

УДК 549.747:553.067

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

© 1997 г. Л. П. Вергасова, Т. Ф. Семенова,  
Р. Р. Шувалов, С. К. Филатов, В. В. Ананьев

Представлено академиком В. А. Жариковым 09.12.96 г.

Поступило 09.12.96 г.

Минерал является продуктом фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатка, 1975–1976 гг.) [1]. Встречается редко и в незначительных количествах в виде изумрудно-зеленого кристаллического налета. Впервые обнаружен в 1979 г. в эксгаляционных отложениях основного фумарольного поля конуса Южного прорыва (ЮП) под коркой сульфатно-кальциевого состава (глубина 20 см, 200°C) и в пробе из фумаролы, расположенной на южной оконечности западного борта грабеноподобного опускания участка Второго конуса Северного прорыва (СП) (230°C). Радиально-лучистые сноповидные агрегаты и одиночные кристаллы ильинскита покрывали поверхность шлакоподобного субстрата красноватого цвета (рис. 1).

В ассоциации с ильинскитом на ЮП установлены георгбокиит  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  [2] и селенит неизвестного состава. Материал субстрата представлен пенистой рентгеноаморфной массой, состоящей из сульфатов Al, Mg, Na с примесью тонкодисперсных оксидов железа, кубиков галита, редких выделений муассанита и, предположительно, самородного алюминия. Ассоциация на СП: софиит  $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$  [3], котуннит  $\text{PbCl}_2$  [4] и еще два селенита неизвестного состава. Сопутствующими по разрезу минералами были толбачит  $\text{CuCl}_2$  [5], меланоталлит  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  [6], халькокиа-

нит  $\text{CuSO}_4$ , Na, Ca, Mg-сульфат (минерал не установлен) и самородное золото [7].

**Химический состав.** На микронзонде "Camebax" анализировали аншлиф, приготовленный из небольшого количества наиболее крупных зерен минерала, залитых эпоксидной смолой. Химический состав вычислен как среднее из 9 анализов (проба 53, конус ЮП, отбор 1979 г., мас. %):  $\text{K}_2\text{O}$  0.94 (0.59–1.23),  $\text{Na}_2\text{O}$  3.76 (3.11–4.41),  $\text{CuO}$  53.54 (52.59–54.90),  $\text{SeO}_2$  31.27 (30.58–32.11),  $\text{Cl}$  13.93 (13.07–14.22),  $\text{O}=\text{Cl}_2$  –3.14 (2.95–3.21); сумма 100.30 (99.01–101.98). Постоянной примесью в минерале является калий. Соотношение атомных количеств Na : K в разных анализах изменяется от 0.89 : 0.11 до 0.83 : 0.17. Эмпирическая формула (расчет по  $\text{O} + \text{Cl} = 11$ )  $(\text{Na}_{0.88}\text{K}_{0.14})_{1.02}\text{Cu}_{4.86}\text{O}_{2.16}(\text{Se}_{2.04}\text{O}_6)\text{Cl}_{2.84}$  близка к идеальной  $\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$ , согласно которой  $\text{Na}_2\text{O}$  4.23,  $\text{CuO}$  54.26,  $\text{SeO}_2$  30.27,  $\text{Cl}$  14.51,  $\text{O}=\text{Cl}_2$  –3.27; сумма 100.00 мас.%. Формула подтверждается результатами расшифровки кристаллической структуры ильинскита.

**Кристаллохимическая характеристика.** Рентгенографическое исследование монокристалла осуществлено фотометодом с использованием интегрирующего рентгенгонометра WBG-2 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Рентгенограммы качания и 0-я, 1-я и 2-я развертки свидетельствуют о том, что минерал ромбический, дифракционный класс *mmm*, возможные пр. гр. *Pbnm* или *Pbn2\_1*,  $Z = 4$ .

Кристаллическая структура определена прямыми методами ( $R = 0.044$ ) в пространственной группе *Pbnm* [9]. В структуре имеются четыре кристаллографически неэквивалентные атома меди, которые образуют тетраэдрическое окружение вокруг двух независимых атомов кислорода,

\*Рассмотрен и рекомендован к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 02.04.1996 г. Утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 06.08.1996 г.

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

\*\*Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток образца 25 нА, экспозиция 5 с, эталоны Cu, ZnSe (на Zn и Se), NaCl (на Na и Cl), KCl (на K); аналитические линии для Se –  $L_\alpha$ , для остальных –  $K_\alpha$ , пересчет интенсивностей по программе "MBXCOR" с массовыми коэффициентами поглощения по Риду [8].

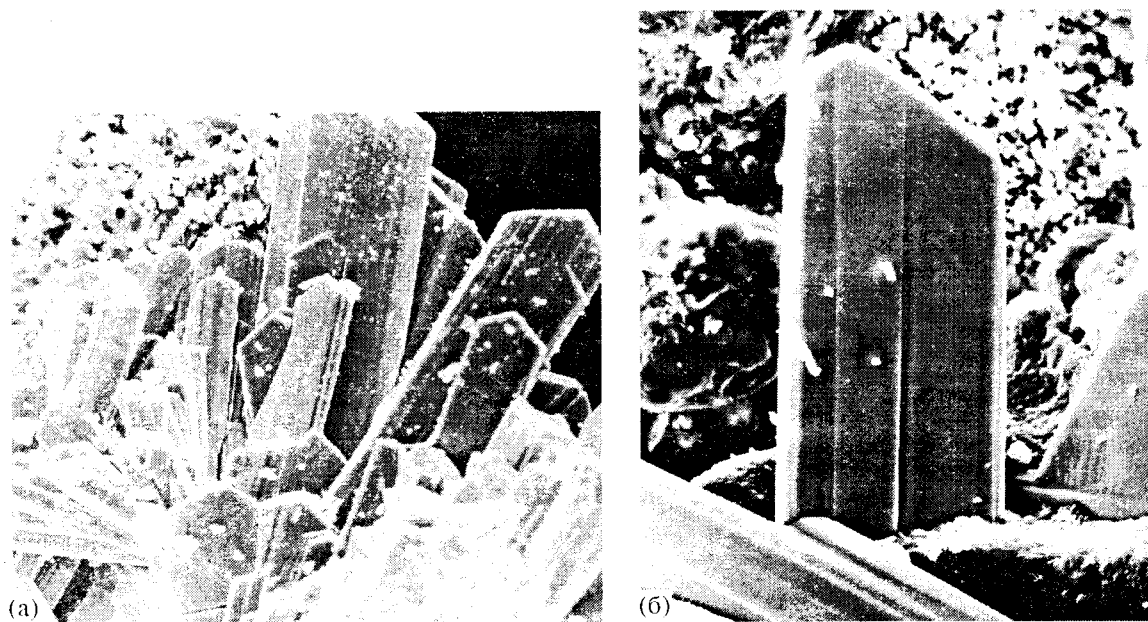


Рис. 1. Формы выделения ильинскита: а – радиально-лучистый агрегат кристаллов, 590х; б – строение отдельного кристалла, 1300х. Изображение во вторичных электронах. Электронный микроскоп “Hitachi” S-520.

не входящих в кислотные остатки. Тетраэдры  $\{O_2Cu_4\}^{6+}$  соединяются друг с другом по вершинам, образуя гофрированные слои  $\{O_2Cu_5\}^{6+}$  перпендикулярно  $[010]$ . Одна из двух кристаллографически неэквивалентных групп  $(SeO_3)^{2-}$  обращена к слою кислородным основанием, вторая связывает соседние слои. Катион натрия расположен над центром шестичленного кольца слоя в девятимерном окружении атомов O и Cl.

Таблица 1. Дебаеграмма ильинскита

$hkl$	$d_{изм}, \text{Å}$	$d_{выч}, \text{Å}$	$hkl$	$hkl$	$d_{изм}, \text{Å}$	$d_{выч}, \text{Å}$	$hkl$
10	9.01	9.02	110	25	2.626	2.621	400
60	8.84	8.87	020			2.619	222
6	5.47	5.48	101	8	2.594	2.592	410
100	5.24	5.24	200	12	2.513	2.513	420
3	4.434	4.433	040	5	2.464	2.462	170
3	3.425	3.428	310	4	2.396	2.396	430
4	3.388	3.385	240			2.390	261
40	3.251	3.251	320	2	2.342	2.341	421
6	3.216	3.216	002			2.332	242
27	2.955	2.955	060	7	2.217	2.217	080
5	2.744	2.744	340	4	2.110	2.108	450
3	2.741	2.741	202			2.100	103
				2	1.6571	1.6563	621

Съемка дебаеграммы проводилась на дифрактометре ДРОН-2\*. Небольшое число рефлексов, измеренных на дебаеграмме (табл. 1), обусловлено малым количеством вещества. При индентировании дебаеграммы использованы параметры элементарной ячейки, полученные при монохромных исследованиях. Наиболее интенсивные линии дебаеграммы ( $I-d-hkl$ ): 10–9.01–110, 60–8.84–020, 100–5.24–200, 40–3.251–320, 27–2.955–060, 25–2.626–400.222, 8–2.594–410, 12–2.513–420. Параметры элементарной ячейки, вычисленные методом наименьших квадратов по 15 рефлексам:  $a = 10.482(1)$ ,  $b = 17.732(2)$ ,  $c = 6.432(1)$  Å,  $V = 1195.6(5)$  Å<sup>3</sup>.

Кристаллооптические свойства. Под микроскопом зерна минерала прозрачны, цвет зеленый. Минерал двуосный, оптически отрицательный,  $N_p = a$ ,  $N_m = c$ ,  $N_g = b$ . Показатели преломления определены в высокопреломляющих иммерсионных жидкостях ( $\lambda_{Na} = 589.3$  нм):  $n_g = 1.975(5)$ ,  $n_m = 1.965(5)$ ,  $n_p = 1.845(5)$ , двупреломление 0.130,  $2V_{изм} = 20(5)^\circ$ ,  $2V_{выч} = 31^\circ$ . Плеохроизм отчетливый:  $N_g, N_p$  – зеленый,  $N_m$  – желто-зеленый. Оптических дисперсий не наблюдалось.

На оптических спектрах поглощения по осям  $N_m$  и  $N_p$  кристалла, полученных в области длин волн 25000–13200 см<sup>-1</sup> при помощи фотометрической насадки ПООС-1, получается взаимное

\*Условия съемки:  $CoK\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, скорость движения счетчика 0.5 град/мин, диаграммной ленты 2400 мм/ч, отметка через  $2\theta = 0.1^\circ$ , напряжение 32 кВ, сила тока 4–20 мА, внутренний эталон кремний.

сближение полос переноса заряда ( $21740 \text{ см}^{-1}$ ) и полос  $d-d$ -переходов ( $13890 \text{ см}^{-1}$ ), что приводит к сужению полосы пропускания и глубоким зеленым тонам окраски минерала. Причиной этого, возможно, является появление обменного взаимодействия между соседними атомами меди в структуре [10].

Морфология кристаллов. Кристаллы удлиненно-таблитчатые (уплощение по (010)) размером до 0.35 мм по удлинению и 0.03–0.05 мм по толщине. На гранях пинакоида (010) наблюдается штриховка параллельно удлинению.

Одиннадцать кристаллов измерены на отражательном гониометре Гольдшмидта. Сингония ромбическая, вид симметрии  $mmm$ , отношение  $a : 1 : c = 0.597 : 1 : 0.366$  согласуется с рентгеновскими данными. Наиболее развитыми простыми формами являются пинакоиды  $b$  {010},  $a$  {100}, призмы  $d$  {101},  $m$  {110} и дипирамиды  $u$  {111},  $g$  {121} (табл. 2, рис. 2). Остальные простые формы развиты слабее, неполногранны и встречаются не на всех кристаллах.

Физические свойства. Цвет яркий изумрудно-зеленый, блеск сильный стеклянный, цвет черты светло-зеленый. Твердость микровдавливания (ПМТ-3,  $P = 0.0015 \text{ кг}$ ,  $n = 6$ ) 6–14  $\text{кг/мм}^2$ ,  $H_{\text{ср}} = 10 \text{ кг/мм}^2$  (класс твердости 1.4). Отмечена анизотропия твердости на широкой грани пинакоида (010):  $H_{\{100\}} > H_{\{001\}}$ , коэффициент анизотропии первого рода  $K_{a1} = 1.3$ . Минерал весьма хрупкий (критическая нагрузка  $P = 0.0020 \text{ кг}$ ), обладает весьма совершенной спайностью по (100).

Плотность, вычисленная в соответствии с эмпирической химической формулой, равна  $4.08 \text{ г/см}^3$ . Экспериментальное значение плотности измерить не удалось из-за малого количества минерала.

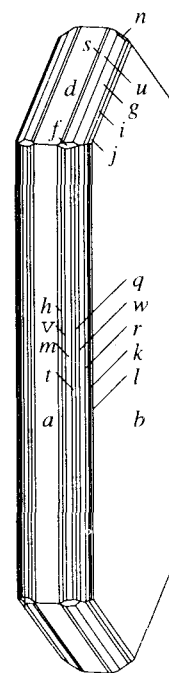


Рис. 2. Сводный кристалл ильинскита.

Минерал устойчив в атмосферных условиях, хорошо растворяется в разбавленных кислотах.

По составу и рентгеновским данным аналогов среди природных и искусственных соединений не обнаружено.

Минерал назван ильинским (ilinskite) в честь доцента кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета Георгия Алексеевича Ильинского (1927–1996) [11], нашего учителя и хорошо известного специалиста в области изучения физических свойств минералов,

Таблица 2. Результаты измерений кристаллов ильинскита на гониометре

Обозначение граней	{hkl}	Сферические координаты				Обозначение граней	{hkl}	Сферические координаты			
		измеренные		вычисленные				измеренные		вычисленные	
		$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$			$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
$b^*$	{010}	$0^\circ 16'$	$89^\circ 54'$	$0^\circ 00'$	$90^\circ 00'$	$h$	{310}	$80^\circ 08'$	$90^\circ 24'$	$78^\circ 44'$	$90^\circ 00'$
$a^*$	{100}	89 53	90 00	90 00	90 00	$d^*$	{101}	90 02	31 28	90 00	31 28
$m^*$	{110}	59 24	90 07	59 09	90 00	$u^*$	{111}	59 09	35 29	59 09	35 29
$l$	{170}	12 58	89 24	13 27	90 00	$g^*$	{121}	39 30	43 06	39 56	43 54
$k$	{140}	23 44	89 48	22 43	90 00	$i$	{131}	29 18	50 27	29 09	51 21
$r$	{130}	30 47	89 54	29 09	90 00	$j$	{141}	22 09	57 48	22 43	58 22
$w$	{250}	35 50	90 08	33 49	90 00	$n$	{021}	1 33	35 52	0 00	36 10
$q$	{120}	41 46	89 52	39 56	90 00	$s$	{212}	73 05	35 13	73 22	32 36
$t$	{450}	52 48	89 58	53 15	90 00	$f$	{221}	59 35	54 04	59 09	54 50
$v$	{210}	74 02	88 34	73 22	90 00						

Примечание. Звездочкой отмечены габитусные простые формы.

который помог авторам при изучении твердости и оптических спектров поглощения данного минерала.

Образцы переданы в Горный музей Санкт-Петербургского Горного института (рег. № 3043) и в Музей кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета (рег. № 1/18304).

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., Филатов С.К. и др. Тез. докл. Междунар. конф. закономерности эволюции земной коры. СПб., 1996. Т. 2. С. 231.
3. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Семенова Т.Ф. и др. // Зап. ВМО. 1989. Т. 118. В. 1. С. 65-69.
4. Семенова Т.Ф., Филатов С.К., Вергасова Л.П. и др. // Минералог. журн. 1988. Т. 10. № 5. С. 92-96.
5. Вергасова Л.П., Филатов С.К. // ДАН. 1983. Т. 270. № 2. С. 415-417.
6. Вергасова Л.П., Филатов С.К. // Зап. ВМО. 1982. Т. 103. В. 5. С. 562-565.
7. Вергасова Л.П., Набоко С.И., Серафимова Е.К. и др. // ДАН. 1982. Т. 264. № 1. С. 201-204.
8. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 327 с.
9. Шувалов Р.Р., Семенова Т.Ф., Филатов С.К. и др. Тез. докл. VII Совещ. по кристаллохим. неорг. и коорд. соединений. СПб., 1995. С. 26.
10. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наук. думка, 1976. 264 с.
11. Булах А.Г. // Вестн. СПбГУ. 1996. Сер. 7. В. 1. № 7. С. 123-128.