

# Кричтонит и его семейство: история открытия двух новых минералов

Р.К.Расцветаетаева

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН (Москва, Россия)

Минералы группы кричтонита — сложные оксиды, которые описываются общей формулой:  $^{xII}M_0^{VI}M_1^{IV}M_2^{VI}M_3^{VI}M_4^{VI}M_5^{VI}O_{38}$ , где  $M_0 = \text{Ba, K, Pb, Sr, La, Ce, Na, Ca}$ ;  $M_1 = \text{Mn}^{2+}, \text{Y, U, Fe}^{2+}, \text{Zr, Ca, Sc}$ ;  $M_2 = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg, Zn}$ ;  $M_3 = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr, V, Mn}^{3+}, \text{Al}$ ; позиции  $M_4$  и  $M_5$  заняты преимущественно атомами Ti. В группу кричтонита входят 16 минералов с параметрами тригональной ячейки  $a \sim 10 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 21 \text{ \AA}$ , пространственная группа  $R\bar{3}$ . Два из них — альмейдаит из месторождения в Бразилии и сарановскит из месторождения хромитов на Среднем Урале — открыты при нашем участии.

**Ключевые слова:** группа кричтонита, оксиды сложного состава, новые минералы, кристаллическая структура, альмейдаит, сарановскит.

Посвящается памяти  
Олега Константиновича Иванова

**М**инералы группы кричтонита — сложные оксиды, которые описываются общей формулой:  $^{xII}M_0^{VI}M_1^{IV}M_2^{VI}M_3^{VI}M_4^{VI}M_5^{VI}O_{38}$ , где  $M_0 = \text{Ba, K, Pb, Sr, La, Ce, Na, Ca}$ ;  $M_1 = \text{Mn}^{2+}, \text{Y, U, Fe}^{2+}, \text{Zr, Ca, Sc}$ ;  $M_2 = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg, Zn}$ ;  $M_3 = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr, V, Mn}^{3+}, \text{Al}$ ; позиции  $M_4$  и  $M_5$  заняты преимущественно атомами Ti. Римскими цифрами обозначены координационные числа катионов. Кричтониты характеризуются необычным разнообразием состава. Систематически присутствуют только Ti, Fe и O, причем атомов Ti приходится от 10 до 16 на формулу. Группа включает 16 утвержденных минеральных видов, которые кристаллизуются в ромбоэдрической симметрии (пространственная группа  $R\bar{3}$ ) с параметрами ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке  $a \sim 10 \text{ \AA}$  и  $c \sim 21 \text{ \AA}$ . В современной литературе приняты обозначения позиций через букву M с номерами от 0 до 5 [1, 2]. Позже стали учитывать и некоторые другие позиции. Номенклатура группы основана на комбинации доминирующих катионов в позициях. Ранее мы изучали альмейдаит — минерал с высоким со-



**Рамиза Кераровна Расцветаетаева**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий 85 минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».  
e-mail: rast.crys@gmail.com

держанием цинка в  $M_2$ -позиции, который был утвержден в качестве нового минерального вида. А недавно исследовали новый минерал сарановскит с высоким содержанием хрома в  $M_3$ -позиции из месторождения хромитовых руд на Среднем Урале.

Структура всех членов группы содержит слои из M-полиэдров, расположенные перпендикулярно длинной оси c на разных уровнях. Первый слой на уровне 0.06 образуют октаэдры  $M_4$  и  $M_5$ , связанные ребрами в 6-членные кольца, которые объединяются тремя вершинами  $M_2$ -тетраэдров. Второй слой находится на уровне 0.16. Он образован  $M_3$ -октаэдрами, также связанными ребрами

в 12-членные кольца, в центре которых располагается более крупный M1-октаэдр. Эти слои сдвигаются в соответствии с матрицей R-решетки и, чередуясь вдоль оси *c*, соединяются друг с другом гранями октаэдров. При этом они образуют каркас, в полостях которого в позиции M0 размещаются крупные катионы, формирующие 12-вер-

шинные полиэдры (рис.1). Катионы распределяются по шести структурным позициям, а индивидуальность минералов определяется катионами, доминирующими в этих позициях.

Но что находится в крупных и мелких полиэдрах? Особенно в M1-, M3-, M4- и M5-октаэдрах, которые так похожи друг на друга?

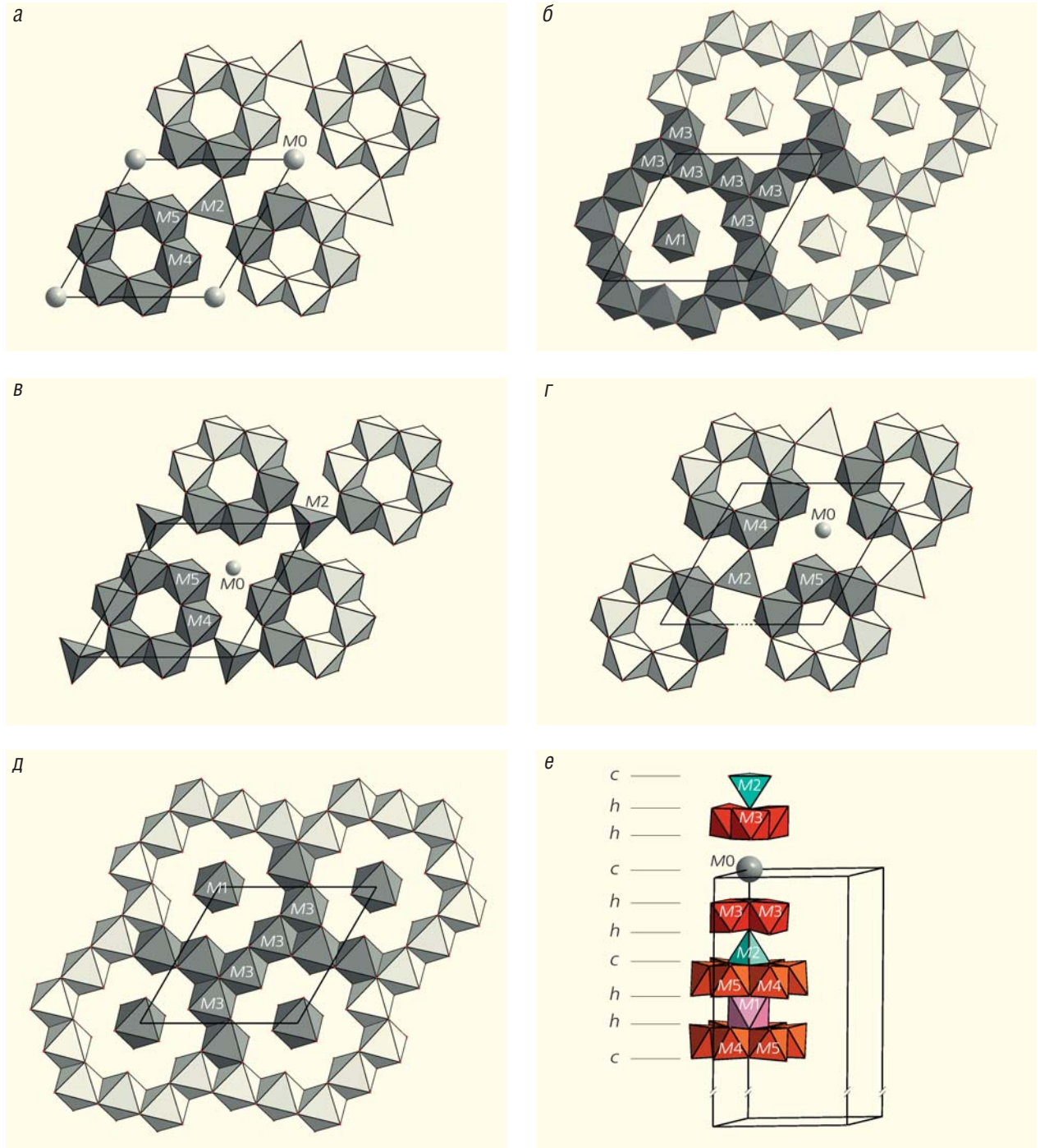


Рис.1. Слоистые фрагменты структуры минералов группы кричтонита на уровнях *c* ~ 0.06 (а), 0.16 (б), 0.26 (в), 0.39 (г) и 0.49 (д) соответственно; укладка слоев из M0—M5-полиэдров вдоль оси третьего порядка (е).

### Кто здесь главный?

Если с определенной степенью достоверности можно говорить о составе позиций  $M0$ ,  $M1$  и  $M2$ , то для  $M3$ – $M5$  установить распределение титана и ряда других катионов весьма проблематично. Они обладают сходной рассеивающей способностью и практически одинаковыми расстояниями  $M$ – $O$  в октаэдрах при близких значениях ионных радиусов (от  $rV^{5+} = 0.54$  до  $rTi^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$ ) [3]. Поэтому чаще всего в формулах минералов данной группы состав в  $M3$ – $M5$ -позициях приводится суммарно. Первоначально формула семейства кричтонита имела вид  $AM_{21}O_{38}$ , а все катионы делились на две группы: мелкие  $M$ -катионы, преимущественно  $Ti$  и  $Fe$ , и крупные  $A$ -катионы –  $Pb$  и  $Sr$ . Мелкие катионы заполняли октаэдры и тетраэдр, а крупные помещались в 12-вершинник. Главными считались крупные катионы. По признаку доминирования крупного катиона ( $Sr$ ,  $Pb$ ,  $Ba$ ,  $Ca$ ,  $Na$ ,  $K$  и  $REE$ ) выделены восемь минеральных видов: кричтонит, сенаит, линдслейит, лаврингит, ландауит, матиасит, давидит-( $La$ ) и давидит-( $Ce$ ) соответственно. Сравнительная характеристика минералов группы кричтонита с изученными структурами приводится в табл.1. Индивидуальность минералов определяется катионами, доминирующими в четырех ключевых позициях. Кроме кричтонита и сенаита, открытых более 150 лет назад, остальные минералы найдены и изучены за последние 50 лет. В 1970 г. группа кричтонита состояла из трех минералов – кричтонита, сенаита и давидита.

**Кричтонит**  $(Sr,La,Ce,Y)(Ti,Fe^{3+},Mn)_{21}O_{38}$  почти 250 лет назад описан Дж.Л.Бурноном, который нашел его на месторождении во Франции. Но лишь 50 лет назад в его составе обнаружили титан, двух- и трехвалентное железо, а также установили его принадлежность к ромбоэдрической симметрии. Позже были определены также параметры ячейки и структура [9], которая оказалась сходной со структурой сенаита [10] и давидита [8]. Выяснилось также, что  $M0$ -позиция занята атомами стронция с небольшой примесью редкоземельных атомов и свинца. Минерал назван в честь шотландского физика и коллекционера минералов А.Кричтона.

**Сенаит**  $Pb(Ti,Fe,Mn)_{21}O_{38}$  назван в честь профессора Дж. да Коста Сена из Ору-Прету в Бразилии.  $M0$ -позиция в структуре минерала занята атомами свинца с примесью редкоземельных элементов и стронция [10].

Таким образом, кричтонит и сенаит – крайние члены твердых растворов стронция и свинца.

Минералы группы кричтонита часто метамиктны из-за примесей радиоактивных элементов, ко-

торые разрушают кристаллическую решетку. Разупорядоченный сенаит с повышенным содержанием урана ( $U$ -сенаит) найден в провинции Пиццо-Червандоне (Италия). Особенность его структуры – наличие дополнительных позиций  $M6$ – $M9$ , которые находятся на коротких расстояниях от основных  $M$ -позиций и статистически заполнены на 10% [16]. Авторы работы считают, что в структуре минерала в пределах одной плотнейшей упаковки атомов кислорода статистически присутствуют два домена – основной и дополнительный (с 10% занятости).

**Давидит-( $La$ )** и **давидит-( $Ce$ )**  $(La,Ce)(Y,U)(Ti,Fe^{3+})_{20}(O,OH)_{38}$  впервые найдены в Южной Австралии, описаны и названы в 1906 г. Это редкоземельный минерал титана и железа. В отличие от акцессорных минералов (ловрингита, сенаита, кричтонита и ландауита), давидит широко распространен в разнообразных породах – от метаморфических до гидротермальных. Из-за высокого содержания урана он метамиктный. Для изучения рентгеноструктурным анализом образец из Аризоны был перекристаллизован при нагревании до  $920^\circ C$  в течение двух часов [8]. Двухвалентное железо в нем доминирует в  $M2$ -тетраэдре, а трехвалентное – в  $M3$ -октаэдре, что характерно для большинства членов группы, отличие же минерала – в преобладании редкоземельных элементов в  $M0$ -полиэдре.

**Ландауит**  $NaMnZn_2(Ti,Fe)_6Ti_{12}O_{38}$  открыт в породах Прибайкальского щелочного комплекса

Таблица 1

Доминирующие компоненты ключевых позиций в структурах минералов группы кричтонита

Минерал	Металл	Ключевые позиции			Ссылки
		$M1$	$M2$	$M3$	
Ландауит	Na	$Mn^{2+}$	Zn	Ti	[4]
Лаврингит	Ca	Zr	Mg	$Fe^{3+}$	[5]
Линдслейит	Ba	Zr	Mg	$Cr^{3+}$	[6]
Матиасит	K	Zr	Mg	$Cr^{3+}$	[7]
Давидит-( $La$ )	La	Y	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	[8]
Давидит-( $Ce$ )	Ce	Y	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	[8]
Кричтонит	Sr	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	[9]
Дессоит-( $Y$ )	Sr	Y	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	[1]
Сенаит	Pb	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	[10]
Грамаччиолиит-( $Y$ )	Pb	Y	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	[11]
Клейсонит	Pb	$U^{4+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{2+}$	[12]
Пазероит	Pb	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$V^{5+}$	[2]
Мапиквиоит	Sr	$U^{4+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	[13]
Альмейдаит	Pb	$Mn^{2+}$	Zn	$Fe^{3+}$	[14]
Сарановскит	Sr	Ca	$Fe^{2+}$	$Cr^{3+}$	[15]

Примечание:  $M4$ - и  $M5$ -позиции во всех минералах группы содержат преимущественно  $Ti$ .

Бурпала А.М.Портновым и назван в честь известного советского физика Л.Д.Ландау [17]. Долгое время ландауиту не везло. Сначала новому титановому минералу ошибочно приписали моноклинную ячейку [17]. Позже получили неверную модель структуры из вытянутых октаэдров и тетрагональных пирамид, которые объединяются вершинами в цепочки и гранями в ленты [18]. Возможно, авторы изучали не ландауит, а неизвестный минерал. И лишь И.Е.Грей и Б.М.Гейтхауз установили его изоструктурность с минералами группы, от которых он отличается тем, что в  $M0$ -позиции доминируют атомы натрия [4].

*Ловерингит*  $(Ca,Ce)(Ti,Fe^{3+},Cr,Mg)_{21}O_{38}$  [5] найден в интрузивных породах Западной Австралии и назван в честь Дж.Ф.Ловеринга, геохимика из Австралийского национального университета (Канберра). Минерал также оказался метамиктным из-за содержащегося в нем радиоактивного урана (примерно 0.2 вес.%  $UO_2$ ). После термической обработки кристалла рентгеноструктурным анализом было установлено, что ловерингит изоструктурен кричтониту и сенаиту, а средние расстояния в октаэдрах трех структур очень близки. Только  $M1$ -позиция в нем вместо крупных двухвалентных катионов марганца занята более мелким четырехвалентным цирконием. Но главное отличие минерала — состав  $M0$ -позиции. Ее особенность в том, что, несмотря на разные размеры крупных катионов (от 1.49 Å для Pb до 1.39 Å для Ca и Na), средние расстояния  $M0-O$  практически не меняются: 2.82(2) Å у сенаита и ландауита и 2.79(1) Å у кричтонита и ловерингита.

*Линдслейит*  $(Ba,Sr)(Ti,Cr,Fe,Mg,Zr)_{21}O_{38}$  [6] и *матиасит*  $(K,Ca,Sr)(Ti,Cr,Fe,Mg)_{21}O_{38}$  найдены в виде черных кристаллов в кимберлитовых породах Южной Африки, которые формировались под высоким давлением [7, 10]. Минералы образуют твердые растворы Ba—Sr и K—Ca соответственно. Ba на 70% замещает Sr в кричтоните, а K замещает 67% Ca в ловерингите. В виде небольших примесей присутствуют также Na, Pb и REE.

### А чем хуже $M1$ ?

Со временем оказалось, что ранее принятой номенклатуры, основанной на различиях в составе  $M0$ -катионов, недостаточно для полного охвата минералогического разнообразия группы кричтонита. И тогда впервые обратили внимание на октаэдр  $M1$ , кото-

рый находится в центре 12-членных колец. Он обладает большими размерами ( $M-O = 2.20$  Å) по сравнению с остальными октаэдрами ( $M-O = 1.98$  Å) и отличается от них высокой симметричностью. Октаэдр подходит для размещения в нем крупных октаэдрических катионов (табл.2).

*Клейсонит*  $(Pb,Sr)(U^{4+},U^{6+})(Fe^{2+},Zn)_2(Ti,Fe^{3+},Fe^{2+})_{18}(O,OH)_{38}$  найден в метаморфизованных породах Альп на западе Швейцарии в виде черных таблитчатых кристаллов диаметром 2–3 см и назван по месту находки. В его состав входит уран, и поэтому частично метамиктный минерал исследовался после термообработки при 800°C.

В течение многих лет минералы группы кричтонита, содержащие уран, описывались под разными именами: миромирит, плюмбодавидит, ураножелезистый давидит, ураножелезистый сенаит и, наконец, романит. И только в 2005 г. клейсонит в соответствии с номенклатурой группы кричтонита был признан ее урановым представителем (11-м по счету членом группы) [12].

*Грамаччиолит-(Y)*  $(Pb,Sr)(Y,Mn)Fe_2(Ti,Fe)_{18}O_{38}$  найден в виде черных пластинчатых кристаллов размером в 1 мм вместе с диссоитом-(Y) и сенаитом в долине Стура, в итальянском Пьемонте. Назван он в честь профессора Миланского университета, коллекционера минералов К.М.Грамаччиоли. Минерал постигла та же участь, что и клейсонит. В течение нескольких лет на основе порошкограммы и качественного химического анализа его ошибочно относили к давидиту. К тому же в нем находили рений. И лишь более детальное исследование показало, что никакого рения в его составе нет, а по сочетанию Pb в  $M0$ -позиции и Y в  $M1$ -позиции он — новый представитель семейства кричтонита [11].

*Дессоит-(Y)*  $(Sr,Pb)(Y,U)(Ti,Fe^{3+})_{20}O_{38}$  найден в полостях кальцитовых жил в районе Апуанских Альп в итальянской Тоскане. Этот образец, изученный П.Орланди с коллегами [1], назван в па-

Таблица 2

Средние  $M-O$ -расстояния в структуре минералов группы кричтонита

Минерал	Расстояние $M-O$ , Å					
	$M0$	$M1$	$M2$	$M3$	$M4$	$M5$
Кричтонит	2.792	2.205	1.972	2.006	1.969	1.967
Сенаит	2.817	2.227	1.996	1.998	1.976	1.964
Ловерингит	2.789	2.166	1.994	1.983	1.971	1.970
Ландауит	2.822	2.211	1.963	1.997	1.973	1.969
Давидит	2.769	2.243	1.981	2.010	1.975	1.972
Матиасит	2.832	2.136	1.981	1.980	1.978	1.971
Дессоит	2.814	2.194	1.938	2.011	1.990	1.983

мать профессора минералогии из Университета Пизы Г.Дессо — знатока месторождений Тосканы. Минерал содержит радиоактивные элементы и плохо раскристаллизован. Для расшифровки структуры его нагревали до 1000°C в течение 24 ч. Аналогично U-сенаиту в структуре дессоита найдено разупорядочение катионов по дополнительным M6—M9 позициям. Октаэдры M6—M9 имеют общие грани с M0—M5-полиэдрами, а заполняющие их катионы из-за коротких расстояний между ними присутствуют статистически.

Позиция M6 ранее была найдена также в матиасите, а позже и в альмейдаите [7, 14]. Чтобы отличить дессоит от кричтонита (оба Sr-доминантные в M0-позиции) и от давидита (оба Y-доминантные в M1-позиции), потребовалась комбинация состава в обеих позициях. Таким образом, дессоит — промежуточный член между ними, и его можно описать и как (Y,U)-вариант кричтонита, и как (Sr,Pb)-вариант давидита.

*Матиквируит* (Sr,Pb)(U,Y)Fe<sub>2</sub>(Ti,Fe<sup>3+</sup>)<sub>18</sub>O<sub>38</sub>, также из Апуанских Альп, отличается от Sr-представителей группы (кричтонита и дессоита) заполнением M1-позиции ураном вместо марганца и иттрия [13].

## M2-тетраэдр — визитная карточка альмейдаита

Когда варианты сочетаний состава в M0- и M1-позициях исчерпались, обратили внимание на M2-тетраэдр. В нем могли находиться различные более мелкие катионы. И тут нам повезло. Коллега из Института геохимии в Минас-Жерайсе (Бразилия) Л.А.Д.Менезес Филхо попросил нас изучить структуру минерала, найденного им на месторождении близ г.Нову-Оризонти в бразильском штате Баия.

Черные кристаллы, как у большинства кричтонитов, были найдены в ассоциации с кварцем, рутилом, анатазом, гематитом и ксенотимом-(Y). Отличались они от таблитчатых кристаллов других минералов округлой формой (рис.2).

Особенность химического состава этого минерала — повышенное содержание Zn и Pb. Его химическая формула определена на основе данных локального рентгеноспектрального анализа (Pb<sub>0.59</sub>Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.04</sub>La<sub>0.03</sub>)(Ti<sub>13.02</sub>Fe<sub>5.30</sub><sup>3+</sup>Zn<sub>1.43</sub>Mn<sub>0.69</sub>Y<sub>0.46</sub>)(O,OH)<sub>38</sub>. Согласно ИК-спектру, в минерале присутствуют группы OH, проявляясь в виде слабого пика при 3340 см<sup>-1</sup>. По данным мёссбауэровской спектроскопии, почти все железо находится в трехвалентном состоянии.

Дифракционный эксперимент получен нами в полной сфере обратного пространства на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Oxford Dif-

fraction с CCD-детектором. Параметры тригональной ячейки:  $a = 10.4359(2)$ ,  $c = 21.0471(4)$  Å, пространственная группа R3̄. Часть рефлексов имеет размытую форму — как следствие метамиктности кристалла: произошло его частичное радиационное повреждение из-за содержания малых количеств тория. Структурная модель получена методом «charge flipping» и уточнена до  $R = 3.9\%$  с использованием 2110 рефлексов с  $F > 3\sigma(F)$ .

Задача распределения катионов в позициях на разных этажах структуры поначалу казалась не имеющей решения, так как осложнялась тем, что большинство катионов близки по размерам и атомному весу и заселяют свои позиции лишь частично. К тому же расстояния катион—анион в октаэдрах этих элементов изменяются в узких пределах (от 2.0 до 2.2 Å) и не могут служить подсказкой при распределении катионов по позициям.

С первой позицией никаких проблем не возникло, поскольку она занята крупными катионами Pb и Sr со средними расстояниями M0—O = 2.84 Å. Самые большие октаэдрические катионы Mn<sup>3+</sup> ( $r_{Mn} = 0.67$  Å) и Y ( $r_Y = 0.9$  Å) располагаются в M1-полиэдре со средним расстоянием 2.2 Å. Трудности возникли с октаэдрами M3—M5, в которых группируются катионы с близкими ионными радиусами:  $r_{Fe^{3+}} = 0.55$ ,  $r_{Ti^{4+}} = 0.605$  Å. С учетом того что атомы Ti, как правило, смещаются из центра октаэдра к одной из апикальных вершин, мы разместили их в позициях M4 и M5 с расстояниями катион—анион в пределах 1.87–2.2 и 1.88–2.1 Å соответственно. Позицию M3 с более равномерным распределением



Рис.2. Кристалл альмейдаита размером 23 мм.

связей центрального атома с атомами кислорода и средним расстоянием катион—анион 2.0 Å заняли главным образом атомы Fe с примесью оставшихся атомов титана и небольшого количества трехвалентного марганца.

Самый мелкий катион Zn был однозначно помещен в M2-тетраэдр со средним расстоянием Zn—O = 1.95 Å. Хотя оно и сравнимо с расстояниями в M3—M5-октаэдрах (см. табл.2), мы учли приверженность атомов цинка к тетраэдрической координации. Однако на коротком расстоянии (1.26 Å) от M2-позиции возникла дополнительная M6-позиция, которая находится в Fe-октаэдре со средним расстоянием Fe—O = 2.1 Å. Это приводит к статистическому заполнению обеих позиций атомами Fe<sup>2+</sup> и Zn соответственно. Цинка оказалось гораздо больше, и главная позиция была заселена на 75%. Основные особенности состава и структуры альмейдаита отражены в его кристаллохимической формуле (Z = 3):  $XIII(Pb_{0.6}Sr_{0.1})^{VI}(Mn_{0.6}^{2+}Y_{0.4})^{IV}[Zn_{1.5}^{VI}Fe_{0.5}^{2+}]^{VI}(Ti_{13.4}Fe_{4.4}Mn_{0.2}^{3+})(O,OH)_{38}$ , где римскими цифрами обозначены координационные числа катионов, а скобками выделен состав полиэдров. Найденное распределение катионов по позициям структуры показано на рис.3.

Следующим шагом стала интерпретация индивидуальности минерала по отношению к остальным членам группы. Как видно из табл.1, цинк присутствует в тетраэдрической позиции M2 в ландауите. Он найден также в нескольких других минералах вместе с железом, в том числе и в сенаите. Однако только в ландауите и в альмейдаите эта позиция — цинк-доминантная. Сходство альмейдаита с ландауитом прослеживается и в составе остальных позиций, за исключением M0, которую в лан-

дауите занимает натрий при участии атомов свинца, а в альмейдаите — свинец с примесью стронция.

Таким образом, альмейдаит представляет собой Zn-аналог сенаита и Pb-аналог ландауита, а найденная в его структуре позиция M6 сближает его с U-сенаитом. Новый минерал мы назвали в честь профессора Ф.Ф.Маркуса де Альмейда (1916–2013) — члена Академии наук Бразилии, внесшего большой вклад в изучение геологии Южной Америки. Минерал утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК) 1 июня 2013 г. (№2013–020). Голотипный образец альмейдаита хранится в музее Института геохимических наук Университета Сан-Паулу (№DR744).

Минерал и его имя настолько понравились коллегам из десятка университетов и институтов Бразилии, что они пожелали быть соавторами этого открытия. Мы не успели и глазом моргнуть, как оказались в компании из 17 (!) авторов нашей статьи, и для нас так и осталось загадкой, какой вклад в изучение и открытие минерала внесли 12 из них [20].

### И M3-позиция тоже важна

С развитием экспериментальной техники и вычислительных методов рентгеноструктурного анализа стало возможным получить более детальное распределение катионов в M-позициях структуры, в частности в M3—M5-октаэдрах. Ранее они рассматривались совместно как преимущественно титановые, а впоследствии M3-позиция стала выделяться как преимущественно железистая,

*Пазероит*  $PbMn^{2+}(Mn^{2+},Fe^{2+})_2(V^{5+},Ti,Fe^{3+},\square)_{18}O_{38}$  найден в окаменелостях шахты Молинелло (Ита-

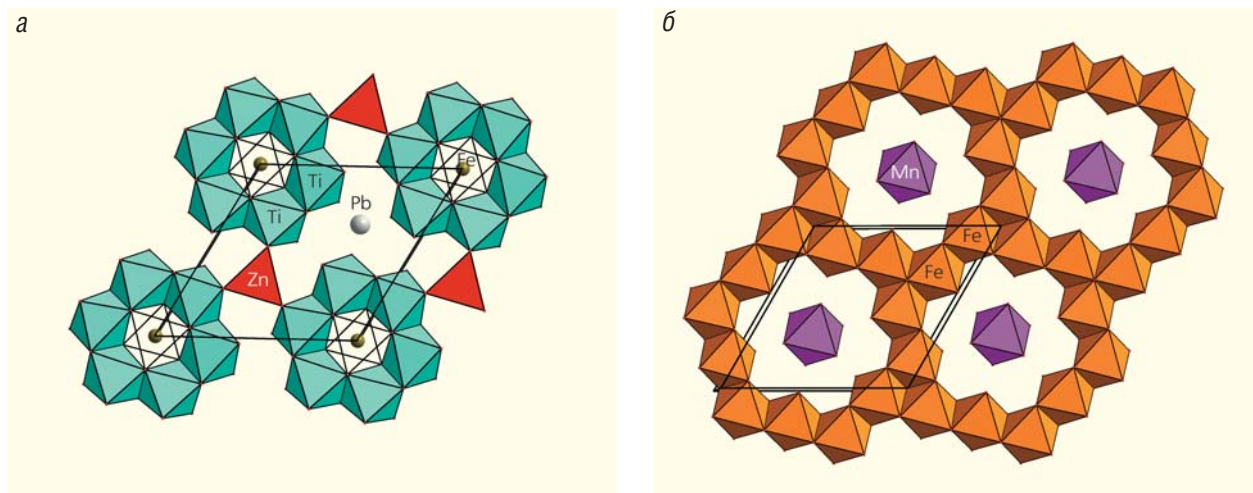


Рис.3. Полиэдрические слои структуры альмейдаита в проекции на (001) на уровнях  $c \sim 0.06$  (а) и  $0.16$  (б). Показаны доминирующие элементы в структурных позициях.

лия) в виде кристаллов от темно-серого до черного цвета. Назван он в честь профессора Марко Пазеро [2] за его вклад в минералогию и кристаллографию. Он открыл 12 новых минералов, в том числе два из группы кричтонита — дессоит-(Y) и грамаччиолиит-(Y). Пазеро был также членом КНМНК, а затем ее вице-президентом. Когда изучалась структура минерала, казалось, что шансов у него стать новым минеральным видом нет. Он был похож на сенаит — тот же свинец в  $M0$ -позиции, тот же марганец в  $M1$ -октаэдре и то же железо в  $M2$ -тетраэдре. А об октаэдрах  $M4$  и  $M5$  и говорить не приходится — они заведомо титановые, как у всех кричтонитов. Но тут на выручку пришел ванадий, который обошел по количеству титан и железо в октаэдре  $M3$ , и это решило судьбу пазерита как обогащенного ванадием сенаита.

### Хром и его группа поддержки

Мы тоже воспользовались  $M3$ -позицией, когда О.К.Иванов, коллега из Института геологии и геохимии УО РАН (Екатеринбург), предложил нам исследовать найденный им на Главном Сарановском месторождении хромитов на Среднем Урале потенциально новый минерал, обогащенный хромом.

Эмпирическая формула этого образца, установленная на основе данных локального рентгеноспектрального анализа, оказалась весьма сложной:  $Mg_{0.87}Ca_{0.45}Mn_{0.05}Fe_{1.98}Fe_{0.48}Sr_{0.55}Ba_{0.25}Al_{0.18}Sc_{0.18}Cr_{2.36}Y_{0.24}La_{0.10}Ce_{0.10}Pr_{0.02}Nd_{0.04}Ti_{14.07}Zr_{0.08}O_{38}$ . Дифракционный эксперимент мы получили на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction с CCD-детектором. Параметры тригональной элементарной ячейки следующие:  $a = 10.3553(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.7301(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1925.12(8) \text{ \AA}^3$ ,

$Z = 3$ , пространственная группа  $R\bar{3}$ . Кристаллическая структура решена прямыми методами по программе AREN [21].

Первоначальное распределение катионов по позициям проводилось на основе данных химического состава, с учетом сорта катиона и его кристаллохимических характеристик. С заселением позиций для самых крупных катионов Sr и Ba (среднее расстояние  $M0-O = 2.789 \text{ \AA}$ ) проблем не было. Более мелкие катионы  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  занимают  $M2$ -тетраэдр с расстоянием  $M2-O = 1.981 \text{ \AA}$ . Не было сомнений и в том, чтобы разместить наиболее крупные октаэдрические катионы Ca, Y и Ln в  $M1$ -полиэдре со средним расстоянием  $M1-O = 2.204 \text{ \AA}$ .

Трудности возникли с остальными тремя позициями —  $M3$ ,  $M4$  и  $M5$  (см. табл.2). Две из них ( $M4$  и  $M5$ ) находятся в центре близких по размерам искаженных октаэдров, в которых расстояния катион-анион изменяются от 1.86 до 2.15  $\text{ \AA}$ . И мы предположили, что они заселены только титаном, а в правильном октаэдре  $M3$  со средним расстоянием катион-анион 1.985  $\text{ \AA}$  доминируют атомы Cr и в подчиненных количествах присутствуют атомы Ti и Fe.

Найденная модель структуры уточнена до фактора расходимости  $R = 0.024$  в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 2144 отражений с  $F > 3\sigma(F)$  и смешанных кривых атомного рассеяния. Таким образом, модель структуры согласована по катионному составу, параметрам атомных смещений, межатомным расстояниям и валентностям на анионах, а низкое значение  $R$ -фактора свидетельствует о достоверном распределении катионов по позициям структуры (рис.4).

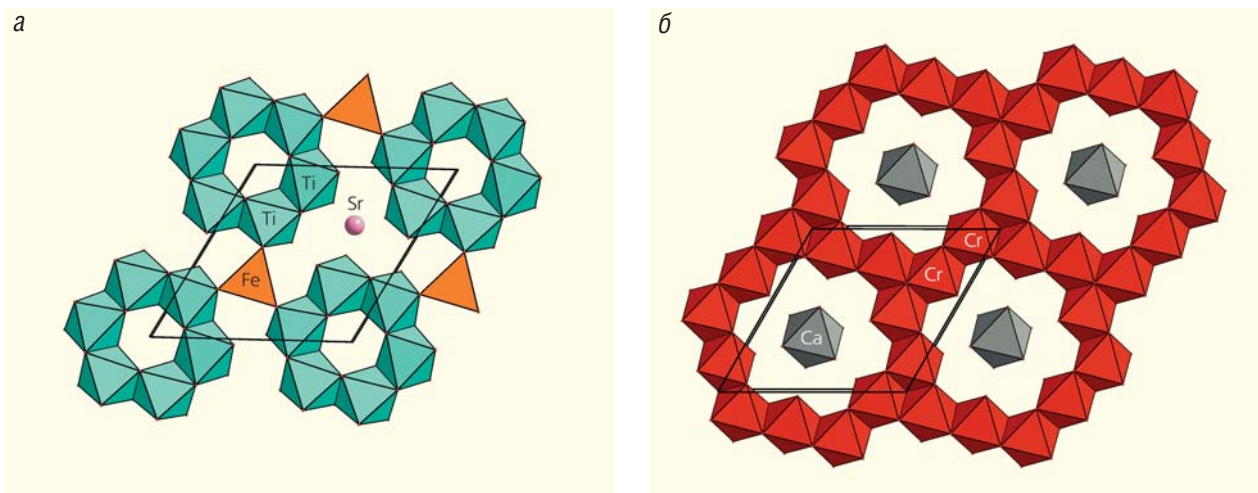


Рис.4. Полиэдрические слои структуры сарановскита в проекции на (001) на уровнях  $c \sim 0.06$  (а) и 0.16 (б). Показаны доминирующие элементы в структурных позициях.

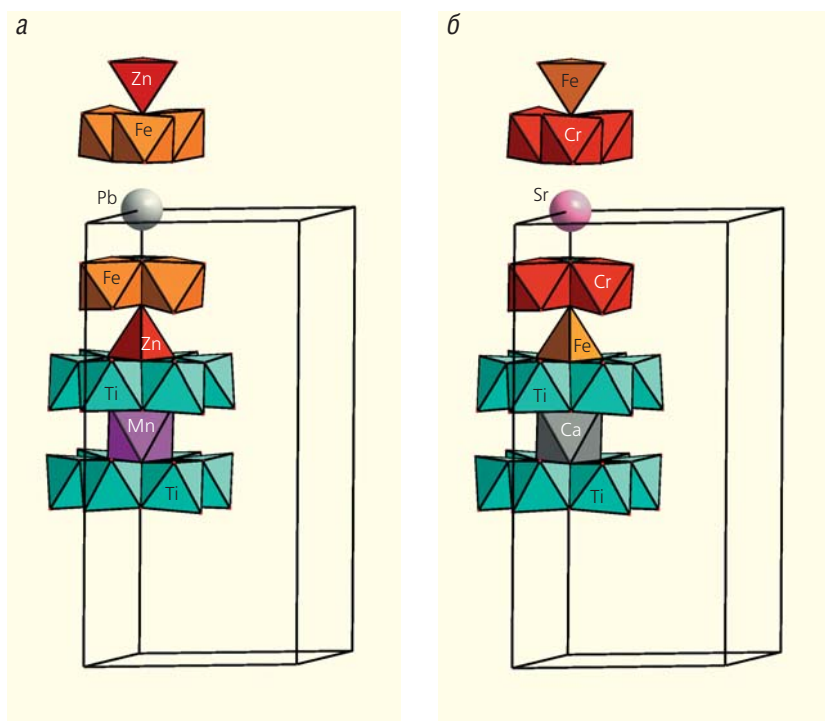


Рис.5. Чередование слоев вдоль оси третьего порядка в структуре альмейдаита (а) и сарановскита (б).

В результате наших исследований установлена кристаллохимическая формула минерала ( $Z = 3$ ):  $M^0[(Sr_{0.55}Ba_{0.25}Ln_{0.10}Ca_{0.10})^{XII}M^I[Y_{0.25}Ln_{0.16}Ca_{0.36}Fe_{0.08}^{2+}Zr_{0.10}Mn_{0.05}^{VI}]M^2[(Fe_{1.12}^{2+}Mg_{0.88})^{IV}]M^3[(Cr_{2.34}Ti_{2.28}Fe_{0.91}^{2+}Fe_{0.11}^{3+}Al_{0.18}Sc_{0.18}^{3+})^{VI}]M^4[(Ti_{5.82}Fe_{0.18}^{3+})^{VI}]M^5[Ti_{6.0}^{VI}]O_{38}$ , где  $Ln$  — лантаноиды, надстрочными индексами обозначены позиции, а римскими цифрами — координационные числа катионов. С учетом преобладающих катионов упрощенная формула нового оксида группы кричтонита имеет вид:  $SrCaFe_2^{2+}(Cr_4Ti_2)Ti_{12}O_{38}$ . Однако количества хрома в нашем образце недостаточно, чтобы он уверенно доминировал в  $M3$ -позиции.  $Sr_2O_3$  варьирует в минералах этого семейства от 1 вес.% до 18 (в линдслейите), а в нашем образце его 11%. Но тут как нельзя кстати появилось

новое правило КНМНК, по которому принимаются в расчет все элементы с одинаковой валентностью, присутствующие в данной позиции. Это сыграло на руку нашему хрому, ведь такой же заряд (+3) имеет и трехвалентное железо, и алюминий, и скандий. И хотя каждого из этих элементов немного, в сумме они увеличивают вклад хрома. Индивидуальность каждого минерального вида в группе кричтонита определяется конкретным набором доминирующих катионов в позициях  $M0$ – $M5$ . В исследованном нами минерале все доминирующие элементы (в том числе и Sr) присутствуют и в ряде других минералов группы кричтонита, однако он — первый стронциевый член этой группы с доминированием Cr среди  $M3$ -катионов.

Минерал совсем недавно утверждён КНМНК в качестве нового минерального вида (IMA №2020-015). Голотипный образец сарановскита хранится в Минералогическом музее имени А. Ферсмана в Москве (№5558/1).

В отличие от Альмейды, который успел дать согласие на предложение назвать минерал его именем, Олег Константинович Иванов ушел из жизни, не дождавшись утверждения минерала. Он успел лишь окрестить его «сарановскитом» по месту находки в знаменитом месторождении хромитов Сарановское.

Таким образом, открытые нами два новых минерала (рис.5) не только дополнили группу кричтонита, но и расширили представление о механизмах изоморфных замещений в сложных природных оксидах. ■

**Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части рентгеноструктурного анализа) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-12005) (в части кристаллохимического анализа минералов группы кричтонита). В работе использовалось оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.**

## Литература / References

1. Orlandi P., Pasero M., Duchi G., Olmi F. Dessauite,  $(Sr,Pb)(Y,U)(Ti,Fe^{3+})_{20}O_{38}$ , a new mineral of the crichtonite group from Buca della Vena mine, Tuscany, Italy. *American Mineralogist*. 1997; 82: 807–811.
2. Mills S.J., Bindi L., Cadoni M. et al. Paseroite,  $PbMn^{2+}(Mn^{2+},Fe^{2+})_2(V^{5+},Ti,Fe^{3+})_{18}O_{38}$ , a new member of the crichtonite group. *European Journal of Mineralogy*. 2012; 24: 1061–1067.
3. Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. 1976; A32: 751–767.



4. Grey I.E., Gatehouse B.M. The crystal structure of landauite,  $\text{NaMnZn}_2(\text{Ti,Fe})_6\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$ . Canadian Mineralogist. 1978; 16: 63–68.
5. Gatehouse B.M., Grey I.E., Campbell I.H., Kelly P.R. The crystal structure of loveringite — a new member of the crichtonite group. American Mineralogist. 1978; 63: 28–36.
6. Zhang J., Ma J., Li L. The crystal structure and crystal chemistry of lindsleyite and mathiasite. Geology Reviews. 1988; 34: 132–144. (In Chinese).
7. Gatehouse B.M., Grey I.E., Smyth J.R. Structure refinement of mathiasite,  $(\text{K}_{0.62}\text{Na}_{0.14}\text{Ba}_{0.14}\text{Sr}_{0.10})\text{S}_{1.0}[\text{Ti}_{12.90}\text{Cr}_{3.10}\text{Mg}_{1.53}\text{Fe}_{2.15}\text{Zr}_{0.67}\text{Ca}_{0.29}(\text{V,Nb,Al})_{0.36}]\text{S}_{21.0}\text{O}_{38}$ . Acta Crystallographica. 1983; C39: 421–422.
8. Gatehouse B.M., Grey I.E., Kelly P.R. The crystal structure of davidite. American Mineralogist. 1979; 64: 1010–1017.
9. Grey I.E., Lloyd D.J., White J.S. The structure of crichtonite and its relationship to senaite. American Mineralogist. 1976; 61: 1203–1212.
10. Grey I.E., Lloyd D.J. Crystal structure of senaite. Acta Crystallographica. 1976; B32: 1509–1513.
11. Orlandi P., Pasero M., Rotiroli N. et al. Gramaccioliite-(Y), a new mineral of the crichtonite group from Stura Valley, Piedmont, Italy. European Journal of Mineralogy. 2004; 16: 171–175.
12. Wulser P.A., Meisser N., Brugger J. et al. Cleusonite,  $(\text{Pb,Sr})(\text{U}^{4+},\text{U}^{6+})(\text{Fe}^{2+},\text{Zn})_2(\text{Ti,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_{18}(\text{O,OH})_{38}$ , a new mineral species of the crichtonite group from the western Swiss Alps. European Journal of Mineralogy. 2005; 17: 933–942.
13. Biagioni C., Orlandi P., Pasero M. Mapiquiroite,  $(\text{Sr,Pb})(\text{U,Y})\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{38}$ , a new member of the crichtonite group from the Apuan Alps, Tuscany, Italy. Europ. J. Mineral. 2014; 26: 427–437.
14. Расцветоваева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура альмейдаита — нового члена группы кричтонита. Докл. АН. 2014; 455(4): 416–420. [Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Chukanov N.V. Crystal structure of almeidaite — a new crichtonite-group member. Doklady Akademii Nauk. 2014; 455(4): 416–420. (In Russ.)]
15. Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Kazheva O.N., Ivanov O.K. et al. Saranovskite,  $\text{SrCaFe}_2^+(\text{Cr}_4\text{Ti}_2)\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$ , a new crichtonite-group mineral. Phys. Chem. Minerals. 2020. In press.
16. Armbruster Th., Kunz M. Cation arrangement in an unusual uranium-rich senaite: crystal structure study at 130 K. European Journal of Mineralogy. 1990; 2: 163–170.
17. Портнов А.М., Николаева Л.Ю., Столярова Т.И. Новый титановый минерал ландауит. Доклады АН СССР. 1966; 166: 1420–1421. [Portnov A.M., Nikolayeva L.Y., Stolyarova T.I. A new titanium mineral, landauite. Doklady Akademii Nauk SSSR. 1966; 166: 1420–1421. (In Russ.)]
18. Николаева Л.Е., Белов Н.В. Кристаллическая структура ландауита. Доклады АН СССР. 1970; 190: 1098–1100. [Nikolayeva L.E., Belov N.V. Crystal structure of landauite. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1970; 190: 1098–1100 (In Russ.)]
19. Haggerty S.E., Smyth J.R., Erlank A.J. et al. Lindsleyite (Ba) and mathiasite (K): two new chromium-titanates in the crichtonites series from the upper mantle. American Mineralogist. 1983; 68: 494–505.
20. Menezes Filho L.A.D., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Pekov I.V., Chaves M.L.S.C., Richards R. P., Atencio D., Brandzo P.R.G., Scholz R., Krambrock K., Moreira R.L., Guimaraes F.S., Romano A.W., Persiano A.C., de Oliveira L.C.A., Ardisson J.D. Almeidaite,  $\text{PbZn}_2(\text{Mn,Y})(\text{Ti,Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{37}(\text{OH,O})$ , a new crichtonite-group mineral, from Novo Horizonte, Bahia, Brazil. Miner. Mag. 2015; 79(2): 269–283.
21. Андрианов В.И. AREN-85 — система кристаллографических программ Рентген на ЭВМ NORD, SM-4 и ЕС. Кристаллография. 1987; 32(1): 228–231. [Andrianov V.I. AREN-85 system of crystallographical programs Rentgen for EVM NORD, SM-4 and EC. Crystallography Repts. 1987; 32(1): 228–231. (In Russ.)]

## Crichtonite and Its Family: the Story of the Discovery of Two New Minerals

R.K.Rastsvetaeva  
Shubnikov Institute of Crystallography, RAS (Moscow, Russia)

Minerals of the crichtonite group are complex oxides with common chemical formula  $^{xii}M0^{vi}M1^{iv}M2_2^{vi}M3_6^{vi}M4_6^{vi}M5_6O_{38}$ , where  $M0 = \text{Ba, K, Pb, Sr, La, Ce, Na, Ca}$ ;  $M1 = \text{Mn}^{2+}, \text{Y, U, Fe}^{2+}, \text{Zr, Ca, Sc}$ ;  $M2 = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg, Zn}$ ;  $M3 = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr, V, Mn}^{3+}, \text{Al}$ ; and  $M4$  and  $M5$  positions are occupied by Ti atoms. In the crichtonite group there are 16 minerals with trigonal cell parameters  $a \sim 10 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 21 \text{ \AA}$ , space group  $R\bar{3}$ . Two of them, almeidaite from Brazil and saranovskite from a chromite mine of the Middle Urals, were discovered with our participation.

**Keywords:** crichtonite group, complex oxides, new minerals, crystal structure, almeidaite, saranovskite.