

Gula A., Ferraris G., Khomyakov A. P. Crystal chemical characterization of the two eudialytes s.s. with maximal Si content from Kola Peninsula // 32nd International Geological Congress, Florence-Italy. Abstr., 2004. P. 214—215.

Johnsen O., Grice J. D. The crystal chemistry of the eudialyte group // *Canad. Miner.* 1999. Vol. 37. P. 865—891.

Johnsen O., Grice J. D., Gault R. A. Kentbrooksit from the Kangerdlugssuaq intrusion, East Greenland, a new Mn-REE-Nb-F end-member in a series within the eudialyte group: description and crystal structure // *Eur. J. Mineral.* 1998. Vol. 10. P. 207—219.

Johnsen O., Ferraris G., Gault R. A., Grice J. D., Kampf A. R., Pekov I. V. The nomenclature of eudialyte-group minerals // *Canad. Miner.* 2003. Vol. 41. P. 785—794.

Khomyakov A. P. Transformation mineral species and their use in palaeomineralogical reconstructions / 30th International Geological Congress. Beijing, China. Abstr., 1996. Vol. 2/3. P. 450.

Khomyakov A. P. Crystal chemical systematics of the eudialyte-group minerals // 32nd International Geological Congress, Florence-Italy. Abstr., 2004. P. 309—310.

Khomyakov A. P., Korovushkin V. V., Perfilov Yu. D., Cherepanov V. M. Location, valence states, and oxidation mechanisms of iron in eudialyte-group minerals from Mossbauer spectroscopy // *Phys. Chem. Minerals.* 2010. Vol. 37. P. 543—554.

Nickel E. H., Grice J. D. The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: procedures and guidelines on mineral nomenclature. 1998 // *Canad. Miner.* 1998. Vol. 36. Pt 3. P. 913—927.

Pol'shin E. V., Platonov A. N., Borutzky B. E., Turan M. N., Rastsvetaeva R. K. Optical and Mossbauer study of minerals of the eudialyte group // *Phys. Chem. Minerals.* 1991. Vol. 18. P. 117—125.

Поступила в редакцию
28 ноября 2011 г.

УДК 549.63 + 548.736 (470.64)

ЗРМО, № 2, 2012 г.
Записки РМО, № 2, 2012

© А. Е. ЗАДОВ,* д. чл. И. В. ПЕКОВ,** Н. В. ЗУБКОВА,** В. М. ГАЗЕЕВ,***
д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,**** В. О. ЯПАСКУРТ,** д. чл. П. М. КАРТАШОВ,***
д. чл. Е. В. ГАЛУСКИН,***** д. чл. И. О. ГАЛУСКИНА,***** д. чл. Н. Н. ПЕРЦЕВ,***
А. Г. ГУРБАНОВ,*** д. чл. Д. Ю. ПУЩАРОВСКИЙ**

АКЛИМАИТ $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2](\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГИДРОСИЛИКАТ КАЛЬЦИЯ¹ ИЗ ЛАКАРГИ (СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ, РОССИЯ)

* ООО «НПП Теплохим», 127238, Москва, Дмитровское ш., 100 стр. 2;
e-mail: aezadov@ya.ru

** Московский государственный университет, геологический факультет,
119991, Москва, Воробьевы горы

*** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35

**** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл.

***** Faculty of Earth Sciences, Dept. of Geochemistry, Mineralogy and Petrography,
University of Silesia, Bedzińska 60, 41-200 Sosnowiec, Poland

Новый минерал аклимаит $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2](\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обнаружен близ горы Лакарги в Верхне-чегемской кальдере (Кабардино-Балкария, Северный Кавказ, Россия) в скарнированном известковом ксенолите в игнибрите. Это гидротермальный минерал, находящийся в полости измененного ларнитового скарна. Ассоциирующие минералы: ларнит, кальциевые члены группы гумита, гидротранаты, булффонтейнит, афвиллит, этрингит. Эмпирическая формула, рассчитанная на 2 атома Si при $O + OH + F = 16$: $(\text{Ca}_{4.02}\text{Na}_{0.01})_{2+0.3}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_{5.07}(\text{OH})_{1.93}][(\text{OH})_{3.16}\text{F}_{0.84}]_{24.00} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Эталонный образец передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве.

Ключевые слова: аклимаит, новый минерал, гидросиликат кальция, диортосиликат, известковый скарн, Лакарги, Верхнечегемская кальдера, Кабардино-Балкария.

¹ Новый минерал аклимаит и его название одобрены Комиссией по новым минералам РМО и утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов ММА 4 июля 2011 г. (IMA No. 2011-050).

И. В. ЗАДОВ, И. В. ПЕКОВ, Н. В. ЗУБКОВА, В. М. ГАЗЕЕВ, Н. В. ЧУКАНОВ, В. О. ЯПАКСКУРТ,
 П. М. КАРТАШОВ, Е. В. ГАЛУСКИН, И. О. ГАЛУСКИНА, Н. Н. ПЕРТЗЕ, А. Г. ГУРБАНОВ,
 Д. Ю. ПУШЧАРОВСКИЙ. АКЛИМАИТ, $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, A NEW NATURAL
 HYDROSILICATE FROM LAKARGI AREA (THE NORTH CAUCASUS, RUSSIA)

A new mineral aklimaite, $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, has been found near Mountain Lakargi, Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia, in the skarned limestone xenolith in ignimbrite. This hydrothermal mineral occurs in a cavity of altered lamite skarn and is associated with lamite, calcium humite-group members, hydrogarnets, bullfonteinite, awfyllite, and ettringite. Aklimaite forms transparent, colorless, sometimes with pinkish tint, columnar or lath-shaped crystals up to $3 \times 0.1 \times 0.01$ mm, flattened on {001} and elongate along {010}; they are combined in spherulites. The luster is vitreous; the cleavage by {001}, perfect. $D_{\text{calc}} = 2.274$ g/cm³. Mohs' hardness is 3–4. Aklimaite is optically biaxial (-), $2V_{\text{max}} > 70^\circ$, $2V_{\text{calc}} = 78^\circ$; $\alpha = 1.548(2)$, $\beta = 1.551(3)$, $\gamma = 1.553(2)$. The IR and Raman spectra are given. The chemical composition (wt %, electron probe) is: Na_2O 0.06, K_2O 0.02, CaO 45.39, MnO 0.01, FeO 0.02, SiO_2 24.23, SO_3 0.04, F 3.22, $\text{H}_2\text{O}_{\text{calc}}$ 27.40, $-\text{O} = \text{F}_2 - 1.36$, total 99.03. Empirical formula, calculated on the basis of 2 Si apfu with $\text{O} + \text{OH} + \text{F} = 16$, is: $(\text{Ca}_{4.02}\text{Na}_{0.01})_{\Sigma 4.03} \cdot [\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_{1.93}][(\text{OH})_{1.6}\text{F}_{0.84}]_{\Sigma 2.40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The mineral is monoclinic, $C2/m$, $a = 16.907(5)$, $b = 3.6528(8)$, $c = 13.068(4)$ Å, $\beta = 117.25(4)^\circ$, $V = 717.5(4)$ Å³, $Z = 2$. Aklimaite is a representative of the new structure type, the sorosilicate with disilicate groups $[\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2]$. The strongest reflections of its X-ray powder patterns [d , Å (hkl)] are: 11.64(100)(001), 2.948(32)(310, 203), 3.073(20) (404, 311), 2.320(12)(005, 510), 2.901 (11)(004), 8.30(10)(201). The type specimen is deposited in the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow.

Key words: aklimaite, new mineral, calcium hydrosilicate, sorosilicate, calcic skarn, Lakargi, Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria.

ВВЕДЕНИЕ

Аклимант $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, новый кислый гидросиликат кальция с оригинальной структурой, обнаружен близ горы Лакарги, в междуречье рек Чегем и Кестанты, в Верхнечегемской вулканической структуре, расположенной в горной части Кабардино-Балкарии (Северный Кавказ, Россия). Минерал найден в крупном скарнированном известковом ксенолите, залегающем среди игнибритов риодацитового состава (Газеев и др., 2006). Верхнечегемская вулканическая структура и лакаргинские ксенолиты неоднократно описывались в связи с находками в них новых минералов: кальциооливинна $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (Задов и др., 2008), лакаргинита CaZrO_3 (Galuskin et al., 2008), чегемита $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Galuskin et al., 2009), кумтлюбента $\text{Ca}_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ (Galuskin et al., 2009), битиклеита-(SnAl) $\text{Ca}_5\text{SbSnAl}_3\text{O}_{12}$, битиклеита-(ZrFe) $\text{Ca}_4\text{SbZrFe}^{3+}_3\text{O}_{12}$ (Galuskin et al., 2010a), тотурита $\text{Ca}_3\text{Sn}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}$ (Galuskin et al., 2010b), эльбрусита-(Zr) $\text{Ca}_4\text{UZrFe}_2\text{O}_{12}$ (Galuskin et al., 2010b), магнезионегтунита $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ (Задов и др., 2011), ворлантина CaUO_4 (Galuskin et al., 2011a), мероунта CaSnO_3 (Galuskin et al., 2011b) и русиновита $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ (Galuskin et al., 2011b). Схема расположения ксенолитов и их принятая нумерация опубликованы в статье (Galuskin et al., 2009).

В основу названия аклиманита положено старинное тюркское (с арабскими, вероятно, корнями) женское имя Аклима, дословно означающее «светлая разумом». Здесь присутствует двойная аллегория: с одной стороны, отражена светлая окраска минерала, а с другой — в названии заключено указание на преодоление значительных трудностей при изучении сложной, совершенно оригинальной структуры, выполненном на несовершенном монокристалле. Тюркское слово выбрано потому, что в районе местонахождения минерала проживают балкарцы — тюркоязычный народ.

Эталонный образец аклиманита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве (регистрационный № 4113/1).

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ, ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аклиманит найден в ксенолите № 1, в единственном образце, который представляет собой фрагмент измененного ларнитового скарна фарфоровидного облика с вадолитом, кальциевыми членами группы гумита, гидрогранатами. В образце наблюдаются

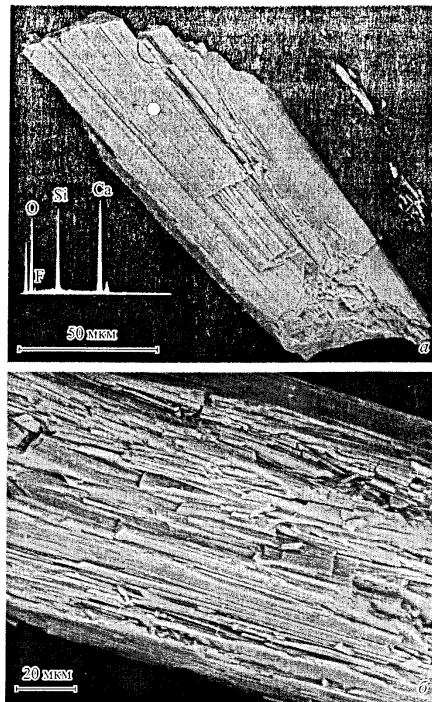


Рис. 1. Кристаллы аклиманита, РЭМ-фото.

a — сrostок призматических кристаллов, на котором показана точка, где получены КР-спектр и энергодисперсионный спектр; *b* — сколовая поверхность блочного кристалла.

Fig. 1. Crystals of aklimaite: *a* — cluster of prismatic crystals with shown spot where both Raman and energy dispersive spectra were obtained; *b* — broken surface of a blocky crystal. SEM images.

небольшие (~1—3 см длиной) субпараллельные извилистые трещины. Новый минерал вместе с булфонтейнитом, афвиллитом и этрингитом находится в раздуве самой крупной трещины в виде двух сферолитов диаметром 3 и 5 мм, тесно сросшихся между собой. Аклиманит нарастает на плотный тонкоиглочатый сферолит булфонтейнита, а на него в свою очередь нарастают бесцветные изометричные кристаллы этрингита. Остальной объем полости почти нацело заполняют грубоигольчатые плотные сферолиты афвиллита. Стенки других трещин покрыты сферолитами булфонтейнита (1—2 мм в диаметре) со снежно-белой присыпкой мелких (менее 20—30 мкм) кристалликов этрингита. Внешние зоны сферолитов булфонтейнита (головки кристаллов) в описываемом образце содержат 0.8 мас.% As_2O_3 (отметим, что примесь мышьяка в целом характерна для привершинных частей кристаллов булфонтейнита из ксенолита № 1 и иногда достигает 8—8.5% As_2O_3). Булфонтейнит из

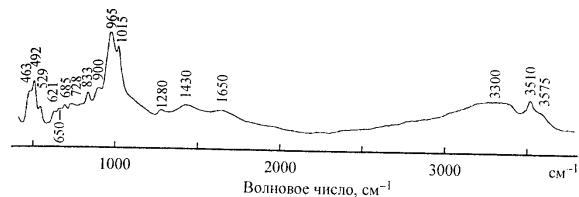


Рис. 2. ИК-спектр аклимита.
Fig. 2. IR spectrum of aklimaita.

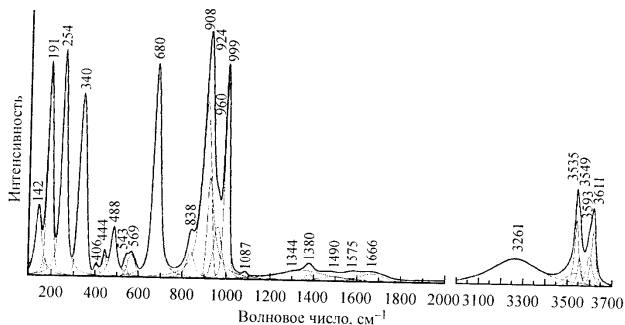


Рис. 3. КР-(рамановский)-спектр аклимита.

Серая линия — экспериментальная спектральная кривая, утолщенная черная линия — аппроксимированная (теоретическая) кривая, тонкие линии — отдельные пики, полученные при разложении кривой с помощью программы GRAMS.

Fig. 3. Raman spectrum of aklimaita: grey line — the experimental spectral curve; thick black line — the approximation (theoretical) curve, thin lines — peaks obtained by expansion of the curve with use of GRAMS program.

ассоциации с аклимитами отличается от типичных образцов этого минерала более низкими показателями преломления [$n_x \sim n_z = 1.594(2)$] и положениями полос гидроксильных групп в ИК-спектре.

Ассоциация и порядок кристаллизации минералов показывают, что образование аклимита происходило в средне- или низкотемпературных гидротермальных условиях. Известно (Химия..., 1969; Тейлор, 1996), что ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, вступая в реакцию с водой, легко разлагается. Обращает на себя внимание, что булфонтейнит и аклимита являются кислыми силикатами, содержащими фтор, и характеризуются, как и ларнит, величиной отношения $\text{Ca}:\text{Si} = 2$. Это может быть связано с тем, что Ca и Si замещивались кристаллизующимися булфонтейнитом и аклимитами из ларнита, разлагавшегося под воздействием F-содержащего гидротермального раствора (флюида).

Аклимита образует бесцветные, иногда с бледно-розоватым оттенком, прозрачные шестоватые или дощковидные кристаллы до $3 \times 0.1 \times 0.01$ мм, уплощенные по {001} и удлиненные по {010} (рис. 1, а). Они сложены тонкими субпараллельными монокристалльными блоками, вытянутыми вдоль удлинения кристаллов. Толщина

этих блоков немного увеличивается к внешним частям сферолитов, что обуславливает их некоторую разориентировку. Нередки мелкоблочные индивиды с существенной разориентировкой блоков (рис. 1, б). Двойники не наблюдались. Окончания кристаллов белые, сложены вытянутыми вдоль удлинения кристаллов параллельными вологовидными субиндивидами длиной не более 100 мкм.

Спайность у аклимита совершенная по {001}. Новый минерал хрупкий, твердость по Моосу 3—4. Блеск стеклянный. Вычисленная плотность равна 2.274 г/см^3 , что несколько выше, чем значение $2.20(1) \text{ г/см}^3$, которое определено для его кристаллов методом уравнивания в тяжелых жидкостях. Эта разница обусловлена присутствием микрополостей между монокристалльными блоками (рис. 1, а, б).

Аклимита оптически отрицательный, двусный, $2I(\text{изм.})$, большой ($>70^\circ$), $2I(\text{выч.}) = 78^\circ$; $n_x = 1.553(2)$, $n_m = 1.551(3)$, $n_z = 1.548(2)$. Погасание кристаллов, лежащих на {001}, как правило, прямое относительно их удлинения; в некоторых случаях наблюдалось косое погасание (до 5°), что в целом характерно для спонивидных сростков самых разных минералов. Ориентировка: Ng — по удлинению кристаллов. Индекс сходимости по Гладстону-Дейлу для вычисленной плотности $1 - (K_p/K_c) = -0.008$ (superior).

ИК- И КР-СПЕКТРЫ

ИК-спектр образца аклимита (рис. 2), запрессованного в таблетку с KBr, получен с помощью двухлучевого спектрометра SPECORD 75 IR при разрешении не хуже 2 см^{-1} в диапазоне $400\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ и не хуже 8 см^{-1} в диапазоне $1200\text{—}3800 \text{ см}^{-1}$. При записи спектрограммы в пучок сравнения помещалась аналогичная таблетка из чистого KBr. В качестве эталонов при измерении волновых чисел использованы полистирол и газообразный аммиак.

Положения полос (см^{-1}) в ИК-спектре аклимита и их отнесения следующие (s — сильная полоса, sh — плечо): 3575sh, 3510, 3300 (O—H-валентные колебания), 1650 (деформационные колебания молекул H_2O), 1430, 1280 (колебания кислотных силанольных групп Si—OH), 1015s, 965s, 900 (Si—O-валентные колебания), 833, 728 (предположительно деформационные колебания Ca—O—H), 685, 650, 621 (деформационные колебания O—Si—O), 529, 492s, 463sh (смешанные моды: деформационные Si—O—Si + валентные Ca—O + либрационные H_2O). Полоса при 3300 см^{-1} в ИК-спектре аклимита может относиться как к силанольной группе, так и к прочным водородным связям, образуемым молекулами H_2O . С одной стороны, из структурных данных (см. ниже) следует, что длина связи Si—O7 не достигает значений, типичных для силанольной группы, образующей одну мостиковую связь Si—O—Si [от 1.648 до 1.676 Å: (Nyfeler, Ambruster, 1998)] и, скорее, соответствует ситуации, когда атом O7 является акцептором сильной водородной связи. С другой стороны, присутствие в аклимитае групп Si—OH подтверждается наличием в ИК-спектре полосы при 1280 см^{-1} , относящейся к колебаниям ионов H^+ , образование которых возможно в результате диссоциации силанольных групп. Скорее всего, в минерале имеет место динамическое равновесие $\equiv\text{SiO—H} \leftrightarrow \equiv\text{SiO} + \text{H}^+$.

КР (рамановский) спектр аклимита (рис. 3) получен на спектрометре WITec CRM alpha 300 (Jagiellonian Centre for Experimental Therapeutics, Краков, Польша) с использованием твердотельного зеленого лазера (532 нм) и CCD камеры, работающей при температуре -82°C . Мощност пучка лазера на образце равнялась 44 мВ. Использовалась аккумуляция 15 scans, каждый из которых собирался 15 с при разрешении 3 см^{-1} . Монохроматор был откалиброван по кремнию, линия 520.7 см^{-1} . Спектр разложен (аппроксимирован) при помощи программы «GRAMS» с использованием смешанной функции Гаусса-Лоренца.

Основные пики в КР-спектре аклимита ниже 450 см^{-1} связаны в основном с модами Ca—O, вышес — с Si—O модами (рис. 3). В области валентных колебаний O—H выделяются пики с максимумами 3611 , 3535 см^{-1} и широкая полоса с максимумом при 3261 см^{-1} . Первые два пика отвечают группам OH со слабыми водородными связями,

Таблица 1

Химический состав аклимаита			
Chemical composition of aklimaita			
Компонент	Мас. %	Диапазон значений	Эталон
Na ₂ O	0.06	0.03—0.09	Альбит
K ₂ O	0.02	0.00—0.03	Ортоклаз
CaO	45.39	43.0—47.4	Диопсид
MnO	0.01	0.00—0.03	Mn
FeO	0.02	0.00—0.07	Оливин
SiO ₂	24.23	22.9—25.3	Диопсид
SO ₃	0.04	0.00—0.10	SrSO ₄
F	3.22	2.8—3.5	MgF ₂
H ₂ O (вмч.)	27.40		
-O = F ₂	-1.36		
Сумма	99.03		

третья полоса может быть связана как с силинольными группами Si—OH, так и с молекулами H₂O, связанными сильными водородными связями с атомами кислорода — акцепторами. Слабая полоса около 1660 см⁻¹ отвечает деформационным колебаниям H₂O.

Рамановский спектр аклимаита в области 1000—100 см⁻¹ близок к спектрам других диортоосиликатов. Положения полос (см⁻¹) в этой области КР-спектра аклимаита следующие: 999, 960, 924, 908, 838, 680, 569, 543, 488, 444, 406, 340, 254, 191, 142. Так, в спектре диортоосиликата ранкинита Ca₃Si₂O₇ в этом диапазоне есть только три сильные полосы — при 891 (симметричные Si—O-валентные колебания), 671 (Si—O—Si деформационные колебания) и 347 см⁻¹ (Ca—O-валентные колебания) (Galuskin et al., 2011). Аналогичные три характеристические полосы есть в спектре аклимаита (см⁻¹): 908 (Si—O), 680 (Si—O—Si), 340 (Ca—O). Наиболее необычным представляется появление в КР-спектре аклимаита интенсивной узкой полосы при 999 см⁻¹. Такая полоса типична для силикатов с высокой степенью полимеризации кремнекислородного тетраэдрического мотива. В случае же с диортоосиликатом аклимаитом полосы при 999 и 488 см⁻¹ скорее всего связаны с силинольными группами Si—OH (Kubiski, Sykes, 1993).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав аклимаита определен с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV с комбинационной системой рентгеноспектрального микроанализа. Анализ проводился в сопряженном режиме: содержания металлов, Si и S измерялись с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA-Energy 350 (окно ATW-2), F — с помощью волнового спектрометра INCA-Wave 500. Содержания других элементов с атомными номерами выше, чем у O, оказались меньше пределов их обнаружения. Условия анализа: ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 1 нА, диаметр зонда 10 мкм. В табл. 1 представлены состав минерала (среднее по 9 локальным анализам) и использованные эталоны. Из-за незначительного количества вещества содержания H₂O и CO₂ не определялись. ИК-спектр минерала говорит об отсутствии карбонатных групп. Отношение O²⁻/(OH) было рассчитано на основе структурных данных на формулу с 2 атомами Si и 5 молекулами H₂O. Вычисленное по стехиометрии содержание воды составляет 27.4 мас. % и хорошо коррелирует с дефицитом суммы электронно-зондового анализа.

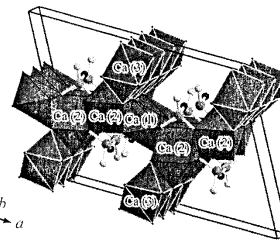
Эмпирическая формула аклимаита, рассчитанная на 2 атома Si при O+OH+F = 16: (Ca_{2.02}Na_{0.01})_{2.4}(Si_{2.06}O_{5.07}(OH)_{1.93})[(OH)_{3.16}F_{0.84}]_{2.4}·5H₂O. Идеализированная формула — Ca₂[Si₂O₇(OH)](OH)·5H₂O; ей отвечает состав CaO 45.91, SiO₂ 24.59, H₂O 29.50, сумма 100.00 мас. %.

Аклимаит медленно растворится в HCl при комнатной температуре с образованием геля кремнекислоты.

Рис. 4. Кристаллическая структура аклимаита.

Позиции атомов Si обозначены серыми шариками, мостиковые атомы O диортогруппы Si₂O₇(OH)₂ — черными шариками, OH-группы в вершинах Si-тетраэдров — светло-серыми шариками.

Fig. 4. Crystal structure of aklimaita: Si atoms — grey spheres, bridge O atoms of the double islands Si₂O₇(OH)₂ — black spheres; light-grey spheres — OH-groups in vertices of Si tetrahedra.



РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Рентгеновское исследование монокристалла аклимаита выполнено на дифрактометре Xcalibur S CCD (MoK_α-излучение). Минерал моноклинный, пространственная группа C2/m, параметры элементарной ячейки: a = 16.907(5), b = 3.6528(8), c = 13.068(4) Å, β = 117.25(4)°, V = 717.5(4) Å³, Z = 2.

Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена до R = 0.1100 для 1196 независимых отражений с I > 2σ(I). Такое относительно высокое значение R-фактора обусловлено несовершенством монокристалла аклимаита. Его структуре посвящена отдельная публикация (Zubkova et al., в печати), здесь же ограничимся лишь общей структурной характеристикой минерала.

Аклимаит является представителем нового структурного типа. Его структура не имеет аналогов среди природных и синтетических соединений. В ее основе (рис. 4) лежат гофрированные слои Ca-полиэдров, построенные из параллельных [010] колонок, соединенных по ребру октаэдров Ca(1)O₄(OH)₂ и семивершинников Ca(2)O₄(OH)₂(OH, H₂O). К этим слоям через общие с Ca(2)-полиэдрами ребра присоединены семивершинники Ca(3)(OH)(OH, H₂O)₂(H₂O)₂, характеризующиеся заселенностью 50%. Семивершинники Ca(2) имеют общее ребро (O—O) с Si-тетраэдрами, объединенными в диортогруппы Si₂O₇(OH)₂. Одна из вершин каждого тетраэдра представлена не O²⁻, а (OH), т.е. на один кремнекислородный «костов» приходится по две силинольные группы Si—OH. Такая ситуация очень редка в минералах: ранее подобные протонизованные диортогруппы были описаны только в структуре суолунита, Ca₂[Si₂O₇(OH)₂]·H₂O (Ma et al., 1999), однако он имеет принципиально другую структуру.

Порошковая рентгенограмма аклимаита (табл. 2) получена методом Гандольфи на монокристалльном дифрактометре Stoe IPDS II, оснащенном IP-детектором (MoK_α-излучение, расстояние образец-детектор 200 мм). По ней новый минерал не имеет аналогов. Уточненные по порошкограмме параметры моноклинной ячейки: a = 16.91(4), b = 3.666(4), c = 13.08(3) Å, β = 117.4(2)°, V = 720(3) Å³. Хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных интенсивностей рефлексов порошкограммы аклимаита (табл. 2) подтверждает корректность структурной модели.

МЕСТО АКЛИМАИТА В СЕМЕЙСТВЕ ПРИРОДНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Существует целый ряд публикаций с обзорами структур и свойств гидросиликатов кальция, ниже — ГСК (Химия..., 1969; Тейлор, 1996; Garbev et al., 2002), поэтому мы остановимся только на отдельных моментах, имеющих прямое отношение к аклимаиту. Структуры природных ГСК без дополнительных анионов приблизительно равно-

Таблица 2

Результаты расчета порошковой рентгенограммы аклимаита

X-ray powder diffraction data of aklimaite

l_{obs}	$d_{obs}, \text{Å}$	l_{calc}	$d_{calc}, \text{Å}$	hkl
100	11.64	100	11.618	001
10	8.30	8	8.269	201
5	7.42	1	7.515	200
6	6.06	0.5	6.159	202
3	5.75	3	5.809	002
1	5.29	2	5.300	201
9	4.349	9	4.347	203
1	4.175	1	4.179	401
4	4.134	1	4.134	402
2	3.870	1	3.873	003
8	3.819	3	3.826	202
5	3.668	1	3.662	403
6	3.501	1.5	3.502	111
1	3.295	1	3.296	111
1	3.165	1	3.186	112
20	3.073	6, 11	3.079, 3.065	404, 311
1	2.972	1.5	2.975	512
32	2.948	16, 11	2.952, 2.938	310, 203
11	2.901	4	2.904	004
6	2.820	4	2.817	602
1	2.759	0.5	2.756	603
5	2.726	2, 2	2.729, 2.719	313, 601
10	2.576	0.5, 9	2.578, 2.572	205, 405
1	2.498	0.5	2.505	600
5	2.467	2, 0.5	2.478, 2.449	512, 511
3	2.402	2, 1	2.422, 3.377	314, 114
12	2.320	1, 10	2.324, 2.321	005, 510
1	2.310	0.5	2.311	605
1	2.228	0.5	2.234	403
1	2.176	1.5	2.173	406
6	2.126	2	2.125	506
0.5	2.091	0.5	2.090	802
4	2.046	3	2.048	715
1	2.012	3	2.006	713
1	1.974	0.5	1.979	205
1	1.942	4	1.947	714
6	1.935	6	1.933	512
0.5	1.908	0.5	1.913	404
8	1.829	2, 7	1.837, 1.826	314, 020
1	1.804	1, 0.5	1.804, 1.804	021, 207
7	1.729	4, 1, 6	1.738, 1.734, 1.719	513, 801, 716
3	1.652	0.5, 0.5, 0.5, 0.5	1.654, 1.650, 1.648, 1.647	10.0.5, 10.0.2, 222, 912
5	1.588	2, 2	1.592, 1.587	10.0.6, 802
3	1.560	0.5, 1, 5	1.566, 1.551	208, 223
3	1.449	0.5, 0.5, 0.5	1.450, 1.450, 1.445	803, 316, 117

мерно охватывают почти весь топологический ряд кремнекислородных анионов: от ортосиликатов с изолированными тетрадрами до слоистых силикатов включительно, исключая лишь кольцевые силикаты. Эти минералы перечислены в табл. 3, куда включены только собственно ГСК, т. е. минералы, содержащие в качестве видообразующих элементов только Ca, Si, O и H, за единичными исключениями для некоторых минералов с небольшим количеством иных катионов, традиционно относимых к гидросиликатам кальция (гиролит, реферит, тахеренит). Ввиду отсутствия достоверных

Таблица 3

Топологический тип кремнекислородного аниона и некоторые физические свойства природных гидросиликатов кальция

Topological type of silicate anion and some physical properties of natural calcium hydrosilicates

Минерал	Формула	Строение кремнекислородного аниона	$D, \text{г/см}^3$	$n_{\text{среднее}} (n_g, n_p, n_m)/3$	Оптический знак
Райнхардтбраунсит*	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$	Ортосиликат	2.89	1.614	—
Чогецит*	$\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$	»	2.89	1.626	—
Подлерваартит	$\text{CaCa}[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$	»	2.91	1.643	+
Афвиллит*	$\text{Ca}_3[\text{SiO}_4][\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	»	2.64	1.624	+
Деллант*	$\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	Орто-диортосиликат	2.99	1.660	—
Джаффенит	$\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$	Диортосиликат	2.58	1.600	+
Киддаллит	$\text{Ca}_2\text{H}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$	»	2.94	1.643	—
Суолунит	$\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	»	2.67	1.618	—
Аклимаит*	$\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	»	2.27	1.551	—
Розсханит*	$\text{HCa}_3\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})$	Триортосиликат	2.91	1.637	—
Трабзонит	$\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	»	3.08	1.635	+
Гиллсбрандт*	$\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_6$	Цепочечный силикат	2.65	—1.609	—
Фошагит*	$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_2$	»	2.74	1.602	—
Дженнит*	$\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	»	2.32	1.562	—
Пломбсит*	$\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	»	2.24	1.562	—
Кеонтолит	$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$	Ленточный силикат	2.69	1.585	—
Тоберморит*	$\text{Ca}_4\text{—}_5(\text{Si,Al})_6(\text{O,OH})_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	»	2.52	1.561	—
Клинотоберморит	$\text{Ca}_3[\text{Si}_6(\text{O,OH})_{17-18}(\text{OH})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ленточный или цепочечный силикат	2.69	1.580	?
Тахеренит*	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{51} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Ленточный силикат	—2.3	1.53	?
Окецит	$\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Слоистый силикат	2.33	1.537	—
Некоит	$\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	»	2.21	1.535	—
Трусковит	$\text{Ca}_{14}\text{Si}_8\text{O}_{38}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	»	2.47	1.540	—
Реферит	$(\text{Na,K})_2\text{Ca}_{14}(\text{Si}_8\text{O}_{38}) \cdot (\text{Si}_{145}\text{Al}_2\text{O}_{38})(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	»	2.46—2.58	—1.565	—
Гиролит	$\text{NaCa}_{16}(\text{Si}_{23}\text{Al})_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	»	2.40	1.544	—

Примечания: * — минералы, изучавшиеся авторами; ? — известно или же литературные данные сомнительны.

данных в таблице не включен риверсайдит, или «9Å-тоберморит» (см.: Задов и др., 2001).

Наши наблюдения над широким кругом ГСК и близкими к ним безводными силикатами кальция говорят о том, что в большинстве случаев химический состав этих минералов практически совпадает с теоретической формулой, а содержание примесей колеблется от «нулевого» до «крайне незначительного». Исключения единичны. Видимо, изоморфизм сдерживается, с одной стороны, жесткостью кальциевых полиэдров, а с другой — тем, что изоморфное замещение Ca^{2+} катионами, существенно отличающимися от него по размеру, энергетически невыгодно (отметим, что большинство ГСК образуется при относительно невысоких температурах). Проявление изоморфизма Si—Al в ГСК носит сложный характер, и его анализ выходит далеко за рамки темы настоящей статьи. Укажем только, что в орто-, диорто-, триорто- и цепочечных силикатах изоморфизм Si—Al проявлен крайне слабо, но становится заметным у некоторых ленточных (тоберморитоподобных) и слоистых силикатов. У боль-

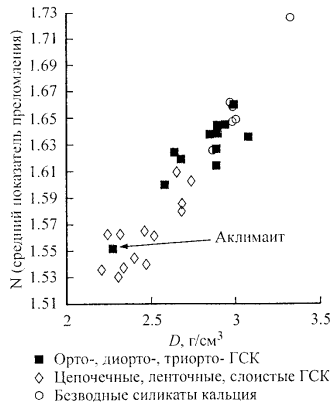


Рис. 5. Корреляция плотности и среднего показателя преломления у природных кальциевых силикатов.

Fig. 5. Correlation between density and the mean refractive index of natural calcium silicates.

шинства ГСК слабо проявлен и изморфизма $\text{OH} \rightarrow (\text{F}, \text{Cl})$. Наряду с кальциевыми членами группы гумита, аклимайт — редкий пример явно выраженного изоморфизма $\text{OH} \rightarrow \text{F}$ у природных ГСК.

Общезвестно, что упаковка атомов в кристаллической структуре у ортосиликатных минералов обычно плотнее, чем у цепочечных, слончатых и каркасных (Лябу, 1988), в результате чего плотность и показатели преломления у последних ниже (если сравнивать силикаты с катионами, не сильно отличающимися по атомному номеру). Это справедливо и для ГСК (табл. 2).

Вследствие достаточно «ажурной» структуры аклимаита, в которой прочные водородные связи препятствуют реализации плотной упаковки, плотность и показатели преломления минерала оказываются особо низкими, не характерными для ортосиликатных ГСК, но близкими к таковым у ленточных и слоистых ГСК с более «рыхлой» структурой (рис. 5). Вероятно, сказывается уникальное строение кремнекислородного мотива (Zubkova et al., в печати): будучи топологически островным, он с точки зрения системы химических связей может рассматриваться как более конденсированный, цепочечный: диортогруппы $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ расположены в виде цепочек (рис. 4), в пределах которых они связаны прочными H-связями, образуемыми атомами водорода силанольных групп.

Аклимайт надежно диагностируется по ИК-спектру, оптическим свойствам и порошковойграмме. В полиминеральных образцах с низким содержанием минерала он может быть спутан при рентгеновской диагностике с тоберморитом (главная линия порошковойграммы — 11.3 Å).

Авторы благодарят Л. А. Левцикову (ИГЕМ РАН) за содействие в рентгенографическом изучении минерала, а К. Мажец (Jagiellonian Centre for Experimental Therapeutics) за помощь в проведении рамановских исследований. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 11-05-00397-а и 11-05-00407-а.

Список литературы

- Газеев В. М., Задов А. Е., Гурбанов А. Е., Перцев Н. И., Мохов А. В., Докучаев А. Я. Редкие минералы Верхнечегемской кальдеры (в сканолитах скаринированных известняков из ингимбритов) // Вестник Владикавказ. научного центра. Владикавказ: Изд-во «ИПП им. В. А. Гасиева». 2006. Т. 6. № 1. С. 18—27.
- Задов А. Е., Чуканов Н. В., Органова Н. И., Кузьмина О. В., Белокозский Д. И., Лицарев М. А., Нечай В. Г., Соколовский Ф. С. Гидратация, дегидратация и термические превращения минералов семейства тоберморита // ЗВМО. 2001. № 2. С. 26—40.
- Задов А. Е., Газеев В. М., Перцев Н. И., Гурбанов А. Г., Гойсция Е. Р., Язмова Н. А., Чуканов Н. В. Кальциооливин $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$: старый и новый минеральный вид // ЗРМО. 2008. № 6. С. 46—57.
- Задов А. Е., Газеев В. М., Каримова О. В., Перцев Н. И., Лекое И. В., Галускин Е. В., Галускина И. О., Гурбанов А. Г., Белокозский Д. И., Борисовский С. Е., Карташов П. М., Иванова А. Г., Якубович О. В. Магнезиопепунит $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Tl}_2\text{Si}_4\text{O}_{24}$ — новый минерал группы непунита // ЗРМО. 2011. № 1. С. 57—66.

- Лябу Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 412 с.
- Химия цемента / Под ред. Х. Ф. В. Тейлора. М.: Стройиздат, 1969. 600 с.
- Тейлор Х. Ф. В. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
- Galuskin E. V., Gazeev V. M., Armbruster T., Zadvov A. E., Galuskina I. O., Pertsev N. N., Dzierzanowski P., Kadyiski M., Gurbanov A. G., Wrzalik R., Winiarski A. Larkagitte Ca_2ZrO_5 : a new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // Amer. Miner. 2008. Vol. 93. P. 1903—1910.
- Galuskin E. V., Gazeev V. M., Lazic B., Armbruster T., Galuskina I. O., Zadvov A. E., Pertsev N. N., Wrzalik R., Dzierzanowski P., Gurbanov A. G., Bzowska G. Chegemite $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$ — a new humite-group calcium mineral from the Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // Eur. J. Miner. 2009. Vol. 21. P. 1045—1059.
- Galuskin E. V., Armbruster T., Galuskina I. O., Lazic B., Winiarski A., Gazeev V. M., Dzierzanowski P., Zadvov A. E., Pertsev N. N., Wrzalik R., Gurbanov A. G., Janeczek J. Volantite $(\text{CaU}^{6+})\text{O}_8$ — a new mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. Amer. Miner. 2011a. Vol. 96. P. 188—196.
- Galuskin E. V., Galuskina I. O., Gazeev V. M., Dzierzanowski P., Prusik K., Pertsev N. N., Zadvov A. E., Bajlau R., Gurbanov A. G. Megawite, CaSnO_5 : a new perovskite-group mineral from skams of the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia // Miner. Mag. 2011b. Vol. 75. P. 2563—2572.
- Galuskin E. V., Galuskina I. O., Lazic B., Armbruster T., Zadvov A. E., Krzykavski T., Banasik K., Gazeev V. M., Pertsev N. N. Rusinovitite, $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$: a new skarn mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, northern Caucasus, Russia // Eur. J. Miner. 2011c. Vol. 23. DOI: <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2160>.
- Galuskina I. O., Lazic B., Armbruster T., Galuskin E. V., Gazeev V. M., Zadvov A. E., Pertsev N. N., Jezak E., Wrzalik R., Gurbanov A. G. Kuntuyebite $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ — a new calcium mineral of the humite group from Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // Amer. Miner. 2009. Vol. 94. P. 1361—1370.
- Galuskina I. O., Galuskin E. V., Armbruster T., Lazic B., Dzierzanowski P., Gazeev V. M., Prusik K., Pertsev N. N., Winiarski A., Zadvov A. E., Wrzalik R., Gurbanov A. G. Bitikleite-(SnAl) and bitikleite-(ZrFe): New garnets from xenoliths of the Upper Chegem volcanic structure, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia // Amer. Miner. 2010a. Vol. 95. P. 959—967.
- Galuskina I. O., Galuskin E. V., Dzierzanowski P., Gazeev V. M., Prusik K., Pertsev N. N., Winiarski A., Zadvov A. E., Wrzalik R. Toturite $\text{Ca}_3\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$ — a new mineral species of the garnet group // Amer. Miner. 2010b. Vol. 95. P. 1305—1311.
- Galuskina I. O., Galuskin E. V., Armbruster T., Lazic B., Kusz J., Dzierzanowski P., Gazeev V. M., Pertsev N. N., Prusik K., Zadvov A. E., Winiarski A., Wrzalik R., Gurbanov A. G. Elbrusite-(Zr) — a new uranium garnet from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia // Amer. Miner. 2010c. Vol. 95. P. 1172—1181.
- Garbe K., Black L., Beulich G., Stemmermann P. Inorganic Polymers in Cement Based Materials // Wasser- und Geotechnologie Nachrichten aus dem Institut für Technische Chemie. 1. Jahrgang, H. 2. 2002. S. 19—30.
- Kubicki J. D., Sykes D. Molecular orbital calculations on $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, with a variable Si—O—Si angle: Implications for the high-pressure vibrational spectra of silicate glasses. // Amer. Miner. 1993. Vol. 78. P. 253—259.
- Ma Z.-S., Shi N.-C., Mou G. D., Liao L.-B. Crystal structure refinement of solunolite and its significance to the cement technologies // Chinese Science Bulletin. 1999. Vol. 44(23). P. 2125—2130.
- Nyfeier D., Armbruster T. Silanol groups in minerals and inorganic compounds // Amer. Miner. 1998. Vol. 83. P. 119—125.
- Zubkova N. V., Pekov I. V., Pushcharovsky D. Yu., Zadvov A. E., Chukanov N. V. The crystal structure of aklimaitite, $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Zeit. Kristallogr., в печати.

Поступила в редакцию
6 декабря 2011 г.