3$ - и  $\nu_4$ -частотами; табл. 3).

Кроме того, новому карбонату свойственно наличие кислого карбонатного иона  $\text{HCO}_3^-$ , который в ИК спектре характеризуется интенсивными полосами поглощения в диапазонах 1550—1515 и 1140—1110  $\text{см}^{-1}$ , а также полосой 3400  $\text{см}^{-1}$ . Весьма характерны четкие признаки содержания в нем гидроксильных групп, видимо, координирующих магний, а также молекулярной воды (табл. 3). При этом молекулярная вода, хотя и легко удаляется при нагревании, по силе связи в кристаллической решетке может быть отнесена к двум типам. При нагревании образца до 150°, когда было удалено около 7% воды, полоса 1660  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектре практически исчезла, а полоса около 1820  $\text{см}^{-1}$  лишь частично уменьшилась по интенсивности (рис. 3, спектр 5).

Следует отметить, что по характеру ИК спектра хантит также имеет признаки гидратированности (ОН-группы, координирующие Mg), в том числе и показатели наличия  $\text{HCO}_3^-$ . В известных весьма немногочисленных химических анализах хантита обычно всегда указывается вода, правда,

до 1—2%, что отвечает не более 1—2 молекул  $H_2O$ . Молекулярную воду, за исключением сорбционной, хантит и его гидратированная раз-

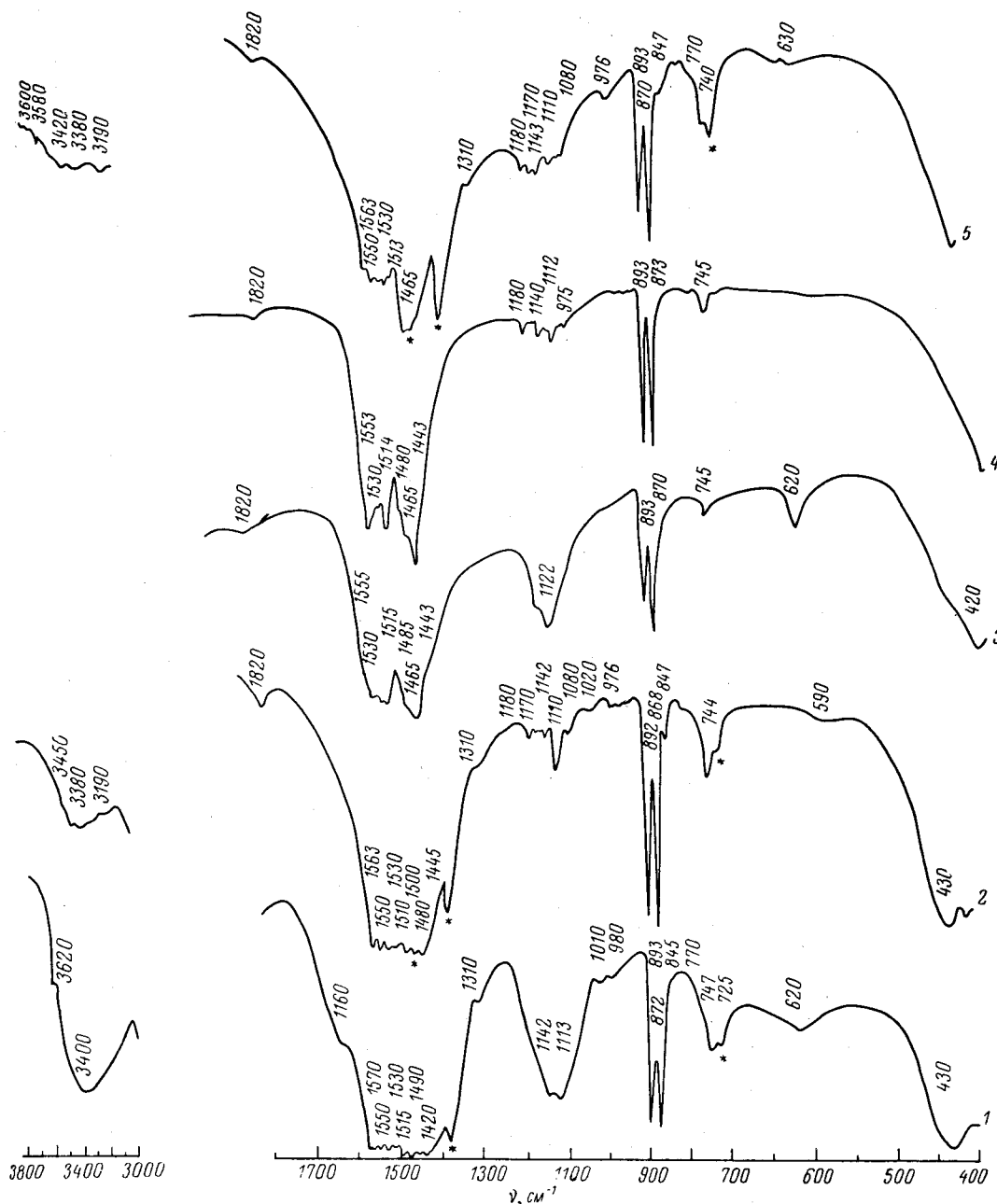


Рис. 3. Инфракрасные спектры сергеевита (1, 3, 5) и хантита (2, 4). Обр. 1, 2 и 5 приготовлены в виде суспензии, остальные — методом тонкодисперсной пленки на КВг. Обр. 5 нагрет до  $150^\circ C$ .

Звездочками обозначены полосы парафинового масла.

видность иметь не могут, так как в структуре хантита для этой воды нет места.

Молекулы воды в структуре сергеевита локализируются, видимо, в пустотах, образовавшихся в результате вычитания  $CaCO_3$ -групп из структуры хантита. Общая формула сергеевита  $Ca_2Mg_{11}(CO_3)_{13} \cdot 10H_2O$  с учетом

доказанного присутствия в нем  $\text{HCO}_3^-$  (хотя и количественно не определенного) неизбежно превращается в формулу  $\text{Ca}_2\text{Mg}_{11}(\text{CO}_3)_{13-x}(\text{HCO}_3)_x(\text{OH})_x \cdot (10-x)\text{H}_2\text{O}$ ;  $x$  в этой формуле переменное и очень небольшое число (скорее, не более 4), так как до  $150^\circ$  минерал теряет около 6 из 10 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Пористая структура нового карбоната и связанная с этим сорбционная способность его зерен явились причиной низкой точности прямого определения как плотности сергеевита, так и количества в нем низкотемпературной воды.

Т а б л и ц а 3

Отнесение полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектре сергеевита

Отнесение полос	Сергеевит	Хантит
$\nu_1$ -симметричное колебание $\text{CO}_3^{2-}$	1010 сл.	1020 сл.
	980 сл.	976 сл.
$\nu_2$ -неплоское деформационное колебание $\text{CO}_3^{2-}$	893 с.	892 сл.
	872 с.	868 с.
	845 сл.	847 сл.
$\nu_3$ -асимметричное колебание $\text{CO}_3^{2-}$ $\left. \begin{array}{l} \text{HCO}_3^- \\ \text{CO}_2^{2-} \end{array} \right\}$	1555 с.	1553 с.
	1530 с.	1530 с.
	1515 с.	1514 с.
$\nu_4$ -плоское деформационное колебание $\text{CO}_3^{2-}$	1485 с.	1480 с.
	1465 с.	1465 с.
	1443 с.	1443 с.
	1310 сл.	1310 сл.
$\nu_4$ -плоское деформационное колебание $\text{CO}_3^{2-}$	770 сл.	—
	747 ср.	744 ср.
Mg—O	620 ср.	590 сл.
	430 с.	420 с.
$\delta$ OH	—	1180 сл.
	—	1170 сл.
	1142 с.	1142 сл.
$\delta$ OH( $\text{H}_2\text{O}$ )	1113 с.	1110 сл.
	1820 сл.	1820 сл.
$\nu$ OH( $\text{H}_2\text{O}$ )	1660 ср.	—
	3620 сл.	—
	3400 с.	3450 сл.
	—	3380 сл.
	—	3190 сл.

Пр и м е ч а н и е. с — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

Предлагая для нового карбоната окончательную формулу  $\text{Ca}_2\text{Mg}_{11}(\text{CO}_3)_9(\text{HCO}_3)_4(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в которую, по данным ИК спектроскопического исследования, пришлось включить кислые ( $\text{HCO}_3^-$ ) и щелочные ( $\text{OH}^-$ ) элементы, авторы понимают некоторую необычность ее вида, так как минералы подобной конституции весьма редки. В то же время представляется, что, когда речь идет о несомненно дефектной структуре, характерной для сергеевита, противоречивость его кристаллической формулы, видимо, не должна вызывать особого удивления. Более того, оригинальность конструкции нового тригонального карбоната, его пористая структура со статистическим распределением пор-пустот позволяют полагать возможность обнаружения в природе структурно-химических разновидностей сергеевита.

Новый водный карбонат магния и кальция назван по имени академика АН СССР Е. М. Сергеева — известного геолога, профессора геологического факультета МГУ. Образец сергеевита передан в Минералогический

музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР. Авторы выражают сердечную благодарность доктору А. Като (Япония) за помощь в выводе формулы нового карбоната, а также М. А. Пановой (ВИМС) за определение его плотности.

#### Литература

- A S T M (1975). N 14—409. USA Committee on powder diffr. standards.  
 Faust G. T. (1953). Huntite, a new mineral. Amer. Miner., v. 38, 1/2.  
 Graf D. L., Bradley W. F. (1962). The crystal structure of huntite. Acta Crystal., v. 15, pt. 3.

Геологический факультет  
 Московского университета.

УДК 549.546

Д. члены Ю. Л. КАПУСТИН, З. В. ПУДОВКИНА, А. В. БЫКОВА

### ТИСИНАЛИТ — $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{TiSi}_6(\text{O}, \text{OH})_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ГРУППЫ ЛОВОЗЕРИТА<sup>1</sup>

Тисиналит (tisinalite) — новый водный титаносиликат натрия, марганца, железа и кальция — встречен в 1965 г. в Хибинском массиве. Назван по составу.

В обнаруженных нами на горе Коашва в Хибинском щелочном массиве пегматитовых жилах встречен ряд новых высокощелочных силикатов Ti и Zr (Капустин и др., 1974а, 1974б). Эти пегматиты вскрыты буровыми скважинами на глубине свыше 120 м и образуют систему маломощных секущих жил среди рихчорритов. Жилы сложены зеленым анортотклазом, микроклином, нефелином и эргином и содержат бариевый лампрофиллит, ловозерит и ломоносовит. В центре пегматиты кавернозные, первичные минералы в них изменены, развита ассоциация более поздних гидротермальных минералов: игольчато-волокнистый эгирин, виллиомит, натролит, натрофосфат, щербаковит, расвумит, фосинаит, карбоцер и стронциевый апатит. В таких участках интенсивно изменен ломоносовит. Крупные (до 5 см) монокристаллы его резорбированы, пронизаны вторичными прожилками и окружены каймами зонального зернистого агрегата коашвита и виллиомита.

Зона коашвита окружена каймой зернистого агрегата другого титаносиликата — тисиналита. С внешней стороны эта кайма почти мономинеральна, кавернозна, и в ее пустотах содержатся пластинчатые кристаллы тисиналита. Окружающая порода также кавернозна, и в ее пустотах встречены друзы мелких кристаллов позднего эгирина, натролита, щербаковита и ниобиевого лабунцовита. Каймы тисиналита шириной до 1 см сложены его зернистым агрегатом. Встреченные в пустотах уплощенные кристаллы тисиналита плохо образованы, округлены, с неровной поверхностью; иногда заметны их шестигранные очертания. Кристаллов тисиналита, пригодных для гониометрических измерений, не обнаружено. Размеры отдельных кристаллов его до  $1 \times 0.5 \times 0.5$  мм.

Тисиналит желто-оранжевый, совершенно прозрачен или замутнен, со стекляннным блеском, зернистым или раковистым (в тонких осколках)

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов (КНМ) Всесоюзного минералогического общества 7 декабря 1978 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 ноября 1979 г.