

Солодов Н. А., Балаиов Л. С., Кременецкий А. А. Геохимия лития, рубидия и цезия. М.: Недра, 1980. 233 с.

Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. М.: ГНТИ, 1961. 154 с.

Černý P., Chapman R., Teertstra D. K., Novák M. Rubidium- and cesium-dominant micas in granitic pegmatites // Amer. Miner. 2003. Vol. 88. P. 1832—1835.

Khanna V. K. Note of the unusually high concentration of rubidium in a lithium mica from Govindpal area of Bastar District // J. Geol. Soc. India. 1977. Vol. 18(9). P. 500—502.

Mandarino J. A. The Gladstone-Dale relationship: Part IV. The compatibility concept and its application // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441—450.

Munoz J. L. Physical properties of synthetic lepidolites // Amer. Miner. 1968. Vol. 53. P. 1490—1512.

Rieder M., Cavazzini G., D'yakov Yu. S. et al. Nomenclature of the micas // Canad. Miner. 1998. Vol. 36. P. 905—912.

Robert J.-L., Beny J.-M., Della Ventura G., Hardy M. Fluorine in micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites // Eur. J. Miner. 1993. Vol. 5. P. 7—18.

Teertstra D. K., Černý P., Hawthorne F. C. Rubidium-rich feldspars in granitic pegmatite from the Kola Peninsula, Russia // Canad. Miner. 1997. Vol. 35. P. 1277—1281.

Teertstra D. K., Černý P., Hawthorne F. C. Rubidium-rich feldspars in granitic pegmatites // Canad. Miner. 1998a. Vol. 36. P. 483—496.

Teertstra D. K., Černý P., Hawthorne F. C., Pier J., Wang L.-M., Ewing R. C. Rubcline, a new feldspar from San Piero in Campo, Elba, Italy // Amer. Miner. 1998b. Vol. 83. P. 1335—1339.

Thomas R., Davidson P., Hahn A. Ramanite-(Cs) and ramanite-(Rb): New cesium and rubidium pentaborate tetrahydrate minerals identified with Raman spectroscopy // Amer. Miner. 2008. Vol. 93. P. 1034—1042.

Поступила в редакцию
27 ноября 2008 г.

УДК 549.753.1

ЗРМО, № 3, 2009 г.
Zapiski RMO, N 3, 2009

© Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ, * д. чл. И. В. ПЕКОВ, ** Ш. МЁККЕЛЬ, *** А. А. МУХАНОВА, ****
Д. И. БЕЛАКОВСКИЙ, ***** Л. А. ЛЕВИЦКАЯ, ***** Г. К. БЕКЕНОВА*****

КАМАРИЦАИТ $\text{Fe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ, АРСЕНАТНЫЙ АНАЛОГ ТИНТИКИТА¹

N. V. CHUKANOV, I. V. PEKOV, S. MÖCKEL, A. A. MUKHANOVA, D. I. BELAKOVSKIY,
L. A. LEVITSKAYA, G. K. BEKENOVA. KAMARIZAIT $\text{Fe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — A NEW MINERAL,
ARSENATE ANALOGUE OF TINTICITE

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

** Московский государственный университет, 119899, Москва, Воробьевы горы

*** 09629, ФРГ Alpha-Geophysik, Neudorferstrasse 18, Gotthelffriedrichsgrund, 09629, Germany

**** Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка

***** Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва, В-71, Ленинский пр., 18-2

***** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии

и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), 109017, Москва, Старомонетный пер., 35

***** Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева,

Казахстан, Алма-Ата, ул. Кабанбай-Батыра, 69а

A new mineral kamarizait has been found in association with scorodite, jarosite and goethite on a waste dump of Kamariza mine, Lavrion mining district, Attiki Prefecture, Greece. The mineral forms fine-grained aggregates (up to 3 cm) consisting of individuals up to 1 μm in size, as well as submicroscopic botryoidal aggregates. Color yellow to beige, streak light yellow. Mohs' hardness 3. Cleavage is not observed. $D_{\text{meas}} = 3.16(1) \text{ g/cm}^3$ (by hydrostatic weighing), $D_{\text{calc}} = 3.12 \text{ g/cm}^3$. Wavenumbers of absorption bands in the IR

¹ Новый минерал камарицаит и его название утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации 1 июля 2008 года.

spectrum of kamarizait are (cm^{-1} ; s — 911s, 888s, 870, 835s, 808s, 614w, 540xylation in vacuum (with the weight Mössbauer data, all iron in kamarizait is divalent. $n_{\text{min}} = 1.825$, $n_{\text{max}} = 1.835$, $n_{\text{mean}} = 1.830$. Iron microprobe, mean of 4 point analysis: Fe 98.81%, As 1.19%, OH 0.10%, H_2O 3.27%. (AsO₄)_{1.90}(SO₄)_{0.10}(OH)_{2.74} · 3.27H₂O. Monoclinic, space group Pccm, Pcc2, V = 4603.29(5) Å³, Z = 16. The strongest reflections: 6.61 (37) (112, 120), 5.85 (52) (311), 3.58 (58) (621, 414, 324). The holotype specimen is deposited at Bergakademie Freiberg, Germany.

Месторождение сульфидное, расположенное в юго-восточной части о. Лаврион. Объект гипергенных минералов. Возраст этого объекта минеральных вод около 5000 лет, причем добыча на это, минералогия зоны окисления регулируются. Значительное число вторичных минералов класса арсенатов.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

Авторами настоящей публикации являются: Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Ш. Мёккель, А. А. Муханова, Д. И. Белаковский, Л. А. Левицкая, Г. К. Бекенова.

тия, рубидия и цезия. М.: Недра,
ных пегматитов. М.: ГНТИ, 1961.
esium-dominant micas in granitic peg-
in a lithium mica from Govindpal area
patibility concept and its application //
ner. 1968. Vol. 53. P. 1490—1512.
of the micas // Canad. Miner. 1998.

micas: crystal-chemical control of the
Miner. 1993. Vol. 5. P. 7—18.
s in granitic pegmatite from the Kola
s in granitic pegmatites // Canad. Mi-
Ewing R. C. Rubcline, a new feldspar
. 1335—1339.
): New cesium and rubidium pentabo-
Miner. 2008. Vol. 93. P. 1034—1042.

Поступила в редакцию
27 ноября 2008 г.

ЗРМО, № 3, 2009 г.
Zapiski RMO, N 3, 2009

ь, *** А. А. МУХАНОВА, ****
К. БЕКЕНОВА*****

НОВЫЙ МИНЕРАЛ, ИКИТА!

NOVA, D. I. BELAKOVSKIY,
(OH)₃ · 3H₂O — A NEW MINERAL,
SITE

овская обл., г. Черногловка;

Москва, Воробьевы горы
iedrichsgrund, 09629, Germany
Московская обл., г. Черногловка
ва, В-71, Ленинский пр., 18-2
рографии, минералогии
омонетный пер., 35
И. Сатпаева,
ыра, 69а

odite, jarosite and goethite on a waste
reece. The mineral forms fine-grained
well as submicroscopic botryoidal ag-
3. Cleavage is not observed. D_{me}
umbers of absorption bands in the IR

миссией по новым минералам, но-
рологической ассоциации 1 июля

spectrum of kamarizait are (cm⁻¹; s — strong band, w — weak band): 3552, 3315s, 3115, 1650w, 1620w, 1089, 911s, 888s, 870, 835s, 808s, 614w, 540, 500, 478, 429. By TG and IR data, complete dehydration and dehydroxylation in vacuum (with the weight loss of 15.3(1) %) occurs in the temperature range 110—420 °C. By Mössbauer data, all iron in kamarizait is Fe³⁺ with octahedral coordination. Kamarizait is optically biaxial, positive. $n_{min} = 1.825$, $n_{max} = 1.835$, $n_{mean} = 1.83(1)$ (for a fine-grained aggregate). Chemical composition is (electron microprobe, mean of 4 point analyses, wt %): CaO 0.35, Fe₂O₃ 41.78, As₂O₅ 39.89, SO₃ 1.49, H₂O (by TGA data) 15.3, total 98.81 %. The empirical formula, based on (AsO₄,SO₄)₂ is: Ca_{0.03}Fe_{2.86}(AsO₄)_{1.90}(SO₄)_{0.10}(OH)_{2.74} · 3.27H₂O. The idealized formula is Fe₃³⁺(AsO₄)₂(OH)₃ · 3H₂O. Kamarizait is orthorhombic, space group *Pccm*, *Pcc2*, *Pcmm*, *Pcm2*₁ or *Pc2m*; $a = 21.32(1)$, $b = 13.666(6)$, $c = 15.80(1)$ Å, $V = 4603.29(5)$ Å³, $Z = 16$. The strongest reflections of the powder diffraction pattern [d , Å (I , %) (hkl)] are: 6.61 (37) (112, 120), 5.85 (52) (311), 3.947 (100) (004, 032, 511), 3.396 (37) (133, 431), 3.332 (60) (314), 3.085 (58) (621, 414, 324). The holotype specimen is deposited in the Mineralogical Collection of the Technische Universität Bergakademie Freiberg, Germany (inventory number 82199).

Месторождение сульфидных свинцово-цинковых руд Лаурион (Лаврион), расположенное в юго-восточной части полуострова Аттики (Греция), широко известно разнообразием гипергенных минералов, включающим многие редкие и эндемичные виды. Месторождение разрабатывалось с перерывами около 5000 лет, причем добыча руды продолжалась до конца XX столетия. Несмотря на это, минералогия зоны окисления Лауриона изучена недостаточно, о чем свидетельствуют регулярно появляющиеся сообщения об открытии здесь новых минералов. Значительное число вторичных минералов окисленных руд Лауриона принадлежит к классу арсенатов.

Авторами настоящей публикации изучен новый водный арсенат железа **камарицаит**, найденный на отвале участка Камарица (Kamariza mining area, Lavrion District, Attika Prefecture, Greece). Новый минерал назван по месту находки.

Камарицаит слагает мономинеральные тонкозернистые светло-желтые и бежевые фарфоровидные агрегаты, погруженные в массивный лимонит (рис. 1). Агрегаты нового минерала имеют изометричную форму, их размер достигает 3 см. В этой ассоциации присутствуют и тонкозернистые агрегаты скородита. Несмотря на то что камарицаит и скородит находятся в тесной ассоциации, они не образуют микросрастаний, поскольку агрегаты этих минералов всегда обособлены друг от друга. По всей видимости, эти арсенаты являются псевдоморфозами по различным арсенидным минералам и образовались в результате гипергенного изменения первичной полиметаллической руды. При этом основная масса руды, сложенная некогда сульфидом железа, превратилась в лимонит. В ассоциации с камарицаитом установлен также ярозит, образующий прожилки и гнезда в лимоните.

Электронно-микроскопическое изучение образца было проведено на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX при ускоряющем напряжении 100 кВ. Препараты образца для электронно-микроскопического изучения были подготовлены методом суспензии и методом препаратов «сухого» препарирования. При электронно-микроскопическом изучении обоих препаратов в проходящих электронах были выявлены пластинчатые частицы субмикронных размеров, формы которых в плане приближаются к прямоугольнику (рис. 2), а также рыхлые агрегаты частиц без явных кристаллографических очертаний.

В микроскопических трещинах с помощью электронного микроскопа можно обнаружить почковидные агрегаты камарицаита (рис. 3). Минерал хрупкий, твердость его агрегатов по шкале Мооса составляет около 3. Плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляет $D_{изм} = 3.16(1)$ г/см³, вычисленная плотность равна $D_{выч} = 3.12$ г/см³.

Волновые числа полос ИК-спектра поглощения камарицаита и их отнесение следующие (см⁻¹; s — сильная полоса; w — слабая полоса; рис. 4, а): 3552, 3315s, 3115 (O—H-валентные колебания); 1650w, 1620w (деформационные колебания молекул H₂O); 1089 (валентные колебания ионов SO₄²⁻); 911s, 888s, 870, 835s, 808s (валентные колебания ионов AsO₄³⁻); 614w (деформационные колебания ионов AsO₄³⁻ и/или групп Fe³⁺—OH); 540, 500, 478, 429 (Fe³⁺—O-валентные колебания). Характеристические полосы карбонатных анионов в ИК-спектре отсутствуют.

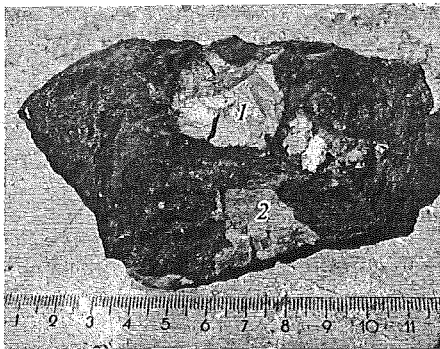


Рис. 1. Камарицаит (1) и скородит (2) в лимонит-ярозитовой руде.

Fig. 1. Kamarizaite (1) and scorodite (2) in limonite-jarosite ore.

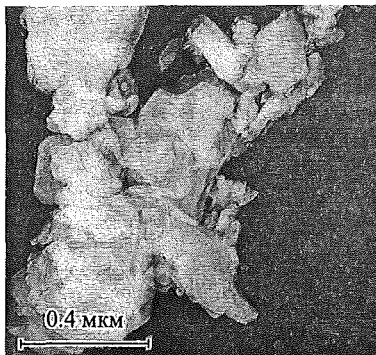


Рис. 2. Агрегат кристаллов камарицаита. Изображение в проходящих электронах.

Fig. 2. Aggregate of crystals of kamarizaite. TEM image.

Потеря веса в результате нагревания камарицаита в вакууме от 28 до 600 °С (при скорости нагрева 4 °С) составляет 15.3(1) % (рис. 5). Процесс, сопровождающийся выходом летучих продуктов, начинается при 110 °С, достигает максимальной скорости при 230 °С и завершается при 420 °С. В температурном интервале 420—600 °С изменения веса не происходит. При температуре 420 °С процессы дегидратации и дегидроксилирования полностью завершаются, о чем свидетельствует исчезновение полос в области О—Н-валентных колебаний (диапазон 3000—3700 см⁻¹; рис. 4, б). Последующий нагрев до 600 °С приводит к структурной перестройке, сопровождающейся изменением ИК-спектра (рис. 4, в). При этом полосы поглощения ионов SO₄²⁻ и AsO₄³⁻ в спектрах продуктов пиролиза камарицаита при 420 и 600 °С сохраняются, меняется лишь их конфигурация.

В мёссбауэровском (ЯГР) спектре камарицаита (рис. 6) присутствуют два слабо разрешенных дублета, которые относятся к двум локальным состояниям ионов Fe³⁺, находящихся в октаэдрическом окружении. Изомерные сдвиги и квадрупольное расщепление составляют соответственно 0.273 и 0.863 мм/с для первого дублета, 0.284 и 0.440 мм/с — для второго. Относительные площади дублетов равны соответственно 69.1 и 30.9 %. По данным ЯГР, ионы Fe²⁺ в минерале отсутствуют.

Под микроскопом в проходящем свете камарицаит желтый, плеохроизма не наблюдается. Минерал оптически положительный двуосный. Из-за малых размеров индивидов, как правило, не превышающих 1 мкм, оптические константы измерить не

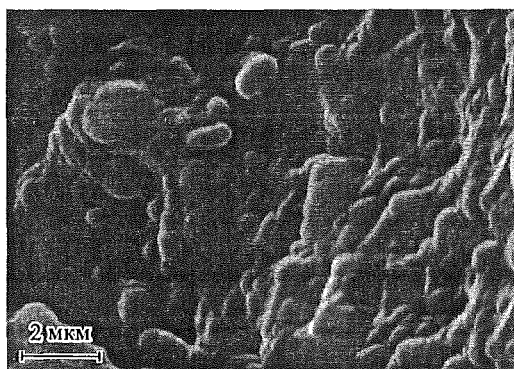


Рис. 3. Почковидные агрегаты камарицаита. РЭМ-изображение.

Fig. 3. Kidney-shaped aggregates of kamarizaite; REM-image.

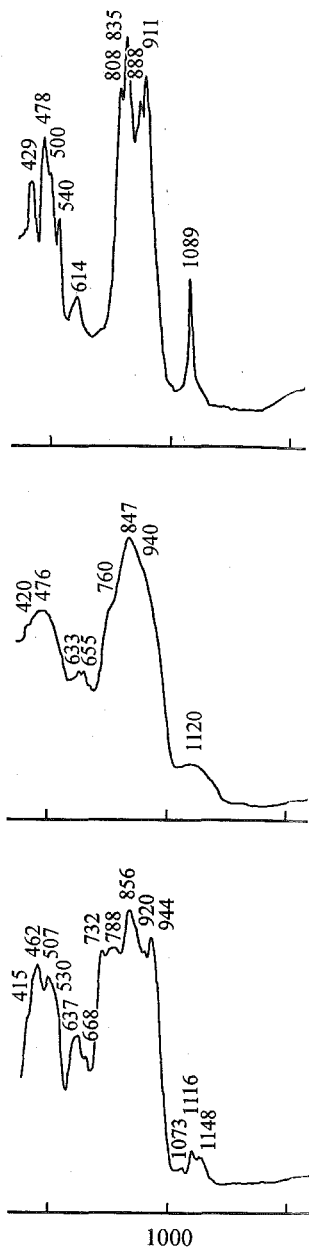


Рис. 4. ИК-спектры камарицаита (а) и при

Fig. 4. IR spectra of kamarizaite (a) and pr

удалось. Наименьший и наибольший показатели преломления $n_{\min} = 1.825$, $n_{\max} = 1.835$. Средний показатель преломления зернистого оптически изотропного порошка равен 1.830.

Химический состав камарицаита был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным (INCAx-sight) анализатором. Анализ



кристаллов камарицаита. Изображение, полученное при прохождении электрона.

Image of crystals of kamarizaite. TEM image.

вакууме от 28 до 600 °С (при этом процессе, сопровождающийся достижением максимальной скорости в интервале 420—600 °С происходят процессы дегидратации и деструктурирования, исчезновение поглощения в области 3000—3700 см⁻¹; рис. 4, б). При перестройке, сопровождающейся поглощением ионов SO₄²⁻ и при нагреве до 20 и 600 °С сохраняются, ме-

жду тем, присутствуют два слабых сигнала в области 600 см⁻¹, соответствующие слабым состояниям ионов Fe³⁺, сдвиги и квадрупольное расщепление для первого дублета, 0.284 и 0.284 см⁻¹ для второго дублета равны соответственно 0.284 и 0.284 см⁻¹.

Из-за малых размеров ионных групп константы измерить не удалось.



REM-изображение.

REM-image.

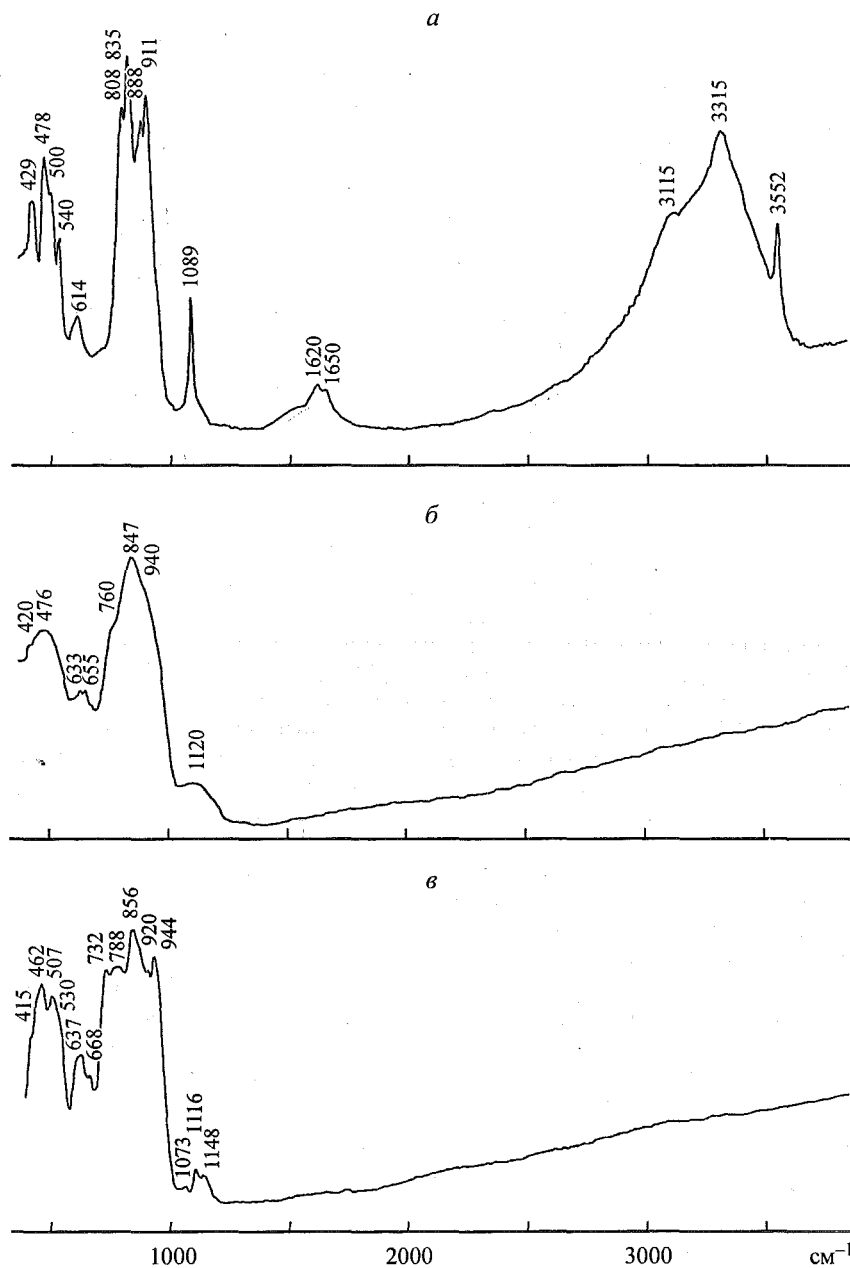


Рис. 4. ИК-спектры камарицаита (а) и продуктов его нагрева в вакууме до 420 °С (б) и 600 °С (в).
Fig. 4. IR spectra of kamarizaite (a) and products of its heating in vacuum up to 420 °C (b) and up to 600 °C (c).

удалось. Наименьший и наибольший наблюдаемые показатели преломления равны: $n_{\min} = 1.825$, $n_{\max} = 1.835$. Средний показатель преломления, измеренный для тонкозернистого оптически изотропного агрегата, равен 1.83(1).

Химический состав камарицаита определяли рентгеноспектральным методом на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным (INCAx-sight) анализатором. Анализ выполняли при ускоряющем напряжении на

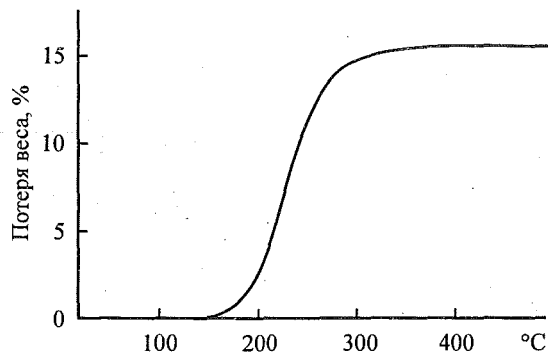


Рис. 5. Термогравиметрическая кривая камарицаита ($m_0 = 44.7$ мг, скорость нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Fig. 5. Thermogravimetric curve of kamarizaite ($m_0 = 44.7$, heating rate $4^\circ\text{C}/\text{min}$).

вольфрамовом катоде 20 кВ и токе зонда 0.5 нА. Размер анализируемой области составлял 10×10 мкм, угол отбора рентгеновского излучения 35° , фокусное расстояние между образцом и детектором 25 мм. Результаты определения химического состава (среднее из 4 локальных анализов) приведены в табл. 1. Содержания F, Na, Mg, P, K, Sr, Ba, Al, Si, V, Mn, Zn, Co, Ni, Cr, Pb, Bi, Sb, Cl ниже пределов обнаружения для этих элементов (т. е. <0.05 — 0.3 мас. %). Эмпирическая формула минерала в расчете на $(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2$ следующая: $\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}_{2.86}^{3+}(\text{AsO}_4)_{1.90}(\text{SO}_4)_{0.10}(\text{OH})_{2.74} \cdot 3.27\text{H}_2\text{O}$.

При расчете последней формулы для железа принята валентность 3 (в соответствии с данными ЯГР), содержание H_2O 15.3 % (по данным ТГА, с контролем полноты дегидратации/дегидроксилирования методом ИКС), распределение водорода между группами OH и молекулами H_2O произведено с учетом требования баланса зарядов.

Идеализированная формула: $\text{Fe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, или (с учетом данных мёссбауэровской спектроскопии, показывающих присутствие двух позиций Fe^{3+} с соотношением атомных количеств около 2 : 1) $\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенограмма порошка камарицаита получена с помощью дифрактометра D/MAX-2200 (фирма Rigaku), на $\text{Cu K}\alpha_1$ -излучении (табл. 2). По главным линиям порошкограммы камарицаит близок к фосфату тинтикиту $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (Stringham, 1946, 1962; Sakurai et al., 1991). Этот факт наряду со сходством стехиометрии и морфологических особенностей указывает на то, что камарицаит и тинтицит —

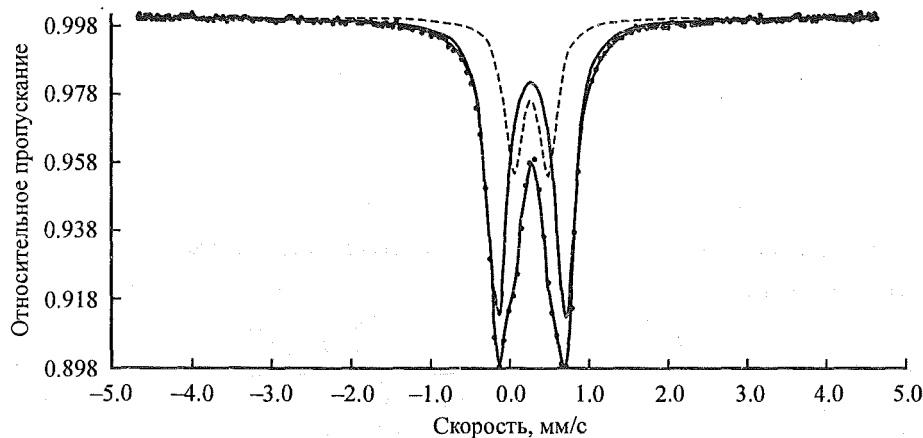


Рис. 6. Мёссбауэровский спектр камарицаита.

Fig. 6. Mössbauer spectrum of kamarizaite.

Химический состав	
Компонент	Среднее содержание
CaO	0.35
Fe_2O_3	41.78
As_2O_5	39.89
SO_3	1.49
H_2O^*	15.3(1)
Сумма	98.81

Примечание. * По д

Порошковые X-гау		
$I_{\text{изм}} \%$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	
27	6.84	6.839, 6.833
37	6.61	6.513, 6.507
16	6.25	6.305
52	5.85	5.856
7	5.28	5.330, 5.284
7	4.70	4.737, 4.702
11	4.50	4.555, 4.463
8	4.085	4.094, 4.071
100	3.947	3.950, 3.946
7	3.702	3.704, 3.701
8	3.619	3.618, 3.617
17	3.450	3.453, 3.450
37	3.396	3.401, 3.383
60	3.332	3.347
23	3.283	3.289, 3.285
34	3.245	3.256, 3.254
6	3.191	3.187
23	3.119	3.113
58	3.085	3.092, 3.091
51	3.036	3.047, 3.022
4	2.972	2.982, 2.973
3	2.923	2.928, 2.922
10	2.768	2.770, 2.768
5	2.753	2.759, 2.752
9	2.679	2.680, 2.672
20	2.640	2.642, 2.641
6	2.587	2.589, 2.586
19	2.553	2.557, 2.551
18	2.534	2.532
8	2.499	2.500, 2.496
10	2.450	2.453, 2.445
16	2.399	2.404, 2.394

Таблица 1

Химический состав камарицита (мас. %)

Chemical composition of kamarizaite (wt %)

Компонент	Среднее содержание	Пределы колебаний	Стандартное отклонение	Эталон
CaO	0.35	0.26—0.43	0.05	Волластонит
Fe ₂ O ₃	41.78	41.16—42.89	0.4	Fe
As ₂ O ₅	39.89	39.20—40.56	0.5	As
SO ₃	1.49	1.43—1.57	0.04	FeS ₂
H ₂ O*	15.3(1)			
Сумма	98.81			

Примечание. * По данным ТГА.

Таблица 2

Порошковые рентгеновские данные для камарицита

X-ray powder-diffraction data for kamarizaite

$I_{\text{изм}}, \%$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$d_{\text{calc}}, \text{Å}$	hkl
27	6.84	6.839, 6.833	012, 020
37	6.61	6.513, 6.507	112, 120
16	6.25	6.305	310
52	5.85	5.856	311
7	5.28	5.330, 5.284	400, 302
7	4.70	4.737, 4.702	411, 321
11	4.50	4.555, 4.463	030, 213
8	4.085	4.094, 4.071	123, 510
100	3.947	3.950, 3.946, 3.942	004, 032, 511
7	3.702	3.704, 3.701	204, 232
8	3.619	3.618, 3.617, 3.613	512, 520, 413
17	3.450	3.453, 3.450	304, 332
37	3.396	3.401, 3.383	133, 431
60	3.332	3.347	314
23	3.283	3.289, 3.285, 3.278	522, 423, 233
34	3.245	3.256, 3.254, 3.241	224, 240, 602
6	3.191	3.187	241
23	3.119	3.113	530
58	3.085	3.092, 3.091, 3.082	621, 414, 324
51	3.036	3.047, 3.022	115, 341
4	2.972	2.982, 2.973, 2.958	523, 710, 215
3	2.923	2.928, 2.922	622, 711
10	2.768	2.770, 2.768	225, 243
5	2.753	2.759, 2.752	631, 334
9	2.679	2.680, 2.672	533, 151
20	2.640	2.642, 2.641	604, 632
6	2.587	2.589, 2.586	713, 016
19	2.553	2.557, 2.551	206, 350
18	2.534	5.532	730
8	2.499	2.500, 2.496	731, 515
10	2.450	2.453, 2.445	821, 534
16	2.399	2.404, 2.394	451, 226

Таблица 2 (продолжение)

$I_{\text{изм}}, \%$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$d_{\text{calc}}, \text{Å}$	hkl
12	2.371	2.375, 2.369	714, 822
9	2.365	2.366, 2.361	253, 406
16	2.303	2.306, 2.301, 2.300	145, 550, 830
11	2.203	2.206, 2.205, 2.199	261, 345, 254
7	2.160	2.165, 2.153	715, 922
9	2.137	2.143, 2.134	354, 913
4	2.067	2.071, 2.060	454, 923
12	2.017	2.019, 2.018, 2.015	10.2.1, 751, 815
9	1.967	1.970, 1.970, 1.967, 1.965	744, 752, 108, 164
22	1.956	1.956, 1.955, 1.952	10.1.3, 018, 825
6	1.908	1.908, 1.906	850, 271
4	1.855	1.856, 1.855, 1.855, 1.855, 1.855	816, 934, 844, 852, 247
4	1.841	1.841	165
3	1.821	1.821, 1.821, 1.820	471, 265, 347
13	1.795	1.798, 1.797, 1.794, 1.792	717, 10.4.1, 853, 508
3	1.773	1.775, 1.773, 1.772	570, 373, 11.3.1
9	1.740	1.740, 1.740	11.0.4, 11.3.2
7	1.712	1.713, 1.711, 1.711, 1.711, 1.710, 1.710	618, 10.2.5, 670, 10.4.3, 755, 048
9	1.693	1.695, 1.695, 1.695, 1.693, 1.691, 1.691	565, 129, 953, 181, 862, 319
3	1.640	1.641, 1.640, 1.639, 1.639	275, 11.1.5, 665, 466
10	1.626	1.627, 1.627, 1.626	673, 480, 11.3.4
9	1.624	1.625, 1.623	382, 917
12	1.579	1.581, 1.580, 1.580, 1.579, 1.579, 1.578	11.5.0, 0.0.10, 765, 529, 12.3.3, 581
18	1.559	1.562, 1.561, 1.558, 1.557, 1.557, 1.557	358, 11.0.6, 955, 149, 738, 10.3.6
4	1.543	1.544, 1.543, 1.542	872, 13.3.0, 3.0.10
9	1.528	1.529, 1.527, 1.527	539, 10.6.2, 12.3.4
5	1.516	1.517, 1.516, 1.515, 1.515, 1.515	908, 964, 4.0.10, 13.0.4, 190

Сравительн

Сопраг

Минерал
Формула
Симметрия
Пространственная группа
$a, \text{Å}$
$b, \text{Å}$
$c, \text{Å}$
$V, \text{Å}^3$
Z
Сильные линии рентгенограммы порошка: $d, \text{Å} - I, \%$
Оптические характеристики
Плотность, г/см^3
Твердость по Моосу
Ссылка

родственные минералы. Учитывая, что история изучения тинтикита достаточно сложна, а опубликованные по этому минералу данные отчасти противоречивы, ниже мы даем краткий перечень этих данных.

Тинтикит был впервые найден в горах Тинтик (Tintic Standard Mine, Tintic, Utah, USA) и описан как новый минерал с формулой $2\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (Stringham, 1946). Дополнительные исследования, в том числе рентгенографические и ИК-спектроскопические, подтвердили индивидуальность тинтикита из Тинтика как самостоятельного минерального вида (Stringham, 1962). Минерал образует тонкозернистые агрегаты, сложенные преимущественно индивидами субмикроскопических размеров. Наиболее крупные кристаллы имеют вид прямоугольных пластинок с наибольшим размером до 1.67 мкм и толщиной около 0.1 мкм. Из-за отсутствия подходящих монокристаллов монокристалльные исследования не были выполнены. На основе порошковых данных была найдена ромбическая ячейка минерала. Подобно камарицаиту тинтикит содержит примесь серы (около 1 мас. % SO_3).

Позже минерал, близкий тинтикиту по порошкограмме, ИК-спектру, термическим характеристикам и ряду других физических свойств, был найден в Гава Бругуэрс (Gavá Bruguers) близ Барселоны в Испании. Этот минерал отличается от тинтикита из Тинтика химическим составом, в частности примесью ванадия. Авторы исследования минерала из Гава Бругуэрс дают для него идеализированную формулу $\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и моноклинную ячейку с параметрами: $a = 13.65$, $b = 6.542$, $c = 12.31 \text{ Å}$, $\beta = 91.2^\circ$, $V = 1099 \text{ Å}^3$, $Z = 3$ (Melgarejo et al., 1988). Несмотря на эти явные отличия от оригинального тинтикита, минерал из Гава Бругуэрс был описан под тем же названием «тинтикит».

Почти одновременно с испанскими Сува (Suwa mine) в префектуре подтвердило первоначальную формулу оригинального тинтикита из Тинтика. Порошковым рентгенографическим исследованиями были определены параметры: $a = 20.85$, $b = 13.51$, $c = 12.31 \text{ Å}$, $\beta = 91.2^\circ$, $V = 1099 \text{ Å}^3$, $Z = 3$.

Впоследствии кристаллическая структура тинтикита (Stringham, 2000) на основе порошковых рентгенограмм была определена. На этом был изучен не оригинальный тинтикит, а минерал из Гава Бругуэрс. Так как модель структурного моделирования ab (Stringham, 2000) не соответствует экспериментальным данным, автор предлагает идеализированную формулу $(\text{VO}_{4})_{0.38}(\text{OH})_4 \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$ (идеализированная формула) на то, что для получения правильной триклинной ($P\bar{1}$), расхождение довольно высоким ($R_{\text{wp}} = 13.1 \%$) параметрами: $a = 7.965$, $b = 9.999$, $c = 12.31 \text{ Å}$, $V = 505.1 \text{ Å}^3$. По признанию автора, модель имеет высокую степень неупорядоченности в этой структуре (частично).

Обобщая сказанное выше, мы считаем, что существуют два минерала, называемых «тинтикитом».

Сравнительные данные для камарицайта и тинтикита

Comparative data for kamarizaite and tinctite

Минерал	Камарицайт	Тинтикит ромбический
Формула	$\text{Fe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
Симметрия	Ромбический	Ромбический
Пространственная группа	$R\bar{3}m, R\bar{3}c_2, R\bar{3}m, R\bar{3}m2_1$ или $R\bar{3}m$	
$a, \text{Å}$	21.32	20.85
$b, \text{Å}$	13.666	13.51
$c, \text{Å}$	15.80	15.82
$V, \text{Å}^3$	4603	4456
Z	16	16
Сильные линии рентгенограммы порошка: $d, \text{Å} - I, \%$	6.84—27 6.61—37 6.25—16 5.85—52	6.87—27 6.50—20 6.17—28 5.78—40 4.62—30 3.949—100
	3.947—100 3.396—37 3.332—60 3.245—34 3.085—58 3.036—51	3.310—70 3.185—16 3.082—18 3.030—15 2.988—45
Оптические характеристики	Двуосный (+); $n_{\text{ср}} = 1.83$	Двуосный (+); $n_{\text{ср}} = 1.745$
Плотность, г/см^3	3.12 (вычисленная) 3.16 (измеренная)	2.76 (вычисленная) 2.8 (измеренная)
Твердость по Моосу	3	2.5
Ссылка	Данные настоящей работы	Stringham 1946, 1962; Sakurai et al., 1991

тинтикита достаточно сложны и противоречивы, ниже мы

Standard Mine, Tintic, Utah, $\text{O}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3^{3+}$ исследования, в том числе дали индивидуальность тинтикита (Stringham, 1962). Минералы существенно индивидуальными субмикронными имеют вид прямоугольных кристаллов около 0.1 мкм. Из-за отсутствия исследований не были выполнены рентгенографические исследования ячейки минерала. Получено 1 мас. % SO_3 .

В ИК-спектре, термическом анализе был найден в Гава Бругуэрс минерал отличается от тинтикита наличием ванадия. Авторы исследования идеализированную формулу тинтикита: $a = 13.65, b = 6.542, c = 7.965, \alpha = 103.94^\circ, \beta = 115.91^\circ, \gamma = 67.86^\circ, V = 505.1 \text{ Å}^3$. По признанию авторов работы (Rius et al., 2000), «вследствие сложности разупорядоченности в этой структуре, уточненная модель описывает структуру лишь частично».

Почти одновременно с испанской находкой тинтикит был обнаружен на руднике Сува (Suwa mine) в префектуре Нагано, Япония (Sakurai et al., 1991). Его изучение подтвердило первоначальную формулу $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, установленную для оригинального тинтикита из Тинтика. Кроме того, для тинтикита из Японии по порошковому рентгенографическим данным была определена ромбическая ячейка с параметрами: $a = 20.85, b = 13.51, c = 15.82 \text{ Å}, V = 4456 \text{ Å}^3, Z = 16$.

Впоследствии кристаллическая структура тинтикита была изучена (Rius et al., 2000) на основе порошковых рентгенографических данных методом Ритвельда. При этом был изучен не оригинальный материал, а ванадийсодержащий минерал из Гава Бругуэрс. Так как модель структуры была неизвестна, авторы этой работы выполнили структурное моделирование *ab initio*, задав эмпирическую формулу $\text{Fe}_{5.34}^{3+}(\text{PO}_4)_{3.62}(\text{VO}_4)_{0.38}(\text{OH})_4 \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$ (идеализированная формула $\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Несмотря на то, что для получения приемлемой модели пришлось понизить симметрию до триклинной ($P\bar{1}$), расхождение уточненной структуры с экспериментом оказалось довольно высоким ($R_{\text{wp}} = 13.1 \%$). В результате уточнения была найдена ячейка с параметрами: $a = 7.965, b = 9.999, c = 7.644 \text{ Å}, \alpha = 103.94^\circ, \beta = 115.91^\circ, \gamma = 67.86^\circ, V = 505.1 \text{ Å}^3$. По признанию авторов работы (Rius et al., 2000), «вследствие сложности разупорядоченности в этой структуре, уточненная модель описывает структуру лишь частично».

Обобщая сказанное выше, можно заключить, что, по всей видимости, в природе существуют два минерала, называемых сейчас тинтикитом, близкие по рентгеногра-

фическим характеристикам и физическим свойствам, но существенно различающиеся по химическому составу, в первую очередь по соотношению Fe : P. Один минерал, отобранный из месторождений Тинтик и Сува, характеризуется идеализированной формулой $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ и, вероятно, имеет ромбическую симметрию (Stringham, 1962; Sakurai et al., 1991), другой минерал из Гава Бругуэрс имеет формулу $\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и считается триклинным (Rius et al., 2000).

По ряду основных характеристик (стехиометрия, рентгенограмма, морфология) камарицаит является близким аналогом ромбического тинтикита (табл. 3). Поэтому при индентификации рентгенограммы нами была взята за основу ромбическая ячейка, найденная для тинтикита (Sakurai et al., 1991). Погасания указывают на возможные пространственные группы $Pc2m$, $Pcc2$, $Pcmt$, $Pcm2_1$ или $Pc2m$. Уточненные по порошкограмме параметры элементарной ячейки камарицаита: $a = 21.32(1)$, $b = 13.666(6)$, $c = 15.80(1)$ Å, $V = 4603(5)$ Å³, $Z = 16$. Правильность выбора элементарной ячейки подтверждается реалистичным значением вычисленной плотности, а также хорошей сходимостью состава, плотности и среднего показателя преломления по критерию Гладстоуна-Дейла: $1 - (K_p/K_c) = -0.046$ («Good») для $D_{\text{выч}}$; $1 - (K_p/K_c) = -0.031$ («Excellent») для $D_{\text{изм}}$. Использование параметров триклинной ячейки приводит к значительному расхождению между $D_{\text{выч}}$ и $D_{\text{изм}}$, а также к плохой сходимости по критерию Гладстоуна-Дейла.

Голотипный образец камарицаита хранится в Минералогической коллекции Технического университета Горной академии г. Фрайберга (Mineralogical Collection of the Technische Universität Bergakademie Freiberg), Германия; инвентарный номер 82199. Фрагмент голотипа камарицаита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, регистрационный номер 3757/1.

Список литературы

- Melgarejo J. C., Galí S., Ayora C. Tinticite: New structural and chemical data // N. Jahrbuch Mineral. Monatsh. 1988. P. 446—453.
 Rius J., Louër D., Louër M., Galí S., Melgarejo J. C. Structure solution from powder data of the phosphate hydrate tinticite // Eur. J. Miner. 2000. Vol. 12. P. 581—588.
 Sakurai K., Matsubara S., Kato A. Tinticite from the Suwa mine, Chino city, Nagano prefecture, Japan // Miner. J. 1991. Vol. 15. N 6. P. 261—267.
 Stringham B. Tinticite, a new mineral from Utah // Amer. Miner. 1946. Vol. 31. P. 395—400.
 Stringham B. Validity of tinticite // Amer. Miner. 1962. Vol. 47. P. 1187—1189.

Поступила в редакцию
14 октября 2008 г.

УДК 549.061

ЗРМО, № 3, 2009 г.
Записки РМО, N 3, 2009

© Почетный член А. Г. БУЛАХ

ИЗОМОРФИЗМ И ВЫБОР НАЗВАНИЯ МИНЕРАЛА

A. G. BULAKH. CHEMICAL SUBSTITUTION AND CHOOSING THE MINERAL NAME

Кафедра минералогии Санкт-Петербургского государственного университета,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9;
e-mail: andreyleb@mail.ru

Two rules are taken under critical consideration to choose the name for a mineral with mixed composition: according to dominant constituent, and after dominant valency. Examples are given for a trigonal carbonate and for tourmaline.

108

В русской литературе обр под названием «изоморфизмические замещения» (chem traktуется одинаково.

ЗАМЕЩЕНИЯ

Обратимся к двум минера

1. Пусть тригональный ка ное химическое замещение М Минерал по составу ближе к к ту. Так минерал и может быть 2. Пусть формула турм (ОН)₃ — нами взят пример из видно, все химические замеще мам: (a, b, c) Mg²⁺ ↔ Fe²⁺ ↔ М В позиции Y количественные = Mn_{0.5}. Пара (Li + Al) явно п следует назвать Fe-Mn-Mg-со д нята следующая идеальная ф вита — NaMg₃Al₆..., для шерл мулы используются в учебник

ПРЕ И ДОМ

Выше мы использовали пр них мы приняли химические э мере это строго отвечает толь минералам, номенклатуре и кл циации. Оно названо *правилom* (tuent rule) (Hatert, Burke, 2008) турмалина происходят гетеров Комиссии, должно применять (the dominant-valency rule). Сог руют» двухвалентные Mg, Fe, л зывают такой турмалин шерло звание не по преобладающему докс — свойства минерала адд минерал называется по услови есть наибольшее из всех.

Определим критический со по правилу доминирующей вал его минерала находятся кати D⁽ⁿ⁺¹⁾⁺Σ_{z=3}. Катионы валентнос например 0.6. Пусть будет: (В быть назван именем В, при это является набор (D_{1.499}B_{0.501}A_{0.500})