

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

<https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1483.02>

© А. В. КАСАТКИН,* С. Н. БРИТВИН,** д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,***
Р. ШКОДА,**** А. А. АГАХАНОВ,* Д. И. БЕЛАКОВСКИЙ*

БЕЛОГУБИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ ХАЛЬКАНТИТА ИЗ ГАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЮЖНЫЙ УРАЛ, РОССИЯ

* Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., 18-2;
e-mail: anatoly.kasatkin@gmail.com

** Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

*** Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., Черноголовка, пр. акад. Семенова, 1

**** Масариков университет, факультет науки, кафедра геологических наук,
Котлариска 2, 611 37 Брно, Чехия

Новый минерал группы халькантита белогубит, $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, установлен в Гайском медно-колчеданном месторождении на Южном Урале. Он образует агрегаты голубых зерен до 1 мм. Белогубит оптически двусосный (-), $n_p = 1.512(2)$, $n_m = 1.525(2)$, $n_g = 1.531(2)$, $2V = 70(10)^\circ$. Химический состав голотипного образца (мас. %): MgO 1.12, MnO 0.10, FeO 3.15, CuO 8.98, ZnO 18.02, SO_3 32.49, H_2O 36.75, сумма 100.61; эмпирическая формула: $(\text{Cu}_{0.55}\text{Zn}_{0.45})_{\Sigma 1.00}(\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_{0.22}\text{Mg}_{0.14}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 1.01}\text{S}_{1.99}\text{O}_{7.98} \cdot 10.02\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура белогубита изучена монокристалльным методом, $R = 0.016$. Минерал триклинный, $P\bar{1}$. Параметры элементарной ячейки: $a = 6.2548(1)$, $b = 10.6112(2)$, $c = 6.0439(1)$ Å, $\alpha = 82.587(1)$, $\beta = 109.625(1)$, $\gamma = 104.848(1)^\circ$, $V = 364.81(1)$ Å³, $Z = 1$. Главные линии порошковой рентгенограммы [$d_{\text{изм}}$, Å (I , %) (hkl): 5.73 (35) (100), 5.576 (47) (-110), 4.873 (100) (-111), 3.907 (31) (021), 3.719 (45) (0 -21), 3.229 (27) (111), 2.915 (25) (-221), 2.684 (26) (130).

Ключевые слова: белогубит, новый минерал, группа халькантита, Гайское месторождение, Южный Урал.

A. V. KASATKIN,* S. N. BRITVIN,** N. V. CHUKANOV,*** R. ŠKODA,****
A. A. AGAKHANOV,* D. I. BELAKOVSKIY.* BELOGUBITE, A NEW MINERAL
OF THE CHALCANTHITE GROUP FROM THE GAYSKOE DEPOSIT,
SOUTH URALS, RUSSIA

* Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

** Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*** Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

**** Masaryk University, Brno, Czech Republic

Belogubite, ideally $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, has been found in the supergene zone uncovered by the open pit at the Gayskoe massive sulfide Zn-Cu deposit (Orenburgskaya region, the South Urals, Russia). It is associated with dietrichite and may contain relics of quartz. Belogubite forms aggregates of blue grains up to 1 mm in size. The mineral is transparent with vitreous luster and white streak. Its color varies from pale equant to light blue. Cleavage and parting were not observed. The new min-

eral is brittle and has Mohs' hardness *ca.* 2½. Its density measured by floatation in bromoform+ethanol is 2.27(2) g/cm⁻³, its calculated density is 2.249 g/cm⁻³. Belogubite is biaxial (-), $\alpha = 1.512(2)$, $\beta = 1.525(2)$, $\gamma = 1.531(2)$; $2V$ (meas.) = 70(10)°, $2V$ (calc.) = 67.9°. Dispersion is noticeable, $r < v$. The mineral is nonpleochroic. Chemical composition of the holotype sample is (wt %, electron microprobe data, H₂O determined by thermogravimetry): MgO 1.12, MnO 0.10, FeO 3.15, CuO 8.98, ZnO 18.02, SO₃ 32.49, H₂O 36.75, total 100.61. Its empirical formula calculated on the basis of 18 O *apfu* is: (Cu_{0.55}Zn_{0.45})_{Σ1.00}(Zn_{0.64}Fe_{0.22}Mg_{0.14}Mn_{0.01})_{Σ1.01}S_{1.99}O_{7.98}·10.02H₂O. The structure was solved by direct methods and refined on the basis of 1797 independent reflections to $R = 0.016$. Belogubite is triclinic, $P\bar{1}$. Unit cell parameters are: $a = 6.2548(1)$, $b = 10.6112(2)$, $c = 6.0439(1)$ Å, $\alpha = 82.587(1)$, $\beta = 109.625(1)$, $\gamma = 104.848(1)^\circ$, $V = 364.81(1)$ Å³, $Z = 1$. The strongest reflections of the powder XRD pattern are [d_{obs} , Å (I) (hkl): 5.73 (35) (100), 5.576 (47) (-110), 4.873 (100) (-111), 3.907 (31) (021), 3.719 (45) (0 -21), 3.229 (27) (111), 2.915 (25) (-221), 2.684 (26) (130)]. Belogubite is a new, CuZn-ordered member of the chalcantite group having $M1$ cationic site preferentially occupied by Cu whereas $M2$ site is dominated by Zn with subordinate substitution of Fe²⁺ and Mg. The mineral is named in honor of Elena Vitalievna Belogub (born 1963), major researcher of the Institute of Mineralogy of the Urals Branch of Russian Academy of Sciences, Miass, Chelyabinsk Oblast, Russia, a well-known expert in the mineralogy of volcanic-hosted massive sulfide copper deposits of South Urals.

Key words: belogubite, new mineral, chalcantite group, Gayskoe deposit, the South Urals.

ВВЕДЕНИЕ

Группа халькантиста объединяет триклинные сульфаты с идеализированной общей формулой $M^{2+}SO_4 \cdot 5H_2O$, где видообразующими компонентами являются октаэдрически координированные катионы двухвалентных металлов — меди (собственно халькантист), железа (сидерит), магния (пентагидрит) и марганца (джококуит). В их структуре M^{2+} -катионы распределяются между двумя октаэдрическими позициями $M1$ и $M2$, причем один из октаэдров MO_6 более искажен, нежели другой. Способность катиона искажать центрируемый им кислородный октаэдр возрастает в ряду $Ni^{2+} < Zn^{2+} < Mg^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Cu^{2+}$; медь, замещая остальные катионы, концентрируется, главным образом, в более искаженной за счет эффекта Яна—Теллера позиции, в то время как остальные M^{2+} -катионы при взаимном изоморфизме обычно не обнаруживают каких-либо структурных предпочтений и равномерно распределяются между позициями $M1$ и $M2$ (Hawthorne et al., 2000; Jambor et al., 2000; Белогуб и др., 2007).

В настоящей работе дано минералогическое и кристаллохимическое описание белогубита — пятого члена группы халькантиста и первого ее представителя, в котором в двух октаэдрических позициях доминируют катионы разных металлов — Cu^{2+} в $M1$ и Zn^{2+} в $M2$. Учитывая данное обстоятельство, идеализированную формулу нового минерала корректнее всего писать так: $CuZn(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$.

Голотипный образец белогубита был найден в 1991 г. и хранился в систематической коллекции первого автора под названием «халькантист», причем указанная диагностика основывалась лишь на данных порошковой рентгенограммы. Летом 2017 г. полуколичественный электронно-зондовый анализ выявил необычный химический состав образца, в частности, его сильную обогащенность цинком, которого оказалось даже больше, чем меди. Комплексное изучение показало, что это новый минеральный вид — CuZn-упорядоченный член группы халькантиста.

Минерал получил название в честь профессора кафедры минералогии и геохимии геологического факультета Миасского филиала Южно-Уральского государственного университета, главного научного сотрудника лаборатории

минералогии рудогенеза Института минералогии УрО РАН, доктора геолого-минералогических наук Елены Витальевны Белогуб. Е. В. Белогуб — автор более 200 научных публикаций, среди которых важное место занимают фундаментальные работы по зоне гипергенеза колчеданных месторождений Южного Урала и минералам класса сульфатов, обнаруженных на территории Урала (см., напр.: Белогуб и др., 2006, 2007; Belogub et al., 2003, 2008, 2015). В этой связи нам кажется символичным, что белогубитом назван именно сульфат, обнаруженный в зоне гипергенеза одного из крупнейших медноколчеданных месторождений Южного Урала.

Новый минерал и его название утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов ММА под номером 2018-005. Эталонный образец белогубита (голотип) хранится в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН (Москва), регистрационный номер 5130/1.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Белогубит найден в Центральном карьере, разрабатывающем Гайское медно-колчеданное месторождение (Оренбургская обл., Южный Урал: 51°28'00" с. ш., 58°29'39" в. д.). Гайское месторождение было открыто в 1949 г., его разработка ведется с 1959 г. открытым и подземным способом. С 2014 г. месторождение обрабатывается ОАО «Уральская горно-металлургическая компания» на медно-цинковую руду с попутным извлечением золота и серебра. В 2018 г. компанией было добыто 9.7 млн т руды, из которой извлечено 91 509 т меди и 5838 т цинка (данные взяты с официального веб-сайта Гайского ГОКа http://www.ggok.ru/ru/about/main_factors).

Гайское месторождение располагается в южной части западного крыла Магнитогорского мегасинклиория Южного Урала. Оно приурочено к осевой части Гайской вулканокупольной структуры. Центральная часть вулканической постройки сложена эффузивно-пирокластическими и субвулканическими породами вулканогенного комплекса (липариты, дациты, игнимбриты), краевая — терригенными туфогенно-осадочными отложениями. Образования вулканогенного комплекса подверглись региональному зеленокаменному метаморфизму в виде новообразований пренит-пумпеллитовой и хлорит-эпидотовой фаций. Наиболее интенсивно гидротермально-метасоматические процессы проявились в осевой части вулканической постройки. Гидротермально измененные породы образуют единую крупную рудную зону, заключающую практически все промышленное оруденение Гайского месторождения. В контурах рудной зоны разведано свыше 50 рудных тел. В рудах месторождения установлено более 20 гипогенных рудных минералов. Главные из них — пирит, халькопирит, сфалерит, блеклая руда и борнит; в небольшом количестве присутствует галенит; из редко встречающихся минералов установлены самородное золото и серебро, теллуриды свинца и серебра, арсенопирит, пирротин, марказит и др. Из нерудных наиболее широко распространены кварц, кальцит, барит, мусковит (серицит), в меньшей мере распространен хлорит. Подробное описание геологии Гайского месторождения, характеристика рудных тел и минеральных типов руд, особенности их минерального состава и строения приводятся Г. Н. Пшеничным (1975).

Рудные тела, выходящие на поверхность, подверглись интенсивному окислению на глубину 65—75 м. Зона гипергенеза Гайского месторождения со-

стоит из нескольких подзон (вторичного сульфидного обогащения, выщелачивания и полного окисления). Главными гипергенными минералами являются гётит, ярозит, алунит, каолинит, опал и гематит. Подробное описание зоны гипергенеза Гайского месторождения, ее структуры и минерального состава дано В. В. Зайковым и Н. Б. Сергеевым (1993).

Белогубит — гипергенный минерал, образовавшийся в результате окисления гипогенных сульфидов. Он формирует прожилки и гнезда в массивной медно-цинковой руде. Скорее всего, его появление является следствием усыхания поровых растворов в верхней части подзоны вторичного сульфидного обогащения, вскрытой в Центральном карьере месторождения. Белогубит непосредственно ассоциирует с дитрихитом; агрегаты этих минералов содержат реликты кварца.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Белогубит образует агрегаты размером до 3 см, состоящие из изометричных прозрачных зерен до 1 мм в поперечнике (рис. 1). Цвет минерала голубой, черта белая, блеск стеклянный. В ультрафиолетовых лучах минерал не флюоресцирует. Белогубит хрупкий, его твердость по шкале Мооса равна $2\frac{1}{2}$. Спайность и отдельность не наблюдаются. Излом раковистый. Плотность, измеренная методом уравнивания в тяжелых жидкостях (смеси бромформа с этанолом), составляет $2.27(2)$ г/см³; плотность, рассчитанная на основании эмпирической формулы, равна 2.249 г/см³, на основании идеализированной формулы — 2.279 г/см³.

По своим оптическим характеристикам белогубит двуосный отрицательный, $n_p = 1.512(2)$, $n_m = 1.525(2)$, $n_g = 1.531(2)$ ($\lambda = 589$ нм). $2V_{\text{изм}} = 70(10)^\circ$, $2V_{\text{выч}} = 68^\circ$. В проходящем свете минерал бесцветный. Дисперсия оптических осей заметная, $r < v$. Плеохроизм отсутствует.

Попытки получить инфракрасный спектр поглощения белогубита путем его запрессовки в таблетку с КВг оказались неудачными: минерал вступил в реакцию с бромидом калия, результатом которой стало образование водных К-Zn(Cu)-сульфатов.



Рис. 1. Мелкозернистый агрегат белогубита. Ширина кадра 3 см.

Fig. 1. Fine-grained belogubite aggregate. FOV: 3 cm.

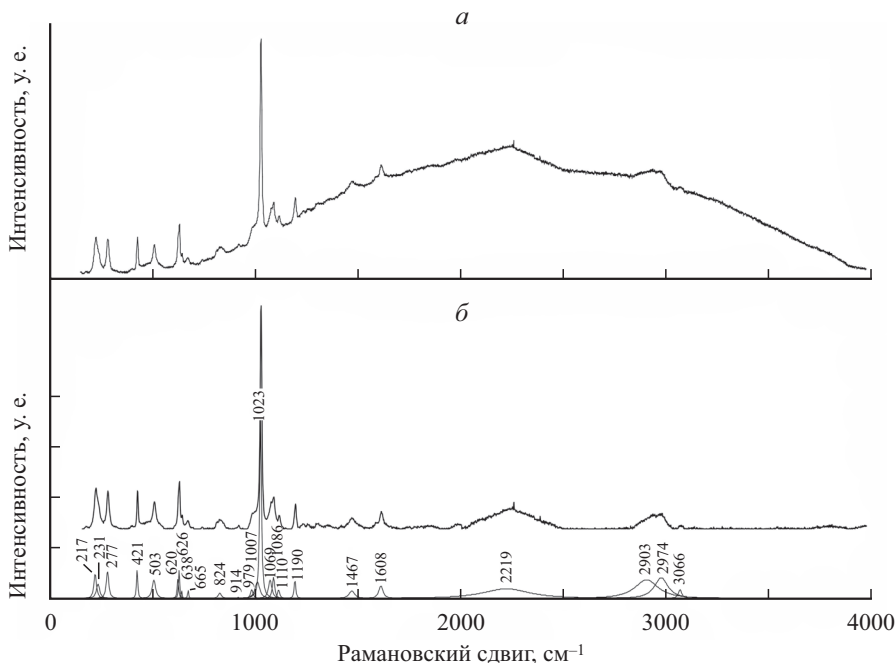


Рис. 2. КР-спектр белогубита: (а) исходный спектр с артефактами; (б) спектр после коррекции базовой линии и разложения на индивидуальные полосы.

Fig. 2. Raman spectrum of belogubite: (a) raw spectrum with artifacts and (b) spectrum after baseline correction and spectral band analysis.

Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) для белогубита получен в лаборатории рамановской спектроскопии Масарикова университета, г. Брно, Чехия (рис. 2). Регистрация КР-спектра проводилась с помощью спектрометра Horiba Labram HR Evolution, оснащенного оптическим микроскопом Olympus BX 41, голографической решеткой (600 штрих/мм) и CCD-детектором на основе кремния с Пельтье-охлаждением. Источником монохроматического возбуждающего излучения служил полупроводниковый лазер с рабочей длиной волны излучения 532 нм и выходной мощностью 5 мВт. Эффективный диаметр лазерного пучка вблизи поверхности образца составил около 2.6 мкм. КР-спектр регистрировался в 180-градусной геометрии рассеяния в диапазоне 150—4000 см^{-1} со спектральным разрешением $\sim 2 \text{ см}^{-1}$.

Отнесение полос КР-спектра следующее:

2903, 2974 и 3066 см^{-1} — O—H-валентные колебания молекул H_2O .

1608 см^{-1} — деформационные колебания молекул H_2O .

Диапазон 1060—1190 см^{-1} — $\nu_3(\text{F}_2)$ (асимметричные валентные колебания анионов SO_4^{2-}).

979, 1007 и 1023 см^{-1} — $\nu_1(\text{A}_1)$ (симметричные валентные колебания анионов SO_4^{2-} в разном локальном окружении).

914 см^{-1} (очень слабая полоса) — комбинационная мода.

Диапазон 620—665 см^{-1} — $\nu_4(\text{F}_2)$ (деформационные колебания анионов SO_4^{2-}).

Диапазон 217—503 см^{-1} — решеточные моды с участием смешанных (Zn,Cu)—O-валентных колебаний, либрационных колебаний молекул H_2O и симметричных $[\nu_2\text{E}]$ -деформационных колебаний анионов SO_4^{2-} .

Отнесение полос при 2219, 1467 и 824 см⁻¹ неоднозначно. Эти полосы могут быть связаны с динамическим равновесием $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$. Перенос протона этого типа обычен в кристаллах водных номинально нейтральных солей кислородных кислот, и соответствующее динамическое равновесие обычно сильно смещено влево (Chukanov, Chervonnyi, 2016). В таком случае полосы при 2219 и 1467 см⁻¹ следует отнести соответственно к O—H-валентным колебаниям и деформационным колебаниям угла S—O—H в примесной группе HSO_4^- . Такое предположение решает также проблему отнесения полосы при 824 см⁻¹: это волновое число соответствует частоте деформационных колебаний фрагмента $(\text{Zn,Cu})\cdots\text{O—H}$. Отнесение полос при 2219, 1467 и 824 см⁻¹ к обертонам и/или комбинационным модам также возможно, но маловероятно, если учесть их довольно высокие интенсивности и большую ширину полосы при 2219 см⁻¹.

Присутствие в КР-спектре полос асимметричных валентных колебаний анионов SO_4^{2-} указывает на существенное искажение тетраэдров SO_4 .

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Предварительный полуколичественный анализ, выполненный в лаборатории минералогического музея им. А. Е. Ферсмана на сканирующем электронном микроскопе CamScan 4D с использованием энергодисперсионного спектрометра и микроанализатора INCA Energy (условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 5 нА, диаметр зонда 5 мкм), показал наличие в составе минерала значительных количеств Zn, Cu, S, O, подчиненных количеств Fe и Mg и следов Mn. Содержания прочих элементов с атомными номерами выше 8 оказались ниже пределов обнаружения.

Дальнейшее изучение химического состава белогубита проводилось в лаборатории электронной микроскопии и микроанализа Масарикова университета г. Брно с помощью волнового электронно-зондового микроанализатора Camebax SX 100 (условия анализа: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 2 нА, диаметр зонда 10 мкм). Химический состав минерала (средний по результатам 13 измерений), разброс значений, стандартные отклонения и использованные эталоны приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав белогубита
Chemical composition of belogubite

Компонент	Мас. %	Разброс значений	Станд. откл.	Эталон
MgO	1.12	0.90—1.48	0.18	Mg ₂ SiO ₄
MnO	0.10	0.00—0.20	0.06	Спессартин
FeO	3.15	1.64—4.80	0.85	Альмандин
CuO	8.98	7.70—11.33	1.16	Ламмерит
ZnO	18.02	16.30—19.79	0.97	Ганит
SO ₃	32.49	29.94—36.96	1.86	SrSO ₄
H ₂ O*	36.75			
Сумма	100.61			

Примечание. * По данным ТГА.

Содержание воды в белогубите определено методом термогравиметрического анализа (ТГА) на дифференциально-сканирующем калориметре Netzsch STA 449 F1. Проба белогубита массой 3.81 мг была помещена в платиновый тигель и нагрета в аргоновой атмосфере (50 мл/мин) до 1000 °С со скоростью 10°С/мин. Были зафиксированы три стадии термических превращений:

1) эндотермический пик при 94 °С и соответствующая ему потеря массы в 28.87 мас. % (потеря 3.94 молекул H₂O);

2) эндотермический пик при 260 °С и соответствующая ему потеря массы в 7.87 мас. % (потеря 1.07 молекул H₂O);

3) продолжающаяся потеря массы от 300 °С до ~950 °С с тремя слабыми эндотермическими пиками при 704, 765 и 853 °С и соответствующая им потеря 0.98 мас.%, SO₃ в виде смеси газов SO₂ + 0.5O₂. Остаток пробы составил 1.19 мг (31.23 мас.%, что соответствует сумме оксидов металлов).

Эмпирическая формула белогубита, рассчитанная на 18 атомов кислорода, такова: Zn_{1.09}Cu_{0.55}Fe²⁺_{0.22}Mg_{0.14}Mn_{0.01}S_{1.99}O_{18.00}H_{20.04}. С учетом данных рентгеноструктурного анализа (см. ниже) та же формула может быть записана как (Cu_{0.55}Zn_{0.45})_{Σ1.00}(Zn_{0.64}Fe_{0.22}Mg_{0.14}Mn_{0.01})_{Σ1.01}S_{1.99}O_{7.98}·10.02H₂O. Идеализированная формула минерала CuZn(SO₄)₂·10H₂O; ей соответствуют следующие содержания компонентов: CuO 15.83, ZnO 16.18, SO₃ 32.01, H₂O 35.98, сумма 100.00 мас. %.

Индекс сходимости состава и свойств, рассчитанный по уравнению Гладстоуна—Дейла на основании эмпирической формулы и параметров ячейки, полученных монокристалльным методом, составляет $1 - (K_p/K_c) = 0.004$ (superior).

Белогубит легко растворим в воде. В холодных соляной и азотной кислотах 10 %-ной концентрации белогубит растворяется без выделения газа.

РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЕ ДАННЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Рентгенограмма порошка нового минерала (табл. 2) снята на монокристалльном дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим CCD-детектором (CoK_α-излучение, $d = 127.4$ мм, геометрия Дебая—Шеррера, напряжение 40 кВ, ток 15 мА, время экспозиции 15 мин.). Все рефлексы порошковой диаграммы хорошо проиндексировались в триклинной элементарной ячейке со следующими уточненными по порошковым данным параметрами: $a = 6.253(2)$, $b = 10.618(3)$, $c = 6.047(4)$ Å, $\alpha = 82.48(3)$, $\beta = 109.53(3)$, $\gamma = 104.80(2)^\circ$, $V = 365.4(2)$ Å³. Экспериментальные данные обработаны с использованием программ ocs2xrd (Бритвин и др., 2017) и STOE X-Area v.2.08.

Монокристалльные дифракционные данные для белогубита получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker Smart Apex II DUO с CCD-детектором (MoK_α-излучение). Параметры триклинной элементарной ячейки: $a = 6.2548(1)$, $b = 10.6112(2)$, $c = 6.0439(1)$ Å, $\alpha = 82.587(1)$, $\beta = 109.625(1)$, $\gamma = 104.848(1)^\circ$, $V = 364.81(1)$ Å³.

Структура уточнена в рамках пространственной группы $P\bar{1}$ до $R = 0.016$ для 1797 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры белогубита приведены в табл. 3, координаты и изотропные тепловые параметры смещения атомов — в табл. 4, анизотропные тепловые параметры — в табл. 5, некоторые межатомные расстояния — в табл. 6, а геометрические характеристики водородных связей — в табл. 7.

Порошковые рентгенографические данные для белогубита*
Powder X-ray diffraction data for belogubite

$I_{\text{пол}}$	$d_{\text{пол}}$	$I_{\text{вещ}}$	$d_{\text{вещ}}$	hkl	$I_{\text{пол}}$	$d_{\text{пол}}$	$I_{\text{вещ}}$	$d_{\text{вещ}}$	hkl	$I_{\text{пол}}$	$d_{\text{пол}}$	$I_{\text{вещ}}$	$d_{\text{вещ}}$	hkl
5	10.26	5	10.253	0 1 0	3	2.528	2	2.527	-1 4 1	9	1.862	2	1.863	2 -4 1
35	5.73	29	5.740	1 0 0	4	2.494	6	2.494	-2 3 0			2	1.862	1 -5 1
		17	5.692	0 0 1	16	2.437	20	2.437	0 -2 2			6	1.859	0 -4 2
47	5.576	55	5.576	-1 1 0			6	2.437	-2 2 2			2	1.859	-3 3 0
		6	5.126	0 2 0			3	2.386	-1 -2 2			6	1.855	1 3 2
24	5.088	25	5.085	0 1 1	5	2.384	5	2.382	0 4 1			1	1.833	-1 5 2
		7	4.879	-1 0 1	3	2.331	6	2.331	1 3 1	3	1.832	3	1.833	-1 3 3
		6	4.874	0 -1 1			2	2.295	0 -4 1			2	1.828	-3 4 1
100	4.873	100	4.873	-1 1 1	3	2.293	3	2.293	2 2 0			1	1.809	0 2 3
10	4.589	13	4.585	1 1 0			1	2.290	2 0 1	1	1.808	1	1.808	3 1 0
8	4.343	10	4.344	-1 2 0			1	2.281	1 0 2			1	1.806	1 5 0
11	4.052	12	4.051	-1 -1 1	8	2.251	7	2.252	-2 3 2			1	1.796	-2 -3 2
		1	4.041	-1 2 1			3	2.250	1 -1 2	1	1.786	2	1.784	-1 -2 3
31	3.907	42	3.907	0 2 1			3	2.250	-2 4 1			1	1.775	-3 -1 2
45	3.719	62	3.718	0 -2 1	1	2.229	2	2.228	2 -2 1	2	1.769	3	1.770	2 -1 2
1	3.525	2	3.526	1 0 1	6	2.171	10	2.172	-2 4 0			3	1.763	2 0 2
12	3.455	12	3.454	1 2 0			3	2.162	2 1 1	4	1.750	1	1.751	0 -2 3
		4	3.451	1 -1 1	1	2.136	1	2.135	0 -3 2			7	1.749	-1 -5 1
5	3.420	5	3.418	0 3 0			1	2.080	-3 1 1			1	1.733	-3 4 0
11	3.281	16	3.281	-1 3 0			1	2.077	-1 -4 1			1	1.730	-3 -2 1
27	3.229	42	3.229	1 1 1	4	2.073	5	2.073	-1 5 1	3	1.729	2	1.729	-2 -4 1
11	3.181	12	3.180	-1 -2 1	1	2.053	1	2.051	0 5 0			2	1.727	2 4 0
		2	3.068	-2 1 1			1	2.046	1 2 2			2	1.726	2 -2 2
15	3.065	19	3.064	1 -2 1			1	2.026	-2 -2 2	1	1.708	1	1.709	0 6 0

Таблица 2 (продолжение)

$I_{\text{ПМ}}$	$d_{\text{ПМ}}$	$I_{\text{ПМ}}$	$d_{\text{ПМ}}$	hkl	$I_{\text{ПМ}}$	$d_{\text{ПМ}}$	hkl	$I_{\text{ПМ}}$	$d_{\text{ПМ}}$	hkl	$I_{\text{ПМ}}$	$d_{\text{ПМ}}$	hkl
5	2.997	8	2.997	0 3 1	5	2.021	6	2.021	2.021	-2 4 2	3	1.695	1 5 1
		1	2.965	-1 1 2	2	1.995	1	1.997	1.997	-2 -3 1	1	1.691	3 -1 1
		1	2.964	-2 0 1			3	1.987	1.987	2 3 0	1	1.687	-1 4 3
		2	2.944	-1 0 2	8	1.974	12	1.976	1.976	2 2 1	2	1.682	-2 6 1
7	2.940	4	2.942	-2 1 0			4	1.970	1.970	-3 3 1	2	1.681	-2 4 3
25	2.915	36	2.915	-2 2 1			4	1.963	1.963	-3 1 0	3	1.668	-3 1 3
14	2.871	17	2.870	2 0 0	6	1.945	4	1.954	1.954	0 4 2	7	1.666	-3 5 1
		2	2.868	0 -3 1			3	1.945	1.945	-3 1 2	1	1.641	-2 6 0
9	2.773	11	2.778	0 1 2			3	1.943	1.943	-3 2 0	1	1.638	1 -1 3
9	2.766	9	2.761	-1 2 2			4	1.943	1.943	1 -3 2	4	1.634	-1 -3 3
18	2.710	25	2.711	-1 -1 2	2	1.914	4	1.914	1.914	-1 -1 3	1	1.627	1 1 3
		1	2.708	0 -1 2			2	1.899	1.899	0 -5 1	2	1.624	-3 3 3
26	2.684	35	2.682	1 3 0	6	1.897	8	1.897	1.897	0 0 3	1	1.616	3 -3 1
2	2.614	1	2.614	2 1 0			1	1.887	1.887	-3 -1 1	2	1.615	0 -6 1
2	2.602	3	2.599	1 -3 1			1	1.887	1.887	-2 2 3	1	1.614	2 2 2
5	2.568	6	2.567	-1 4 0			1	1.883	1.883	0 1 3	4	1.596	3 1 1
		1	2.543	0 2 2	7	1.877	12	1.877	1.877	-2 0 3	1	1.590	-3 5 0
		1	2.533	-1 -3 1			7	1.865	1.865	-3 3 2	5	1.590	-2 -4 2

Примечание. * Плюс 54 слабых отражения ($l < 2$) с $d > 1.59 \text{ \AA}$.

**Характеристики структурно изученного кристалла белогубита
и данные монокристалльного эксперимента и уточнения структуры**
Crystal parameters, data collection and structure refinement details for belogubite

Структурная формула	$(\text{Cu}_{0.58}\text{Zn}_{0.42})(\text{Zn}_{0.60}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.15})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$
Размеры кристалла (мм)	0.04 × 0.05 × 0.05
Сингония, пространственная группа	Триклинная, $P\bar{1}$
a (Å); α (°)	6.2548(1); 82.587(1)
b (Å); β (°)	10.6112(2); 109.625(1)
c (Å); γ (°)	6.0439(1); 104.848(1)
V (Å ³); Z ; D_x (г/см ³)	364.81(1); 1; 2.245
Дифрактометр	Bruker Smart APEX DUO (CCD)
Излучение	MoK_α
Температура (K)	293(2)
$\Theta_{\text{мин}}/\Theta_{\text{макс}}$, °	4.0—58.0
Число измеренных рефлексов	7905
Число независимых рефлексов	1946
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1797
R_{int}	0.0189
R_σ	0.0155
Интервалы сканирования	$h = -8 \rightarrow 8$; $k = -14 \rightarrow 14$; $l = -8 \rightarrow 8$
Уточнение структуры	
Формат файла отражений	HKLF4
Количество ограничений	0
Способ локализации позиции водорода	Разностная карта Фурье
Способ уточнения атомов водорода	Свободное уточнение всех атомов
R_1 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.0164
R_1 (по полному набору отражений)	0.0190
wR_2	0.0433
$S = \text{Goof}$	1.062
$\sigma_{\text{мин}}/\sigma_{\text{макс}}$ (e/Å ³)	-0.30/0.29

Таблица 4

Координаты атомов и изотропные тепловые параметры (Å²) для белогубита
Fractional atomic coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) for belogubite

Позиция*	x	y	z	U_{iso}
M1	0	0	0	0.01998(8)
M2	1/2	1/2	0	0.01693(8)
S1	0.97220(5)	0.71129(3)	0.35259(5)	0.01760(9)
O1	0.07662(19)	0.84808(10)	0.30059(19)	0.0293(2)
O2	0.73890(17)	0.67397(10)	0.17618(18)	0.0275(2)
O3	0.12188(18)	0.62614(11)	0.34764(18)	0.0278(2)
O4	0.94418(19)	0.69983(11)	0.58845(18)	0.0272(2)
O5	0.1754(2)	0.92481(12)	-0.1548(2)	0.0305(2)
O6	0.6952(2)	0.88326(11)	-0.1720(2)	0.0284(2)
O7	0.4737(2)	0.40481(12)	0.31151(19)	0.0291(2)
O8	0.7564(2)	0.40793(12)	0.0262(2)	0.0295(2)

Таблица 4 (продолжение)

Позиция*	x	y	z	U_{iso}
O9	0.4447(2)	0.12818(13)	0.6543(2)	0.0330(3)
H5A	0.101(5)	0.871(3)	-0.247(5)	0.057(7)
H5B	0.267(4)	0.977(2)	-0.215(4)	0.057(7)
H6A	0.672(4)	0.809(3)	-0.109(5)	0.066(8)
H6B	0.659(4)	0.876(2)	-0.311(5)	0.053(7)
H7A	0.585(4)	0.399(2)	0.421(4)	0.046(6)
H7B	0.363(4)	0.384(2)	0.352(4)	0.044(6)
H8A	0.842(4)	0.391(2)	0.148(4)	0.046(6)
H8B	0.807(4)	0.402(2)	-0.084(4)	0.038(5)
H9A	0.585(5)	0.129(3)	0.693(5)	0.071(8)
H9B	0.424(5)	0.189(3)	0.711(5)	0.086(10)

Примечание. * Заселенность позиций: $M1 = (Cu_{0.58}Zn_{0.42})$; $M2 = (Zn_{0.60}Fe^{2+}_{0.25}Mg_{0.15})$.

Таблица 5

Анизотропные тепловые параметры (\AA^2) для белогубита
Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for belogubite

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
M1	0.02128(13)	0.01918(12)	0.01914(13)	0.00467(8)	0.00551(9)	-0.00197(8)
M2	0.01698(13)	0.01810(12)	0.01607(13)	0.00479(9)	0.00551(9)	0.00040(8)
S1	0.01516(15)	0.02082(15)	0.01576(15)	0.00344(11)	0.00404(11)	-0.00080(11)
O1	0.0265(5)	0.0240(5)	0.0312(6)	-0.0016(4)	0.0080(4)	0.0016(4)
O2	0.0199(5)	0.0254(5)	0.0277(5)	0.0023(4)	-0.0025(4)	-0.0011(4)
O3	0.0259(5)	0.0370(6)	0.0241(5)	0.0150(4)	0.0054(4)	-0.0048(4)
O4	0.0299(5)	0.0352(6)	0.0202(5)	0.0096(4)	0.0117(4)	0.0007(4)
O5	0.0347(6)	0.0280(6)	0.0322(6)	0.0018(5)	0.0169(5)	-0.0071(5)
O6	0.0321(6)	0.0217(5)	0.0276(6)	0.0016(4)	0.0079(5)	-0.0012(4)
O7	0.0218(5)	0.0421(6)	0.0198(5)	0.0057(5)	0.0065(4)	0.0072(4)
O8	0.0263(5)	0.0469(7)	0.0197(5)	0.0198(5)	0.0049(4)	0.0000(5)
O9	0.0231(6)	0.0372(6)	0.0371(6)	0.0075(5)	0.0084(5)	0.0023(5)

Таблица 6

Некоторые межатомные расстояния (\AA) в структуре белогубита
Selected interatomic bond distances (\AA) for belogubite

Связь	Расстояние	Связь	Расстояние
M1—O1	2.2769(11) × 2	O5—H5A	0.79(3)
M1—O5	2.0115(11) × 2	O5—H5B	0.83(3)
M1—O6	2.0101(11) × 2	O6—H6A	0.83(3)
		O6—H6B	0.80(3)
M2—O2	2.1907(10) × 2	O7—H7A	0.80(2)
M2—O7	2.0553(11) × 2	O7—H7B	0.78(2)
M2—O8	2.0354(11) × 2	O8—H8A	0.78(2)
		O8—H8B	0.84(2)
S1—O1	1.4719(10)	O9—H9A	0.83(3)

Таблица 6 (продолжение)

Связь	Расстояние	Связь	Расстояние
S1—O2	1.4801(10)		
S1—O3	1.4674(11)		
S1—O4	1.4798(10)		

Таблица 7

Геометрические характеристики водородных связей (Å) в структуре белогубита
 Hydrogen bond geometry (Å) for belogubite

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O5—H5A \cdots O4 ^{ix}	0.79 (3)	2.03 (3)	2.8066 (16)	165 (2)
O5—H5B \cdots O9 ^x	0.83 (3)	1.94 (3)	2.7614 (17)	166 (2)
O6—H6A \cdots O2	0.83 (3)	2.10 (3)	2.8554 (16)	152 (2)
O6—H6A \cdots O7 ⁱⁱⁱ	0.83 (3)	2.53 (3)	3.0957 (16)	127 (2)
O6—H6B \cdots O9 ⁱⁱⁱ	0.80 (3)	1.96 (3)	2.7575 (18)	174 (2)
O7—H7A \cdots O3 ^{xi}	0.80 (2)	1.95 (2)	2.7390 (16)	170 (2)
O7—H7B \cdots O4 ^{xii}	0.78 (2)	2.03 (2)	2.7982 (16)	168 (2)
O8—H8A \cdots O4 ^{xi}	0.78 (2)	2.03 (2)	2.7784 (16)	163 (2)
O8—H8B \cdots O3 ^{xiii}	0.84 (2)	1.87 (2)	2.7065 (16)	172 (2)
O9—H9A \cdots O1 ^{xii}	0.83 (3)	2.05 (3)	2.8609 (17)	164 (3)
O9—H9B \cdots O2 ^{xii}	0.83 (3)	2.25 (3)	3.0589 (18)	164 (3)

Примечание. Коды симметрии: (iii) $-x + 1, -y + 1, -z$; (ix) $x - 1, y, z - 1$; (x) $x, y + 1, z - 1$; (xi) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; (xii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (xiii) $-x + 2, -y + 1, -z$.

В кристаллической структуре минералов группы халькантита присутствуют две независимые катионные позиции ($M1$ и $M2$), имеющие октаэдрическую координацию (Beevers, Lipson, 1934). Распределение меди между позициями $M1$ и $M2$ может быть оценено из расстояний катион—кислород с учетом того факта, что катион Cu^{2+} проявляет отчетливо выраженную склонность к ян-теллеровскому искажению своего координационного октаэдра (Peterson et al., 2003, 2006). В структуре белогубита октаэдр $[M1(H_2O)_6]$ характеризуется существенным искажением: длины связей $M1—O$ варьируют от 2.0101 до 2.2769 Å, тогда как длины связей $M2—O$ лежат в пределах 2.0354—2.1907 Å (табл. 6). Эти данные указывают на то, что медь концентрируется в позиции $M1$, а Fe^{2+} и Mg частично замещают Zn в позиции $M2$. Ранее подобное поведение Cu , Mg и Fe^{2+} отмечалось в Mg - Cu -содержащем сидеротиле (Peterson et al., 2003, 2006). Следует отметить, что упорядочение Cu^{2+} и Zn в структурах кислородных солей — обычное явление. Среди минералов примерами такого рода являются германнит $CuZn(SO_4)_2$ (Siidra et al., 2018), цинколибетенит $CuZn(PO_4)(OH)$ (Braithwaite et al., 2005), цинколивенит $CuZn(AsO_4)(OH)$ (Чуканов и др., 2007).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на то что чисто цинковая фаза $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ неизвестна ни в природе, ни в виде синтетического соединения, высокоцинкистые водные пентагидрат-сульфаты неоднократно отмечались в литературе.

Так, Э. С. Ларсен и М. Л. Гленн описывают «цинк-медистый халькантит» с отвалов рудника Гуд Хоуп (Good Hope Mine, near Gunnison), Колорадо, США, как продукт дегидратации «цинк-медистого мелантерита» (Larsen, Glenn, 1920). «Цинк-медистый халькантит» образует бледно-голубые мелкозернистые агрегаты. Его показатели преломления 1.513, 1.533 и 1.540, эмпирическая формула дана как $(\text{Zn}_{0.46}\text{Cu}_{0.45}\text{Fe}^{2+}_{0.09})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Структура данного минерала не изучалась, но по своим физическим свойствам, оптическим характеристикам и химическому составу он весьма близок к белогубиту.

А. Г. Бетехтин отмечает «цинкхалькантит» в ряду пятияводных простых сульфатов, составляющих группу халькантита. Он является продуктом дегидратации «цинккупромелантерита» — разновидности «пизанита». Формула «цинкхалькантита» дается как $(\text{Zn,Cu})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, минерал триклинный, цвет голубой, блеск стеклянный. Удельный вес 2.1, твердость 2.5, оптические константы приведены по данным Э. С. Ларсена и М. Л. Гленна (Бетехтин, 1950). К сожалению, местонахождений «цинкхалькантита» в этом учебнике А. Г. Бетехтина не приводится, поэтому трудно сказать, идет ли речь о том же материале, что описан у американских авторов, или нет, однако и в данном случае не исключена его идентичность с белогубитом.

Е. В. Белогуб с соавторами (2007) сообщают о находке в верхних зонах сульфатных отложений, кристаллизующихся на урезе вод из неглубоких техногенных водоемов г. Карабаша (Южный Урал) минерала с формулой $(\text{Cu}_{0.35}\text{Zn}_{0.33}\text{Mg}_{0.32})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Поскольку содержания цинка и магния в нем практически одинаковы, без структурных исследований невозможно точно определить, соответствует ли данный химический состав белогубиту или, например, гипотетическому CuMg -упорядоченному члену группы халькантита.

Авторы благодарны И. В. Пекову за обсуждение материала статьи и высказанные конструктивные замечания.

Список литературы

Белогуб Е. В., Новоселов К. А., Яковлева В. А. Зона окисления Западно-Озерного цинково-медноколчеданного месторождения (Южный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 182 с.

Белогуб Е. В., Щербачева Е. П., Никандрова Н. К. Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М.: Наука, 2007. 160 с.

Бетехтин А. Г. Минералогия. М.: Гос. изд-во геол. лит.-ры. 1950. 956 с.

Бритвин С. Н., Доливо-Добровольский Д. В., Кржижановская М. Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS RAPID II // ЗРМО. 2017. № 3. С. 104—107.

Зайков В. В., Сергеев Н. Б. Зона гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // Геология рудных месторожд. 1993. № 35. С. 320—332.

Пиеничный Г. Н. Гайское медноколчеданное месторождение Южного Урала. М.: Наука, 1975. 188 с.

Чуканов Н. В., Пуцаровский Д. Ю., Зубкова Н. В., Пеков И. В., Пазеро М., Мерлино С., Мёккель Ш., Рабаданов М. Х., Белаковский Д. И. Цинколибенит $\text{CuZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ — новый минерал группы адамина с упорядоченным распределением меди и цинка // Доклады РАН. 2007. Т. 415. № 3. С. 377—382.

References

Beevers C. A., Lipson L. The crystal structure of copper sulphate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Proc. Royal Soc. London*. 1934. Vol. A146. P. 570—582.

Braithwaite R. S. W., Pritchard R. G., Paar W. H., Patrick R. A. D. A new mineral, zincolibethenite, CuZnPO_4OH , a stoichiometric species of specific site occupancy. *Mineral. Mag.* 2005. Vol. 69. P. 145—153.

Belogub E. V., Novoselov C. A., Spiro B., Yakovleva B. A. Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineral. Mag.* **2003**. Vol. 67. P. 339—354.

Belogub E. V., Novoselov C. A., Yakovleva B. A. Oxidation zone of Zapadno-Ozernoye VHMS deposit (South Urals). Yekaterinburg: UrO RAN, **2006**. 182 p. (in Russian).

Belogub E. V., Shcherbakova E. P., Nikandrova N. K. Sulfates of Urals: distribution, crystal chemistry, genesis. Moscow: Nauka, **2007**. 160 p. (in Russian).

Belogub E. V., Novoselov K. A., Yakovleva V. A., Spiro B. Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals. *Ore Geology Rev.* **2008**. Vol. 33. P. 239—254.

Belogub E. V., Krivovichev S. V., Pekov I. V., Kuznetsov A. M., Yapaskurt V. O., Kotlyarov V. A., Chukanov N. V., Belakovskiy D. I. Nickelpicromerite, $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, a new picromerite-group mineral from Slyudorudnik, South Urals, Russia. *Miner. Petrol.* **2015**. Vol. 109. P. 143—152.

Betekhtin A. G. Mineralogy. Moscow, **1950**. 956 p. (in Russian).

Britvin S. N., Dolivo-Dobrovolsky D. V., Krzhizhanovskaya M. G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. N 3. P. 104—107 (in Russian).

Chukanov N. V., Chervonnyi A. D. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer Verlag, Cham, **2016**. 1109 p.

Chukanov N. V., Pushcharovskiy D. Yu., Zubkova N. V., Pekov I. V., Pasero M., Merlino S., Möckel S., Rabadanov M. Kh., Belakovskiy D. I. Zincolivenite $CuZn(AsO_4)(OH)$: A new adamite-group mineral with ordered distribution of Cu and Zn. *Doklady Earth Sci.* **2007**. Vol. 415A. N 6. P. 841—845.

Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P. C. The crystal chemistry of sulfate minerals. In: *Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry, and environmental significance*. *Rev. Miner. Geochem.* **2000**. Vol. 40. P. 1—112.

Jambor J. L., Nordstrom D. K., Alpers C. N. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: *Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry, and environmental significance*. *Rev. Miner. Geochem.* **2000**. Vol. 40. P. 303—350.

Larsen E. S., Glenn M. L. Some minerals of the melanterite and chalcantite groups with optical data on the hydrous sulfates of manganese and cobalt. *Amer. J. Sci.* **1920**. Vol. 50. N 297. P. 225—233.

Peterson R. C., Roeder P. L., Zhang Y. The atomic structure of siderotil, $(Fe,Cu)SO_4 \cdot 5H_2O$. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 671—676.

Peterson R. C., Hammarstrom J. M., Seal R. R. Alpersite $(Mg,Cu)SO_4 \cdot 7H_2O$, a new mineral of the melanterite group, and cuprian pentahydrate: Their occurrence within mine waste. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 261—269.

Pshenichnyi G. N. Gayskoe copper-VHMS deposit of South Urals. Moscow: Nauka, **1975**, 188 p. (in Russian).

Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Agakhanov A. A., Lukina E. A., Zaitsev A. N., Turner R., Filatov S. K., Pekov I. V., Karpov G. A., Yapaskurt V. O. Hermannjahnite, $CuZn(SO_4)_2$, a new mineral with chalcocyanite derivative structure from the Naboko scoria cone of the 2012—2013 fissure eruption at Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Petrol.* **2018**. Vol. 112. P. 123—134.

Zaikov V. V., Sergeev N. B. Supergene zone of pyrite orebody of Gayskoe deposit (South Urals). *Geol. Ore Deposits*. **1993**. N 35. P. 320—332 (in Russian).

Поступила в редакцию
8 февраля 2019 г.