

Д. чл. Л. А. ПАУТОВ, П. В. ХВОРОВ, К. И. ИГНАТЕНКО,
Е. В. СОКОЛОВА, Т. Н. НАДЕЖИНА

ХРИСТОВИТ-(СЕ)(Ca, REE)REE(Mg, Fe)AlMnSi₃O₁₁(OH)(F, O) — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ГРУППЫ ЭПИДОТА¹

L. A. PAUTOV, P. V. KHOROV, K. I. IGNATENKO, E. V. SOKOLOVA, T. N. NADEZHINA.
KRISTOVITE-(Ce)(Ca, REE)REE(Mg, Fe)AlMnSi₃O₁₁(OH)(F, O) — A NEW MINERAL IN THE
EPIDOTE GROUP

Новый минерал — марганцевый аналог долласеита-(Ce) с упрощенной формулой (Ca,REE)REE(Mg,Fe)AlMnSi₃O₁₁(OH)(F,O) — найден в родонитовом проявлении на северном склоне хребта Иныльчек (Юго-Восточный Тянь-Шань, Киргизия). Он получил название христовит-(Ce) [khristovite-(Ce)] в честь Евгения Владимировича Христова (1933 г. р.), геолога, съемщика — автора многих работ по тектонике Тянь-Шаня, продолжающего изучать этот труднодоступный район.

Объект, где обнаружен новый минерал, локализован в гранато-биотито-кварцевых роговиках экзоконтакта Иныльчекского массива субщелочных гранитов, несущих олово-вольфрамовое оруденение. Проявление родонита находится в приводораздельной части Иныльчекского хребта в районе сая Музейного. Преобладают в количественном отношении следующие минералы: кварц, родонит (Mn_{0.89}Ca_{0.09}Fe_{0.01})_{0.99}Si_{1.00}O_{3.00}, тефроит (Mn_{1.93}Fe_{0.04}Mg_{0.02})_{1.99}·(Si_{1.00}Al_{0.01})_{1.01}O_{4.00}, спессартин (Mn_{2.81}Ca_{0.12}Fe_{0.02})_{2.95}Al_{2.04}Si_{2.98}O₁₂ и алабандин. Менее распространены родохрозит, барит, сонолит (Mn_{8.74}Mg_{0.09}Fe_{0.07}·Ca_{0.01}Ti_{0.01}Na_{0.01})_{8.93}(Si_{4.05}Al_{0.03})_{4.08}O_{16.07}(OH, O)_{2.00}, аллеганит (Mn_{4.48}Fe_{0.33}·Mg_{0.08})_{4.89}(Si_{2.06}Al_{0.01})_{2.07}O_{8.05}(OH_{1.44}F_{0.51})_{1.95}, фриделит, гюбнерит (Mn_{0.99}·Fe_{0.01})_{1.00}W_{1.00}O₄ и гиалофан. Реже встречаются гельвин, станнин (Cu_{1.91}·(Fe_{0.73}Zn_{0.22})_{0.95}Sn_{1.04}S_{4.0} и пирофанит (Mn_{0.86}Fe_{0.12})_{0.98}Ti_{1.01}O₃, галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, касситерит, неотокит, пирохроит (Mn_{0.99}Fe_{0.01})_{1.00}(OH)₂, гейтманит 3T (Ba_{0.96}Na_{0.03}Ca_{0.01})_{1.00}(Mn_{1.70}Fe_{0.17}·Al_{0.08}Mg_{0.05})_{2.00}(Ti_{0.93}Sn_{0.07}Nb_{0.01})_{1.01}(Si_{1.97}Al_{0.02})_{1.99}O_{7.00}(O)_{2.03}·0.25H₂O. Весьма редки манганозит (Mn_{0.98}Fe_{0.02})_{1.00}O и вистепит (Mn_{4.84}Ca_{0.10}Fe_{0.05})_{4.99}·Sn_{1.02}B_{2.00}(Si_{4.90}Al_{0.11})_{5.01}O_{20.00}.

Для родонитовой породы характерны пятнистые текстуры, реже прожилковые, обусловленные наличием округлых обособлений агрегатов тефроита, сонолита, аллеганита и алабандина и прожилков более крупнозернистого родонита. Христовит-(Ce) был обнаружен в единичных образцах в ассоциации с родонитом, тефроитом, родохрозитом, гиалофаном, баритом, гейтманитом, гюбнеритом и недоизученным хлорсодержащим силикатом марганца. Христовит-(Ce) образует удлиненные зерна ромбовидного сечения (рис. 1) до 1.5 мм длиной, иногда с хорошо проявленными элементами огранки. К сожалению, удалось извлечь из породы только один фрагмент кристалла христовита-(Ce) длиной 0.05 мм. Малые размеры кристалла вызвали большие трудности при измерении его на гониометре ZRG-3. Хороший сигнал удалось получить только от двух граней, остальные же были измерены по отблеску и поэтому точность

¹ Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 27 апреля 1992 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 30 апреля 1992 г.



Рис. 1. Зерна христовита-(Ce) в родоните.

Fig. 1. Khristovite-(Ce) grains in rhodonite: *a*) — backscattered electron picture, *б*) — lengthwise sections' of a grain, *в*) *г*) — pictures in X-rays.

a — поперечное сечение зерна. Изображение в отраженных электронах; *б* — продольное сечение зерна. Изображение в отраженных электронах; *в* — в рентгеновских лучах $MnK\alpha$; *г* — $CeL\alpha$; *д* — $AlK\alpha$. Длина масштабной линейки 0.1 мм.

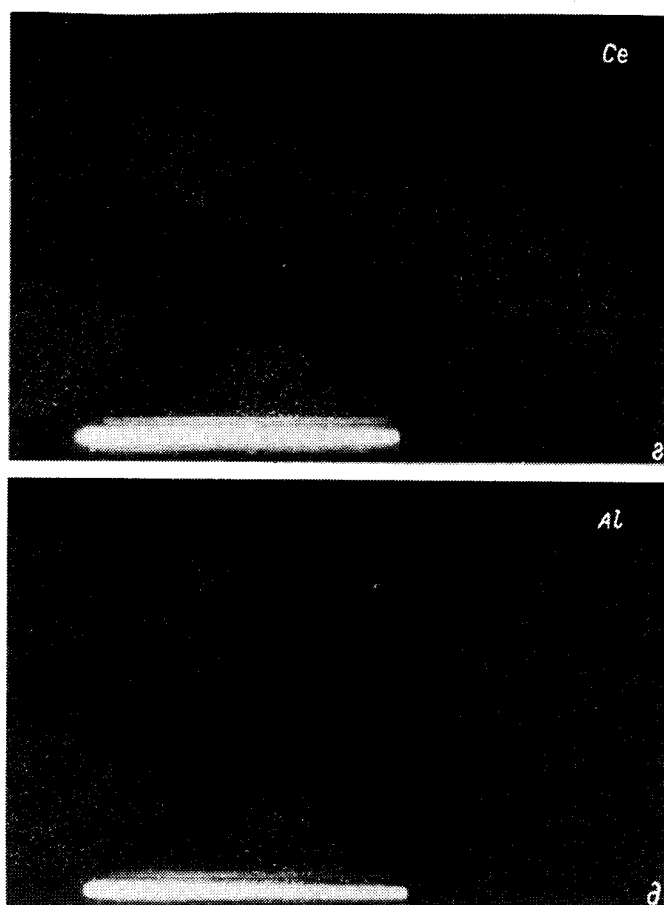


Рис. 1 (продолжение).

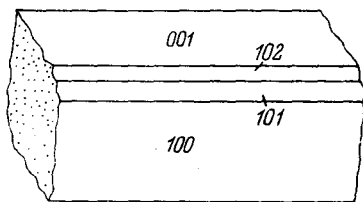


Рис. 2. Чертеж фрагмента кристалла христовита-(Ce).
Fig. 2. A draught of the khristovite-(Ce) crystal fragment.

замеров не превышала 1° . Идеализированный чертеж кристалла приведен на рис. 2. Цвет минерала бурый, в толстых зернах темно-бурый. Цвет порошка светло-коричневый. Блеск стеклянный, сильный. Минерал прозрачный. Твердость по Моосу 5. Спайность не наблюдалась. Плотность, измеренная уравниванием в жидкости Клеречи при центрифугировании, 4.05 (5) г/см^3 . Вычисленная плотность 4.11 г/см^3 .

В проходящем свете минерал бурый. Оптически отрицательный. $2V$, измеренный на столике Федорова, $(-)$ $83(3)^\circ$. Показатели преломления, измеренные на вращающейся игле, $N_g = 1.803(2)$, $N_m = 1.790(2)$, $N_p = 1.773(2)$. Дисперсия средняя $v > r$. Плеохроизм сильный: по N_g — бурый, по N_m — темный красно-бурый, по N_p — очень светлый желтый. Формула абсорбции: $N_m > N_g \gg N_p$. Плоскость оптических осей проходит поперек удлинения кристаллов. На разрезах, перпендикулярных острой биссектрисе N_m , образует угол с направлением удлинения $1.5-3^\circ$. На разрезах, перпендикулярных тупой биссектрисе, угасание минерала прямое. Индекс сходимости свойств (Mandarino, 1981) $(1 - K_p/K_c) = 0.026$ (отличный).

Первоначальное изучение химического состава христовита-(Ce) проводилось на просвечивающем электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой Kevex. Дальнейшее изучение состава минерала велось на сканирующем электронном микроскопе SEM-535M с энергодисперсионной приставкой EDAX PV9900 фирмы Philips (рис. 3). С минерала были получены также спектрограммы на лазерном микроанализаторе LMA-10, показавшие отсутствие элементов, не определяемых с помощью приставки Edax. Количественное определение химического состава минерала проводилось на рентгеновском микроанализаторе Camebax-microbeam фирмы Cameca (табл. 1). Условия анализа: ускоряющее напряжение 15 кВ , ток зонда 30 нА . F, Na, Mg, Si, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe регистрировались по K_α -серии. Редкие земли регистрировались по L_α -серии при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 30 нА . Измерения проводились в режиме сканирования по площади $5 \times 5 \text{ мкм}$ и в точках (более 20 точек на

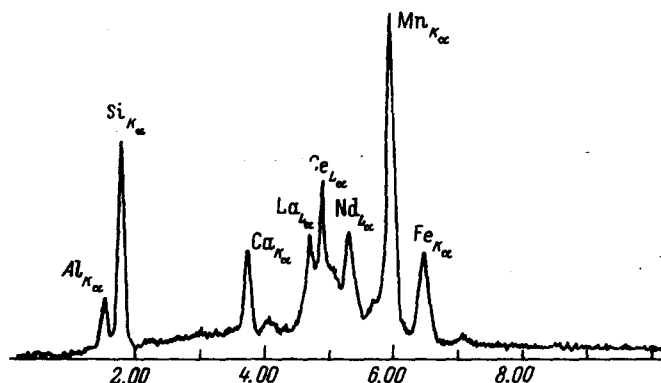


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр христовита-(Ce), полученный на приборе SEM35M с приставкой EDAX 9900.

Fig. 3. An energy dispersion spectrum of khristovite-(Ce) (SEM35M device with EDAX 9900 analyzer).

Таблица 1
Химический состав (мас.%) хривовита-(Ce)
с хребта Иныльчек

Chemical composition of khristovite-(Ce)
from Inylchek mountain chain

Компонент	Среднее	Вариации	Компонент	Среднее	Вариации
SiO ₂	29.9	28.0—33.7	La ₂ O ₃	8.7	8.6—8.8
Al ₂ O ₃	9.5	8.6—10.5	Nd ₂ O ₃	4.2	2.2—4.3
MgO	2.7	2.1—3.4	Sm ₂ O ₃	0.6	0.2—0.6
CaO	5.6	4.1—6.0	Dv ₂ O ₃	3.1	2.5—3.2
TiO ₂	1.6	1.5—1.8	Pr ₂ O ₃	1.4	0.8—1.5
V ₂ O ₃	1.1	1.0—1.7	F	2.0	1.5—2.5
Cr ₂ O ₃	1.5	1.3—2.1	H ₂ O _{выч}	1.5	
FeO	1.8	1.7—3.5	Сумма	100.6	
MnO	11.8	11.6—16.8	F — O ₂	0.8	
Ce ₂ O ₃	13.6	11.4—14.0	Сумма	99.8	

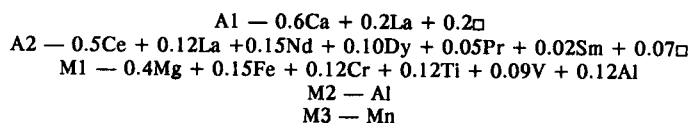
зерно). Обсчет полученных результатов выполнен на ЭВМ PDP 11/23 с использованием стандартной методики ZAF-коррекции. Стандарты для F — апатит; для Na, Mg, Si, Al, Ca, Fe — пироксен (стандарт ГЕОХИ); для Mn и Ti — MnTiO₃; ² для Cr — Cr₂O₃, для V — чистый ванадий; для редких земель — стандарт Новосибирского института геологии и геофизики СО РАН. Эмпирическая формула нового минерала следующая: (Ca_{0.60}La_{0.20}□_{0.20})_{1.00}(Ce_{0.50}La_{0.12}Nd_{0.15}Dy_{0.10}Pr_{0.05}Sm_{0.02}□_{0.07})_{1.00}(Mg_{0.40}Fe_{0.15}Cr_{0.12}Ti_{0.12}Al_{0.12}V_{0.09})_{1.00}Mn_{1.00}Al_{1.00}Si_{3.00}O_{11.00}(OH)_{1.00}(Fe_{0.63}O_{0.37})_{1.00}. Упрощенная формула (Ca, REE)REE(Mg, Fe)MnAlSi₃O₁₁(OH)(F, O). По химическому составу минерал оказался близким к долласеиту-(Ce), но отличается от него повышенным содержанием Mn²⁺. С целью установления положения марганца в структуре и выявления кристаллохимических особенностей данного минерала выполнено его полное рентгено-структурное исследование.

На автоматическом дифрактометре PI Syntex определены параметры ячейки минерала и получен экспериментальный материал для структурной расшифровки: интенсивности 720 независимых ненулевых ($I \geq 1.96\sigma I$) отражений (Mo_{Kα}-излучение, $2\theta/\theta$ метод съемки, скорость сканирования 6—24 град/мин, $\max \sin \theta/\lambda = 0.834 \text{ \AA}^{-1}$). Пересчет интенсивностей в $|F_{hkl}|$ и все последующие расчеты проведены на специализированной вычислительной машине INEXTL. Параметры элементарной ячейки нового минерала — $a = 8.903(6)$, $b = 5.748(3)$, $c = 10.107(7) \text{ \AA}$, $\beta = 113.41(5)^\circ$, $V = 4776(2) \text{ \AA}^3$ — подтвердили сходство его с долласеитом-(Ce) (Peacor, Dunn, 1988), а анализ систематических погасаний и

² Стандарт фирмы Сатеса.

полученный набор интенсивностей — пространственную группу $P2_1/m$, характерную для минералов группы эпидота.

Уточнение модели структуры нового силиката проводилось на основании координат базисных атомов из (Реасог, 1988) и состоялось в определении распределения изоморфных атомов по позициям структуры данной группы минералов. Использование стандартных методик решения структуры³ позволило установить следующее распределение крупных атомов по А1-, А2- и более мелких атомов — по М1—М3-позициям структуры:



Наряду с катионным изоморфизмом установлен изоморфизм и в анионной части структуры: одна из кислородных позиций делится атомами F в пропорции 0.63F + 0.37O. Подобный изоморфизм атомов F и O в минералах группы эпидота найден и в долласеите-(Ce), что подтверждает еще большую близость этих минералов. Как и в долласеите-(Ce), найденный атом водорода образует водородную связь O—H...F. Минимальное значение R_{hkl} -фактора в изотропном приближении $R_1 = 0.043$, $R_w = 0.045$ и в анизотропном — $R_1 = 0.035$, $R_w = 0.036$. Соответствующие им координаты базисных атомов, межатомные расстояния и характеристики водородной связи приведены в специальной работе (Соколова и др., 1991).

Выполненное рентгеноструктурное исследование позволяет считать, что уточненные координаты базисных атомов нового минерала близки к координатам атомов в долласеите-(Ce). В отличие от него в изученном минерале в А1-позиции содержится меньше атомов Ca, позицию М1 атомы Mg делят с атомами Al, Fe, Ti, Cr, V, а позицию М3 целиком занимает двухвалентный марганец. Последнее определяет индивидуальность найденного минерала. Несколько геометрически большим оказывается А2-координационный полиэдр, поскольку в изученном минерале в пределах 2.4—3.0 Å оказывается 12 расстояний А2—O (А2—O_{ср} = 2.75 Å для к. ч. = 12), тогда как в долласеите-(Ce) — лишь 10 расстояний. Несколько повышенное содержание TR-катионов в А1-позиции позволяет включать в координационную сферу А1-катионов не только 6 ближайших соседей (А1—O = 2.30—2.55 Å), как в долласеите-(Ca), но и еще 3 несколько более удаленных, расположенных на разумном расстоянии (А1—O = 3.06—3.15 Å) атома O.

Рентгеновские порошковые данные для христовита-(Ce) получены фотометодом в камере Гандольфи и РКД-57.3 на железном излучении (табл. 2).

С целью уточнения валентности марганца в позиции М(3) с христовита-(Ce) были сняты спектры пропускания в видимой области на самодельной установке на базе ПООС-1 с приемником ФЭУ-79. Сильная абсорбция в области 400—500 нм (хорошо выраженные полосы 23 300, 22 500, 21 700, 21 300, 20 400, 19 800—20 000 см⁻¹) характеризует, скорее, наличие двухвалентного марганца, чем трехвалентного.

Из минералов группы эпидота с общей формулой $\text{Al}_1\text{Al}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot [\text{SiO}_4]_2\text{O}(\text{OH}, \text{F})$ христовит-(Ce) наиболее близок к пьмонтиту $\text{Ca}_2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_2$

³ Уточнение кратностей позиции структуры при фиксированных значениях индивидуальных температурных поправок, введение смешанных факторов атомного рассеяния, соответствующих выявленному распределению атомов, учета данных химического анализа, величин межатомных расстояний и факторов недоверности структуры.

Таблица 2

Результаты расчета дебаеграммы христовита-(Ce)

X-ray powder analysis data for khristovite-(Ce)

I	d _{эксп}	d _{выч}	hkl
2	9.32	9.28	001
2	5.23	5.19	101
2	4.67	4.70	$\bar{1}10, 110$
		4.64	$\bar{1}11$
1	3.83	3.85	111
4	3.52	3.52	$\bar{2}11$
1	3.28	3.29	201
10	2.91	2.91	$\bar{3}02, \bar{1}13$
7	2.73	2.72	$\bar{3}00, 013, 300$
		2.71	$\bar{1}20, 120$
8	2.63	2.63	$\bar{3}03$
		2.62	$\bar{3}11$
1	2.50	2.508	$\bar{1}04$
1	2.19	2.192	311
		2.186	$\bar{1}23$
		2.185	401
1	2.11	2.119	$\bar{2}23$
		2.107	$\bar{3}14$
1	1.167		
1	1.603		
1	1.437		
1	1.218		

Примечание. Условия съемки: УРС-55, камера РКД-57.3, Fe-анод, резиновый шарик, диаметр 0.3 мм. Введена поправка на усадку пленки. Аналитик П. В. Хворов.

$(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{O}, \text{OH})_2$ и долласейт-(Ce)Ca(Ce; La, Nd) $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})\text{F}$. Долласейт-(Ce) отличается от христовита-(Ce) заполнением позиций М3, у долласейта эта позиция занята магнием, у христовита-(Ce), как уже отмечалось, М3 целиком заселена двухвалентным марганцем. Свойства христовита-(Ce) и долласейта-(Ce) приведены в табл. 3.

Надежное отличие одного минерала от другого возможно по химическому составу и показателям преломления, меньшей информативностью обладают порошковые рентгеновские данные. Близость христовита к пьмонтиту выражается в сходстве структуры и в высоких содержаниях марганца в обоих минералах. В связи с этим интересна находка богатого редкими землями пьмонтита в Апуанских Альпах, Италия (Bonazzi e. a., 1992) с формулами $(\text{Ca}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}^{2+}) \cdot (\text{Ca}_{0.69}\text{Sr}_{0.03}\text{REE}_{0.28})(\text{Al}_{0.61}\text{M}_{0.3}^{3+}\text{Mg}_{0.08})\text{Al}(\text{M}_{0.72}^{3+}\text{M}_{0.20}^{2+}\text{Al}_{0.08})\text{Si}_3\text{O}_{13}\text{H}$ и $(\text{Ca}_{0.80} \cdot \text{Mn}_{0.20}^{2+})(\text{Ca}_{0.91}\text{Sr}_{0.04}\text{REE}_{0.05})(\text{Al}_{0.77}\text{M}_{0.22}^{3+}\text{Mg}_{0.01})\text{Al}(\text{M}_{0.96}^{3+}\text{M}_{0.04}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{13}\text{H}$ (где $\text{M} = x \text{ Mn} + y \text{ Fe}$). Как видно из приведенных формул, в пьмонтите из Альп в позицию А2 входит существенное количество REE (преимущественно лантана), но, однако, еще недостаточное для отнесения минерала к алланиту, так как в А2 все-таки сохраняется преобладание кальция над редкими землями. Другое существенное отличие редкоземельного пьмонтита от христовита заключается в заполнении позиций М. У пьмонтита две октаэдрические позиции М1 и М2 заселены преимущественно алюминием, у христовита же только одна позиция М2 занята алюминием, т. е. соотношение между пьмонтитом и христовитом в этом смысле такое же, как между диссакиситом и долласейтом. Позиция М3 у пьмонтита в отличие от христовита занята в большей степени трехвалентным марганцем, хотя некоторое количество двухвалентных катионов, как это показало

Таблица 3

**Сравнительная характеристика христовита-(Ce)
и долласейта-(Ce)**
Comparative characteristics of khristovite-(Ce) and dollaseite-(Ce)

Характеристика	Христовит-(Ce)	Долласейт-(Ce)
Формула	(Ce, REE)REE(Mg, Fe)MnAl Si ₃ O ₁₁ (OH)(F, O)	CaREEMg ₂ AlSi ₃ O ₁₁ (OH)F
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P2₁/m</i>	<i>P2₁/m</i>
<i>a</i>	8.903 (6)	8.934 (18)
<i>b</i>	5.748 (3)	5.721 (7)
<i>c</i>	10.107 (7)	10.176 (22)
β , град	113.41 (5)	144.31 (12)
Плотность, г/см ³	4.05	3.9
Оптический знак	(—)	(—)
—2 <i>V</i>	83°	
<i>N_g</i>	1.803	1.733
<i>N_m</i>	1.790	1.718
<i>N_p</i>	1.773	1.715
Главные линии порошкограммы	3.52 (4), 2.91 (10), 2.73 (7), 2.63 (8)	3.52 (20), 2.915 (100), 2.852 (30), 2.709 (70)
MgO, мас. %	2.1—3.4	13.1
MnO, мас. %	11.6—16.8	Нет

изучение редкоземельного пьомонтита из Альп, может входить и в эту позицию. Указанная находка редкоземельного пьомонтита в Италии подтвердила возможность существования твердого раствора между пьомонтитом и марганцевым алланитом, но вопрос о возможности существования твердого раствора между пьомонтитом и христовитом на настоящий день остается открытым.

Интересно отметить, что во время рассмотрения минерала в КНМ ММА вышла в свет работа В. Н. Смольяниновой и В. Х. Наседкиной (1991) о находке в рудах месторождения Прозрачное Горного Алтая алланита с необычно высоким содержанием марганца. Судя по приведенным в работе описаниям, минерал с Алтая весьма близок к христовиту-(Ce), отличаясь от него еще более высокими содержаниями марганца и тем, что в материале под № 4 и 5 лантан преобладает над церием. К сожалению, приведенные в работе данные (существенный избыток кремния против приводимых авторами формул, отсутствие данных по фтору, некоторые различия в порошкограмме, особенно в малоугловой области, неопределенность с валентностью марганца в минерале) не позволяют однозначно диагностировать минерал. Если последующие исследования покажут идентичность минерала с Алтая под № 1, 2 и 3 христовиту-(Ce), то эта находка будет еще более интересна тем, что под № 4 и 5 В. Н. Смольянинова и В. Х. Наседкина описывают, возможно, новый минерал — лантановый аналог христовита, который мог бы получить название христовит-(La).

Образцы с христовитом-(Ce) переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН и музей Ильменского заповедника. Авторы благодарят за помощь В. Ю. Карпенко, А. Н. Мохова, Д. И. Белаковского, В. Н. Валуева и М. В. Румянцев.

Список литературы

- Смольянинова В. Н., Наседкина В. Х. Ортит с необычно высоким содержанием марганца // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 6. С. 149—154.
- Соколова Е. В., Надежина Т. Н., Паутов Л. А. Кристаллическая структура нового природного силиката марганца из группы эпидота // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 2. С. 330—333.
- Bonazzi P., Garbarino C., Menchetti S. Crystal chemistry of piemontites: REE-bearing piemontite from Monte Brugiana, Alpi Apuane, Italy // Eur. J. Miner. 1992. 4. N 1. P. 23—33.
- Mandarino J. A. Gladstone — Dale relationship part IV. The compatibility concert and its application // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441—450.
- Peacor D. R., Dunn P. J. Dollaseite-(Ce) (magnesium orthite redefined): Structure refinement and implications for $F + M^{2+}$ substitutions in epidote-group minerals // Amer. Miner. 1988. Vol. 73. P. 838—842.

Музей Ильменского заповедника
• Миасс
Институт геохимии и аналитической химии
(ГЕОХИ) РАН
Москва
Московский университет

Поступила в редакцию
1 декабря 1992 г.

NEW MINERALS RECENTLY APPROVED BY THE COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERAL NAMES INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION

The information given here is provided by the Commission on New Minerals and Mineral Names, I. M. A. for comparative purposes and as a service to mineralogists working on new species.

Each mineral is described in the following format:

- IMA No. (any relationship to other minerals)
- Chemical Formula
- Crystal system, space group
- unit cell parameters
- Colour; lustre; diaphaneity.
- Optical properties.
- Strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern.

The names of these approved species are considered confidential information until the authors have published their descriptions or released information themselves.

NO OTHER INFORMATION WILL BE RELEASED BY THE COMMISSION.

J. A. Mandarino, Chairman
Commission on New Minerals and Mineral Names
International Mineralogical Association