

© Н. В. ЧУКАНОВ,* д. чл. С. В. МАЛИНКО,** А. Е. ЛИСИЦЫН,** В. Т. ДУБИНЧУК,**
О. В. КУЗЬМИНА,*** А. Е. ЗАДОВ****

ФОРМИКАИТ $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

N. V. CHUKANOV, S. V. MALINKO, A. E. LISITSYN, V. T. DUBINCHUK, O. V. KUZ'MINA,
A. E. ZADOV. FORMICAITE $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$, A NEW MINERAL

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

** Всероссийский институт минерального сырья, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31

*** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, 109017, Москва, Старомонетный пер., 35

**** Всероссийский научно-исследовательский институт литейного машиностроения,
123022, Москва, Расторгуевский пер., 14

A new mineral, analog of synthetic calcium β -formiate was found out in kurchatovite-sakhaite ores in Solongo boron deposit (Buryatia) and in Novofrolovskoye copper deposit (the Urals) together with calcium borates pentahydroborite, frolovite, fedorovskite, calcite, solongoite, turneaureite and johnbaumite. Formicaite forms tabular crystals up to $30 \times 30 \times 5$ μm and their aggregates. Colour is white of light-blue, streak white, hardness on Mohs for aggregates is 1, cleavage (100) perfect. Uniaxial, positive, ω 1.553 (2), ϵ 1.573 (2). $D_{\text{meas}} = 1.9$ (1) g/cm^3 , $D_{\text{calc}} = 1.93$ (2) g/cm^3 . Tetragonal, space group $P4_12_12$, $a = 6.77$ (1) \AA , $c = 9.46$ (1) \AA , $V = 434$ (1) \AA^3 , $Z = 4$. The strongest lines of the powder diffraction pattern [d , \AA (I %) (hkl)] are: 5.54 (90) (011), 3.40 (100) (200), 3.19 (60) (021), 2.859 (80) (013), 2.196 (70) (031), 2.046 (50) (032), 1.947 (60) (132). Chemical composition (electron probe; for H and C gas chromatography of combustion products, mass %): Ca 29.80, Na 0.13, Mn 0.23, K 0.10, H 1.90, C 20.28, O (theoretical for $\text{CaH}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 49.19, total 101.63. The empirical formula is $(\text{Ca}_{0.88}\text{Na}_{0.01}\text{H}_{0.23})(\text{HCO}_2)_2$. The idealized formula is $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$. Formicaite and synthetic β -calcium formate have practically identical X-ray powder diffraction patterns with the same strongest lines as well as identical IR spectra and other physical characteristics. Type material is deposited at the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow.

Среди описанных к настоящему времени минеральных видов на долю карбоксилатных соединений приходится не более 0.5 %, причем большинство из них представлено оксалатами. Интенсивное использование в последние годы ИК-спектроскопии (в том числе фурье-спектроскопии) при исследованиях минералов привело авторов настоящей работы к выводу о том, что соли карбоновых кислот широко распространены в различных ассоциациях (гипергенных, гидротермальных, метасоматических и др.), хотя, как правило, в очень малых количествах.

Новый минерал — аналог синтетического β -формиата кальция, β - $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ — найден в курчатовито-сахайтовых рудах месторождений Солонго (Бурятия) и Новофроловское (Урал), неоднократно описанных ранее (Малинко, 1985; Малинко, Лисицын, 1997). Минерал получил название (по составу) формикаит (formicaite) и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА (ИМА № 98-030).

На месторождении Солонго формикаит входит в состав поздних гидротермальных прожилков, сложенных кальцитом, фроловитом, пентагидроборитом, гексагидроборитом и вимситом. В зальбандах прожилков отмечаются также ссайбелиит и лизардит. Вмещающая порода кроме сахайта и курчатовита содержит также федоровскит, турнорит, джонбаумит, людвицит, магнетит, сфалерит и доломит. На Новофроловском месторождении формикаит встречен в виде мономинерального прожилка в слабоскарнированном мраморе в ассоциации с пентагидроборитом, фроловитом, кальциборитом, уралборитом, кальцитом и везувианом.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 16 апреля 1998 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциацией 9 сентября 1998 г.

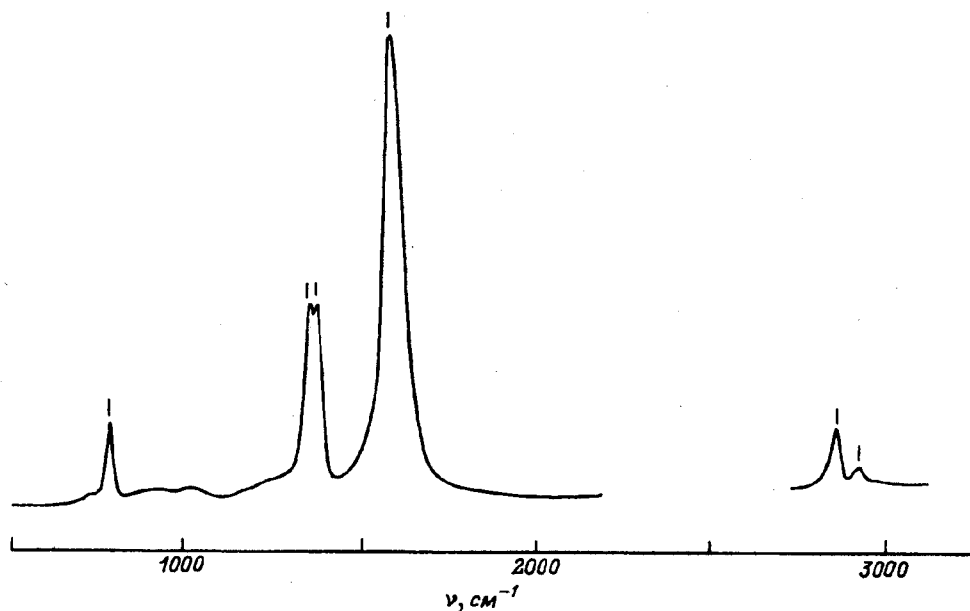


Рис. 1. ИК-спектр формиакта.

Fig. 1. IR spectrum of formicaite.

Минерал образует белые или голубоватые, порошковатые и тонкочешуйчатые агрегаты размером до $1.5 \times 1.5 \times 0.1$ мм. Твердость формиакта по шкале Мооса для плотного агрегата около 1. Под микроскопом отдельные индивиды имеют вид чешуек размером до 30 мкм со слюдоподобной спайностью. Минерал одноосный, положительный. Показатели преломления (для желтого света) составляют: $n_o = 1.553$ (2), $n_e = 1.573$ (2), $n_e - n_o = 0.020$. Угасание прямое, удлинение положительное ($c = N_e$). Плеохроизм отсутствует. Некоторые образцы формиакта слабо люминесцируют в коротковолновых УФ-лучах (цвет люминесценции бледно-голубой). Плотность формиакта, измеренная методом уравнивания в тяжелых жидкостях, равна 1.9 ± 0.1 г/см³. Низкая точность определения плотности объяс-

Таблица 1

Частоты (ν , см⁻¹) ИК-спектральных полос формиакта и β -формиата кальция
Frequencies (ν , см⁻¹) of IR spectral bands of formicaite and β -calcium formiate

$\beta = \text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ (Schutte, Buijs, 1964)		Формиаит (настоящая работа)
ν	Отнесение	ν
790 <i>s</i>	$\delta(\text{OCO})$	791 <i>s</i>
1359 <i>s</i>	$\nu_s(\text{CO})$	1364 <i>s</i>
1383 <i>s</i>	$\delta(\text{CH})$	1380 <i>s</i>
1600 <i>vs</i>	$\nu_a(\text{CO})$	1603 <i>vs</i>
2710 <i>w</i>	$2\nu_s(\text{CO})$	—
2857 <i>vw</i>	$\nu(\text{CH})$	2870 <i>w</i>
2907 <i>vw</i>		2925 <i>vw</i>

Примечание. Интенсивности полос: *s* — сильная, *w* — очень сильная, *w* — слабая, *vw* — очень слабая, ν_s — симметричная валентная мода, ν_a — асимметричная валентная мода, δ — деформационная мода.

Таблица 2

Химический состав формиакита (микронд,
среднее из 12 анализов)
Chemical composition of formicaite (electron probe,
mean of 12 analyses)

Элемент	Измеренное содержание (мас. %)	Теоретическое содержание (мас. %) для $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$
Ca	29.80	30.80
Na	0.13	—
Mn	0.23	—
K	0.10	—
H	1.90*	—
C	20.28*	18.46
O		49.19
	101.63	100.00

Примечание. * — содержание H и C измерено методом газовой хроматографии продуктов сгорания.

няется малыми размерами обособлений. По ИК-спектру (рис. 1, табл. 1) формиакит практически идентичен синтетическому β -формиату кальция (Schutte, Vuijs, 1964), устойчивому при температурах ниже 23.5 °C (Comel, Mentzen, 1974). В ИК-спектре минерала присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний одиночных связей C—H и карбоксилатных групп [—CO₂].

Состав минерала определяли методом локального рентгеноспектрального анализа с последующим усреднением данных по 12 анализам (Ca, Na, Mn, K) и методом газовой хроматографии (H, C). Для предотвращения разложения минерала под электронным пучком направляли на спайную поверхность, предварительно расфокусировав его до 15 мкм. Данные о составе формиакита приведены в табл. 2. Эмпирическая формула формиакита $(\text{Ca}_{0.88}\text{Na}_{0.01}\text{H}_{0.23})(\text{HCO}_2)_2$. Идеализированная формула $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$.

Сходимость состава, плотности и оптических параметров по Гладстону—Дейлу (Mandarino, 1981) относительно хорошая: $1-K_p / K_c = 0.059$. По-видимому, наибольшая погрешность допущена при измерении плотности минерала. Для теоретической плотности (1.99 г/см³), вычисленной из идеализированной формулы, $1-K_p / K_c = 0.011$.

Рентгенограмма порошка формиакита получена в камере Гинье (дифрактометр ДРОН-2), на FeK_α -излучении (эталон — кремний). Рентгенограммы формиакита и синтетического β -формиата кальция (Mentzen, Comel, 1974) практически идентичны и хорошо индицируются в пр. гр. $P4_12_12$ с параметрами $a = b = 6.770$ (10), $c = 9.463$ (10) Å, $V = 434$ (1) Å³, $Z = 4$ (табл. 3).

Характер обособлений формиакита был изучен с помощью электронного микроскопа BS (Чехословакия). Минерал образует как кристаллические, так и коллоидные агрегаты (рис. 2, а, б). Кристаллы формиакита имеют ортогональную огранку. Спектрограммы, снятые с кристаллов, выявили присутствие в них только кальция. В отличие от кристаллических коллоидных образований кроме кальция в малых количествах содержат кремний и марганец. Изредка примесь марганца отмечается и в отдельных хорошо ограненных кристаллах формиакита.

На рис. 3 приведена микродифракционная картина (МДК) формиакита, полученная для вещества, извлеченного на реплику. МДК свидетельствует о тетрагональной структуре формиакита. Параметры его элементарной ячейки, рассчитанные по МДК, составляют (Å): $a = 6.79$ (4), $c = 9.50$ (4). Эти данные практически идентичны параметрам, вычисленным по дебаеграмме. При наблюдении под электронным микроскопом нередко отмечаются явления перекристаллизации формиакита, сопровождающиеся появлением внутри его кристаллов почек и мелких кристаллов с ортогональной огранкой.

Таблица 3

Результаты расчета дебаграммы формикаита и его синтетического аналога,
 β -формиата кальция (Mentzen, Comel, 1974)
 X-ray powder diffraction data for formicaite and its synthetic analog,
 β -calcium formiate (Mentzen, Comel, 1974)

β -Ca(HCO ₃) ₂ (Mentzen, Comel, 1974)			Формикаит			
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>hkl</i>
100	5.51	011	90	5.54	5.51	011
20	3.88	012	10	3.88	3.88	012
100	3.39	200	100	3.40	3.385	200
60	3.19	021	60	3.19	3.187	021
—	—	—	40	3.036	3.028	120
80	2.859	013	80	2.859	2.859	013
10	2.639	113	20	2.634	2.634	113
—	—	—	10	2.526	2.550	122
30	2.370	004	20	2.390	2.394	220
—	—	—	—	—	2.366	004
20	2.320	221	—	—	2.320	221
70	2.196	031	70	2.196	2.195	031
—	—	—	5	2.106	2.121	114
20	2.085	131	40	2.091	2.088	131
60	2.036	032	50	2.046	2.037	032
60	1.943	024, 132	60	1.947	1.950	132
—	—	—	—	—	1.939	024
10	1.868	124	10	1.883	1.878	230
60	1.836	033	20	1.837	1.835	033
10	1.786	133	20	1.810	1.823	015
—	—	—	—	—	1.771	133
20	1.742	232	10	1.751	1.745	232
20	1.691	400	—	—	1.692	040
—	—	—	10	1.671	1.683	224
20	1.666	041	—	—	1.666	041
20	1.612	233	10	1.612	1.613	233

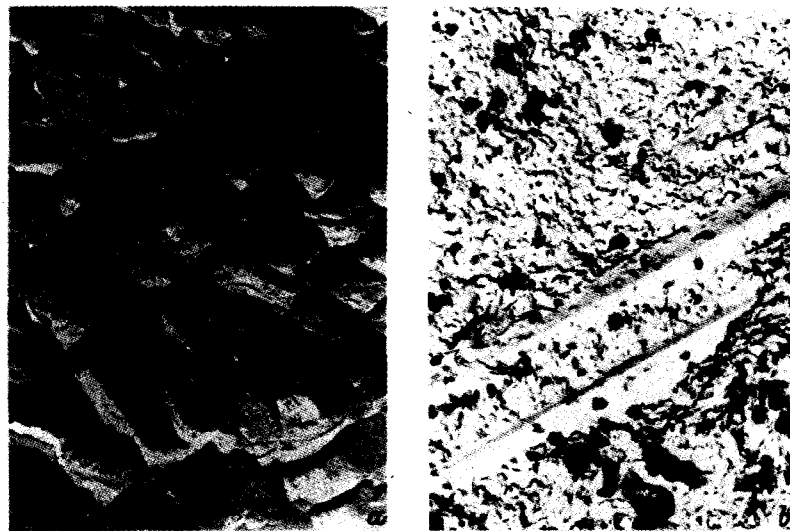


Рис. 2. Агрегаты формикаита.
 Fig. 2. Aggregates of formicaite.

Рис. 3. Микродифракционная картина для кристалла формикаита.

Fig. 3. Microdiffraction pattern for a formicaite crystal.

Формикаит является одним из наиболее поздних минералов прожилков, секущих сахаито-курчатовитовые руды и скарнированные мраморы. В ряде случаев наблюдались частичные псевдоморфозы формикаита по фроловиту и водным боратам кальция (пентагидробориту, гексагидробориту), образование которых связано с низкотемпературным гидротермальным процессом (Малинко и др., 1991). Эталонный образец формикаита хранится в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН, г. Москва.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 97-05-65127 и 97-05-64008).



Список литературы

- Малинко С. В. О происхождении эндогенных борных месторождений по типоморфным свойствам минералов бора // *Минер. журн.* 1985. Т. 7. № 1. С. 36—40.
- Малинко С. В., Лисицын А. Е. Экзотические борные руды месторождения Солонго в Бурятии // *Руды и металлы.* 1997. № 6. С. 63—71.
- Малинко С. В., Халтурина И. И., Озол А. А., Бочаров В. М. Минералы бора. М.: Недра, 1991. 232 с.
- Comel C., Mentzen B. F. Comparative study of the polymorphic species of strontium and calcium formates. I. Differential thermal analysis (DTA) // *J. Solid State Chem.* 1974. Vol. 9. P. 210—213.
- Ito K., Bemstein H. J. The vibrational spectra of the formate, acetate, and oxalate ions // *Canad. J. Chem.* 1956. Vol. 34. N 2. P. 170—178.
- Mandarino J. A. The Gladstone-Dale relationship: Part 4. The compatibility concept and its application // *Canad. Miner.* 1981. Vol. 19. P. 441—450.
- Mentzen B. F., Comel C. Comparative study of the polymorphic species of strontium and calcium formates. II. X-ray diffraction // *J. Solid State Chem.* 1974. Vol. 9. P. 214—223.
- Schutte C. J. H., Buijs K. The infrared spectrum of the formate ion // *Spectrochim. acta.* 1964. Vol. 20. P. 186—195.

Поступила в редакцию
7 октября 1998 г.