

### Список литературы

- Ганзеев А. А., Дусматов В. Д., Ефимов А. Ф., Акримов А. Н. Li, Rb, Cs и Tl в слюдах Туркестано-Алайской щелочной провинции (Центральный Таджикистан) // Докл. АН ТаджССР. 1976. Т. 19. № 6. С. 48—51.
- Дусматов В. Д. К минералогии одного из массивов щелочных пород // Щелочные породы Киргизии и Казахстана. Фрунзе, 1968. С. 134—135.
- Дусматов В. Д., Мозгаровский В. В., Корешина Ю. Б. К геохимии бора в гранито-сиенитовых массивах р. Дара-и-Пиоз (Южный Тянь-Шань) // Геохимия. 1972. № 10. С. 722—732.
- Christy A. G., Grew E. S., Mayo S. C., Yates M. G., Belakovsky D. I. Hyalotekite,  $(\text{Ba}, \text{Pb}, \text{K})_4(\text{Ca}, \text{Y})_2\text{Si}_8(\text{B}, \text{Be})_2(\text{Si}, \text{B})_2\text{O}_{28}\text{F}$ , a tectosilicate related to scapolite: new structure refinement, phase transitions and a short-range ordered 3b superstructure // *Miner. Mag.* 1998. Vol. 62. P. 77—92.
- Grew E. S., Yates M. G., Belakovsky D. I., Rouse R. C., Su S.-C., Marquez N. Hyalotekite from reedmergnerite-bearing peralkaline pegmatite, Dara-I-Pioz, Tajikistan and from Mn skarn, Langban, Varmland, Sweden: a new look at an old mineral // *Miner. Mag.* 1994. Vol. 58. P. 285—297.
- Lindström G. On the hyalotekite from Långban // *Öfversigt af Kongliga Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar.* 1887. N 9. P. 589—593.
- Moore P. V., Araki T., Ghose S. Hyalotekite, a complex lead borosilicate: its crystal structure and the lone-pair effect of Pb (II) // *Amer. Miner.* 1982. Vol. 67. P. 1012—1020.

Поступила в редакцию  
15 мая 2000 г.

УДК 549.464

ЗВМО, № 6, 2000 г.  
Proc. RMS, N 6, 2000

© Н. В. ЧУКАНОВ,\* д. чл. Д. И. БЕЛАКОВСКИЙ,\*\* д. чл. С. В. МАЛИНКО,\*\*\*  
д. чл. Н. И. ОРГАНОВА\*\*\*\*

### ДАШКОВАИТ $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ КЛАССА ФОРМИАТОВ<sup>1</sup>

N. V. CHUKANOV, D. I. BELAKOVSKY, S. V. MALINKO, N. I. ORGANOVA.  
DASHKOVITE  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — A NEW FORMATE MINERAL

- \* Институт Проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., п. Черноголовка  
\*\* Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана, 117901, Москва, Ленинский пр., 18, корп. 2.  
\*\*\* Всероссийский институт минерального сырья, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31  
\*\*\*\* Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии.  
РАН, 109017, Москва, Старомонетный пер., 35.

A new mineral dashkovaite  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was found in a borehole at the Korshunovskoye boron deposit (Irkutsk district, Siberia) as veinlets composed of white fibrous aggregates in dolomite marble with shabynite, iowaite, ekaterinite, korshunovskite, halite, hydromagnesite, and serpentine. Mohs' hardness 1.  $D_{\text{calc}} = 1.74 \text{ g/sm}^3$ . Microscopically colourless, non-pleochroic; biaxial, positive;  $\alpha 1.465 (3)$ ,  $\beta 1.486 (3)$ ,  $\gamma 1.516 (3)$ ,  $2V_{\text{calc}} = 81 (5)^\circ$ . Chemical composition (mass %): C 16.2 (1), H 3.9 (2) (by selective sorption of the products of high temperature combustion in oxygen); Mg 16.4 (1) (wet); Mn 0.2 (1) (microprobe); O 63.3 (from the difference assuming total 100.0 %). The empirical formula is:  $\text{Mg}_{1.00}\text{Mn}_{0.01}\text{H}_{5.74}\text{C}_{2.00}\text{O}_{5.87}$ . Monoclinic,  $P2_1/c$ , cell parameters:  $a = 8.64(1)$ ,  $b = 7.15(1)$ ,  $c = 9.38(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.0 (1)^\circ$ ,  $V = 574 (2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . The strongest lines of X-ray powder diffraction pattern  $d$ ,  $\text{ \AA}$  ( $h, k, l$ ): 4.90 (9, 11—1), 4.64 (8, 002), 4.56 (4, 111), 4.30 (7, 200), 3.68 (8, 210), 3.40 (10, 112), 3.05 (4, 21—2), 2.67 (4, 12—2), 2.60 (4, 20—3). Dashkovaite is practically identical to synthetic  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in composition, X-ray powder diffraction pattern and physical properties. The mineral was named after E. R. Dashkova (1744—1810), Director of the St.-Petersbourg Academy of Sciences and President of the Russian Academy (1783—1796). The type specimen of dashkovaite is deposited in the Fersman Mineralogical museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Карбоксилатные минералы (оксалаты, формиаты, ацетаты и др.) считаются редкими. Этому отчасти способствует отсутствие их крупных скоплений и труд-

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 16 декабря 1999 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциацией 3 мая 2000 г.

ность идентификации. Интенсивное использование в последние годы ИК-спектроскопии позволило выявить широкую распространенность карбоксилатных минералов, а во многих случаях — приуроченность их к ассоциации борных минералов как эндогенного, так и осадочного происхождения.

Новый формиат магния найден в Коршуновском месторождении бора (Иркутская область) в керне скважины, пересекающей доломитовый мрамор. Минерал получил название **дашковаит** в честь Екатерины Романовны Дашковой (1744—1810), директора Петербургской Академии наук и президента Российской академии (1783—1796). Это второй изученный минерал класса формиатов. Первый — формикаит — был найден в скарных месторождениях бора Солонго (Бурятия) и Новофрловское (Урал) (Чуканов и др., 1999). Дашковаит образует поздние гидротермальные прожилки толщиной до 1 мм, сложенные белыми тонковолокнистыми агрегатами с длиной волокон до 3 мм (при толщине не более 0.01 мм). Под микроскопом кроме волокнистых агрегатов наблюдаются также тонкозернистые агрегаты дашковаита, сложенные удлинёнными пластинчатыми кристаллами размером менее 10 мкм.

Минерал двусный, положительный. Показатели преломления (для желтого цвета) составляют:  $n_p = 1.465$  (3),  $n_m = 1.486$  (3),  $n_g = 1.516$  (3).  $N_p$  совпадает с направлением удлинения;  $2V_{\text{выч}} = 81 \pm 5^\circ$ . Плеохроизм отсутствует.

Для синтетического  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получены близкие значения показателей преломления:  $n_p = 1.467$ ,  $n_m = 1.485$ ,  $n_g = 1.520$  (данные авторов).

В тесной ассоциации с дашковаитом находится шабынит. Сопутствующими минералами также являются доломит, айоваит, екатеринит, коршуновскит, галит, гидромагнетит и серпентин.

Агрегаты дашковаита мягкие (твёрдость по Моосу 1) и пористые, вследствие чего не удалось определить плотность минерала. Тонковолокнистый характер обособлений не позволил также выполнить структурные исследования для монокристалла. Рентгенограмма порошка (табл. 1) подтверждает идентичность дашковаита синтетическому моноклинному дигидрату формиата магния (JCPDS 16-956) с  $a = 8.62$ ,  $b = 7.18$ ,  $c = 9.37 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.8^\circ$ ,  $z = 4$ .

Как и в случае синтетического аналога, на рентгенограмме дашковаита наблюдается систематическое отсутствие отражений  $0k0$  и  $h0l$  с нечётными  $l$  (табл. 1), что свидетельствует о принадлежности дашковаита к пр. гр.  $P2_1/c$ . Параметры элементарной ячейки дашковаита, определенные из рентгенограммы порошка, равны:  $a = 8.64$  (1),  $b = 7.15$  (1),  $c = 9.38$  (1)  $\text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.0$  (1)°,  $V = 574$  (2)  $\text{ \AA}^3$  ( $z = 4$ ).

Структура синтетического  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изучалась неоднократно (Osaki e. a., 1963; de With e. a., 1976; Graafsma e. a., 1997). Дигидрат формиата магния (пр. гр.  $P2_1/c$ ) характеризуется двумя неэквивалентными катионами Mg в октаэдрической координации, двумя сортами анионов  $\text{HCO}_2^-$  и двумя сортами молекул воды (de With e. a., 1976). Обе позиции катионов магния находятся в центрах симметрии, но одна из них находится в окружении только формиатных анионов, а вторая окружена четырьмя атомами кислорода, принадлежащими  $\text{HCO}_2^-$ , и двумя молекулами воды. Последние образуют водородные связи средней силы с формиатными анионами.

Химический состав дашковаита (табл. 2) изучен с помощью комплекса методов. Содержание основных элементов (мас. %): Н  $3.9 \pm 0.2$ , С  $16.2 \pm 0.1$  (определено методом селективной сорбции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , образующихся при сжигании минерала в атмосфере кислорода); Mg  $16.4 \pm 0.1$  (метод «мокрого» химического анализа). Кроме того, локальный рентгеноспектральный анализ показал присутствие небольших количеств марганца  $0.2 \pm 0.1$  %, который, по-видимому, изоморфно замещает магний в структуре минерала.

Эмпирическая формула дашковаита  $\text{Mg}_{1.00}\text{Mn}_{0.01}\text{H}_{5.74}\text{C}_{2.00}\text{O}_{5.87}$ .

Идеализированная формула  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

При нагреве дашковаита (навеска 5.20 мг) в вакууме до  $200^\circ\text{C}$  теряется 23.1 % массы (термовесы АТВ 10), что соответствует потере 1.92 молекул воды в расчете на идеализированную формулу.

Таблица 1

Результаты расчета рентгенограммы дашковаита и его синтетического аналога  
X-ray powder diffraction data on dashkovaite and its synthetic analog

Дашковаит				Синтетический $C_2H_2MgO_4 \cdot 2H_2O$ JCPDS 16-956		
$I/I_0$	$d_{изм}$ (Å)	$d_{выч}$ (Å)	$hkl$	$I(\%)$	$d$ (Å)	$hkl$
		5.67	011	2	5.68	011
4	5.45	5.49	110			
9	4.90	4.92	$1\bar{1}\bar{1}$	95	4.92	$1\bar{1}\bar{1}$
8	4.64	4.64	002	40	4.64	002
4	4.56	4.55	111	55	4.55	111
				20	4.34	$10\bar{2}$
7	4.30	4.28	200	35	4.28	200
8	3.68	3.67	$2\bar{1}0$	35	3.66	$2\bar{1}0$
1	3.55	3.56	$2\bar{1}1$			
10	3.40	3.40	112	60	3.40	112
3	3.33	3.34	021	100	3.34	021
				12	3.29	$120, 2\bar{1}1$
3	3.17	3.16	$12\bar{1}$	18	3.16	$12\bar{1}$
4	3.05	3.06	$12\bar{1}, 2\bar{1}\bar{2}$	25	3.06	$2\bar{1}\bar{2}$
1	2.98	2.95	202	12	2.946	202
4	2.87	2.85	300			
1	2.84	2.83	022	16	2.831	$013, 02\bar{2}$
				8	2.806	$11\bar{3}$
1	2.76	2.76	$\bar{1}22$	25	2.76	$\bar{1}22$
4	2.67	2.697	$\bar{2}\bar{2}1$			
				40	2.638	$310, 3\bar{1}\bar{1}$
4	2.60	2.598	$\bar{3}02$	30	2.596	113
				14	2.568	221
1	2.467	2.464	311	6	2.462	$311, 2\bar{2}\bar{2}$
1	2.430	2.442	$\bar{3}12$			
2	2.309	2.296	031	12	2.312	031
2	2.212	2.211	$\bar{1}14$	12	2.206	$1\bar{1}\bar{4}, 014$
1	2.158	2.156	$3\bar{1}\bar{3}$	6	2.150	$3\bar{1}\bar{3}, 2\bar{2}\bar{3}$
2b	2.090	2.089	$\bar{1}32$	10	2.100	$3\bar{2}\bar{2}, 13\bar{2}$
				12	2.088	230
				14	2.071	$21\bar{4}, 114$
				18	2.053	$4\bar{1}\bar{1}$
1	2.023	2.023	401			
0.5	1.977	1.975	$4\bar{1}\bar{2}$	6	1.967	$223, 4\bar{1}\bar{2}$
0.5	1.941	1.939	$\bar{3}01$	8	1.948	$12\bar{4}, 024$
				16	1.931	$322, 30\bar{4}$
0.5	1.888	1.888	$\bar{4}03$	6	1.896	$313, 033$
				16	1.879	$13\bar{3}$
1	1.855	1.853	$\bar{2}32$	6	1.845	$402, 4\bar{2}\bar{1}$
0.5	1.817	1.825	$\bar{3}31, 413$	6	1.838	420
				8	1.811	$11\bar{5}$
2	1.790	1.788	412	14	1.781	$412, 2\bar{2}\bar{3}$
0.5	1.721	1.722	323	8	1.714	$141, 115$

Примечание. Условные съемки:  $FeK_{\alpha}$ -излучение, диаметр камеры 57.3 мм.

Плотность дашковаита, вычисленная с помощью эмпирического соотношения Гладстона—Дейла (Mandarino, 1981) из данных по составу и показателям преломления, равна  $1.75 \text{ г/см}^3$ , что близко к рентгеновской плотности  $1.74 \text{ г/см}^3$ .

Таблица 2

Волновые числа полос в ИК-спектре дашковаита и синтетического  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ) of IR spectrum bands for dashkovaite and the synthetic  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  compound

Дашковаит	Синтетический $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
3480sh	3480sh	
3380	3377	$\nu(\text{OH})$
2995	2995	
2901	2897	$\nu(\text{CH})$
2892	2890	
2752	2752	$2\nu_s(\text{CO})?$
1684	1684	$\delta(\text{HOH})$
1604	1604	$\nu_a(\text{CO})$
1405	1405	
1395	1395	
1390	1391	$\nu_s(\text{CO}) + \delta(\text{CH})$
1383	1382	
1375	1376	
1365	1365	
840	840	
763	762	
700	698	$\delta(\text{OCO}) + \delta(\text{HOH})$
620	618	
585	583	

Примечание. sh — плечо,  $\nu$  — валентная мода,  $\nu_s$  — симметричная валентная мода,  $\nu_a$  — антисимметричная валентная мода,  $\delta$  — деформационная мода.

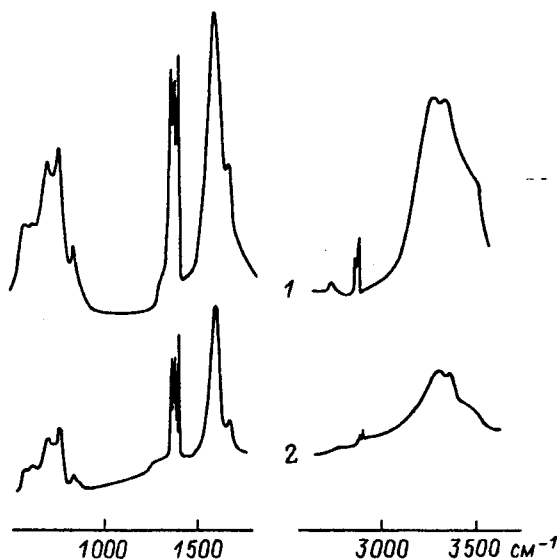
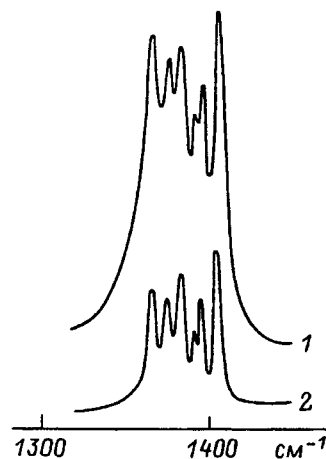


Рис. 1. ИК-спектры синтетического моноклинного  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и дашковаита (2).

Fig. 1. IR spectra of synthetic monoclinic  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) and dashkovaite (2).

Рис. 2. ИК-спектры синтетического моноклинного  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и дашковаита (2) в области симметричных валентных колебаний карбоксилатных групп.

Fig. 2. IR spectra of synthetic monoclinic  $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) and dashkovaite (2) in the region of symmetric stretching vibrations of carboxylate groups.



По ИК-спектру (рис. 1, 2; табл. 2) дашковаит практически идентичен синтетическому моноклинному дигидрату формиата магния. В ИК-спектре минерала наблюдаются характерные полосы валентных и деформационных колебаний одиночных связей С—Н, карбоксилатных групп ( $-\text{CO}_2$ ) и воды. Хорошая разрешенность спектра в диапазоне  $1350\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  позволяет определить общее количество степеней свободы, связанных с СН-деформационными и симметричными С—О-валентными колебаниями, равное 6 (по числу полос в этом диапазоне). Учитывая, что каждый анион  $\text{HCO}_2$  имеет три степени свободы, связанные с колебаниями в указанном частотном интервале  $\nu_s(\text{CO}) + 2\delta(\text{CH})$ , шести полосам соответствует наличие двух неэквивалентных формиатных анионов в структуре минерала. Присутствие нескольких полос в интервале  $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании молекулами воды водородных связей разной прочности.

Дашковаит, как и описанный ранее формиатит (Чуканов и др., 1999), является одним из наиболее поздних минералов прожилков, секущих слабоскарнированные мраморы и боратные руды. В незначительных количествах (недостаточных для детального исследования) дашковаит был найден также в образце из зоны карбонатизации Балейского месторождения золота, Забайкалье (обр. № 74752, ММРАН), где он находится в ассоциации с несквегонитом.

Эталонный образец дашковаита хранится в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва (№ 81597).

#### Список литературы

- Чуканов Н. В., Малинко С. В., Лисицын А. Е., Дубинчук В. Т., Кузьмина О. В., Задов А. Е. Формиатит  $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$  — новый минерал // ЗВМО. 1999. № 2. С. 43—47.
- De With G., Harkema S., van Hammel G. J. Magnesium formate dihydrate: a crystal structure redetermination at 130 and 293 K // Acta cryst. 1976. Vol. B 32. P. 1980—1983.
- Graafsma H., Svensson S. O., Kvick A. Charge-density feasibility study at 56 keV of magnesium formate dihydrate using a CCD area detector // J. Appl. Cryst. 1997. Vol. 30. P. 957—962.
- Mandarino J. A. The Gladstone—Dale relationship: Part. 4. The compatibility concept and its application // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441—450.
- Osaki K., Nakai Y., Watanabe T. The crystal structure of monoclinic formate dihydrates // J. Phys. Soc. Japan. 1963. Vol. 18. P. 919—926.

Поступила в редакцию  
20 мая 2000 г.