

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 548. + 549.0

© Д. чл. Л. П. ВЕРГАСОВА,* д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ,** д. чл. С. Н. БРИТВИН,**
д. чл. С. К. ФИЛАТОВ,** П. К. БЕРНС,*** В. В. АНАНЬЕВ*

АЛЛОХАЛЬКОСЕЛИТ $\text{Cu}^+ \text{Cu}_5^{2+} \text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2 \text{Cl}_5$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ (КАМЧАТКА, РОССИЯ)¹

L. P. VERGASOVA, S. V. KRIVOVICHEV, S. N. BRITVIN, S. K. FILATOV, P. K. BERNS, V. V. ANANYEV.
ALLOCHALCOSELITE, $\text{Cu}^+ \text{Cu}_5^{2+} \text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2 \text{Cl}_5$ — A NEW MINERAL FROM VOLCANIC
EXHALATIONS (KAMCHATKA, RUSSIA)

* Институт вулканологии ДВО РАН,

683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа 9, Россия

** Геологический факультет Санкт-Петербургского университета,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, Россия

*** Department of Civil Engineering and Geological Sciences, University of Notre Dame,
Notre Dame, IN 46556-0767, USA

Allochalcocselite, $\text{Cu}^+ \text{Cu}_5^{2+} \text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2 \text{Cl}_5$, is a new mineral found in fumaroles of the second cinder cone at northern breach of the great fissure Tolbachik eruption (GFTE) (1975—1976) on Kamchatka peninsula, Russia. Associated minerals: cotunnite, sophiite, ilinskite, georgbokiite and burnsite. Allochalcocselite occurs as a small amount of prismatic crystals, up to 0.1 mm in length. Color dark-brown, streak brown; adamantine luster; transparent; non-fluorescent. Hardness on the Mohs scale: 3—4. Brittle, with perfect {100} cleavage. Density (calc.) = 4.653 g/cm³. Biaxial (+), $\alpha = 2.01(1)$, $\beta = 2.01(1)$, $\gamma = 2.08(1)$ (589 nm). $2V$ (meas.) = 50(15)°, $2V$ (cal.) = 68(10)°. Optical orientation: $X = c$, $Y = b$. Pleochroism: X — light-brown, Y — color not determined, Z — reddish-brown. Empirical formula of the mineral: $\text{Cu}_{1.00}^+ \text{Cu}_{4.92}^{2+} \text{Zn}_{0.02} \text{Pb}_{1.07} \text{Se}_{1.99} \text{O}_{7.99} \text{Cl}_{5.01}$. The simplified formula is $\text{Cu}^+ \text{Cu}_5^{2+} \text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2 \text{Cl}_5$. Single-crystal X-ray studies were carried out with a 3-circle CCD diffractometer and gave the following data: monoclinic, space group $C2/m$, $a = 18.468(2)$, $b = 6.1475(8)$, $c = 15.314(2)$ Å, $\beta = 119.284(2)^\circ$, $V = 1516.4(3)$ Å³, $Z = 4$. The crystal structure belongs to a new, previously unknown, structural type of inorganic compounds. There are five Cu^{2+} sites in the structure that are coordinated by various combinations of O^{2-} and Cl^- anions. The structure contains also two Cu^+ sites having linear coordination by two Cl^- anions each, thus forming linear CuCl_2^- anions. There are one Pb and two Se sites; the Se^{4+} cations are coordinated by three O^{2-} anions each and form the SeO_3^{2-} selenite groups. The structure is based upon chains of apex-bound OCu_6^{4+} and $\text{OCu}_3\text{Pb}^{6+}$ oxocentered tetrahedra running along the b axis. These chains are linked via SeO_3^{2-} groups into layers parallel to (100). Cl^- and CuCl_2^- anions are located between the layers. The mineral is named after its chemical composition reflecting different oxidation states of copper and presence of Se: $\alpha\lambda$ - $\lambda\alpha\sigma$ — «different» (Greek) + $\chi\alpha\lambda\alpha\sigma$ — «copper» (Greek) + selenium.

Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ), произошедшее в 1975—1976 гг. на Камчатке, сопровождалось активным постэруптивным минералогическим образованием (Вергасова, Филатов, 1993). Среди уникальных минеральных ассоциаций, обнаруженных на Толбачике, особенно выделяется парагенезис безводных селенит-хлоридов меди. Так, на втором конусе Северного прорыва БТТИ были открыты новые минералы георгобокит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ (Вергасова и др., 1999), ильинскит $\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$ (Вергасова и др., 1997), хлороменит $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ (Vergasova

¹ Минерал и его название утверждены КНМНМ ММА 16 сентября 2004 г.

Таблица 1

Химический состав аллохалькоселита (мас. %)
Chemical composition of allochalcocelite (wt %)

Компонент	Содержание	Пределы вариаций	Стандартное отклонение	Использованный эталон
CuO	43.96	43.07—44.87	0.49	Cu (металл)
ZnO	0.15	0.05—0.42	0.11	ZnO
SeO ₂	20.66	20.04—21.34	0.37	Se (металл)
Cl	16.58	16.17—17.09	0.26	Хлорапатит
PbO	22.34	21.89—22.58	0.40	PbS
O=Cl ₂	-3.75	3.65—3.85	0.06	
Сумма	99.94			

е. а., 1999), бернсит $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$ (Krivovichev e. a., 2002) и приунтит $\text{KPb}_{1.5}\text{ZnCu}_6\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_{10}$ (в печати). Как показали расшифровки кристаллических структур этих минералов (Krivovichev e. a., 1998, 1999a; Burns e. a., 2002), их основу составляют комплексы из аниоцентрированных тетраэдров OSu_4 , соединенных по вершинам и ребрам (Филатов и др., 1992; Кривовичев, Филатов, 2001). Важно отметить, что медь в этих минералах находится только в двухвалентном состоянии, т. е. в виде катионов Cu^{2+} . В настоящей статье приводится описание находки и свойств аллохалькоселита $\text{Cu}^+\text{Cu}_5^{2+}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ — нового минерала, обнаруженного в fumarолах БТТИ, и первого минерала, содержащего одно- и двухвалентные катионы меди в кристаллографически различных позициях.

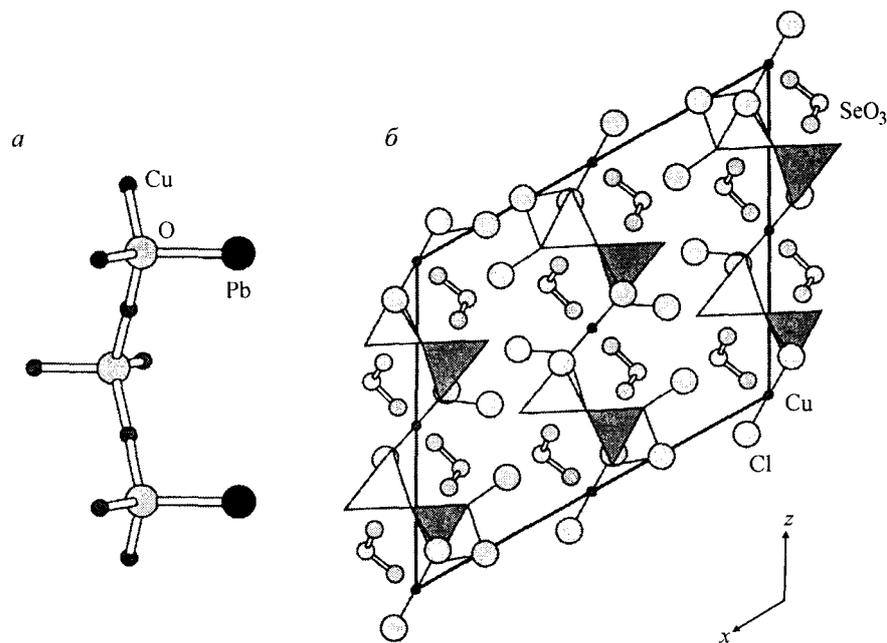
Аллохалькоселит был найден в 1979 году в продуктах fumarольной деятельности второго шлакового конуса БТТИ. Темно-коричневые зерна минерала образовывали мелкие скопления в ассоциации с котуннитом (PbCl_2), софитом $[\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2]$, ильинским, георгокиитом и бернситом. Размер зерен не превышал 0.1 мм, а их количество составляло не более нескольких десятков. Аллохалькоселит по виду напоминает георгокиит, от которого отличается морфологией кристаллов (более удлиненным обликом) и светлыми тонами окраски.

Минерал имеет темно-коричневый цвет, коричневую черту и алмазный блеск. Хрупок. Твердость по Моосу 3—4. Спайность по (100) совершенная. Расчетная плотность 4.689 г/см³.

Оптические свойства минерала были изучены при помощи высокопреломляющих иммерсионных жидкостей. Аллохалькоселит двуосный, оптически положительный. $\alpha = 1.98(1)$, $\beta = 2.01(1)$, $\gamma = 2.08(1)$, $2V_{\text{изм.}} = 50(15)^\circ$, $2V_{\text{расч.}} = 68(10)^\circ$. Оптическая ориентировка: $Y = b$, $X = c$. Плеохроизм: X — светло-коричневый, Y — цвет не определен, Z — красновато-коричневый.

Химический состав аллохалькоселита был определен микрозондовым методом (Cameca SX-50, 15 кВ, 10 нА). Результаты 21 анализа приведены в табл. 1. Химическая формула рассчитана на основе $\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Se} + \text{Pb} = 9$ и $\text{O} + \text{Cl} = 13$ с целью определения соотношения $\text{Cu}^{1+} : \text{Cu}^{2+}$. Эмпирическая формула минерала $\text{Cu}_{1.00}^{1+}\text{Cu}_{4.92}^{2+}\text{Zn}_{0.02}\text{Pb}_{1.07}\text{Se}_{1.99}\text{O}_{7.99}\text{Cl}_{5.01}$, идеализированная формула $\text{Cu}^+\text{Cu}_5^{2+}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$.

Монокристалльное рентгеновское исследование было проведено при помощи дифрактометра Bruker SMART, оснащенного плоским CCD детектором в лаборатории экологической минералогии и кристаллических структур университета г. Нотр-Дам (Индиана, США). Кристаллическая структура была расшифрована и уточнена до кристаллографического фактора сходности $R = 0.047$. Аллохалькоселит моноклинный, просторанственная группа $C2/m$, $a = 18.468(2)$, $b = 6.1475(8)$, $c = 15.314(2)\text{Å}$, $\beta = 119.284(2)^\circ$, $V = 1516.5(3)\text{Å}^3$, $Z = 4$. Кристаллическая структура изображена на рисунке (ее детальное описание будет приведено в отдельной публикации). Аллохалькоселит принадлежит к новому ранее неизвестному структурному типу неорганических



Кристаллическая структура аллохалькоселита $\text{Cu}^+\text{Cu}_3^{2+}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$:

a — цепочка $[\text{O}_2\text{Cu}_3\text{Pb}]$ оксоцентрированных тетраэдров (OCu_4) и (OCu_3Pb); *b* — проекция структуры на плоскость *xz*.

Crystal structure of allochalcocelite $\text{Cu}^+\text{Cu}_3^{2+}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$:

a — the $[\text{O}_2\text{Cu}_3\text{Pb}]$ chain of oxo-centered (OCu_4) and (OCu_3Pb) tetrahedra; *b* — XZ plane projection of the structure.

соединений. В его структуре имеет место пять кристаллографически независимых позиций двухвалентной меди, координированных анионами O^{2-} и Cl^- . Кроме того, структура содержит две позиции одновалентной меди, каждая из которых имеет гантельную координацию из двух анионов Cl^- , образуя тем самым линейные анионы CuCl_2^- . Основу структуры составляют вытянутые вдоль оси *b* цепочки из объединенных вершинами оксоцентрированных тетраэдров OCu_4^{6+} и $\text{OCu}_3\text{Pb}^{6+}$. К оксоцентрированным тетраэдрам по правилу «грань-к-грань» (Krivovichev e. a., 1999b; Кривовичев, Филатов, 2001) примыкают селенитные группы SeO_3^{2-} , которые связывают цепочки между собой в слои, параллельные плоскости (100). Между слоями находятся одиночные анионы Cl^- и комплексные анионы CuCl_2^- .

Эталонная рентгенограмма аллохалькоселита была получена с малого количества вещества при помощи камеры РКД диаметра 57.3 мм (CuK_α -излучение). Полученные данные проиндексированы с использованием рассчитанной дебаеграммы и приведены в табл. 2.

Аллохалькоселит является первым минералом, в котором одно- и двухвалентные катионы меди занимают четко разграниченные кристаллографические позиции. Единственным известным до сегодняшнего дня минералом с разновалентной медью был парамелаконит. Структурные данные для этого минерала довольно противоречивы. М. О'Кифф и Ж. Бовин (O'Keeffe, Vovin, 1978) определили для этого минерала упорядоченную структуру и химическую формулу $\text{Cu}_2^+\text{Cu}_2^{2+}\text{O}_3$, тогда как Н. Дата и Дж. Джеффри (Data, Jeffrey, 1978) указывают тоже на упорядоченное распределение катионов Cu^+ и Cu^{2+} , но приводят формулу $\text{Cu}_6^{2+}\text{Cu}_1^+\text{O}_7$. Из синтетических соединений единственным известным селенитхлоридом меди со смешанной валентностью является соединение $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O}(\text{SeO}_3)\text{Cl}_5$ (Кривовичев и др., 2004).

Эталонная дебаграмма аллохалькоселита
X-ray powder diffraction pattern of allochalcocelite

<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{расч.}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{расч.}	<i>hkl</i>
80	3.86	3.85	11 $\bar{3}$	10	2.323	2.323	42 $\bar{4}$
80	3.55	3.52	311	10	2.169	2.164	62 $\bar{2}$
100	3.08	3.06	60 $\bar{2}$	10	2.095	2.097	42 $\bar{2}$
		3.06	020	10	1.947	1.942	914
10	2.86	2.87	51 $\bar{4}$	30	1.710	1.710	802
		2.86	220	20	1.572	1.575	73 $\bar{1}$
		2.85	510	50	1.543	1.544	334
10	2.67	2.67	005			1.541	82 $\bar{8}$
10	2.658	2.659	204			1.541	102 $\bar{6}$
10	2.603	2.601	11 $\bar{5}$	20	1.495	1.496	208
10	2.561	2.558	313			1.496	24 $\bar{2}$
10	2.550	2.547	40 $\bar{6}$	30	1.448	1.449	44 $\bar{1}$
20	2.504	2.478	222			1.447	120 $\bar{8}$
10	2.435	2.436	420	40	1.349	1.349	82 $\bar{1}0$
10	2.389	2.387	224	10	1.282	1.282	113 $\bar{6}$

Примечание. Наиболее интенсивные диагностические линии выделены жирным шрифтом.

Название минерала — аллохалькоселит — указывает на особенности его химического состава. αλλος — «различный» (древнегреч.) + χαλκος — «медь» (древнегреч.) + selenium.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (03-05-64853) и программы «Университеты России» (УР. 09.01.350).

Список литературы

- Вегасова Л. П., Филатов С. К.* Минералы вулканических эксгальций — особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975—1976 гг.) // *ЗВМО*. **1993**. № 4. С. 68—76.
- Вегасова Л. П., Семенова Т. Ф., Филатов С. К. и др.* Ильинскит $\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$ — новый минерал вулканических эксгальций // *Докл. РАН*. **1997**. Т. 353. С. 641—644.
- Вегасова Л. П., Семенова Т. Ф., Филатов С. К. и др.* Георгбокит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ — новый минерал вулканических эксгальций // *Докл. РАН*. **1999**. Т. 364. С. 527—531.
- Кривовичев С. В., Филатов С. К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, **2001**. 199 с.
- Кривовичев С. В., Филатов С. К., Армбрустер Т., Панкратова О. Ю.* Кристаллическая структура $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O}(\text{SeO}_3)\text{Cl}_5$ — нового соединения с разной валентностью меди // *Докл. РАН*. **2004**. Т. 399. № 3. С. 356—358.
- Филатов С. К., Семенова Т. Ф., Вегасова Л. П.* Типы полимеризации тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ в соединениях с дополнительными атомами кислорода // *Докл. АН СССР*. **1992**. Т. 322. С. 536—539.
- Burns P. C., Krivovichev S. V., Filatov S. K.* New Cu^{2+} coordination polyhedra in the crystal structure of burnsite, $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$ // *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 1587—1595.
- Data N., Jeffrey J. W.* The crystal structure of paramelaconite, $\text{Cu}_{12}^{2+}\text{Cu}_4^+\text{O}_{14}$ // *Acta Crystallogr.* **1978**. Vol. B34. P. 22—26.
- Krivovichev S. V., Filatov S. K., Semenova T. F. et al.* Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. I. The crystal structure of chloromenite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ // *Z. Kristallogr.* **1998**. Vol. 213. P. 645—649.
- Krivovichev S. V., Shuvalov R. R., Semenova T. F. et al.* Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. III. The crystal structure of georgbokiite // *Z. Kristallogr.* **1999a**. Vol. 214. P. 135—138.
- Krivovichev S. V., Starova G. L., Filatov S. K.* «Face-to-face» relationships between oxocentered tetrahedra and cation-centered tetrahedral oxyanions in crystal structures of minerals and inorganic compounds // *Miner. Mag.* **1999b**. Vol. 63. P. 263—266.

Krivovichev S. V., Vergasova L. P., Starova G. L., Filatov S. K., Britvin S. N., Roberts A. C., Steele I. M. Burnsita, $\text{KCaCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 1171—1175.

O'Keeffe M., Bovin J. O. The crystal structure of paramelaconite, Cu_4O_3 // *Amer. Miner.* **1978**. Vol. 63. P. 180—185.

Vergasova L. P., Krivovichev S. V., Semenova T. F. et al. Chloromenite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$, a new mineral from the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // *Eur. J. Miner.* **1999**. Vol. 11. P. 119—123.

Поступила в редакцию
6 октября 2004 г.

УДК 549.643 (470.5)

ЗРМО, № 3, 2005 г.
Zapiski RMO, N 3, 2005

© Д. чл. А. Г. БАЖЕНОВ, А. Б. МИРОНОВ, В. А. МУФТАХОВ, П. В. ХВОРОВ

**ФЕРРИВИНЧИТ $\text{NaCaMg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})_2$ —
НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ АМФИБОЛОВ
(ИЛЬМЕНОГОРСКИЙ ЩЕЛОЧНОЙ КОМПЛЕКС, ЮЖНЫЙ УРАЛ)¹**

A. G. BAZHENOV, A. B. MIRONOV, V. A. MUFTAKHOV, P. V. KHVOROV.

FERRIWINCHITE $\text{NaCaMg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})_2$ — A NEW MINERAL OF THE AMPHIBOLE GROUP
(ILMENOGORSKY ALKALINE COMPLEX, THE SOUTH URALS)

Институт минералогии УрО РАН, 456317, Миасс;
e-mail: bag@ilmeny.ac.ru или mv@ilmeny.ac.ru

Ferriwinchite, the new amphibole group mineral, was found occurring in veins cross-cutting pyroxene fenites of Ilmensky alkaline complex, in association with calcite, quartz and pyrite. It has thin needle-shaped habit, black color, greenish-gray streak. The Mohs' hardness 5.5, brittle, with clear {110} cleavage. Density (meas.) = 3.14 g/cm³. Biaxial (-), n_p 1.670(2), n_m 1.680(5), n_g 1.685(6). Plane of optical axes $\perp(010)$. $N_g = b$. Pleochroism in immersion specimen: c — deep blue, b — violet, $\perp bc$ — light brownish-yellow; absorption: $c = b > \perp bc$. Monoclinic, space group $C2/m$, $a = 9.811(6)$, $b = 18.014(6)$, $c = 5.295(4)\text{Å}$, $\beta = 104.10(6)^\circ$. Main bounds of X-ray powder pattern [d , Å(h, k, l)]: 8.42(100, 110), 4.507(5, 040), 4.203(4, 220), 3.391(10, 131), 3.268(13, 240), 3.116(60, 310), 2.957(7, 221), 2.800(10, 330), 2.711(20, 151), 2.167(7, 261), 2.024(5, 251), 1.656(7, 461). Chemical composition, by microprobe analysis (wt %): SiO_2 54.90, TiO_2 0.11, Al_2O_3 1.12, FeO 15.91, MnO 0.76, MgO 14.17, CaO 5.10, Na_2O 5.18, K_2O 0.51; sum 97.76%. Empirical formula, calculated for 13 cations: $(\text{Na}_{0.21}\text{K}_{0.09})_{0.30}(\text{Ca}_{0.78}\text{Na}_{1.22})_{2.00}(\text{Mg}_{3.01}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}_{0.85}^{2+}\text{Ti}_{0.01}\text{Fe}_{1.04}^{3+})_{5.00}[(\text{Si}_{7.81}\text{Al}_{0.19})_{8.00}\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})_2$. Ferriwinchite $\square\text{Na CaMg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})_2$ is the ferri-analog of winchite with $0.50 < \text{Fe}^{3+} < 1.50$. Its type specimen is deposited in the Natural history museum of Ilmensky reservation, the Urals division of the Russian Academy of Sciences, Miass.

Новый амфибол — ферривинчит — является феррианалогом винчита. Его состав и название соответствуют правилам Номенклатуры амфиболов-97 (Номенклатура..., 1997).

Ферривинчит обнаружен в поздних жилках, секущих породы фенитового ореола в щелочном комплексе Ильменских гор. Амфиболы этих жилок, обычно ассоциирующие с кальцитом, кварцем, пиритом, разнообразны по составу. Среди них отмечены актинолит, ферроактинолит, винчит и магнизиорибекит (Баженов и др., 1982, 1999). Состав амфиболов изменяется в зависимости от состава вмещающих пород. В жилках, секущих агапитовые пироксеновые фениты, пироксеновые сиениты и пироксен-полевошпатовые пегматиты, амфиболы, как правило, имеют состав винчита с высоким содержанием Fe^{3+} . Коэффициент при Fe^{3+} в формуле колеблется от 0.84 до 1.03 (Баженов и др., 2004), и мы называем их по правилу 50 % железистым винчитом и ферривинчитом.

Описываемый ниже ферривинчит отобран из прожилка в фенитах Центральной щелочной полосы в средней части Ильменского заповедника, в 1 км восточнее кордо-

¹ Минерал и его название утверждены КНМНМ ММА 10 декабря 2004 г.