

УДК 549.521

Е. П. ШПАНОВ, Г. А. СИДОРЕНКО и Т. И. СТОЛЯРОВА

**АКДАЛАИТ — НОВАЯ ГИДРАТИРОВАННАЯ
МОДИФИКАЦИЯ ГЛИНОЗЕМА¹**

В 1965 г. при изучении Солнечного флюоритового месторождения (Казахская ССР, Карагандинская обл.) был обнаружен минерал алюминия, содержащий воду, бериллий, магний и цинк. При рентгеноструктурном изучении и после определения химического состава и физических свойств было установлено, что он не идентифицируется ни с одним из известных минералов. Минерал назван акдалаитом (akdalaite) по казахскому наименованию его местонахождения. Уже после завершения исследований акдалаита авторы узнали о получении в Японии синтетического гидрооксида алюминия — тодита ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), имеющего с акдалаитом близкие оптические, физические, химические и рентгеноструктурные характеристики (Yamaguchi и др., 1964а, 1964б).

Солнечное флюоритовое месторождение, известное ранее как Западный участок Караобинского молибдено-вольфрамового месторождения, расположено в 2 км к западу от Караобинского штока лейкократовых гранитов, относящихся к акчетаусскому комплексу позднегерцинского магматического цикла. Месторождение приурочено к восточному крылу Караобинской мульды, выполненной известняками и доломитизированными известняками верхнего девона — нижнего карбона, подстилаемыми осадочно-эффузивными и эффузивными породами среднего — нижнего девона. Вдоль контакта известняков и доломитизированных известняков с алевролитами и туффопесчаниками проходит сбросо-сдвиговая региональная тектоническая зона северо-западного простирания, представленная серией крутопадающих разрывных нарушений. Нарушения неоднократно подновлялись и являются дорудными, внутрирудными и послерудными.

Оруденение образует прожилково-метасоматическую зону, локализирующуюся в известняках вдоль отмеченных нарушений. Руды месторождения имеют сложный минеральный состав и формировались в скарновый и гидротермальный этапы. В скарновый этап происходило образование линзообразных тел магнетито-диопсидо-везувияно-андрадитовых скарнов. Во время последующего этапа, связанного с поступлением гидротермальных растворов, обогащенных фтором, алюминием, калием и серой, возникли тела метасоматитов топазо-флюоритового, мусковито-топазо-флюоритового и амезито-мусковито-флюоритового состава, сопровождае-

¹ Подтверждая, что авторами открыт новый минерал из группы гидроокислов алюминия, Комиссия по новым минералам Всесоюзного минералогического общества считает необходимым отметить, что приводимые в статье данные о формуле, параметрах решетки, пространственной группе симметрии акдалаита, отличающие его от синтетического $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тодита), требуют более надежного экспериментального доказательства. Данную статью следует рассматривать как предварительное сообщение о новом минерале.

мые штокверком мусковито-флюоритовых, мусковито-топазовых, мусковито-диаспоро-топазовых прожилков, содержащих иногда акцессорные минералы: хризоберилл, вольфрамит, касситерит, сфалерит, галенит, шеелит, корунд, шпинель (ганит).

Акдалаит встречен как акцессорный минерал в образцах, взятых в отвале шурфа 9, вскрывающего амезито-мусковито-флюоритовую породу и флюоритизированные магнетито-диопсидо-везувияно-андрадитовые скарны. Минерал присутствует в прожилках, секущих амезито-мусковито-флюоритовую породу, образовавшуюся при замещении доломитизированного известняка. Порода имеет мелкоячеистое строение —



Рис. 1. Строение флюорито-акдалаито-мусковитового прожилка (без анализатора, увел. 18).

1 — амезито-мусковито-флюоритовая порода, 2 — мусковит, 3 — флюорит, 4 — акдалаит.

неправильные изометричные зерна флюорита (размером 0.04—0.10 мм) «цементируются» мелкими чешуйками мусковита и амезита.

Прожилки, содержащие исследуемый минерал, сложены мусковитом и флюоритом. Веерообразные агрегаты чешуек мусковита располагаются перпендикулярно стенкам прожилков, образуя характерные оторочки. Ближе к центру прожилков мусковит становится более мелкочешуйчатым, отдельные чешуйки ориентированы беспорядочно. В центре прожилков обычно развивается флюорит, иногда появляется акдалаит, образующий линзовидные и гнездовые скопления (рис. 1). Отдельные участки прожилков почти полностью слагаются акдалаитом, и лишь по самим зальбандам сохраняются оторочки тонкочешуйчатого мусковита.

Кристаллы нашего минерала имеют удлинено-таблитчатый и таблитчатый габитус, ориентированы удлинением перпендикулярно зальбандам прожилков и образуют сноповидные агрегаты, расширяющиеся к центру прожилков (рис. 1). Длина кристаллов до 0.8 мм при ширине 0.1 мм.

Поперечные сечения индивидов имеют гексагональные очертания, с углами, близкими к 120°, свидетельствующими о вероятной гексагональной сингонии минерала. Спайность в шлифах не заметна.

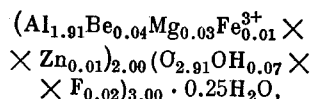
Акдалаит белый, полупрозрачный, блеск стеклянный, иногда фарфоровидный. Минерал хрупкий, с неровным изломом. Микротвердость, измеренная на приборе ПМТ-3, равна 1084.6 кГ/мм². В единицах шкалы М. М. Хрущева твердость 7.2. Удельный вес, определенный из навески 3.0 мг методом Н. И. Руденко и М. М. Василевского, 3.68 ± 0.02 (среднее из трех определений). В ультрафиолетовых и катодных лучах минерал не люминесцирует. В шлифах прозрачный, иногда несколько мутноватый, почти бесцветный, бледно-зеленовато-желтый. В толстых шлифах окраска более заметна. Плеохроизм не проявляется. Угасание по отношению к удлинению прямое. Одноосный, отрицательный. Показатели преломления: $N_o = 1.747 \pm 0.003$, $N_e = 1.741 \pm 0.003$. Двупреломление 0.006—0.008.

Химический анализ акдалаита, выполненный Т. И. Столяровой микрохимическим методом из навески 70 мг, показал высокое содержание алюминия при относительно низких количествах кремния, бериллия, магния,

цинка, железа, кальция, фтора и воды (табл. 1). Чистота анализируемого материала проверялась в иммерсионных препаратах. При этом установлена незначительная примесь флюорита и мусковита.

Кроме указанных выше элементов, спектральным анализом в минерале обнаружены (в %): стронций — 0.03; марганец, титан, сурьма — 0.01; вольфрам — 0.003; олово, свинец, ванадий, галлий — 0.001; германий — 0.0003; молибден, медь — 0.0001.

Расчет формулы произведен по двум вариантам с использованием рекомендаций И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964) и А. Г. Булаха (1964). В 1-м варианте принимается, что большая часть воды в минерале находится в молекулярной форме. Отношение суммы атомных количеств всех катионов к сумме анионов (без кислорода воды) равно $\frac{17127}{25459} = 0.67$, т. е. соответствует отношению в окислах типа Al_2O_3 . В результате расчета на два катиона (табл. 1) получается следующая формула минерала:



или, переходя к целым коэффициентам, формула типа $4Al_2O_3 \cdot H_2O$.

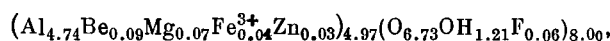
Во 2-м варианте пересчета принимается, что вода в минерале находится в виде гидроксильных групп, что лучше согласуется с данными термических исследований. В пользу этого предположения также свидетельствуют результаты изучения инфракрасного спектра поглощения тодита (Yama-

Таблица 1

Химический состав и расчет кристаллохимической формулы акдалаита

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества ($\times 10000$)	Атомные количества		Атомные количества примесей за вычетом примесей флюорита и мусковита		Коэффициенты, рассчитанные на $O + OH + F = \approx 8$ (2-й вариант)	Валентность
			анионов	катионов	анионов	катионов		
Al_2O_3	87.26	8559	25677	17118	24494	16329	1.907	5.709
Fe_2O_3	0.97	61	183	422	183	422	0.014	0.042
BeO	0.81	324	324	324	324	324	0.038	0.076
ZnO	0.90	411	411	411	411	411	0.013	0.026
CaO	0.41	73	73	73	73	73	0.028	0.056
MgO	0.97	241	241	241	241	241	0.070	0.140
SiO_2	4.74	789	1578	789	789	789	2.000	5.909
F	0.68	358	358	—	—	—	0.062	—
H_2O^+	4.23	2348	2348	466	526	4170	1.211	14.728
Сумма	100.97							
$-O = F_2$	0.28							
Сумма	100.69							

guchi и др., 19646), в котором обнаружена полоса поглощения 3240 см^{-1} , связанная с колебаниями гидроксильных групп. В этом случае отношение суммы атомных количеств катионов к сумме атомных количеств анионов равно $\frac{17127}{27544} = 0.62$, что соответствует отношению 5:8. При пересчете по этому варианту на $O + OH + F = 8$ (табл. 1) получается следующая формула минерала:



приближающаяся к формулам нигерита и хегбомита — $A_{2-x}B_4(O, OH)_8$ (Минералы, 1967).

Кривая нагревания ацдалаита (рис. 2), полученная Л. И. Рыбаковой, имеет два эндотермических прогиба: довольно широкий при $100-350^\circ$ и более узкий при $930-1000^\circ$.

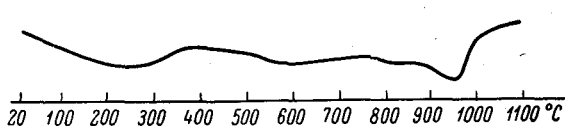


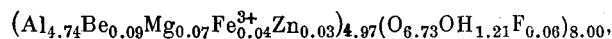
Рис. 2. Кривая нагревания ацдалаита.

Дифракционная картина исследуемого минерала (табл. 2) с несомненностью указывает на производный характер его кристаллической структуры по корундovому типу. Однако предпринятые попытки проиндици-

ровать рентгенограмму в параметрах известных модификаций глинозема и производного по ним нигерита не дали положительных результатов. Индицирование окончательно было выполнено методом Липсона с привлечением кривых Хелла. Результаты индицирования ацдалаита даны в табл. 2, где приведены индексы отражений, значения межплоскостных расстояний, экспериментальные и рассчитанные по указанным индексам, и значения Δd , показывающие надежность индицирования, а также межплоскостные расстояния и индексы отражений тодита (Yamaguchi и др., 1964a, 19646).

Рентгенограмма ацдалаита, прокаленного до 1100° , обнаруживает структуру $\kappa-Al_2O_3$ (табл. 3). Оптические свойства минерала при этом заметно не изменяются, и дополнительные фазы не фиксируются.

Размеры гексагональной элементарной ячейки ацдалаита: $a_0 = 12.87 \pm 0.01$, $c_0 = 14.97 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 = 1.16$. Пространственная группа $D_6^2-P6_122$ или $C_6^2-P6_1$. Исходя из экспериментального значения удельного веса ($\rho = 3.68$), объема элементарной ячейки ($V_0 = 2147.319 \text{ \AA}^3$) и молекулярного веса ($M = 263.94$) «формульной единицы»



полученной при 2-м варианте пересчета (табл. 1), можно оценить число формульных единиц z на элементарную ячейку, которое оказывается равным 18.0 ($z = \frac{\rho \cdot V_0}{1.6602 \cdot M} = \frac{3.68 \cdot 2147.319}{1.6602 \cdot 263.94} = 18.03$). Принимая $z = 18$, расчетная (рентгеновская) плотность минерала $\rho = 3.673$, что близко к измеренному значению.

Сопоставление физических свойств и химического состава ацдалаита и тодита (табл. 4) иллюстрирует значительную близость показателей преломления и удельного веса при существенных различиях в размерах элементарной ячейки и химическом составе. Сравнение межплоскостных расстояний ацдалаита и тодита (табл. 2) показало, что основной набор отражений ацдалаита совпадает с аналогичными данными для тодита. Это свидетельствовало об идентичности минерала и синтетического тодита. Против этого вывода оставались два возражения: более сложный состав

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния (в Å) и интенсивности акдалаита и тодита

hkl	Акдалаит			Тодит (Yamaguchi и др., 1964а, 1964б)			
	$\frac{d_\alpha}{n}$	I	$\frac{d_\alpha}{n}$ расч.	Δd	hkl	$\frac{d_\alpha}{n}$	I
10 $\bar{1}$ 3	4.61	1	4.6	0.01	100	4.85	10
20 $\bar{2}$ 2	4.38	6	4.5	0.12	002	4.38	23
12 $\bar{3}$ 0	4.23	2	4.2	0.03	101	4.23	11
12 $\bar{3}$ 3, 11 $\bar{2}$ 4, 22 $\bar{4}$ 0	3.24	7	3.23	0.01	102	3.246	60
	3.17 *	2					
40 $\bar{4}$ 0	2.781	3	2.79	0.011	110	2.788	12
23 $\bar{5}$ 1	2.530	1	2.53	0.00			
0006	2.494	9	2.491	0.003	103	2.500	54
23 $\bar{5}$ 2	2.406	2	2.42	0.014	200	2.416	12
30 $\bar{3}$ 5	2.35	9	2.33	0.02	112	2.352	77
11 $\bar{2}$ 6	2.32	8	2.32	0.00	201	2.329	38
41 $\bar{5}$ 3	2.19	2	2.19	0.00	004	2.192	4
13 $\bar{4}$ 5	2.16	1	2.15	0.01			
23 $\bar{5}$ 4, 33 $\bar{6}$ 1, 24 $\bar{6}$ 0	2.11	10	2.11	0.00	202	2.1146	100
33 $\bar{6}$ 2, 30 $\bar{3}$ 6	2.07	1	2.07	0.00			
	1.925 *	1					
12 $\bar{3}$ 7	1.905	1	1.908	0.003			
60 $\bar{6}$ 0	1.859	7	1.860	0.001	203	1.8614	48
2573	1.684	3	1.683	0.001	122	1.6854	13
60 $\bar{6}$ 4	1.667	1	1.666	0.001			
3474	1.647	1	1.648	0.001	105	1.6482	4
2248	1.622	5	1.619	0.003	204	1.6232	26
12 $\bar{3}$ 9, 26 $\bar{8}$ 0	1.547	6	1.548	0.001	123	1.5479	34
23 $\bar{5}$ 8	1.511	3	1.511	0.000	302	1.5105	20
1349	1.471	1	1.466	0.005			
1567	1.461	2	1.463	0.002	006	1.4609	4
4485	1.418	10	1.419	0.001	205	1.4190	68
8080	1.393	10	1.395	0.002	220	1.3939	85
5059	1.334	1	1.334	0.000			
1785	1.328	2	1.326	0.002	222	1.3283	5
5.5. 10.0	1.288	1	1.289	0.001			
15 $\bar{6}$ 9, 4.6.10.0	1.280	2—3	1.280	0.000	132	1.2809	6
0885	1.264	2	1.265	0.001			
000.12	1.250 **	3	1.248	0.002	206	1.2499	7
2579	1.217	4	1.218	0.001	133	1.2173	21
	1.214	2					
	1.195	3			401	1.1966	5
	1.176	1					
	1.164	3			402	1.1639	6
	1.162	1					
	1.115 **	3			403	1.1158	9
	1.112	2			207	1.1121	9
	1.096	4			008	1.0960	4
	1.074	3					
	1.072	1					
	1.064	3					
	1.057 **	3					
	1.035	4					
	1.030	4					
	1.023	6					
	1.019	2					
	1.0075	6					
	0.9931	9					

Примечание. Условия съемки: камера РКУ-114, FeK α -излучение, 35 кв, 12 ма. Аналитик Н. С. Радаева. Набор межплоскостных расстояний для акдалаита дан по наиболее чистому образцу, без примеси мусковита. Звездочкой (*) отмечены $\frac{d}{n}$ флюорита; двумя звездочками (**) — совмещенные отражения акдалаита и флюорита.

Таблица 3

Дебаеграммы прокаленного акдалаита и κ -Al₂O₃

Прокаленный акдалаит		κ -Al ₂ O ₃ (Руксби, 1965)		Прокаленный акдалаит		κ -Al ₂ O ₃ (Руксби, 1965)	
$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I
6.13	2	6.05	15	1.875	8	1.871	30
4.48	2	4.47	15	1.823	2	1.829	7
—	—	4.14	5	1.710	1	1.740	10
3.04	6	3.04	35	1.640	8	1.636	30
—	—	2.96	9	1.553	1	1.543	5
—	—	2.86	10	—	—	1.506	2
2.805	7	2.80	60	1.478	6	1.489	10
—	—	2.73	35	—	—	1.452	30
2.575	8	2.572	100	—	—	1.435	60
—	—	2.450	25	1.389	9		
—	—	2.418	30	1.342	6		
2.327	7	2.323	45	1.312	4		
—	—	2.281	10	1.246	2		
2.242	1	—	—	1.182	3		
—	—	2.161	10	1.118	7		
2.148	1	2.114	90	1.059	3		
—	—	2.057	10	1.038	4		
—	—	2.011	10	1.015	3		
—	—	1.988	20	1.077	1		
—	—	1.949	15	0.999	10		
—	—	1.905	10	0.992	6		

Примечание. Аналитик Н. И. Чернова. Условия съемки те же, что и в табл. 2.

акдалаита и серия слабых отражений на порошковой диаграмме акдалаита, дополнительных по отношению к тодитовой. Однако элементы, усложняющие состав акдалаита, могли статистически располагаться в кристаллической структуре тодита по позициям Al без изменения ее симметрии. В этом случае дополнительные слабые отражения должны проиндексироваться в параметрах элементарной ячейки тодита. Для проверки этого положения совпадающим по $\frac{d}{n}$ отражениям акдалаита были приписаны (*hkl*) тодита и определены параметры «тодитовой» ячейки: $a=5.57$, $c=8.76$, $c/a=1.573$. По кривым Хелла проведено индексирование (при этом использовано отношение c/a). Полученные (*hkl*) для равных $\frac{d}{n}$ акдалаита и тодита совпали с литературными. Дополнительные отражения при заданных параметрах не индексируются. Это является свидетельством индивидуальности кристаллической структуры акдалаита, обусловленной, вероятно, упорядоченным расположением входящих в его состав катионов, вызывающих появление дополнительных отражений (подобно дополнительным слабым отражениям дебаеграм перовскитов — свидетелям более низкой симметрии минерала).

Приведенные в статье данные с несомненностью указывают, что акдалаит является новым минеральным видом. Однако его структура и тип формулы не могут считаться твердо установленными и требуют дальнейшего изучения. Исследования минерала продолжаются.

Анализ особенностей геологической обстановки позволяет высказать некоторые соображения об условиях образования минерала. Акдалаит образовался из гидротермальных растворов, насыщенных алюминием и фтором и также содержащих кремний, бериллий и цинк. Железо и магний, по-видимому, заимствовались из вмещающих пород (скарнированных до-

Т а б л и ц а 4

Сравнительная характеристика акдалаита и тодита

Свойства	Акдалаит	Тодит
Сингония	Гексагональная	Гексагональная или тригональная
Размеры элементарной ячейки (в Å)	$a_0=12.87$ $c_0=14.97$	$a_0=5.576$ $c_0=8.768$
z	18	1
Пространственная группа	$D_6^2-P6_12$ или $C_6^2-P6_1$	$P31c$ или $P6_3mc$
Удельный вес	3.68 ± 0.02	3.72 ± 0.02
Оптические свойства	Одноосный, отрицательный $N_o=1.747 \pm 0.003$ $N_e=1.741 \pm 0.003$ $N_o-N_e=0.006-0.008$	Одноосный, отрицательный $N=1.738-1.748$ $N_o-N_e < 0.01$
Микротвердость	1084.6 кГ/мм ²	
Твердость	7.2	
Инфракрасный спектр	Не изучался	Полоса поглощения 3240 см^{-1} , связанная с колебаниями гидроксильных групп

ломитсодержащих известняков). Образование минерала происходило в условиях значительных градиентов температуры и давления, существование которых и обусловило появление необычного, возможно метастабильного минерального вида.

Образец акдалаита передан в Минералогический музей АН СССР. Авторы выражают искреннюю благодарность И. Д. Борнеман-Старынкевич, А. И. Гинзбургу, Э. М. Бонштедт-Куплетской, В. Б. Татарскому, В. А. Франк-Каменецкому за внимательный просмотр статьи и за все замечания, способствующие устранению недостатков. Авторы также благодарят М. Флейшера за ценную информацию о работах японских исследователей.

Литература

- Борнеман-Старынкевич И. Д. (1964). Руководство по расчету формул минералов. Изд. «Наука».
- Булах А. Г. (1964). Руководство и таблицы для расчета формул минералов. Изд. «Недра».
- Минералы. (1967). Справочник, т. 2, вып. 3. Изд. «Наука».
- Руксби Х. П. (1965). Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Изд. «Мир».
- Yamaguchi I., H. Yanagida, S. Ono. (1964a). A new alumina hydrate, tohdite ($5Al_2O_3 \cdot nH_2O$). Bull. of the chemical soc. of Japan, v. 37, № 5.
- Yamaguchi I., H. Yanagida, S. Ono. (1964b). The crystal structure of Tohdite. Bull. of the chemical soc. of Japan, v. 37, № 10.