

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 548. + 549.0

© Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,* д. чл. М. Н. МУРАШКО,** А. Е. ЗАДОВ,*** А. Ф. БУШМАКИН****

АВДОНИНИТ $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot H_2O$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ И ЗОНЫ ТЕХНОГЕНЕЗА КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ¹

N. V. CHUKANOV, M. N. MURASHKO, A. E. ZADOV, A. F. BUSHMAKIN. AVDONINITE,
 $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot H_2O$, A NEW MINERAL FROM VOLCANIC EXHALATIONS
AND FROM THE ZONE OF TECHNOGENESIS AT MASSIVE SULFIDE ORE DEPOSITS

* Институт проблем химической физики РАН,

142432, Московская обл., г. Черноголовка; chukanov@icp.ac.ru

** ЗАО «Систематическая минералогия», г. С.-Петербург

*** НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 6

**** Институт минералогии УрО РАН, 456317, г. Миасс Челябинской обл.

A new mineral avdoninite has been found together with euchlorite, paratacamite, atacamite, belloite and langbeinite among exhalation sediments of the fumarole «Yadovitaya» at the Second Cinder Cone at the Northern Break of the Large Fissure Tolbachik Eruption, Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. Avdoninite forms imperfect, short-prismatic, partly flattened crystals up to 0.2 mm in length, with observed forms (001) and (100), their aggregates and (together with atacamite) pseudomorphs after melanothallite. The mineral is brittle, Mohs' hardness 3 (for aggregates). $D_{\text{meas}} = 3.03(3) \text{ g/cm}^3$; $D_{\text{calc}} = 3.066 \text{ g/cm}^3$. Biaxial (optically neutral), $\alpha = 1.669(2)$, $\beta = 1.688(2)$, $\gamma = 1.707(5)$; $2V = -90^\circ$. Dispersion is not observed. Orientation: $Y = c$, $X = b$? Pleochroism is absent. IR spectrum suggests the presence of water molecules in avdoninite. Chemical composition (electron microprobe, wt. %): K_2O 11.94 (± 0.4), CuO 51.43 (± 0.7), Cl 37.07 (± 0.6), H_2O (determined by the Penfield method) 6.9, $-O=Cl_2$ -8.37; total sum 98.97%. The empirical formula of avdoninite: $K_{1.96}Cu_{5.00}Cl_{8.09}(OH)_{3.87} \cdot 1.03H_2O$. Avdoninite is monoclinic, space group $P2/m$, $P2$ or Pm ; $a = 24.34(2) \text{ \AA}$, $b = 5.878(4) \text{ \AA}$, $c = 11.626(5) \text{ \AA}$, $\beta = 93.3(1)^\circ$, $V = 1660.6(20) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$. Compatibility is good: $1 - K_p/K_c = 0.056$ for D_{calc} ; $1 - K_p/K_c = 0.044$ для D_{meas} . The strongest lines of the powder diffraction pattern [d , \AA (I , %) (hkl)] are: 11.63 (100) (001), 5.88 (20) (010), 5.80 (27) (002), 5.73 (17) (102), 2.518 (19) (214), 2.321 (17) (005). The new mineral is identical to the previously described technogenetic analogue of avdoninite from Blyava pyrite deposit, (Orenburg region, Russia). It is named after Vladimir Nikolaevich Avdonin (b. 1925), senior researcher of the Geological Museum of the Urals State Mining Academy. The holotype specimen of avdoninite from Kamchatka is deposited in the Mineralogical Museum of Department of Mineralogy of the St. Petersburg State University (inventory N 19175).

Первое детальное исследование описываемого ниже гидроксихлорида меди и калия было выполнено А. Ф. Бушмакиным и Л. Ф. Баженовой (1998) на материале из образца, найденного в 1990 г. В. Г. Кориневским в зоне техногенеза Блявинского месторождения (Оренбургская область, Урал). Образец массой 340 г представлял собой псевдоморфозу по металлическому изделию, сложенную в основном новым гидроксихлоридом калия и меди с примесями митчерлихита, атакамита, нантокита и других хлоридов меди. Минерал был назван авдонинитом¹ по имени уральского минералога

¹ Новый минерал авдонинит и его название рассмотрены Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 7 сентября 2005 г. и утверждены Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 5 декабря 2005 г.

В. Н. Авдониной (р. 1925), внесшего существенный вклад в изучение экзогенных процессов на разрабатываемых колчеданных месторождениях. Ранее (в 1988 г.) идентичный по порошкограмме материал был найден Т. В. Авдониной на поверхности одного из старых отвалов Дегтярского медноколчеданного месторождения, Свердловская область (Бушмакин, Баженова, 1998).

Авторы последней работы высказали предположение, что авдонинит может быть найден в продуктах вулканической деятельности, подобно близкому по составу пономаревиту, обнаруженному в возгонах Большого трещинного Толбачинского извержения на Камчатке. Впоследствии это предположение подтвердилось. Нами авдонинит был обнаружен среди продуктов окисления эксгальционных минералов фумаролы «Ядовитая» второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) на Камчатке.

В фумароле «Ядовитая», неоднократно описанной в различных работах (Набоко, Главатских, 1983; Меняйлов и др., 1980; Вергасова, Филатов, 1992), возникли условия достаточно стабильного термодинамического режима. Наличие полости, экранированной крупными глыбами, создало условия, способствующие кристаллизации корок толщиной 5—10 см. Эти корки сохранились и дорастали новообразованными минералами и через 25 лет после завершения извержения. Здесь было отмечено несколько десятков минералов, значительная часть которых является уникальной. Практически все новые минералы, найденные на шлаковых конусах БТТИ, обнаружены и в этой фумароле. Описанию этих минералов посвящена обширная литература, ссылки на которую можно найти в обобщающих работах (Вергасова, Филатов, 1992, 1993).

Основную часть эксгальционных минералов составляют минералы меди. Установлено свыше 40 минеральных видов, принадлежащих к различным классам химических соединений — селенитам, теллуратам, ванадатам, хлоридам, оксихлоридам и др. Однако основная масса минералов меди представлена сульфатами и окисульфатами. Главными минералами эксгальционных корок являются эвхлорин и федотовит, причем федотовит является более поздним образованием, чем эвхлорин. В интерстициях агрегатов и кристаллов эвхлорина отмечаются алюмоключевскит, камчаткит, меланоталлит, халькокианит (отмечается в основном в виде корок), долерофанит, тенорит, набокоит, атласовит, ламмерит, вергасовит и др. Кроме минералов меди достаточно широко распространен лангбейнит.

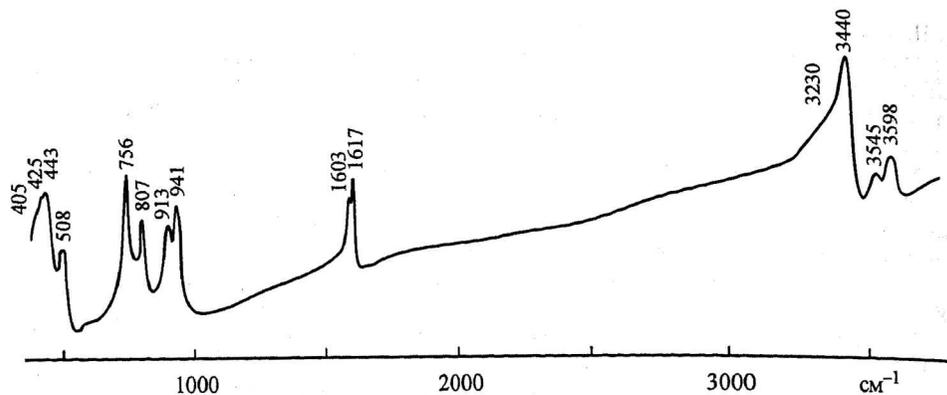
Авдонинит обнаружен в образцах, отобранных по периферии полости, где толщина эксгальционных корок составляет несколько миллиметров. Указанные образцы отбирались из уже остывших участков, подвергшихся воздействию атмосферного воздуха, но не имевших контакта с водой. Первичные минералы, в первую очередь эвхлорин, почти полностью превращены в агрегат (кристаллическую корку) авдонинита и паратакамита или же в агрегат авдонинита и беллоита. Лишь в порах вулканического шлака, служащего подложкой для эксгальционных минералов, сохранились реликты эвхлорина и мелкие кристаллики лангбейнита. Авдонинит отмечается также в составе полиминеральных псевдоморфоз по довольно крупным кристаллам меланоталлита. В этом случае он находится в тесном срастании с тонкодисперсным агрегатом атакамита.

Новый минерал образует плохо образованные короткопризматические и толстотаблитчатые кристаллики яркого салатно-зеленого цвета размером до 0.2 мм. Наблюдаемые формы (001) и (100). Хрупкий, твердость по шкале Мооса 3, обладает совершенной спайностью по {001}. Излом ступенчатый. Черта светло-зеленая, блеск стеклянный.

Авдонинит оптически нейтральный, двусосный; $N_p = 1.669$ (2), $N_m = 1.688$ (2), $N_g = 1.707$ (5), $2V = -90(2)^\circ$. Дисперсия не наблюдается. Оптическая ориентировка: $Y = c$, $X = b$? Плоскость совершенной спайности совпадает с плоскостью оптических осей.

Плотность, измеренная волюмометрическим методом, составляет 3.03 (3) г/см³, вычисленная плотность равна 3.066 г/см³. При нагревании до 900 °С на воздухе плавится и испаряется, теряя 71 % веса. В холодной воде медленно разлагается. В разбавленной соляной кислоте растворяется без газовой выделения.

К сожалению, из-за низкого качества и малого размера кристаллов не удалось изучить кристаллическую структуру авдонинита. О природе входящих в состав минерала



Инфракрасный спектр авдонинита.

Infrared spectrum of avdoninite.

химических групп дает представление его ИК-спектр. Волновые числа в максимумах полос ИК-спектра поглощения, полученного с помощью спектрофотометра SPECORD 75 IR (см^{-1} , пл — плечо, рис. 1), и их отнесения следующие: 3598, 3454, 3440, 3230 пл (валентные колебания O—H-связей), 1617, 1603 (деформационные колебания угла H—O—H в молекулах воды), 941, 913, 807, 756 (деформационные колебания с участием аниона OH^-), 508, 443, 425, 405 пл (валентные колебания металл—кислород). Присутствие в спектре двух полос невырожденных колебаний при 1603 и 1617 см^{-1} указывает на наличие в структуре минерала молекул воды двух типов.

Таблица 1

Дифрактограмма порошка авдонинита
X-ray powder diffraction data for avdoninite

$I_{\text{изм}}, \%$	$D_{\text{изм}}, \text{Å}$	$D_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl	$I_{\text{изм}}, \%$	$D_{\text{изм}}, \text{Å}$	$D_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl
100	11.63	11.61	001	6	2.579	2.577	222
20	5.88	5.88	010	5	2.560	2.562	404
27	5.80	5.80	002			2.557	504
17	5.73	5.72	$\bar{1}02$	19	2.518	2.518	214
4	5.29	5.29	210	4	2.462	2.459	803
12	5.12	5.12	202	17	2.321	2.321	005
7	3.868	3.869	003	4	2.315	2.315	621
2	3.360	3.352	412, $\bar{4}03$	4	2.284	2.283	223
2	3.340	3.335	610	12	2.243	2.243	720
2	3.277	3.274	701			2.242	$\bar{6}14$
3	3.246	3.246	$\bar{6}11$	4	2.184		
2	3.222	3.224	$\bar{1}13$	4	2.175		
15	3.052	3.053	$\bar{3}13$	4	2.145		
10	2.930	2.930	$\bar{7}11$	2	2.085		
		2.918	120	8	2.047		
2	2.905	2.902	004	2	2.042		
2	2.880	2.882	$\bar{6}03$	3	1.935		

Сравнительные данные для авдонинита с Толбачика и из Блявы
Comparative data for avdoninite from Tolbachik and from Blyava

Место находки	Толбачик, Камчатка	Блява, Урал
Упрощенная формула	$K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot H_2O$	$K_2Cu_5Cl_8(OH)_4$
Симметрия	Моноклинная, $P2/m, P2$ или Pm	Моноклинная
$a, \text{Å}$	24.34	23.25
$b, \text{Å}$	5.878	5.78
$c, \text{Å}$	11.626	12.84
β	$\beta = 93.3$	95.69
Z	4	4
Сильные линии рентгенограммы порошка, $d, \text{Å} (I, \%)$	11.63 (100)	11.54 (100)
	5.88 (20)	5.85 (13)
	5.80 (27)	5.77 (14)
	5.73 (17)	5.104 (11)
	5.12 (12)	3.210 (12)
	3.052 (15)	3.046 (11)
	2.930 (10)	2.511 (10)
Сильные полосы ИК-спектра, см^{-1}	3440, 1617, 1603, 941, 913, 807, 756, 508, 443, 425	3435, 1615, 1600, 943, 912, 808, 758, 507, 450, 425
	Показатели преломления:	
	N_p	1.669
N_m	1.688	1.712
N_g	1.707	1.74
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	3.066 (вычисленная); 3.03 (измеренная)	2.89 (вычисленная) 2.86 (измеренная)
	Ссылки	Настоящая работа

Содержащиеся в авдонините гидроксильные группы, судя по данным ИКС, также разнотипны.

Рентгенограмма порошка авдонинита (табл. 1) получена на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения; эталон — германий. Согласно дифрактограмме, новый минерал моноклинный, пространственная группа $P2/m$ или Pm или $P2$; параметры элементарной ячейки равны: $a = 24.34$ (2) Å , $b = 5.878$ (4) Å , $c = 11.626$ (5) Å , $\beta = 93.3$ (1)°, $V = 1660.6$ (20) Å^3 ; $Z = 4$.

Химический состав авдонинита изучен электронно-зондовым методом с использованием микроанализатора САМЕВАХ-МВХ, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Link AN 10000 с полупроводниковым (Si-Li) детектором; угол отбора 40°; ускоряющее напряжение 15.7 кВ; ток электронного зонда 1 нА; диаметр пучка 18 мкм. Эталонами являлись микроклин (для К), медь (для Cu), NaCl (для Cl). Средние по 4 локальным анализам содержания главных компонентов (мас. %; в скобках даны среднеквадратичные отклонения) следующие: K_2O 11.94 (± 0.4), CuO 51.43 (± 0.7), Cl 37.07 (± 0.6), H_2O (определено методом Пенфилда) 6.9, $O=Cl_2$ -8.37; сумма 98.97 %. Na, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Mg, Mn, Fe, Si, Al, S, As, Se, Te, F не обнаружены. Соответствующая эмпирическая формула в расчете на 13 анионов, с учетом требования баланса зарядов: $K_{1.96}Cu_{5.00}Cl_{8.09}(OH)_{3.87} \cdot 1.03H_2O$.

Идеализированной формуле $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot H_2O$ отвечает следующий состав (мас. %): K_2O 12.30, CuO 51.96, H_2O 7.06, Cl 37.04, $O=Cl_2$ 8.36, сумма 100.00 %.

Индекс схожести состава, показателей преломления и плотности по критерию Гладстона-Дейла $1 - K_p/K_c$ составляет 0.058 для $D_{\text{выч}}$ и 0.044 для $D_{\text{изм}}$.

Сравнительные данные для авдонинита из продуктов вулканической деятельности и из зоны техногенеза колчеданного месторождения Урала даны в табл. 2. Голотипный образец из продуктов фумарольной деятельности и его техногенный аналог близки по рентгенограмме порошка и практически идентичны по ИК-спектру. Вместе с тем имеются существенные различия в идеализированных формулах, величинах плотности и оптических характеристик. Отличия в химических формулах и величинах вычисленной плотности связаны прежде всего с тем, что первоначально авдонинит ошибочно рассматривался как безводный гидроксихлорид меди и калия (Бушмакин, Баженова, 1998), а также с неверным выбором элементарной ячейки для образца из Блявы. Последнее связано с ошибками, допущенными авторами цитированной статьи, при расчете некоторых межплоскостных расстояний, а также, вероятно, с присутствием примесей, дающих дополнительные отражения.

Эталонный образец авдонинита с Камчатки передан в Минералогический музей кафедры минералогии СПбГУ (рег. № 19175).

Список литературы

- Бушмакин А. Ф., Баженова Л. Ф. Авдонинит $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4$ — новый минерал из зоны техногенеза уральских колчеданных месторождений // Уральский минер. сб. 1998. № 8. С. 32—39.
- Вергасова Л. П., Филатов С. К. Эксгалиционная минерализация Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатка, 1975—1976 гг.) // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. 1992. Ч. 1. С. 53—64.
- Вергасова Л. П., Филатов С. К. Минералы вулканических эксгалиций — особая генетическая группа // ЗВМО. 1993. № 4. С. 68—76.
- Меняйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности эксгалиций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука. 1980. 235 с.
- Набоко С. И., Главатских С. Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 166 с.

Поступила в редакцию
14 сентября 2006 г.

УДК 549.623 (470.21)

ЗРМО, № 3, 2006 г.
Zapiski RMO, N 3, 2006

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,** д. чл. В. Т. ДУБИНЧУК,*** А. Е. ЗАДОВ****

МИДЕНДОРФИТ $K_3Na_2Mn_5Si_{12}(O,OH)_{36} \cdot 2H_2O$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, V. T. DUBINCHUK, A. E. ZADOV. MIDDENDORFITE,
 $K_3Na_2Mn_5Si_{12}(O,OH)_{36} \cdot 2H_2O$, A NEW MINERAL FROM Khibiny MASSIF, KOLA PENINSULA

* Московский университет, геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы

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

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

**** НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 6, к. 302

The new mineral has been found in hydrothermal assemblage in the Hilairitovoye hyperagpaitic pegmatite at Kirovsky apatite mine, Kukisvumchorr Mt., Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. It is associated with microcline, sodalite, cancrisilite, aegirine, calcite, natrolite, fluorite, narsarsukite, labuntsovite-Mn, manganese-neptunite, donnayite, etc. It occurs as coarse rhomb-like lamellar and tabular crystals up to

¹ Рассмотрено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 22 июня 2005 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов МАА 5 сентября 2005 г. (МАА No. 2005-028).