

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.657

© Н. В. ЧУКАНОВ,* В. Ю. КАРПЕНКО,** Р. К. РАСЦВЕТАЕВА,***
А. Е. ЗАДОВ,**** О. В. КУЗЬМИНА*****

ХАЙДАРКАНИТ $\text{Cu}_4\text{Al}_3(\text{OH})_{14}\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ХАЙДАРКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КЫРГЫЗСТАН)¹

N. V. CHUKANOV, V. Yu. KARPENKO, R. K. RASTSVETAeva, A. E. ZADOV, O. V. KUZ'MINA.
KHAIDARKANITE $\text{Cu}_4\text{Al}_3(\text{OH})_{14}\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, A NEW MINERAL FROM KHAIDARKAN
DEPOSIT, KYRGYZSTAN

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

** Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва, В-71, Ленинский пр., 18-2

*** Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр., 59

**** Всероссийский научно-исследовательский институт литейного машиностроения, 123022, Мос-
ква, Растрозуевский пер., 14

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

Khaidarkanite, a new hydrous fluorhydroxyde of copper and aluminium, has been found in the oxydation zone of Khaidarkan antimony-mercury deposit, Kyrgyzstan. It forms needle-like crystals and their aggregates, associating with calcite, quartz, barite, fluorite, malachite, Cu-allophane, conicalcalcite, chrysocolla and Al-F fluorhydroxyde. Its colour is blue, streak light-blue, lustre vitreous. Hardness on Mohs is 2.5. Biaxial, positive, $2V = 80-90$, $\alpha = 1.585$ (2), $\beta = 1.615$ (3), $\gamma = 1.648$ (2); pleochroism strong: α colourless, β light-blue, γ bright-blue. $D_{\text{meas}} = 2.84$ (1) g/cm³, $D_{\text{calc}} = 3.00$ (1) g/cm³. Monoclinic, $C2/m$, $a = 12.346$ (3), $b = 2.907$ (3), $c = 10.369$ (7) Å, $\beta = 97.90$ (2), $V = 368$ (1) Å³, $Z = 1$. Crystal structure of khaidarkanite contains columns of Al-octahedra coupled by Cu-polyhedra into layers. F atoms occupy separate positions. The strongest lines of the powder diffraction pattern [d , Å (I %) (hkl)] are: 10.29 (80) (001), 5.589 (90) (2.0.-1), 4.232 (100) (2.0.-2), 2.828 (90) (203), 2.362 (100) (310), 1.871 (80) (114; 5.1.-1), 1.817 (80) (5.1.-2). Chemical composition (electron probe; water content was determined by absorption pipe method; F was determined by ion selective method, mass %): Na₂O 1.58; CuO 46.09; Al₂O₃ 22.35; SiO₂ 0.78; SO₃ 2.32; H₂O 22.3; F 8.05; -O = F₂ 3.30; total 100.17. The idealized formula is $\text{Cu}_4\text{Al}_3(\text{OH})_{14}\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wave numbers of IR spectral bands (in cm⁻¹) are: 3490, 3400, 3190, 1630, 1560, 1135, 1101, 1036, 930, 885, 744, 658, 574, 508, 452. The mineral is named from the discovery locality, Khaidarkan deposit. A specimen of khaidarkanite is deposited in the Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

При проведении полевых работ музейным отрядом Ильменского заповедника (1994—1995) на ртутно-сурьмяном месторождении Хайдаркан был обнаружен игольчатый минерал небесно-голубого цвета. Подобный минерал был найден на этом объекте В. И. Степановым в период 1960—1980 гг. Детальное его изучение позволило выявить новый минерал, названный по месту находки *хайдарканитом* (khaidarkanite).

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 12 марта 1998. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 6 июля 1998.

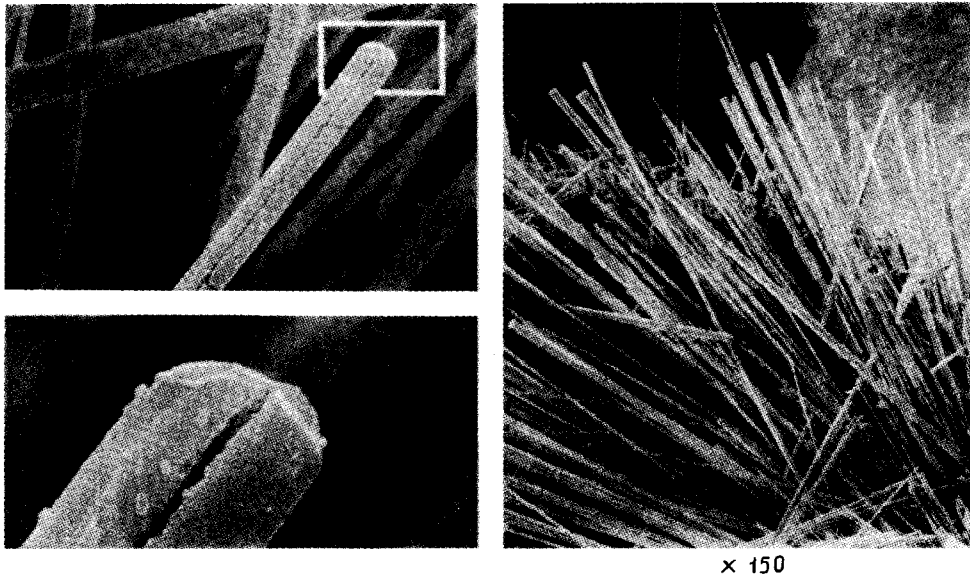


Рис. 1. Агрегат кристаллов хайдарканита (растровое электронно-микроскопическое изображение, увел. 150).
 Fig. 1 Aggregate of khaidarkanite crystals (photo SEM; $\times 150$ for the right picture).

Местонахождение и парагенезис. Хайдарканское месторождение ртути расположено в южной части Ферганской долины в предгорьях Алайского и Туркестанского хребтов (горы Курук-Сай). Месторождение сложено осадочными толщами среднего и позднего палеозоя: известняками и глинистыми сланцами силура, известняками, песчаниками и сланцами нижнего девона, массивными и слоистыми известняками нижнего и среднего карбона и глинистыми сланцами среднего и верхнего карбона (Рудные месторождения, 1978). Ртутное оруденение связано с пластообразными телами джаспероидов и метасоматически окремненных известняков, которые образуются преимущественно вдоль крутопадающих разломов, а также на контактах массивных известняков карбона и перекрывающих их глинистых сланцев. Новый минерал был найден в одной из стенок карьера на рудном участке «Плави́ковая гора» в окварцованной субвертикальной жиле среди слоистых известняков в ассоциации с баритом, флюоритом, малахитом, медистым аллофаном, конихальцитом, высокоалюминистой хризоколлой, а также близким по структуре к гиббситу фтористым гидроксидом Al и коричневым минералом, близким к группе смектитов.

Хайдарканит представлен уплотненными тонкоигльчатыми кристаллами размерами до $7 \times 0.05 \times 0.03$ мм, в среднем длина кристаллов 1—2 мм. Они образуют радиально-лучистые, спутанно-волокнистые агрегаты от светло-голубого до ярко-синего цвета. В пустотах минерал образует особенно эффектные пучки ярко-синих игольчатых кристаллов, а также шаровидные агрегаты диаметром до 1 мм (рис. 1). Минерал нарастает на кубические кристаллы флюорита, на хризоколлу. Хризоколла представляет собой плотные корки светло-зеленого, светло-голубого цвета, либо ноздреватые зеленые агрегаты. В некоторых образцах наблюдаются псевдоморфозы хризоколлы по хайдарканиту. Они представляют собой радиально-лучистые агрегаты светло-зеленых, бесцветных иголочек, диагностированных по ИК-спектрам как хризоколла. Характерным и, пожалуй, наиболее поздним в этой ассоциации является гиббситоподобный минерал. Он образует на хайдарканите и хризоколле глиноподобные агрегаты светло-голубого цвета, обусловленного примесью хризоколлы (до 30 %). Малахит образует сноповидные агрегаты кристаллов до 3—4 мм на флюорите.

Таблица 1

Химический состав хайдарканита (мас. %)
Chemical composition of khaidarkanite (wt %)

Компонент	1	2*	3	4
Na ₂ O	1.20	1.96	1.58	
CuO	46.27	45.91	46.09	
Al ₂ O ₃	23.34	21.36	22.35	
SiO ₂	0.47	1.10	0.78	0.50
SO ₃	0.10	4.55	2.32	4.7
H ₂ O				22.30
F				8.05
Сумма**	101.73	105.23	103.47	
-O=F ₂	3.30	3.30	3.30	
Сумма	98.43	101.93	100.17	

Примечание. * — по данным А. Н. Некрасова для этого же образца. ** — включая H₂O и F, по данным «мокрой» химии. Условия анализа: ан. 1 — Camebax (аналитик И. П. Лапутина); ан. 2 — Camebax со спектрометром Link AN 10 000 (аналитик А. Н. Некрасов); условия съемки: ускоряющее напряжение 15.7 кВ, ток зонда 1.2 нА, диаметр пучка 2—4 мкм; эталоны: на Cu — медь, на Al, Na и Si — альбит, на S — пирит; ан. 3 — средние значения для ан. 1 и 2; ан. 4 — данные химического анализа (объяснения см. в статье), аналитик В. Ю. Карпенко; пробелы в таблице означают, что элемент не определялся.

Физические свойства. Твердость хайдарканита около 2.5. Плотность, измеренная в растворе жидкости Клеричи, равна 2.84 (1) г/см³. Оптические характеристики хайдарканита изучались в иммерсионном препарате. Кристаллы имеют досковидную форму с отношением ширины к толщине от 2 до 3. Хайдарканит — двуосный, оптически положительный. Показатели преломления минерала: $n_p = 1.585$ (2), $n_m = 1.615$ (3), $n_g = 1.648$ (2), $2V_{\text{выч}} = 80\text{—}90^\circ$. Абсорбция: $N_g > N_m > N_p$. Плеохроизм: по N_g — ярко-голубой, по N_m — светло-голубой, по N_p — бесцветный. Удлинение положительное, угол погасания относительно удлинения 5° .

Необходимо отметить, что оптические характеристики хайдарканита и цианотрихита очень близки. Вместе с тем хайдарканит надежно отличается от цианотрихита по величине n_p : для цианотрихита $n_p = 1.590\text{—}1.588$, т. е. отчетливо выше, чем у хайдарканита.

Химический состав хайдарканита (табл. 1) изучен микрорентгеноспектральным методом в полированных срезах отдельных волокон. H₂O определялась методом поглощательных трубок из отдельной навески 102.4 мг, фтор — методом ионоселективного электрода из навески около 13.74 мг. Для этого отбирались максимально чистые отдельные иголки нового минерала. Эмпирическая формула хайдарканита с учетом баланса валентности имеет вид: Na_{0.26}Cu_{4.00}Al_{3.12}(OH)_{14.51}F_{2.89}(SO₄)_{0.19}(SiO₄)_{0.05} · 1.19H₂O (ан. 1 в табл. 1); Na_{0.44}Cu_{4.00}Al_{2.90}(OH)_{12.96}F_{2.94}(SO₄)_{0.39}(SiO₄)_{0.13} · 2.12H₂O (ан. 2 в табл. 1). Упрощенная формула (с учетом структурных данных): Cu₄Al₃(OH)₁₄F₃ · 2H₂O. Не совсем ясна природа присутствующих в минерале серы, натрия и кремния. Попытки введения в структуру, в частности, серы сильно снижают значение R-фактора. Тем не менее содержание серы в большинстве образцов существенно. Результаты весового анализа (путем осаждения сульфата бария) хайдарканита из навески 113.3 мг дали значения SO₃ 4.7 %. Возможно, эти элементы присутствуют в виде микропримесей других минералов или входят в межслоевые промежутки. Авторы оставляют этот вопрос пока открытым.

Сходимость (Mandarino, 1981) данных определения химического состава, оптических свойств и плотности хайдарканита хорошая: для усредненного рентгеноспектрального анализа (ан. 3 в табл. 1) $1 - K_p/K_c = 0.020$.

Структура минерала, рентгеновские данные и ИК-спектры. Структура хайдарканита изучена из монокристалла на автодифрактометре ENRAF-NONIUS (Расцве-

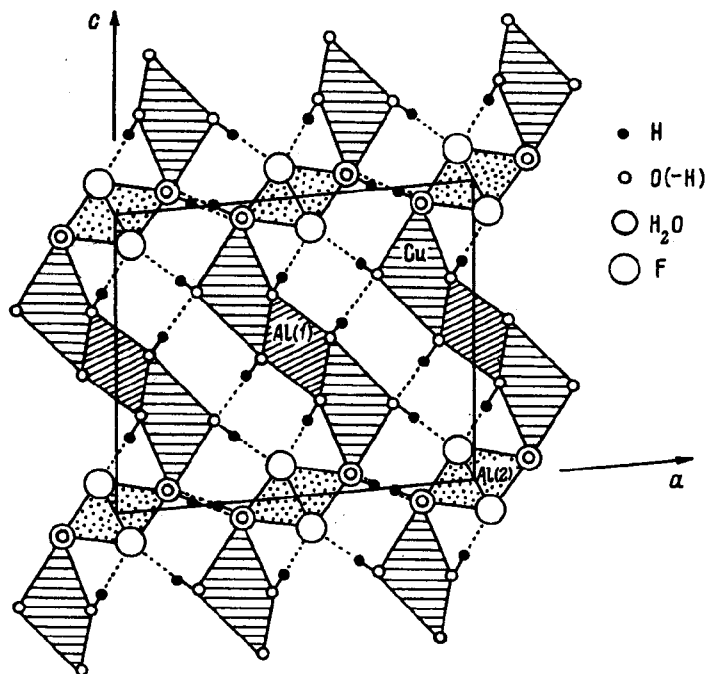


Рис. 2. Кристаллическая структура хайдарканита. Проекция на плоскость (010).

Fig. 2. Crystal structure of khaidarkanite. Projection on the plane (010).

Таблица 2

Результаты расчета рентгенограммы порошка хайдарканита
X-ray powder data for khaidarkanite

<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>hkl</i>
8	10.29	10.271	001	4	2.047	2.050	600; 6.0.—1
3	6.07	6.104	200	1	2.006	2.023	3.1.—3
9	5.589	5.596	2.0.—1	8	1.871	1.872	114; 5.1.—1
3	5.120	5.135	002	8	1.817	1.819	5.1.—2
6	4.943	4.957	201	2	1.711	1.710	006; 2.0.—6
10	4.232	4.226	2.0.—2	1	1.672	1.674	314
4	3.687	3.688	202	2	1.619	1.616	3.1.—5
5	3.416	3.423	003	6	1.569	1.573	513
4	3.036	3.042	4.0.—1	3	1.520	1.521	8.0.—2
9	2.828	2.825	203	4	1.490	1.493	315
5	2.711	2.705	111	5	1.455	1.454	020
4	2.560	2.568	004	2	1.440	1.441	514
5	2.492	2.492	2.0.—4	3	1.378	1.375	2.2.—2
10	2.362	2.365	310	2	1.335	1.334	5.1.—6
4	2.262	2.259	204	1	1.313	1.312	4.2.—1
3	2.212	2.215	1.1.—3	2	1.290	1.292	223
2	2.084	2.086	312	1	1.313	1.312	4.2.—1
4	2.053	2.054	005	2	1.290	1.292	223

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН-2, FeK α -излучение, съемка 0.5 град/мин; эталон — кремний; аналитик О. В. Кузьмина.

Таблица 3

Сравнительные данные для цианотрихита и хайдарканита
Comparative characteristics for cyanotrichite and khaidarkanite

Характеристика	Цианотрихит (Фекличев, 1989; PDF, 1992)	Хайдарканит
Формула	$\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_4\text{Al}_3(\text{OH})_{14}\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Симметрия	Ромбическая	Моноклинная
<i>a</i> , Å	10.16	12.346 (3)
<i>b</i> , Å	12.61	2.907 (3)
<i>c</i> , Å	2.90	10.369 (3)
α (град)	90	90
β (град)	90	97.9
γ (град)	90	90
Z	1	1
Сильные линии порошковой граммы, Å	10.2 (100) 5.47 (5) 5.26 (80) 3.88 (90) 3.38 (35) 3.39 (40) 2.40 (35) 2.032 (35)	10.29 (8) 5.589 (9) 4.943 (6) 4.232 (10) 2.828 (9) 2.711 (5) 2.362 (10) 1.871 (8)
<i>n_г</i>	1.654—1.655	1.648
<i>n_т</i>	1.617—1.620	1.615
<i>n_р</i>	1.588—1.591	1.585

таева и др., 1997). При этом удалось локализовать все атомы с *R*-фактором 2.9 %. Параметры моноклинной ячейки составили *a* = 12.346 (3) Å, *b* = 2.907 (3) Å, *c* = 10.369 (7) Å, β = 97.90 (2)°, *V* = 368 (1) Å³, пр. гр. *C2/m*, *Z* = 1, кристаллохимическая формула $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{Al}\square)(\text{OH})_{12}\text{F}_3[(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\rho_{\text{выч}} = 3.00 (1) \text{ г/см}^3$. В структуре хайдарканита (рис. 2) присутствуют Al-октаэдры двух типов — правильные $\text{Al}(\text{OH})_6$ и искаженные (с участием F, OH и H_2O), которые образуют колонки, объединенные Cu-полиэдрами в зигзагообразные стенки. Атомы F занимают самостоятельные позиции. Искаженные Al-октаэдры наполовину вакантны. Колонки Al-октаэдров простираются в направлении короткого параметра *b*, которое совпадает с удлинением кристалла. Взаимодействие между стенками осуществляется только через водородные связи, что, по-видимому, обуславливает спайность минерала. Рентгенограмма хайдарканита получена на дифрактометре ДРОН-2.0 ($\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -излучение, эталон — кремний). Межплоскостные расстояния хайдарканита приведены в табл. 2. Рентгенограмма хорошо индицируется в пр. гр. *C2/m* с параметрами элементарной ячейки, полученными структурным анализом.

Обращает на себя внимание близость некоторых физических свойств и кристаллохимических параметров моноклинного гидроксифторида хайдарканита и ромбического сульфата цианотрихита (Яхонтова и др., 1988) (табл. 3). ИК-спектры хайдарканита и цианотрихита также имеют некоторое сходство (рис. 3), особенно в области Al—O валентных колебаний (500—600 см⁻¹). Частоты ИК-спектральных полос хайдарканита (см⁻¹, отмечены на рис. 2): 3560 (свободные OH-группы), 3490, 3400, 3190 (водородные связи), 1630, 1560 (деформационные колебания воды), 1135, 1101, 1036, 930, 885, 744 (OH, SO₄ и др.), 658, 574, 508 (Al—O), 452 (Cu—O). Наличие в ИК-спектре полос гидроксильных групп разных типов (свободных и образующих водородные связи) хорошо согласуется со структурой хайдарканита.

Условия образования. Хайдарканит является одним из самых поздних гипергенных минералов. Хайдарканит, конихальцит, хризоколла и малахит образовались в результате окисления, вероятно, ртутистой блеклой руды либо халькопирита. Фтор,

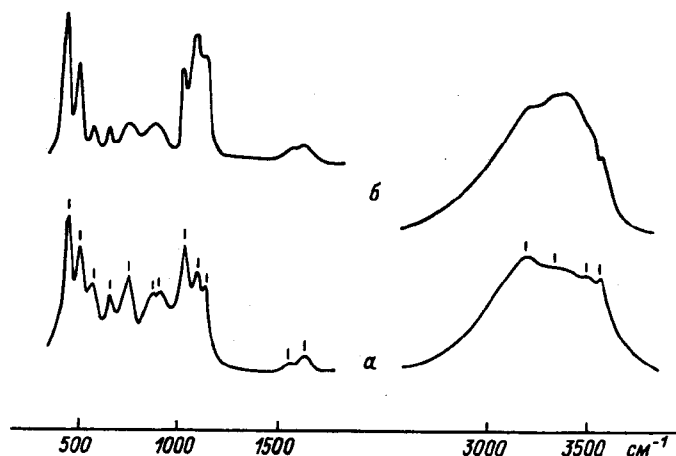


Рис. 3. ИК-спектр хайдарканита (а) и цианотрихита (б).

Fig. 3. IR spectrum of khaidarkanite (a) and cyanotrichite (b).

необходимый для образования хайдарканита, видимо, был мобилизован из жильного флюорита.

Типовой образец, а также образцы ассоциирующих с хайдарканитом минералов переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН. Хайдарканит также имеется в музее Ильменского заповедника в коллекции С. В. Царегородцева, переданный коллекционером В. И. Степановым под названием «киргизскит».

Авторы благодарны Л. А. Паутову за помощь в исследованиях, И. В. Пекову за ценные советы, а также П. В. Хворову и А. А. Агаханову за помощь в сборе материала.

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

Список литературы

- Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Карпенко В. Ю. Кристаллическая структура нового природного соединения $\text{Cu}_4\text{Al}_3(\text{OH})_{14}\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ // Докл. РАН. 1997. Т. 353. № 3. С. 354—357.
- Рудные месторождения СССР. Т. 2. М.: Недра, 1978. С. 288—289.
- Фекличев В. Г. Диагностические константы минералов. М.: Недра, 1989. 480 с.
- Яхонтова Л. К., Лебедев В. Л., Гусейнов М. А., Соколова Е. В., Нестерович Л. Г. Сульфаты меди из криогенной зоны гипергенеза Удоканского месторождения // Вестн. МГУ. 1988. Сер. 4. № 5. С. 38—43.
- Powder Diffraction File (PDF). Alphabetical Indexes. Inorganic Phases // Printed in USA, 1992.
- Mandarino J. A. The Gladstone — Dale Relationship: Part IV. The compatibility concept and its application // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441—450.

Поступила в редакцию
7 октября 1998 г.