

© Э.С.Ахмед, А.Ф.Ширинова, М.И.Чырагов, Э.А.Мамедов, 2013

АТАКАМИТ – ПЕРВАЯ НАХОДКА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА НА ЮГЕ СИНАЯ (ЕГИПЕТ) И ЕГО КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Э.С.Ахмед, А.Ф.Ширинова, М.И.Чырагов, Э.А.Мамедов

*Бакинский государственный университет
AZ1148, Баку, ул.З.Халилова, 23*

Впервые рентгенографическим, термическим и рентгенофлюоресцентным анализами в зоне гипергенеза на юге Синая (Египет) в медносодержащих рудных телах установлен гидроксихлорид меди – атакамит. На автодифрактометре APEX-II CCD (Bruker) определены кристаллоструктурные параметры: $a = 6,0274(2)$, $b = 6,8664(2)$, $c = 9,1220(3)$ Å; пр. группа Pnma, $Z = 4$. На том же дифрактометре получен весь экспериментальный набор отражений и уточнена структура с определением положения водорода. Факторы расхождимости: $R/F^2 > 2\sigma(F^2)/= 0,023$, $wR(F^2) = 0,067$. Кристаллохимическая формула $Cu(Cu_{0,9}Ni_{0,1})(OH)_3Cl$. Уточнена природа химических связей. Выявлена структурногенетическая связь между модификациями $Cu_2(OH)_3Cl$ (атакамит $\leftrightarrow$ паратакамит $\leftrightarrow$ боталлакит) и объяснены степень их устойчивости и взаимопревращение.

Атакамит встречается преимущественно как продукт выветривания первичных медных минералов в засушливых районах, таких как Атакама в Чили, Кальюмет, Мичиган в США, а также в Казахстане, Средней Азии, во многих рудниках Алтая, в Мексике и других странах (Минералы, 1963). Продукт выветривания медно-сульфидных месторождений гидроксихлорид меди – атакамит был впервые нами обнаружен в юго-восточной части Вади Эль-Самра на юге Синая в Египте. В геологическом строении принимают участие докембрийские отложения Дохан-Хаммамат, которые представлены дацитами и риолитами. Рудопоявление локализовано в дацит-риолитовых породах в кварцевых жилах, а также в основной массе даек в виде вкрапленников (Mamedov et al., 2012). Основными минералами являются пирит, халькопирит, тетраэдрит, борнит, халькозин. В зоне гипергенеза медносодержащих рудных тел в условиях засушливого климата атакамит встречается зеленого и темно-зеленого цвета в виде покрова. В исследуемой области образуется после куприта и сульфатов, но ранее других хлоридов, карбонатов и силикатов. Минерал атакамит встречается в парагенетических ассоциациях с купритом, азурином, малахитом, паратакамитом, боталлакитом.

Образцы, взятые из выше описанных участков, изучены на автоматическом дифрактометре (D8ADVANCE) (Bruker) (условия

съемки: CuK_α излучение, 40 мА, 40 кВ, 0,5 мм Ni-фильтр, $2\theta^\circ = 4-80^\circ$). Результаты обработаны программами ТОПАЗ и EVA. По значениям межплоскостных расстояний (d) и интенсивности дифракционных лучей (I) (табл.1) установлено, что основной массой продукта является атакамит, но в незначительном количестве встречаются Na – филлипсит $Na_4KAl_5Si_{11}O_{32} \cdot 10H_2O$ и кварц.

Методом флюоресцентного анализа (PHILIPS X-ray fluorescence - 1330) установлен оксидный состав атакамита (вес.%): CuO – 73,24, ZnO – 0,02, NiO – 0,99, Cl – 15,98, H_2O – 11,74 ($\Sigma 101,97$). Из анализов определена эмпирическая формула минерала: $(Cu_{1,9}Ni_{0,1})_2Cl(OH)_3$. Таким образом, выявлена новая разновидность атакамита – никелевый атакамит. Термические анализы проведены на дериватографе «Q-1500». На кривой ДТА при нагревании до 180°C наблюдается слабый эндозффе́кт. При 250°C минерал медленно разлагается. При 280°C с разложением происходит медленное выделение паров воды и остается гигроскопический порошок смеси окислов и хлорида меди, а при 600°C выявляется экзоэффект, который, возможно, соответствует образованию новой неизвестной фазы, которая стабильна до 750°C. При этой температуре наблюдается сильно выраженный эндозффе́кт, показывающий, что фаза разлагается и, возможно, выделяется металлическая медь.

Таблица 1

Рентгенографические данные атакамита и данные CPDS карточки

№	$I/I_0 \times 100\%$	d	hkl	Данные карточки CPDS	
				d	$I/I_0 \times 100\%$
1	100	5,479	011	5,485	100
2	70	5,029	101	5,023	71
3	70	2,837	121	2,835	67
4	50	2,773	013	2,779	54
5	40	2,757	210	2,751	34
6	20	2,518	202	2,515	22
7	40	2,280	004	2,780	40
8	60	2,272	220	2,265	59
9	20	2,198	221	2,198	12
10	20	2,139	123	2,129	13
11	15	1,961	301	1,963	14
12	15	1,821	230	1,823	15
13	25	1,819	223	1,816	20
14	15	1,790	231	1,784	11
15	10	1,747	105	1,746	11
16	20	1,717	040	1,716	19
17	35	1,608	224	1,607	32
18	10	1,416	242	1,417	14
19	15	1,375	044	1,371	13

Для изучения структуры атакамита методом рентгеноструктурного анализа были отобраны игольчатые и призматические монокристаллы зеленого цвета размером $0,1 \times 0,1 \times 0,1$ мм³. С целью выяснения кристаллохимических особенностей разнотипных анионов при формировании структур и форм распределения катионов была изучена структура атакамита. На автодифрактометре APEX-II CCD (Bruker) уточнены кристаллоструктурные данные: параметры ромбической ячейки – $a = 6,0274(2)$, $b = 6,8664(2)$, $c = 9,1220(3)$ Å; $V = 377,53$ Å³; $d_{\text{выч.}} = 3,742$ г/см³; $Z = 4$; $F(000) = 350$; $\mu = 4,78$ мм⁻¹; простр. группа Pnma и измерены интенсивности 980 отражений (MoK $_{\alpha}$ – излучение, графитовый монохроматор; ω/θ сканирование, область сбора данных по θ : $2,3 - 28,7^\circ$; интервал индексов отражения: $-7 < h < +7$; $-8 < k < +8$; $-12 < l < +12$). Учет поглощения рентгеновского излучения проведен полуэмпирически.

Структура атакамита расшифрована прямыми методами и уточнена методом наи-

меньших квадратов в полноматричном приближении. Из разностных синтезов электронной плотности установлены положения атомов водорода. С учетом изменения фактора расходимости в ходе уточнения структуры установлено, что в позиции Cu_2 атом меди изоморфно замещается атомами никеля ($Cu_{0,9}Ni_{0,1}$). В таблице 2 приведены уточненные координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры. При уточнении структуры использовано 670 независимых ненулевых отражений. Окончательные факторы расходимости для 663 отражений: $R/F^2 > 2\sigma(F^2) = 0,023$, $wR(F^2) = 0,067$. По результатам PCA уточнена кристаллохимическая формула минерала: $Cu(Cu_{0,9}Ni_{0,1})(OH)_3Cl$.

В структуре атакамита атом меди двух типов. Вокруг Cu_1 и Cu_2 (OH)-группы и атомы хлора образуют координационный полиэдр в форме октаэдра. Cu_1 -октаэдры формируются из четырех (OH)-групп и из двух атомов хлора, с составом $[CuCl_2(OH)_4]$. Cu_1 -октаэдры, связываясь ребрами, образуют колонки вдоль параметра b , с составом $[Cu_2Cl_2(OH)_6]^{4+}$ и периодом идентичности $b = 6,866$ Å (рис.1 б). Cu_2 -октаэдры формируются из пяти (OH)-групп и

одного атома хлора, с составом $/CuCl(OH)_5/^{4-}$. Cu_2 -октаэдры, связываясь ребрами, также создают колонки, которые располагаются вдоль параметра a с составом $Cu_2(OH)_6Cl_2$ и периодом идентичности $a = 6,027 \text{ \AA}$ (рис.1 в). Крестообразная полимеризация колонок образует октаэдрический каркас с шестичленными пустотами (рис.1а).

В структуре атакамита межатомные расстояния изменяются в больших пределах (табл.3). Вероятно, это связано с разницей размеров анионов, расположенных вокруг атомов меди. В $/CuCl_2(OH)_4/$ -октаэдре межатомные расстояния Cu_1-Cl равны $2,739 \text{ \AA}$, а расстояние Cu_1-O – $1,939 \text{ \AA}$ и $1,970 \text{ \AA}$. В том же октаэдре расстояние $Cl-O$ находится в пределах $2,959-3,661 \text{ \AA}$, а расстояние $O-O$ – $2,631-2,879 \text{ \AA}$. В $/CuClO_5/$ -октаэдре расстояние Cu_2-Cl , равное $2,636 \text{ \AA}$, укороченное, расстояние Cu_2-O_1 , равное $2,374 \text{ \AA}$, удлиненное, а расстояния Cu_2-O_1 и Cu_2-O_2 равны $2,021 \text{ \AA}$.

В Cu_2 -октаэдре расстояния $Cl-O$ и $O-O$ изменяются в больших пределах ($2,534-3,631 \text{ \AA}$). Межатомные расстояния показывают, что Cu_1 - и Cu_2 -октаэдры более деформированные. В (OH) -группах расстояние O_1-H_1 равно $0,91 \text{ \AA}$, а O_2-H_1 – $0,89 \text{ \AA}$. Весьма интересно, что между эквивалентными Cu_1 -октаэдрическими колонками расстояние $Cl...H_1$ равно $2,144 \text{ \AA}$, а $Cl...H_2$ – $2,37 \text{ \AA}$.

Из последнего можно сделать вывод, что атомы хлора и водорода, расположенные в разных колонках, образуют водородные свя-

зи. Расстояние между атомами хлора и кислорода, расположенными в соседних колонках, $Cl...O_1$ равно $3,06 \text{ \AA}$, а $Cl...O_2$ – $3,21 \text{ \AA}$ (рис.2).

Следует отметить, что в природе $Cu_2(OH)_3Cl$ образует три энантиотропные полиморфные формы. Более стабильная форма – атакамит (Zhanget et al., 2011), менее стабильная форма – паратакамит (тригональная сингония, $a = 13,654$, $c = 14,041 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$; $V = 2266,98 \text{ \AA}^3$, простр. группа $R\bar{3}$, $Z = 24$) (Fleet, 1975), неустойчивая форма – боталлакит (моноклинная сингония, $a = 5,717$, $b = 6,126$, $c = 5,636 \text{ \AA}$; $\beta = 93,07^\circ$; $V = 197,1 \text{ \AA}^3$; простр. гр. $P2_1/m$; $Z = 2$) (Hawthorne, 1985).

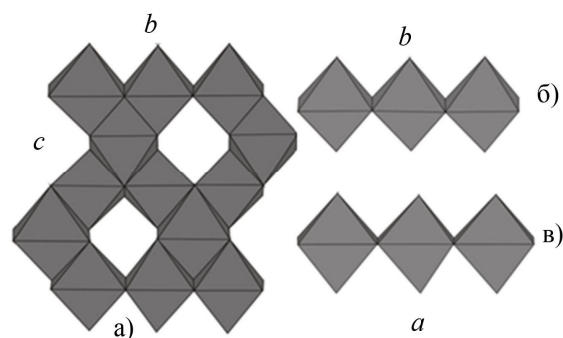


Рис. 1. Кристаллическая структура атакамита в проекции bc (а), октаэдрические колонки вдоль параметра b (б) и вдоль параметра a (в)

Таблица 2

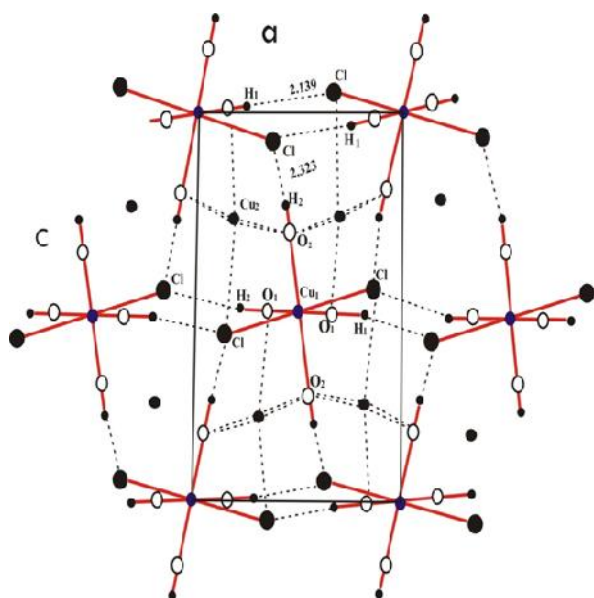
Координаты атомов ($\times 10^{-4}$) и эквивалентные тепловые параметры ($\times 10^{-3}$) в структуре атакамита

Атомы	Кратность позиции	X	Y	Z	$U_{\text{экв.}}$	Заселенность (<1)
Cu_1	4	0	0	0	13 (2)	
Cu_2	4	1891 (2)	2500	2543 (2)	19 (2)	0,9 Cu + 0,1 Ni
Cl	4	3484 (2)	7500	416 (2)	21 (2)	
O_1	4	1493 (2)	2500	9954 (3)	23 (2)	
O_2	8	4380 (2)	655 (2)	2938 (2)	23 (2)	
H_1	4	2986 (3)	2500	9822 (4)		
H_2	8	4280 (3)	9714 (3)	2269 (4)		

Таблица 3

Межатомные расстояния (в Å) в структуре атакамита

$CuCl_2O_4$ – октаэдр	$CuClO_5$ – октаэдр
$Cu_1 - Cl = 2,739(3) \times 2$	$Cu_2 - Cl = 2,630(4)$
$-O_1 = 1,939(2) \times 2$	$-O_1 = 2,374(2)$
$-O_2 = 1,970(2) \times 2$	$-O_2 = 1,996(2) \times 2$
	$-O'_2 = 2,021(3) \times 2$
$Cl - O_1 = 2,959(2) \times 2$	$Cl - O_2 = 3,112(3) \times 2$
$-O'_1 = 3,661(3) \times 2$	$-O'_2 = 3,613(3) \times 2$
$-O_2 = 3,112(3) \times 2$	$O_1 - O_2 = 3,513(3) \times 2$
$-O'_2 = 3,613(3) \times 2$	$O_1 - O'_2 = 2,631(2) \times 2$
$O_1 - O_2 = 2,879(2) \times 2$	$O_2 - O'_2 = 2,534(4) \times 2$
$-O'_2 = 2,631(2) \times 2$	$O_2 - O'_2 = 3,121(3) \times 2$
$O_1 - H_1 = 0,91$	$Cl...O_2 = 3,206$
$O_2 - H_2 = 0,89$	$Cl...O_1 = 3,057$
$Cl...H_1 = 2,14$	
$Cl...H_2 = 2,32$	

Рис. 2. Кристаллическая структура атакамита (в проекции ac)

Для установления степени стабильности модификаций методом сравнительной кристаллохимии (Чырагов, 2002) изучены их структуры. Устойчивость структуры атакамита объясняется образованием каркаса октаэдрами ато-

мов меди. В структуре паратакамита 96 анионов различного размера $[(OH)^- - 72, Cl^- - 24]$ образуют шестислойную гексагональную плотнейшую упаковку, в которой в октаэдрической пустоте атомы меди распределены неравномерно. В нечетных слоях (1,3,5) в 16 октаэдрических пустотах статистически разупорядочены 12 атомов меди, а в четных слоях (2,4,6) в 16 октаэдрических пустотах статистически разупорядочены четыре атома меди. В структуре паратакамита различие в значениях эффективных ионных радиусов анионов и неравномерное распределение катионов в октаэдрических пустотах обуславливают уменьшение стабильности его структуры. В структуре боталлакита анионы хлора и атомы кислорода (OH) -группы образуют двухслойную плотнейшую упаковку, в октаэдрических пустотах которой распределяются атомы меди. В результате образуется триоктаэдрический структурный блок типа портландита – $Ca(OH)_2$. Водородные связи между блоками подтверждаются межатомными расстояниями: расстояния $Cl...H$, $Cl...O$ между соседними блоками – $\sim 2 \text{ Å}$ и $3,3 \text{ Å}$ соответственно, а в

блоке расстояние $O-H$ равно $0,9\text{\AA}$. Между блоками слабые водородные связи способствуют уменьшению внутреннего давления относительно внешнего и усилению диффузии растворителя (H_2O , OH или HCl) между слоями, что приводит к разложению октаэдрического слоя.

Таким образом, кристаллохимический анализ структур модификаций $Cu_2(OH)_3Cl$ полностью объясняет степень стабильности минералов и кристаллоструктурный механизм их взаимопревращения.

Выводы

1. Впервые в зоне гипергенеза в Синае (Египет) в меднорудных проявлениях установлен в виде покрова гидроксихлорид меди – атакамит зеленого и темно-зеленого цвета в парагенетической ассоциации с азурином и малахитом.

2. На автодифрактометре АРЕХ - II (Bruker) получен весь экспериментальный набор отражений, уточнены кристаллоструктурные параметры, структура и кристаллохими-

ческая формула минерала. Выяснена природа водородных связей между эквивалентными октаэдрическими колонками.

3. Методом сравнительной кристаллохимии рассмотрен структурный механизм взаимопревращений атакамит $\leftrightarrow$ паратакамит $\leftrightarrow$ боталлакит.

ЛИТЕРАТУРА

- МИНЕРАЛЫ. 1963. Галогениды. Т.П. 1.Изд-во АН СССР. Москва. 296с.
- ЧЫРАГОВ, М.И. 2002. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Чашыоглы. Баку. 350с.
- FLEET, M.E. 1975. The crystal structure of Paratacamite, $Cu_2(OH)_3Cl$. *Acta Cris.*, В 31, 183-187.
- HAWTHORNE, F.C. 1985. The crystal structure botallakite, $Cu_2(OH)_3Cl$. *Mineral. Mag.*, 49, 87-89.
- MAMEDOV, E.A., AHMED, E.S., CHIRAGOV, M.I. 2012. Mineralogy, types and genesis of the copper-gold-sulphide ore mineralization of Um Zerriq Area, metallogenic Kid Belt in Southeastern Sinai, Egypt. *Caspian Journal of Applied Sciences Research*, 1(10), Malaysia, 42-53.
- ZHANG, J., XU, J., ZHANG, H. 2011. Fabrication of octahedral Atacamite microcrystals via a hydrothermal route. *Micro and Nano Letters*, 6, Iss 3, 119-121.

Рецензент: к.х.н. А.М.Агаев