

УДК 549.747:553.067

## ГЕОРГБОКИИТ $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ\*

© 1999 г. Л. П. Вергасова, Т. Ф. Семенова, С. К. Филатов,  
С. В. Кривовичев, Р. Р. Шувалов, В. В. Ананьев

Представлено академиком В.А. Жариковым 17.12.96 г.

Поступило 19.12.96 г.

Минерал является продуктом деятельности фумарол Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатка, 1975–1976 гг.) [1]. Обнаружен в пределах основного фумарольного поля конуса Южного прорыва (ЮП) БТТИ. Основное фумарольное поле площадью  $20 \times 30 \text{ м}^2$  расположено на северо-северо-восточном внешнем склоне вблизи гребня между концентрическими трещинами оползания. По окончании извержения на поверхности этого фумарольного поля стал формироваться покров в виде плотной скрытокристаллической корки сульфатно-кальциевого состава с примесью измененной пирокластик.

Здесь в 1979 г. в пробах из эксгалационных отложений на глубине 20 см при температуре  $200^\circ\text{C}$  обнаружены в малых количествах кристаллические налеты георгбокиита. Эти налеты покрывали красно-бурую поверхность пенистых скрытокристаллических агрегатов новообразований, цементирующих мелкую пирокластику под коркой сульфатно-кальциевого состава. В частности, поверхность образца диаметром около 10 см была густо покрыта мелкими кристаллами георгбокиита (рис. 1), которые напоминали по цвету долерфанит. В тесном парагенезисе с георгбокиитом, но в значительно меньших количествах, были установлены ильинскит  $\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$  [2] и селенит неизвестного состава. Материал субстрата представлял собой пенистую рентгеноаморфную массу, состоящую из сульфатов Al, Mg, Na с примесью тонкодисперсных оксидов железа. Ми-

кроскопически установлены также кубики галита, редкие выделения муассанита и, предположительно, самородного алюминия.

Периодические находки селенсодержащих минералов меди (в 1978–1979, 1987, 1993 гг.) среди новообразований фумарол ЮП, возможно, свидетельствуют о подтоке газов глубинного происхождения по проницаемым зонам в период сейсмической или вулканической активизации региона, которая отмечена в эти годы.

Физические и оптические свойства. Кристаллы каштаново-бурого до темно-бурого и

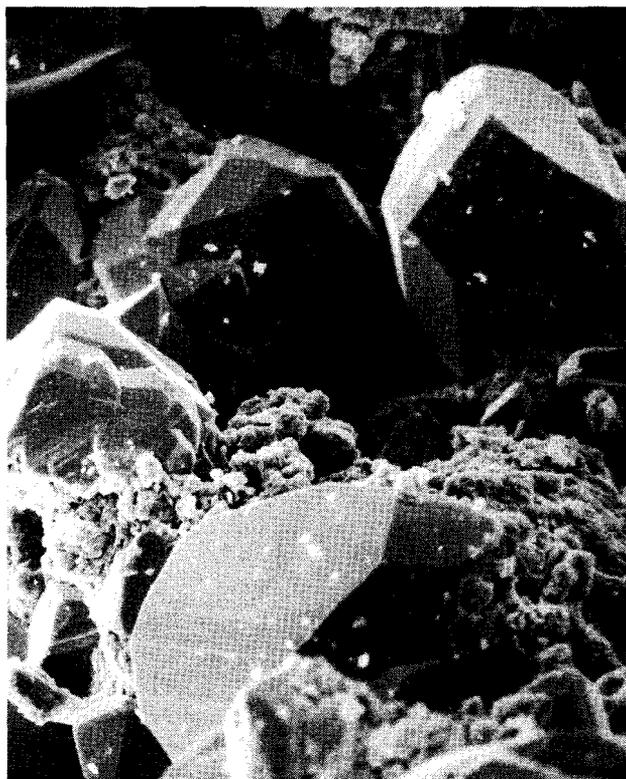


Рис. 1. Кристаллы георгбокиита. Изображение во вторичных электронах. Электронный микроскоп "Hitachi" S-520,  $500\times$  (репрод. 4/5).

\*Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 20 ноября 1995 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 4 сентября 1996 г.

Институт вулканологии  
Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук,  
Петропавловск-Камчатский  
Санкт-Петербургский государственный  
университет

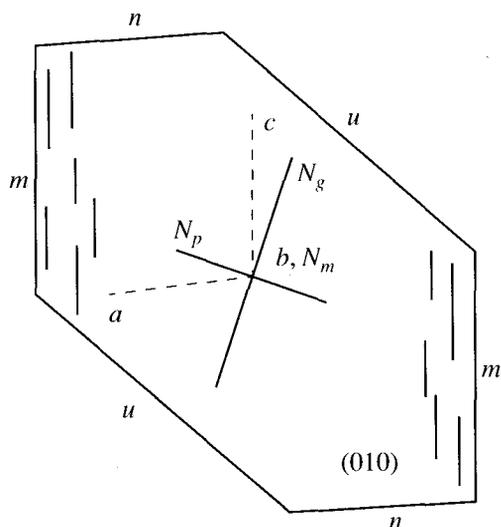


Рис. 2. Оптическая ориентировка георгобокита (в спайной выколке).

почти черного цвета. Черта желтовато-бурая. Блеск алмазный. Спайность весьма совершенная по пинакоиду (010) и совершенная по пинакоиду (100). Твердость микровдавливания (ПМТ-3,  $P = 0.010$  кг,  $n = 11$ ) 190–240 кг/мм<sup>2</sup>,  $H_{cp} = 215$  (класс твердости 4.05). Минерал либо слабо хрупкий, либо слабо пластичный. Плотность, вычисленная в соответствии с эмпирической химической формулой для  $Z = 2$ , равна 4.84 г/см<sup>3</sup>. Эксперименталь-

Таблица 1. Результаты гониометрических измерений кристаллов георгобокита

Обозначение граней	$\{hkl\}$	Сферические координаты	
		$\varphi$	$\rho$
<i>a</i>	{100}	90°00'	90°00'
<i>b</i>	{010}	0°00'	90°00'
<i>u</i>	{111}	68°09'	47°41'
<i>r</i>	{121}	51°55'	52°20'
<i>s</i>	{131}	40°34'	57°32'
<i>n</i>	{011}	12°57'	23°00'
$\chi$	{021}	8°22'	39°24'
$\sigma$	{031}	2°57'	50°37'
<i>f</i>	{120}	48°22'	90°00'
<i>j</i>	{251}	44°08'	70°00'
<i>m</i>	$\{\bar{1}11\}$	-63°50'	43°00'
<i>k</i>	$\{\bar{1}21\}$	-49°00'	48°16'
$\eta$	$\{\bar{2}52\}$	-39°24'	53°03'
<i>g</i>	$\{\bar{1}31\}$	-33°40'	56°39'
<i>h</i>	$\{\bar{1}41\}$	-27°36'	60°47'
<i>t</i>	$\{\bar{1}32\}$	-32°35'	35°59'
<i>q</i>	$\{\bar{2}11\}$	-77°55'	62°02'
$\xi$	$\{\bar{5}33\}$	-74°54'	54°56'
<i>w</i>	$\{\bar{6}11\}$	-85°33'	77°46'

ное значение плотности определить не удалось из-за малого количества материала, однако зерна минерала тонули в жидкости Клеричи ( $\rho = 4.05$  г/см<sup>3</sup>). Минерал устойчив в атмосфере воздуха. Хорошо растворяется в разбавленных кислотах.

В проходящем свете тонкие зерна прозрачны, окрашены в ярко-коричневый цвет. Минерал двуосный, оптически отрицательный,  $N_m = b$ ,  $a \wedge N_p = 24 \pm 2^\circ$  (в тупом угле  $\beta$ ) (рис. 2). Показатели преломления определены в иммерсионных сплавах:  $n_p = 2.06(2)$ ,  $n_m = 2.11(2)$ ,  $n_g = 2.15(2)$ ,  $2V_{выч} = 70^\circ$ . Плеохроизм отчетливый:  $N_g$  – темно-бурый,  $N_m$  – соломенно-желтый,  $N_p$  – желтовато-бурый, абсорбция  $N_g > N_p > N_m$ . Высокие значения показателей преломления согласуются с наличием у минерала алмазного блеска. Оптических дисперсий не наблюдалось.

Химический состав. Шлиф, приготовленный из сростков зерен минерала со шлаком, залитых эпоксидной смолой, изучен на микроанализаторе "Самбах". Химический состав вычислен как среднее из 13 анализов (проба 53, конус ЮП, отбор 1977 г., мас. %): CuO 58.17 (57.18–59.93), ZnO 0.22 (0.04–0.39), SeO<sub>2</sub> 33.09 (31.75–33.86), Cl 10.96 (10.52–11.09), O = Cl<sub>2</sub> -2.47 (2.37–2.50), сумма 99.97 (98.78–101.85). Состав минерала варьирует слабо. В пределах индивидов распределение минералообразующих элементов практически равномерное. Постоянной незначительной примесью является цинк. Эмпирическая формула (расчет по O + Cl = 10)  $(Cu_{4.92}Zn_{0.02})_{4.94}O_{1.91}(Se_{2.01}O_6)Cl_{2.08}$  близка к идеальной  $Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$ , согласно которой CuO 58.96, SeO<sub>2</sub> 32.90, Cl 10.51, O = Cl<sub>2</sub> -2.37, сумма 100.00 мас. %.

Морфология кристаллов. Кристаллы георгобокита обычно короткопризматические до изометричных, некоторые из них удлинены по [101]. На гранях наиболее развитой зоны [101] наблюдаются две системы штриховки: параллельно удлинению [101] и реже параллельно одному из ребер головки (точно направление не установлено). Размер кристаллов от 0.05 до 0.3 мм, обычно 0.1–0.2 мм по удлинению.

Пять кристаллов измерены на отражательном гониометре Гольдшмидта. Сингония моноклиная, вид симметрии ромбопризматический  $2/m$ , отношение  $a : l : c = 0.440 : 1 : 0.409$  и угол  $\beta = 94.95^\circ$  хорошо согласуются с рентгеновскими данными. Наиболее развиты грани пинакоида  $\bar{a}$  {100} и призмы  $\bar{m}$   $\{\bar{1}11\}$ , а также призм  $u$  {111} и  $\sigma$  {131} (табл. 1, рис. 3). Остальные простые формы развиты слабее, неполногранны, а призмы  $n$  {011},  $s$  {031},

\* Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток образца 25 нА, экспозиция 5 с, эталоны: Cu, ZnSe (на Zn и Se), NaCl (на Cl); аналитические линии для Se –  $L_{\alpha}$ , для остальных –  $K_{\alpha}$ , пересчет относительных интенсивностей на концентрации по программе "MBXCOR" с массовыми коэффициентами поглощения по Риду [3].

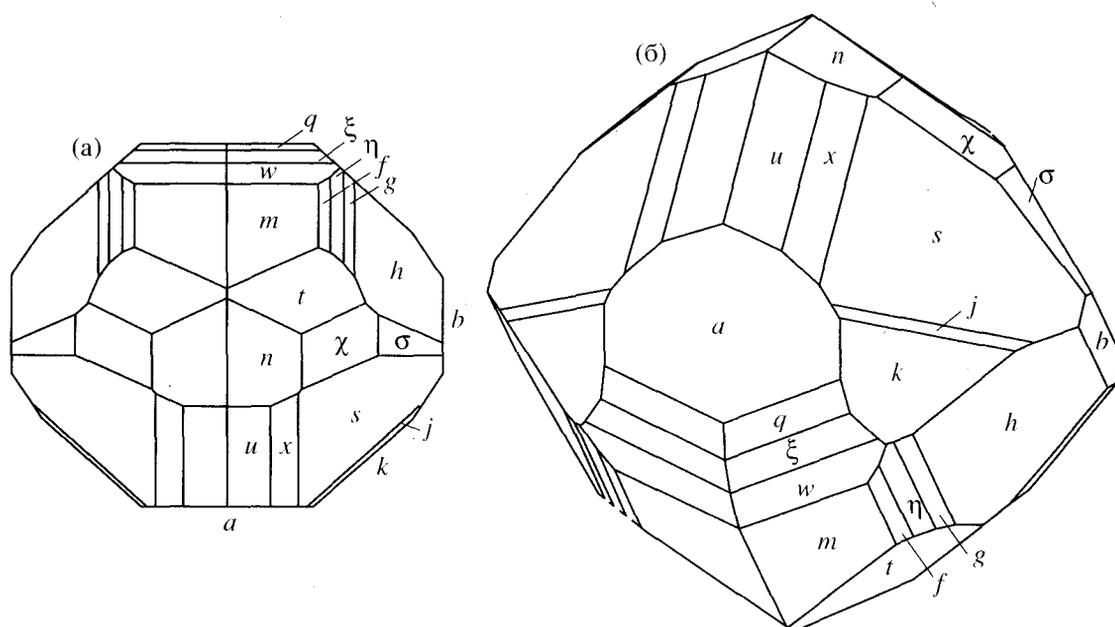


Рис. 3. Сводный кристалл георгобокита: а – вид сверху (вдоль направления  $[001]$ ), б – аксонометрическая проекция.

$w\{\bar{6}11\}$  и  $k\{\bar{1}21\}$  встречаются не на всех кристаллах. Приведенные выше символы простых форм и геометрические константы соответствуют структурной установке кристалла, тогда как изучение их морфологии первоначально проводилось в морфологической установке, когда за ось  $c$  принималось направление  $[101]$  в структурной установке, являющееся осью морфологически наиболее развитой зоны (рис. 3). В такой установке геометрические константы  $a : l : c = 0.316 : 1 : 0.288$ ,  $\beta = 94.50^\circ$ .

Кристаллохимическая характеристика. Рентгенографическое исследование монокристалла короткопризматического габитуса (рис. 3) осуществлено фотометодом с использованием рентгеногонометра РГНС-2 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при вращении вокруг удлинения кристалла и оси  $c$  поочередно. Рентгенограммы качания, снятые вдоль этих направлений, и 0, 1-я и 2-я развертки (ось вращения  $c$ ) свидетельствуют о том, что минерал моноклинный, дифракционный класс  $2/m$ , пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ , кристаллы удлинены вдоль направления  $[101]$ . Рентгенографирование поликристаллов проведено на дифрактометре ДРОН-2\*. Для индирования дебаеграммы (табл. 2) использованы параметры элементарной ячейки, полученные при монокристалльных исследованиях. Интенсивности ряда рефлексов искажены за счет весама совершенной спайности ми-

нерала по  $(010)$  и совершенной по  $(100)$ . Наиболее интенсивные линии на дебаеграмме порошка ( $l-d-hkl$ ):  $68-6.88-020$ ,  $26-6.005-100$ ,  $50-5.511-110$ ,  $100-2.990-140$ ,  $94-2.963-131$ ,  $67-2.566-221$ ,  $95-2.296-060$ ,  $28-2.265-240$ . Параметры элементарной ячейки вычислены методом наименьших квадратов по 26 рефлексам:  $a = 6.045(2)$ ,  $b = 13.778(2)$ ,  $c = 5.579(5)$  Å,  $\beta = 95.76(4)^\circ$ ,  $V = 462.3(6)$  Å<sup>3</sup>. По кристаллохимическим характеристикам георгобокит идентичен синтетическому соединению  $\text{Cu}_5\text{Se}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$  [4] (табл. 3). Интересно отметить, что это соединение получено методом химических транспортных реакций из смеси  $\text{CuSeO}_3$  и  $\text{TeCl}_4$  при  $500^\circ\text{C}$ . Это не противоречит данным терморентгенографии, согласно которым георгобокит разлагается при температуре от  $350$  до  $450 \pm 25^\circ\text{C}$ .

Кристаллическая структура синтетического аналога георгобокита  $\text{Cu}_5\text{Se}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$  расшифрована в 1979 г. [4]. В структуре имеются три кристаллографически независимые атома меди:  $\text{Cu}(1)$  ( $\text{Cu}(1)-\text{O} = 1.927, 1.964, 2.050$  Å,  $\text{Cu}(1)-\text{Cl} = 2.286, 2.572$  Å) – искаженная тригональная дипирамида,  $\text{Cu}(2)$  ( $\text{Cu}(2)-\text{O} = 1.940, 1.940, 1.982, 1.982$  Å,  $\text{Cu}(2)-\text{Cl} = 2.957, 2.957$  Å) и  $\text{Cu}(3)$  ( $\text{Cu}(3)-\text{O} = 1.951, 1.952, 1.990, 2.034, 2.433$  Å,  $\text{Cu}(3)-\text{Cl} = 2.743$  Å) – искаженные октаэдры. Атомы селена имеют тройную зонтичную координацию ( $\text{Se}-\text{O} = 1.682, 1.709, 1.728$  Å). Октаэдры  $[\text{Cu}(2)\text{O}_4\text{Cl}_2]$  соединяются друг с другом через ребра вдоль оси  $a$ , а с октаэдрами  $[\text{Cu}(3)\text{O}_5\text{Cl}]$  через вершины в слое  $[\text{CuO}_2]_n^{2n-}$ , параллельные  $(010)$  с периодом повторяемости  $b/2$ . Слои связаны в каркас через тригональные дипирамиды  $[\text{Cu}(1)\text{O}_3\text{Cl}_2]$  и группы  $(\text{SeO}_3)^{2-}$ .

\* Условия съемки:  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, напряжение 35 кВ, сила тока 4–20 мА, скорость движения счетчика 1 град/мин, диаграммной ленты – 2400 мм/ч, шкала 400–1000 имп/с, отметка через  $2\theta = 0.1^\circ$ , внутренний эталон – германий.

Таблица 2. Дебаеграмма георгбокита

$hkl$	$d_{изм}, \text{Å}$	$d_{выч}, \text{Å}$	$hkl$	$d_{изм}, \text{Å}$	$d_{выч}, \text{Å}$	$hkl$
68	6.88	6.89	020		1.871	170
26	6.005	6.014	100	4	1.855	071
50	5.511	5.512	110	4	1.786	023
2	4.538	4.530	120	4	1.769	062
12	4.320	4.322	021	6	1.732	340
8	3.743	3.742	111	7	1.726	162
22	3.647	3.650	130	15	1.697	331
		3.648	121			341
4	3.540	3.538	031		1.696	312
8	3.443	3.444	040	7	1.693	242
10	3.139	3.139	131	11	1.6556	180
15	3.011	3.007	200	2	1.6297	043
100	2.990	2.989	140	8	1.6212	350
94	2.963	2.967	131	13	1.6037	271
15	2.942	2.938	210	19	1.5553	271
7	2.923	2.927	041			233
7	2.774	2.775	002	7	1.5035	400
6	2.756	2.756	220	10	1.4860	361
20	2.708	2.710	211	9	1.4687	420
10	2.614	2.623	102	5	1.4622	082
25	2.567	2.578	141			281
		2.576	112	6	1.4561	421
		2.574	022	6	1.4525	352
67	2.566	2.565	221			272
24	2.518	2.516	230	5	1.4292	361
13	2.497	2.497	211			430
22	2.468	2.468	051	8	1.4257	163
10	2.367	2.368	231			313
8	2.321	2.320	151	2	1.4049	182
95	2.296	2.296	060			370
28	2.265	2.265	240	8	1.3780	0.10.0
10	2.222	2.222	231			440
6	2.159	2.161	042	2	1.3660	441
5	2.153	2.156	241	4	1.3643	290
		2.151	202	5	1.3542	422
15	2.146	2.145	160	10	1.3426	1.10.0
5	2.124	2.125	212	10	1.3404	092
3	2.086	2.087	142			291
2	2.052	2.053	222	8	1.3112	204
4	2.044	2.044	241			291
5	2.032	2.032	250	4	1.2822	442
21	1.984	1.985	142	2	1.2696	402
		1.984	310	3	1.2647	273
4	1.976	1.977	161	5	1.2473	333
15	1.950	1.951	251			292
		1.948	232	2	1.2340	0.10.2
5	1.944	1.944	202	5	1.2220	0.11.1
9	1.929	1.930	311	6	1.1983	1.10.2
		1.925	212			510
		1.925	320			273
7	1.900	1.900	152	6	1.1954	224
7	1.871	1.871	222			470

+11 линий до  $d/n = 0.9649 \text{ Å}$

Таблица 3. Кристаллохимическая характеристика георгбокиита и синтетического соединения  $Cu_5Se_2O_8Cl_2$  [4]

Параметр	Георгбокиит	$Cu_5Se_2O_8Cl_2$ [4]
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	6.045(2)	6.039(1)
$b, \text{Å}$	13.778(2)	13.765(2)
$c, \text{Å}$	5.579(5)	2.572(1)
$\beta^\circ$	95.76(4)	95.75(8)
$V, \text{Å}^3$	462.3(6)	460.8(3)
$Z$	2	2
$D_x, \text{г/см}^3$	4.84	4.86

Минерал назван георгбокиитом (georgbokiite) в честь Георгия Борисовича Бокия – крупнейшего кристаллохимика нашего времени, члена-корреспондента РАН.

Образцы переданы в Горный музей Санкт-Петербургского горного института (рег. № 3030) и в музей кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета (рег. № 1/18272).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-05-65576) и программы "Университеты России".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большое трещинное Толбачинское извержение. Камчатка 1975–1976. / Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 637 с.
2. Вергасова Л.П., Семенова Т.Ф., Шувалов Р.Р. и др. // ДАН. 1997. Т. 353. № 5. С. 641–644.
3. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 327 с.
4. Galy J., Bonnet J.-J., Andersson S. // Acta chem. scand. 1979. V. A33. P. 383–389.