

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.32

С. Н. БРИТВИН,* Й. С. ГУО,** В. Д. КОЛОМЕНСКИЙ*** М. М. БОЛДЫРЕВА,****
Ю. Л. КРЕЦЕР,***** М. А. ЯГОВКИНА*****

КРОНОСИТ $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ЭНСТАТИТОВОГО АХОНДРИТА NORTON COUNTY¹

S. N. BRITVIN, X. Y. GUO, V. D. KOLOMENSKY, M. M. BOLDYREVA, Yu. L. KRETSEK, M. A. YAGOVKINA.
CRONUSITE, $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$, A NEW MINERAL FROM THE NORTON COUNTY
ENSTATITE ACHONDRITE

*Кафедра минералогии, Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

**Department of Earth & Planetary Science, University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, U. S. A.

***Санкт-Петербургский государственный горный институт (Технический университет) 199026,
Санкт-Петербург, В. О., 21 линия, 2

****Кафедра полезных ископаемых, Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

*****ЗАО «Механобр-Аналит», 199026 Санкт-Петербург, В. О., 21 линия, 8А

Cronusite is accessory mineral in Norton County meteorite (enstatite achondrite). It occurs as grains up to 1 mm disseminated in enstatite. Associated minerals: ferroan alabandite, troilite, daubreelite. Colour coal black. Streak black. Luster submetallic. Opaque. Mohs' hardness 1.5. Cleavage perfect on {001}. D_{meas} 2.51(3), D_{calc} 2.55(1) g/cm³. In reflected light cronusite is grey. Birefringence strong, pleochroism in grey colours. Anisotropy strong in grey colours. $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ (λ) in air (%): 15.4/14.2(440), 15.8/14.5(460), 16.4/14.7(480), 16.8/15.0(500), 17.2/15.4(520), 17.6/15.7(540), 17.9/15.9(560), 18.2/16.2(580), 18.4/16.4(600), 18.5/16.5(620), 18.6/16.6(640), 18.6/16.6(660), 18.6/16.7(680), 18.7/16.8(700). VHN(load 10g) 82—109 kg/mm², average 98 kg/mm². Trigonal, $R3m$, $R3m$ or $R32$. $a_0 = 3.326$, $c_0 = 33.29$ Å, $V_0 = 318.9(5)$ Å³, $Z = 3$. X-ray powder diffraction pattern, $d(\text{I})(hkl)$: 11.1(100)(003), 5.56(10)(006), 3.700(4)(009), 2.719(5)(104), 2.464(4)(107), 2.180(4)(1.0.10). IR-absorption spectrum contains the following bands: 1595, 1625, 2910, 3390 and 3575 cm⁻¹. Chemical composition (electron microprobe, average of 6 analyses, wt %): Na 0.0, K 0.6, Ca 4.2, Cr 33.7, S 39.1, O 21, H 2.65 (calculated on the basis of oxygen content), total 101.25. Empirical formula based on (Cr + S) = 3: $(\text{Ca}_{0.17}\text{K}_{0.02})_{0.19}\text{Cr}_{1.04}\text{S}_{1.96} \cdot 2.14\text{H}_2\text{O}$. Simplified formula: $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$. Cronusite is a terrestrial weathering product of caswellsilverite, NaCrS_2 . It is named for one of the Titans in Greek mythology, Cronus (Greek Κρονος [kro-nós]), the son of Uranus and Gaea. The name means mixed meteoritic-terrestrial origin of the mineral.

Крупнейший каменный метеорит Norton County, упавший 18 февраля 1948 г. на границе штатов Небраска и Канзас (США), относится к редкому типу — энстатитовым ахондритам. Метеориты этой группы отличают восстановительные условия их образования. В частности, Mn, Cr, Ti, Ca, Mg, K и Na образуют собственные сульфиды и нитриды. Некоторые из этих минералов — нинингерит (MgS), ольдгамит (CaS) и касвеллсилверит NaCrS_2 — весьма нестабильны в условиях выветривания, разлагаясь при незначительном воздействии воды, кислорода и углекислоты. Два последних минерала являются типичными аксессуориями в метеорите Norton County (Okada e. a., 1981, 1982).

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 30 апреля 1997 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 30 июня 1999 г.

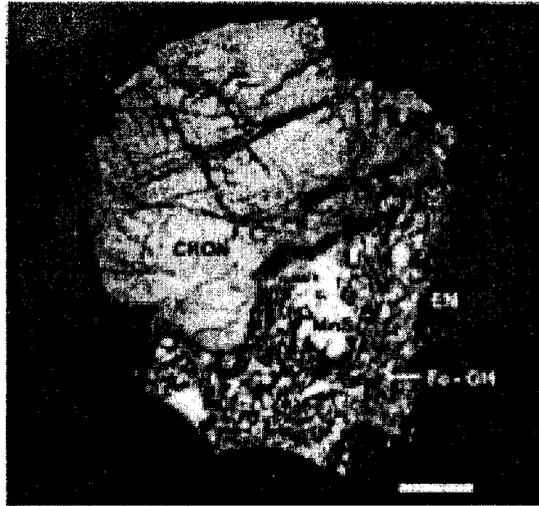


Рис. 1. Зерно кроносита (CRON) в сростании с алабандином (MnS), энстатитом (EN) и гидроксидами железа (Fe—OH).

Фото в обратнорассеянных электронах. Мерный отрезок — 100 мкм.

Fig. 1. Grain of cronosite (CRON) intergrown with alabandite (MnS), enstatite (EN) and iron hydroxides (Fe—OH). Backscattered electron image. Measuring length — 100 mkm.

По причине большой массы (более 1 т) метеорит Norton County долгое время (около двух месяцев) находился на месте падения, подвергаясь интенсивному воздействию атмосферных и почвенных вод. В результате выветривания ольдгамита образовалась ассоциация гипергенных минералов Ca (фатерит, портландит, бассанит и кальцит), а по касвеллсилвериту развился шёллхорнит $\text{Na}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_1\text{CrS}_2$ (Okada e. a., 1981, 1985). В этой же ассоциации вскользь упоминался «неназванный сульфид кальция и хрома».

При изучении образца метеорита Norton County (обр. М-275/1) из коллекции Горного музея, Санкт-Петербургский государственный горный институт (Технический университет) авторами был обнаружен и изучен минерал, возможно, сходный с вышеупомянутым «сульфидом кальция и хрома». Новый минерал получил название кроносит (cronosite) по имени бога Кроноса (по-гречески Κρονος), одного из Титанов греческой мифологии, сына Урана (неба) и Геи (земли). Название минерала отражает его смешанное (космическое и земное) происхождение.

Физические свойства. В изученном образце метеорита кроносит является аксессуаром, образующим зерна до 0.5—1 мм, рассеянные в энстатите. Минерал часто сростается с железистым алабандином (рис. 1), троилитом, добреелитом и ближе не определенными гидроксидами железа. Как правило, зерна кроносита сильно деформированы и смяты в волнообразные складки. Цвет минерала угольно-черный. Черта черная. Блеск полуметаллический. Непрозрачный. Твердость 1.5. Спайность совершенная по {001}. Плотность, измеренная по всплыванию зерен в тяжелых жидкостях (бромформ—четырёххлористый углерод), — 2.51(3), вычисленная по эмпирическую формулу — 2.55(1) г/см³. Микротвердость определена на приборе Carl Zeiss Neophot-2 с пирамидой Викерса, время экспозиции 10 с, нагрузка 10 г. Среднее значение 98 кг/мм² при разбросе 82—109 кг/мм².

Под микроскопом в отраженном свете кроносит имеет серый цвет. Двухотражение сильное, плеохроизм в серых тонах, внутренние рефлексы отсутствуют. В скрещенных николях характерно волнистое погасание, сильно анизотропен в серых тонах. Спектры отражения (табл. 1, рис. 2) получены на проборе МСФ-10, эталон — Si, объектив 21×, апертура 0.40, монохроматичность — 12 нм. Количественные характеристики цвета рассчитаны методом взвешенных ординат с помощью компьютер-

Таблица 1

Отражение (%) и количественные характеристики цвета кроносита
 Reflection (%) and quantitative parameters of cronosite coloring

R_1	R_2	λ , нм	R_1	R_2	λ , нм
14.2	15.4	440	16.2	18.2	580
14.5	15.8	460	16.4	18.4	600
14.7	16.4	480	16.5	18.5	620
15.0	16.8	500	16.6	18.6	640
15.4	17.2	520	16.6	18.6	660
15.7	17.6	540	16.7	18.6	680
15.9	17.9	560	16.8	18.7	700

	x	y	λ_d , нм	Pe , %	Y , %	
Источник света А	R_1	0.457	0.417	586	8.9	16.0
	R_2	0.458	0.412	585	10.1	17.9
Источник света С	R_1	0.321	0.327	578	5.9	15.8
	R_2	0.322	0.330	576	7.4	17.7

Примечание. x , y — координаты цветности, λ_d — цветовой тон. Pe — насыщенность, Y — яркость.

ной программы MICROMIN для двух стандартных источников белого света А и С, примерно соответствующих условиям освещения минерала в микроскопе. При расчете цветовых характеристик величины отражения при длинах волн 400 и 420 нм были получены экстраполяцией.

Кристаллография. Кроносит относится к семейству слоистых тioxромитов $A_{x/n}^{n+}(H_2O)_yCrS_2$, где A^{n+} — межслоевой щелочной или щелочноземельный катион (Schöllhorn e. a., 1979; Quint e. a., 1986). В основе структуры этих соединений лежит гексагональная плотнейшая упаковка слоев $[CrS_2]^{2-}$, в которых хром имеет валентность, промежуточную между Cr^{3+} и Cr^{4+} . В пространство между соседними слоями $[CrS_2]^{2-}$ могут входить наряду с межслоевым катионом один или два слоя молекул воды, образуя соединения первой ($y = 1$) или второй ($y = 2$) стадии гидратации. Соединения $Na_{0.4}(H_2O)_2CrS_2$ и $K_{0.4}(H_2O)_1CrS_2$ легко получают встряхиванием водных суспензий $NaCrS_2$ или $KCrS_2$ в кислородсодержащей атмосфере. Полученные гидраты легко обменивают межслоевые катионы в растворах соответствующих солей на другие одно- и двухвалентные катионы. Степень гидратации тioxромитов, находящихся в равновесии с материнским раствором, зависит от межслоевого катиона. В частности, для Ca^{2+} при комнатной температуре стабильным является дигидрат

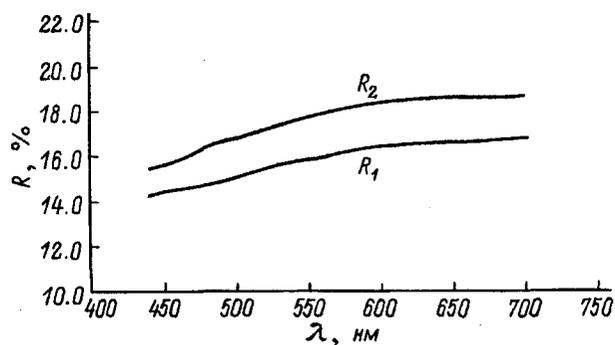


Рис. 2. Спектры отражения кроносита.

Fig. 2. Reflectance spectra of cronosite.

Таблица 2

Сравнительная характеристика кроносита и близких соединений
 Comparison of cronosite with similar chemical compounds

Характеристика	Кроносит	$3R\text{-Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$ (Quint e. a., 1986)	$2O\text{-Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$ (Quint e. a., 1986)	$^*\text{Na}_{0.6}(\text{H}_2\text{O})_2\text{VS}_2$ (Wiegerts e. a., 1974; Bos-Alberink e. a., 1979)	Шёллхорнит (Okada e. a., 1985)
Формула	$\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$	$\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$	$\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$	$\text{Na}_{0.6}(\text{H}_2\text{O})_2\text{VS}_2$	$\text{Na}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_1\text{CrS}_2$
Сингония	Тригональная	Тригональная	Orthorhombic	Тригональная	Тригональная
Пространственная группа	$R\bar{3}m$, $R\bar{3}m$ или $R32$	$R\bar{3}m$	$Cmca$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$, $R\bar{3}m$ или $R32$
a , Å	3.326	3.28	3.31	3.271	3.32
b , Å			$5.74 (\sim a\sqrt{3})$		
c , Å	33.29	34.50	22.9	35.15	26.6
Z	3	3	4	3	3
Политип	$3R$	$3R$	$2O$	$3R$	$3R$
Межслоевой интервал d , Å	11.10	11.50	11.45	11.72	8.87
$D_{\text{изм}}$, г/см ³	2.51				2.70
$D_{\text{расч}}$, г/см ³	2.55	2.48	2.45	2.52	2.74

Примечание. * — Г. А. Вигерс (Wiegerts e. a., 1974) приводит формулу $\text{Na}_{0.6}(\text{H}_2\text{O})_{3.6}\text{VS}_2$; позднее А. Дж. Бос-Алберинк (Bos-Alberink e. a., 1979) показала, что часть H_2O находится в абсорбированной форме, и реальная формула минерала — $\text{Na}_{0.6}(\text{H}_2\text{O})_2\text{VS}_2$.

Таблица 3

Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы кроносита в сравнении с расчетными данными для синтетического $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$

Experimental and theoretical X-ray diagrams of cronosite in comparison with calculated data on synthetic $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$

Кроносит					$3R\text{-Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$			$2O\text{-Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$		
$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}$	$I_{\text{расч}}$	$d_{\text{расч}}$	hkl	$I_{\text{расч}}$	$d_{\text{расч}}$	hkl	$I_{\text{расч}}$	$d_{\text{расч}}$	hkl
100	11.1	100.0	11.097	003	100.0	11.500	003	100	11.45	002
10	5.56	11.3	5.548	006	10.8	5.750	006	22	5.725	004
4	3.700	2.0	3.699	009	1.9	3.833	009	8	3.817	006
		2.0	2.87	101	1.0	2.875	0.0.12	4	2.865	020
		0.9	2.838	012	1.9	2.831	101	4	2.862	008
		0.8	2.774	0.0.12	0.9	2.803	012	4	2.844	111
5	2.179	3.3	2.722	104	3.1	2.698	104	3	2.779	022
		0.8	2.644	015	0.7	2.627	015	3	2.683	113
4	2.464	3.1	2.464	107	2.9	2.461	107	3	2.562	024
		1.1	2.368	018	1.1	2.372	018	2	2.43	115
		0.8	2.219	0.0.15	1.1	2.300	0.0.15	2	2.291	026
4	2.180	1.7	2.178	1.0.10	1.6	2.193	1.0.10	2	2.29	0.0.10
		1.4	2.086	0.1.11	1.4	2.105	0.1.11	2	2.156	117
		0.6	1.914	1.0.13	0.5	1.939	1.0.13	1	2.025	028
		0.9	1.849	0.0.18	1.1	1.917	0.0.18	1	1.908	0.0.12
		1.2	1.834	0.1.14	1.2	1.861	0.1.14	1	1.903	119
		0.2	1.687	1.0.16	0.2	1.717	1.0.16	1	1.789	0.2.10
		0.8	1.663	110	0.6	1.651	0.1.17	1	1.684	1.1.11
		0.6	1.645	113	0.7	1.643	0.0.21	1	1.655	200
		0.6	1.619	0.1.17	0.7	1.640	110	1	1.65	131
		0.3	1.593	116	0.6	1.624	113	1	1.638	202
		0.7	1.585	0.0.21	0.3	1.577	116	1	1.636	0.0.14
								1	1.617	133
								1	1.59	204
								1	1.588	0.2.12
								1	1.556	135

$\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$, по составу соответствующий кроноситу. При 130°C происходит его частичная дегидратация с образованием $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_1\text{CrS}_2$ (Quint e. a., 1986). Степень гидратации тioxромитов отражается на величине межслоевого интервала d . Это значение (как и у слоистых силикатов) может быть непосредственно измерено по базальным отражениям рентгенограммы порошка. Для синтетического $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$ $d = 11.3\text{--}11.5 \text{ \AA}$, в то время как для $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_1\text{CrS}_2$ оно составляет $8.3\text{--}8.5 \text{ \AA}$. Для водных тioxромитов весьма характерна политипия. Так, для $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$ описаны политипы $3R$ и $2O$ (табл. 2), а для $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_1\text{CrS}_2$ — $3R$ и $2H$ (Quint e. a., 1986).

Монокристалльное рентгеновское исследование кроносита не проводилось, поскольку все зерна его всегда сильно деформированы. При изучении минерала методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Jeol JEM-2010 с энергодисперсионным анализатором Link-ISIS, ускоряющее напряжение $200 \text{ \text{eV}}$) выяснилось, что вещество в условиях эксперимента полностью дегидратируется с образованием $\text{Ca}_{0.2}\text{CrS}_2$. Электронограмма косой текстуры этого соединения показывает межслоевой интервал $d = 6.37 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует данным для безводных сульфидов A_xMS_2 (Lerf, Schöllhorn, 1977; Schöllhorn e. a., 1979) и NaCrS_2 ($d = 6.45 \text{ \AA}$, ICDD 10-292). На электронограммах базальных сечений $\text{Ca}_{0.2}\text{CrS}_2$ видны

Таблица 4

Химический состав (мас. %) кроносита
Chemical composition (wt %) of cronosite

Элемент	Анализ						средний
	1	2	3	4	5	6	
Na	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K	0.4	0.6	0.8	0.7	0.7	0.6	0.6
Ca	4.5	4.5	4.3	3.3	3.7	5.0	4.2
Cr	33.7	33.9	32.7	34.7	33.4	34.0	33.7
S	38.5	37.3	40.7	39.4	36.7	41.9	39.1
O	22	20	19	22	22	19	21
(H)	(2.77)	(2.52)	(2.39)	(2.77)	(2.77)	(2.39)	(2.65)
Сумма	101.87	98.82	99.89	102.87	99.27	102.89	101.25
Формульные количества в расчете на (Cr + S) = 3							
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
Ca	0.18	0.19	0.17	0.13	0.15	0.19	0.17
Cr	1.05	1.08	0.99	1.06	1.08	1.00	1.04
S	1.95	1.92	2.01	1.94	1.92	2.00	1.96
H ₂ O	2.23	2.07	1.88	2.18	2.31	1.82	2.14

Примечание. Энергодисперсионный анализатор LINK AN-10000; условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ (10 кВ для O), ток зонда 0.5 нА (2 нА для O), эталоны: чкаловит (Na), ортоклаз (K), диопсид (Ca), металлический Cr (Cr), пирит (S), KCr(SO₄)₂(O). Данные для водорода и H₂O рассчитаны исходя из содержания кислорода.

две налагающиеся соосные системы рефлексов, соответствующие ромбической и моноклинной ($\beta = 92$) решеткам. Индексирование электронограмм приводит к следующим возможным ячейкам: ромбическая, C-центрированная, $a = 10.37(3a_0)$, $b = 11.40(2a_0\sqrt{3})$, $c/n = 6.37 \text{ \AA}$; моноклинная, $a = 10.37(3a_0)$, $b/n = 6.37$, $c = 11.67(2a_0\sqrt{3}) \text{ \AA}$, $\beta = 92$.

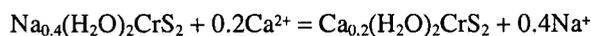
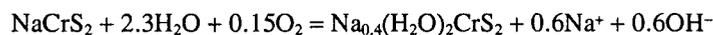
Таким образом, в продукте дегидратации кроносита присутствуют, вероятно, два политипа Ca_{0.2}CrS₂. Они могут представлять собой сверхструктуры (в базальной плоскости) по отношению к простейшей ячейке, наблюдаемой у NaCrS₂ ($a_0 = 3.54 \text{ \AA}$, JCPDS 10-292). Подобные сверхструктуры, вызванные упорядоченным распределением межслоевого катиона, изучены на синтетических безводных сульфидах A_xMS₂ (Carter, Williams, 1972; Boswell e. a., 1976; Himba, 1980 a, b). Возможно, и в нашем случае имеет место упорядоченность распределения Ca²⁺ в межслоевом пространстве.

Рентгенограмма порошка кроносита получена на дифрактометре Rigaku, Cu_{K α} -излучение, 40 кВ, 60 мА, пошаговая съемка с шагом 0.02°, время измерения 10 с в точке. При приготовлении препаратов оказалось, что структура минерала очень чувствительна к механическим воздействиям. В частности, даже легкое растирание зерен между предметными стеклами приводит к тому, что дифракционные максимумы на порошкограмме полностью исчезают. Поэтому для получения пригодной для измерений дифрактограммы использовался препарат с размером зерен 50—100 мкм. Следует отметить, что исследователи, изучавшие синтетический Ca_{0.2}(H₂O)₂CrS₂ (Schöllhorn e. a., 1979; Quint e. a., 1986), не приводят его порошкограммы. При этом последний автор указывает на диффузный характер дебаеграмм, что делает их непригодными для определения параметров элементарной ячейки. Все приводимые в литературе данные основаны на монокристалльных съемках. Для вычисления теоретических рентгенограмм Ca_{0.2}(H₂O)₂CrS₂ и кроносита (табл. 3) мы исходили из структурных данных, приводимых в работе Р. Квинта (Quint e. a., 1986). Теоретические рентгенограммы рассчитаны по программе Powder Cell (W. Kraus and G. Nolze, Fe-

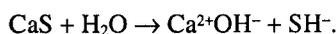
deral Institute for Materials Research and Testing, Berlin). Рентгенограмма кроносита хорошо согласуется с рассчитанной для 3R-политипа. Возможная пространственная группа $R3m$, $R\bar{3}m$ или $R32$. Параметры элементарной ячейки, уточненные методом наименьших квадратов: $a_0 = 3.326(2)$, $c_0 = 33.29(2)$ Å, $V_0 = 318.9(5)$ Å³, $Z = 3$. Таким образом, изученный политип является кроноситом-3R.

ИК-спектроскопия и химический состав. ИК-спектр кроносита содержит полосы поглощения 1595, 1625 см⁻¹ (валентные колебания молекулярной H₂O), 2910, 3390 и 3575 см⁻¹ (деформационные колебания связей O—H). Согласно этим данным, минерал является водным сульфидом. Количество вещества, имевшееся в распоряжении авторов, оказалось недостаточно для определения воды методом Пенфильда. по этой причине содержание H₂O определялось косвенно. Микронзондовым методом измерялся кислород, а затем по его количеству вычислялось содержание воды. Условия анализа: энергодисперсионный анализатор LINK AN-1000 с безоконным Si(Li)-детектором, ускоряющее напряжение 10 кВ, ток зонда 2 нА, площадь сканирования 15 × 15 мкм, напыление Au (толщина слоя 80 Å), эталон KCr(SO₄)₂. Результаты микронзондовых анализов кроносита приведены в табл. 4. Как видно из этих данных, дегидратации минерала в условиях анализа не происходит. Эмпирическая формула кроносита, рассчитанная на сумму (Cr+S) = 3, (Ca_{0.17}K_{0.02})_{0.19}Cr_{1.04}S_{1.96} · 2.14H₂O. Идеализированная формула Ca_{0.2}(H₂O)₂CrS₂.

Генезис кроносита. Кроносит является, очевидно, продуктом гипергенного изменения касвеллсилверита NaCrS₂. Как уже указывалось, касвеллсилверит легко окисляется и гидратируется, а продукт гидратации легко обменивает межслоевой Na⁺ на другие катионы. Последовательность реакций может быть представлена следующим образом:



Ион Ca²⁺ мог поступать в систему либо из почвенных вод (в виде бикарбоната или сульфата кальция), либо в результате растворения и гидролиза ольдгамита CaS, широко распространенного в метеорите Norton County,



Следует отметить, что анализы кроносита обычно показывают присутствие небольшого количества калия (табл. 4). Поскольку этот элемент отсутствует в составе минералов метеорита, то очевидно, что имел место хотя бы частичный привнос межслоевых катионов из почвенных вод.

Голотипный образец кроносита в метеорите Norton County (M-275/1) находится на хранении в коллекции метеоритов Горного музея, Санкт-Петербургский государственный горный институт (Технический университет).

Авторы выражают благодарность Н. В. Чуканову (Институт химической физики РАН, п. Черногловка) за проведение ИК-спектроскопических исследований.

Список литературы

- Bos-Alberink A. J. A., Haange R. J., Wieggers G. A.* Structure, chemical reactions and the hydration—dehydration process of the hydrated sodium intercalates Na_{0.6}(D₂O)₂VS₂ and Na_{0.6}(D₂O)₂VSe₂ // *J. Less-Comm. Met.* **1979**. Vol. 63. P. 69—80.
- Boswell F. W., Prodan A., Corbett J. M.* Electron diffraction study of the structures of NbS₂ and order—disorder in Cu-intercalated NbS₂ // *Phys. Stat. Sol.* **1976**. Vol. 35A. P. 591—604.
- Carter O. B., Williams P. M.* An electron microscopy study of intercalation in transition metal dichalcogenides // *Philos. Mag.* **1972**. Vol. 26. P. 393—398.
- Himba T.* X-ray study of the ordering of the alkali ions in the intercalation compounds Na_xTiS₂ and Li_xTiS₂ // *J. Solid St. Chem.* **1980a**. Vol. 34. P. 97—106.
- Himba T.* Ordering of the alkali-ions in Na_xTiS₂ and Li_xTiS₂ // *Physica B.* **1980b**. Vol. 99. P. 136—140.

Lerf A., Schöllhorn R. Solvation reactions of layered ternary sulfides A_xTiS_2 , A_xNbS_2 and A_xTaS_2 // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16. P. 2950—2956.

Okada A., Keil K., Taylor G. J. Unusual weathering products of oldhamite parentage in the Norton County enstatite achondrite // Meteoritics. 1981. Vol. 16. P. 141—152.

Okada A., Keil K. Caswellsilverite, $NaCrS_2$: a new mineral in the Norton County enstatite achondrite // Amer. Miner. 1982. Vol. 67. P. 132—136.

Okada A., Keil K., Leonard B. F., Hutcheon I. D. Schöllhornite, $Na_{0.3}(H_2O)_1[CrS_2]$, a new mineral in the Norton County enstatite achondrite // Amer. Miner. 1985. Vol. 70. P. 638—643.

Quint R., Boller H., Blaha H. Zur Kenntnis der wasserhaltigen schichtförmigen Alkali- und Erdalkali-Thiochromite der Formel $M_x(H_2O)_yCrS_2$ // Monat. Chem. 1986. Vol. 117. P. 1387—1397.

Schöllhorn R., Stick E., Lerf A. Reversible topotactic redox reactions of layered dichalcogenides // Mat. Res. Bull. 1975. Vol. 10. P. 1005—1012.

Schöllhorn R., Arndt R., Kubny A. Formation and reactions of hydrated layered chromium sulfides $A_x(H_2O)_y[CrS_2]$ // J. Solid St. Chem. 1979. Vol. 29. P. 259—265.

Whittingham M. S., Jacobson A. J. (Ed.) N. Y.: Intercalation Chemistry, 1982. 595 P.

Wiegiers G. A., van der Meer R., van Heinigen H., Kloosterboer H. J., Alberink A. J. A. The sodium intercalates of vanadium disulfide and their hydrolysis products // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9. P. 1261—1266.

Поступила в редакцию
19 января 2001 г.

УДК 549.657

ЗВМО, № 3, 2001 г.
Proc. RMS, N 3, 2001

© Н. В. ЧУКАНОВ,* д. чл. И. В. ПЕКОВ,** П. К. РАСЦВЕТАЕВА,***
А. Е. ЗАДОВ,**** В. В. НЕДЕЛЬКО*

ЛЕММЛЕЙНИТ-Ва $Na_2K_2Ba_{1+x}Ti_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 5H_2O$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА¹

N. V. CHUKANOV, I. V. PEKOV, P. K. RASTSVETAEVA, A. E. ZADOV, V. V. NEDEL'KO.
LEMMLEINITE-Ba $Na_2K_2Ba_{1+x}Ti_4[Si_4O_{12}]_2(O,OH)_4 \cdot 5H_2O$, A NEW MINERAL
OF THE LABUNTSOVITE GROUP

*Институт Проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., п. Черноголовка

**Московский университет, 119899, Москва, Воробьевы горы

***Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр., 59

****НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, б, к. 302

A new labuntsovite group mineral, lemmleinite-Ba has been found in alkaline pegmatites of Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia. At Kukisvumchorr Mt. (Khibiny) it associates with calcite, strontianite, aegirine, microcline, and nepheline; at Karnasurt Mt., Lovozero, — with kuzmenkoite-Mn, aegirine, mangan-neptunite, chabazite, nontronite, etc.; at Maly Punkaruiv Mt., Lovozero, — with microcline and aegirine. It occurs as prismatic crystals up to 2 cm and their aggregates; forms: {100}, {010}, {001}, {−201}, {−401}, {110}. Lemmleinite-Ba is transparent, orange or light coffee-coloured. Lustre vitreous, streak white, cleavage imperfect, Mohs' hardness 5.5. Biaxial, positive, $2V = 37(10)^\circ$, $\alpha 1.684(2)$, $\beta 1.690(2)$, $\gamma 1.820(5)$, $r > v$. The crystal structure has been studied $R = 3.68\%$. The mineral is monoclinic, space group $C2/m$, $a = 14.216(2)$, $b = 13.755(3)$, $c = 7.767(5)$ Å, $\beta = 116.7(1)^\circ$, $V = 1357(1)$ Å³, $Z = 2$. In the structure of lemmleinite-Ba barium predominates at C site whereas D site is vacancy-dominated. The strongest reflexes of the powder diffraction pattern [d , Å (I , %) (hkl)] are: 6.93 (26) (001); 6.31 (28) (20 $\bar{1}$); 3.55 (24) (40 $\bar{1}$); 3.16 (100) (42 $\bar{1}$; 402); 3.09 (24) (022; 041); 3.02 (25) (240); 2.577 (25) (20 $\bar{3}$; 241). $D_{meas} = 3.03(1)$, $D_{calc} = 3.05(1)$ g/cm³. Chemical composition of structurally studied sample from Khibiny is (wt %, electron probe, mean over 10 analyses; H₂O content was determined by thermogravimetric method): Na₂O 5.32; K₂O 6.96; SrO 0.11; BaO 12.63; MgO 0.39; MnO 1.58; FeO 0.38; ZnO 0.09; Al₂O₃ 0.03; SiO₂ 38.00; TiO₂ 25.12; ZrO₂ 0.1; Nb₂O₅ 0.43; H₂O 8.02; total 99.17. The empirical formula (taking into consideration structural data) is: $Na_{4.34}K_{3.74}(Ba_{2.08}Sr_{0.03})_{\Sigma 2.11}(\square_{1.07}Mn_{0.56}Mg_{0.24}Fe_{0.13})[(Ti_{7.94}Nb_{0.08}Zr_{0.02})_{\Sigma 8.04}O_{6.40}(OH)_{1.60}][Si_4O_{12}]_4 \cdot 10.46H_2O$. Lemmleinite-Ba from Maly Punkaruiv Mt. contains up to 16.90 wt % BaO. The idealized formula of lemmleinite-Ba is: $Na_2K_2Ba_{1+x}Ti_4[Si_4O_{12}]_2(O,OH)_4 \cdot 5H_2O$ ($Z = 2$). The IR spectrum bands' wavenumbers (cm^{−1}): 3450, 3235, 3130, 1642, 1570, 1075, 975, 929, 766, 678, 574, 495, 461. Lemmleinite-Ba is an analog of lemmleinite-K with Ba prevailing in C site. Type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 5 сентября 2000 г.