

Д. чл. Л. П. ВЕРГАСОВА, д. чл. С. К. ФИЛАТОВ, М. Г. ГОРСКАЯ,
В. В. АНАНЬЕВ, А. С. ШАРОВ

КЛЮЧЕВСКИТ $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОЗГОНОВ¹

Ключевскит является продуктом fumarольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ), происшедшего на Камчатке в 1975—1976 гг. (БТТИ, 1984). Заполняет пустоты и небольшие трещинки в плотной массе возгонов, состоящей из камчаткита $KCu_3OCl(SO_4)_2$ (Вергасова и др., 1988а) с примесью пономаревита $K_4Cu_4OCl_{10}$ (Вергасова и др., 1988б) и гематита. Образует жестковатые на ощупь агрегаты сростков разориентированных индивидов длиннопризматического, до игольчатого, габитуса (рис. 1) грязно-зеленого цвета (в отличие от изумрудно-зеленого и зеленовато-желтоватобурого основных сопутствующих минералов).

Отбор мономинеральной пробы для полного количественного химического анализа не представлялся возможным в силу тонкопризматического габитуса выделений (<0.01 мм толщиной), находящихся в тесном срастании с сопутствующими минералами, и неустойчивости минерала на воздухе. Наиболее вероятная температура fumarольного газа на глубине более 2 м — 700 °С, температура газов на выходе около 400 °С, состав газов приведен в работе (Меняйлов и др., 1980).

Химическим анализом установлено отсутствие одновалентной меди и воды. Определение воды сделано весовым методом в трубках Пенфильда с добавлением бихромата калия. Так как выделение игольчатого ключевскита не представлялось возможным, то определение воды осуществлялось из навески, состоящей в основном из ключевскита и примеси камчаткита и оксисульфата меди и щелочей с предполагаемым типом химической формулы $(Na, K)_2Cu_3O \cdot (SO_4)_3$. Методом ЯГР-спектроскопии определена степень окисления железа Fe^{3+} (рис. 2). На микроанализаторе «Камебакс» анализировали аншлиф, приготовленный из зерен минерала, залитых эпоксидной смолой. Химический состав вычислен как среднее из 7 анализов, приведенных в табл. 1 (мас. %): Na_2O 0.01 (0—0.04), K_2O 18.95 (18.31—19.60), Fe_2O_3 4.21 (3.48—6.30), CuO 32.50 (31.62—33.19), ZnO 0.04 (0—0.07), CaO 0.03 (0—0.12), SO_3 41.62 (41.30—41.88), PbO 0.29 (0.07—0.73), Cl 0.01 (0—0.04); сумма 97.63 (96.89—98.21). Кристаллохимическая формула, рассчитанная на $\Sigma S=4$, имеет вид $K_{3.09}Cu_{3.00} \cdot (Fe_{0.46}Cu_{0.15})_{\Sigma 0.61}(SO_4)_{4.00}$.

Расшифровка кристаллической структуры показала, что ключевскит является аналогом пийпита $K_2Cu_2O(SO_4)_2$ (Вергасова и др., 1984) (каратинита — Clark e. a., 1984; Effenberger, Zemann, 1984). В ключевските удвоена химическая формула и часть атомов меди и калия замещена по схеме $K^+ + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

Рентгенографическое исследование монокристаллов ключевскита проведено фотометодом в рентгенгонометре РГНС-2. Съемка лауэграмм, рентгенограмм качания и рентгенгонометрических разверток четырех слоевых линий при вращении вокруг оси b позволила определить принадлежность минерала к моноклинной сингонии, точечной группе $2/m$, дифракционной группе $C - / -$ (закон присутствия максимумов $hkl: h+k+l=2n$), включающей пространственные

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 6 апреля 1987 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 25 сентября 1987 г.

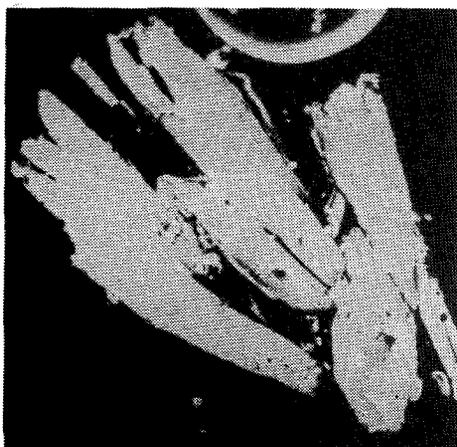
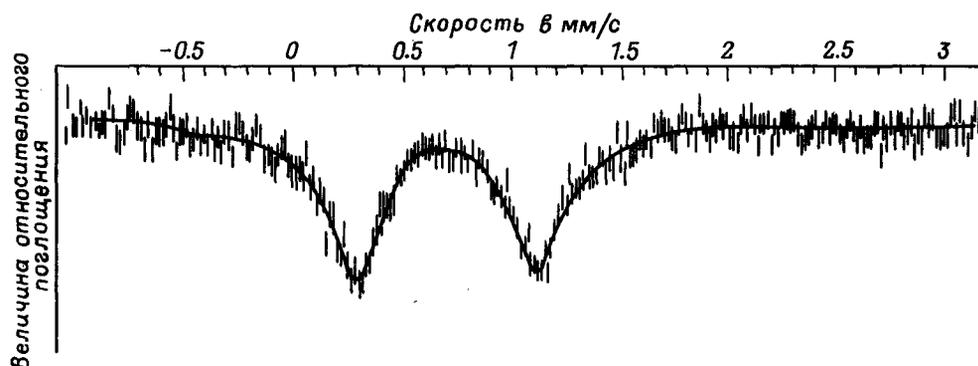


Рис. 1. Сrostки длиннопризматических кристаллов ключевскита. Увел. 170.

Рис. 2. Мёссбауэровский спектр ключевскита. Температура измерения 293 К, х. с. $Np=0.70$ мм/с, к. р. $p=0.84$ мм/с, $\Gamma=0.31$ мм/с, ошибка измерения ± 0.03 мм/с.



группы $I2 / m, Im, 1 2; Z Z=2$ (C -ячейка менее удобна, поскольку угол $\beta \sim 126^\circ$). По расположению пиков на функции Паттерсона была выбрана пространственная группа симметрии $I2$, которая подтвердилась при решении структуры.

Рентгеновское исследование поликристаллов проведено на дифрактометре ДРОН-2, $Co_{K\alpha}$ -излучение, германий в качестве внутреннего эталона. Проведена также съемка без эталона. Дебаеграмма (табл. 2) проиндицирована с использованием данных о параметрах ячейки, измеренных на монокристалле. Неиндицированные линии отнесены к микропримеси оксисульфата Na, K, Si. Уточненные по порошковым данным методом наименьших квадратов параметры элементарной ячейки равны: $a=18.412(7)$, $b=4.944(2)$, $c=18.640(9)$ Å, $\beta=101.5(4)^\circ$, $V=1663(2)$ Å³ при 20 °С. Наиболее интенсивные линии дебаеграммы ($l-d-hkl$): 98—9.17—002, 100—9.03—200, 35—7.20—202, 25—4.502—400, 52—3.762—402, 23—3.678—501, 28—3.408—501, 213, 15—2.780—604.

По данным терморентгенографии, минерал устойчив при нагревании на воздухе до 625 °С.

В проходящем свете минерал прозрачен, окрашен в оливково-зеленый цвет, сильно преохроит: Ng — темно-оливковый, Nm — зеленый, Np — оливковый, кристаллооптических дисперсий не проявляет. Адсорбция вдоль удлинения (Ng , ось b) больше, чем в перпендикулярной плоскости. Двуосный, оптически положительный, погасание прямое вдоль удлинения, $Ng=1.680(1)$, $Nm^2=1.550(1)$, $Np=1.549(1)$, $2V_{выч}=11^\circ$, $Ng-Np=0.131$, с осью симметрии (b) совпадает Ng , положение других осей индикатрисы в плоскости (010) устано-

² При определении положения осей Nm и Np использовали четкое различие в окрасках кристалла, соответствующих этим направлениям.

Таблица 1

Химический состав ключевскита

Анализ	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	CaO	SO ₃	PbO	Cl	Сумма
1	0.00	19.60	3.61	31.62	0.03	0.01	41.88	0.07	0.00	96.89
2	0.00	18.69	5.04	32.30	0.02	0.01	41.83	0.30	0.04	98.21
3	0.00	19.01	6.30	32.00	0.00	0.00	41.34	0.04	0.00	98.69
4	0.00	18.99	3.48	32.95	0.00	0.02	41.77	0.22	0.01	97.43
5	0.04	19.10	3.82	32.32	0.02	0.02	41.68	0.27	0.00	97.27
6	0.00	18.31	3.72	33.11	0.07	0.12	41.30	0.73	0.02	97.38
7	0.00	18.90	3.48	33.19	0.00	0.08	41.51	0.37	0.00	97.53
Среднее	0.01	18.95	4.21	32.50	0.02	0.03	41.62	0.29	0.01	97.63

Примечание. Условия съемки: микрозонд «Камебакс», ускоряющее напряжение 20 кВ, ток образца 4.0 нА, эталоны — Pb (Pb), NaCl (Cl), Cu₂OSO₄ (Cu, S), анортит 77 (Na), К-санидин (K), FeS₂ (Fe), ZnO (Zn) диоксид голубой (Ca); экспозиция 5 с, стандартный пакет программ, поправка на поглощение по Хейнриху.

вить не удалось вследствие тонкоигльчатого габитуса кристаллов; по этой же причине не измерялся угол 2*V*.

Кристаллы игльчатые, размер до 0.5 мм по удлинению (ось *b*) и <0.01 мм по толщине. Иголки легко расщепляются вдоль удлинения, что может быть связано с наличием весьма совершенной спайности по (*h0l*). Цвет темно-зеленый до оливково-зеленого, блеск полуметаллический, цвет черты светло-зеленый. Твердость, измеренная с помощью количественного метода статистического микровдавливания (ПМТ-3, *P*=0.003 кг, *n*=5), *H*_{ср}=167 кгс/мм² (класс твердости 2.75). При приготовлении препарата зерна минерала монти-

Таблица 2

Дебаеграмма ключевскита

<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> _{изм.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>hkl</i>	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> _{изм.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>hkl</i>
10	11.73	11.73	101	3	2.918	2.913	510
95	9.17	9.15	002	8 ¹	2.826		
100	9.03	9.02	200	15	2.780	2.782	604
6 ¹	8.53			8	2.651	2.654	512
35	7.20	7.18	202	7	2.624	2.625	701
2 ¹	7.63			3 ¹	2.545		
2 ¹	6.60			2	2.509	2.509	116
5	6.17	6.17	103	2	2.470	2.470	020
8	6.09	6.08	301	5	2.344	2.345	505
7	5.86	5.86	202	3	2.311	2.309	604
8	5.46	5.46	103	3	2.287	2.288	008
10	5.40	5.40	301			2.285	710
6	4.569	4.575	004	2	2.253	2.254	800
25	4.502	4.509	400	4	2.234	2.234	613
3 ¹	4.398			3	2.215	2.219	703
8	3.905	3.908	303	2	2.062	2.064	422
55	3.762	3.757	402			2.060	125
23	3.678	3.682	501	3	2.028	2.027	608
3	3.594	3.592	404			2.028	903
20	3.453	3.454	105	3	1.950	1.950	901, 225
28	3.409	3.411	501			1.951	615
6	3.084	3.083	206				
6	3.046	3.050	006				
		3.043	602				
2	3.010	3.006	600				

¹ Оксисульфат. Na, K, Cu.

ровали с помощью эпоксидной смолы на предметном стекле. Плотность, вычисленная в соответствии с реальной химической формулой для $Z=4$, равна $3.02(1) \text{ г/см}^3$. Точное измерение плотности провести не удалось, так как минерал взаимодействует с тяжелыми жидкостями (йодистый метилен, жидкость Клеричи) с образованием более легких фаз. Приближенные значения плотности, полученные методом уравнивания 20 зерен минерала в жидкости (йодистый метилен+толуол), оказались в интервале $3.00\text{—}3.15 \text{ г/см}^3$.

Минерал относительно устойчив, что позволило провести комплекс исследований. Пребывание в среде воздуха в течение 1 недели приводит к образованию вторичных соединений предположительно в результате гидратации. С водой взаимодействует с образованием осадка. Хорошо растворяется в слабокислом растворе (1:20).

Минерал назван ключевским (klyuchevskite) по месту находки на одном из новых Толбачинских вулканов, входящих в Ключевскую группу вулканов. Образец передан на хранение в Горный музей Ленинградского горного института.

Литература

- Большое трещинное Толбачинское извержение / Под ред. С. А. Федотова. М.: Наука, 1984. 638 с.
- Вергасова Л. П., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Варакина Т. В. Камчаткит $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ — новый минерал из вулканических возгонов // ЗВМО. 1988а. Вып. 4. С. 459—461.
- Вергасова Л. П., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Семенова Т. Ф. Пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ — новый минерал из вулканических возгонов // ДАН СССР. 1988б. Т. 300, № 5. С. 1197—1200.
- Вергасова Л. П., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Старова Г. Л. Пийпит $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ — новый минерал вулканических возгонов // ДАН СССР. 1984. Т. 275, № 3. С. 714—717.
- Меняйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 235 с.
- Clark A. M., Fejer E. E., Couper A. G. Caratiite, a new sulphatechloride of copper and potassium from the lavas of the 1869 Vesuvius eruption // Mineral. Mag. 1984. Vol. 48. P. 537—539.
- Effenberger H., Zemann J. The crystal structure of caratiite // Mineral. Mag. 1984. Vol. 48. P. 541—546.

Институт вулканологии ДВО АН СССР,
Петропавловск-Камчатский,
Ленинградский университет.

Поступила в редакцию
5 сентября 1988 г.

ПРАВИЛА УНИФИКАЦИИ ЭТАЛОННЫХ ОБРАЗЦОВ МИНЕРАЛОВ¹

Эталонные (типичные) образцы минералов являются опорным материалом для определения минеральных видов. В биологических науках имеется глубоко продуманная система градации типичных образцов, но выработка статуса таких образцов является относительно новым делом в минералогии. В самом деле, для громадного числа минералов, как впервые выявленных еще в античное время, так и для многих других, открытых совсем недавно, даже в наше столетие,

¹ Комиссия по новым минералам (пред. В. А. Франк-Каменецкий) и Комиссия по музеям (пред. А. А. Годовиков) ВМО АН СССР представляют для использования в русском переводе с некоторыми сокращениями «Правила унификации эталонных образцов минералов», утвержденные соответствующими комиссиями Международной минералогической ассоциации (P. J. Dunn, J. A. Mandarino. Can. Miner. 1987. Vol. 25. P. 571—572).