

© Г. Л. СТАРОВА,* д. чл. Л. П. ВЕРГАСОВА,** д. чл. С. К. ФИЛАТОВ,***
д. чл. С. Н. БРИТВИН,*** В. В. АНАНЬЕВ**

ЛАММЕРИТ- β $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ФУМАРОЛ БОЛЬШОГО ТРЕЩИННОГО ТОЛБАЧИНСКОГО ИЗВЕРЖЕНИЯ (КАМЧАТКА, РОССИЯ)¹

* Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
кафедра общей и неорганической химии,
199504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

** Институт вулканологии и сейсмологии РАН, Петропавловск-Камчатский

*** Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет,
кафедра кристаллографии,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9;
e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

Ламмерит- β $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ встречается среди продуктов деятельности фумарол Второго конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975—1976 гг., Камчатка, Россия. Индивиды осколочного вида, не более 0.15 мм, редкие, от светло- до темно-зеленого цвета, блеск стеклянный, хрупкий, прозрачный. Плотность вычисленная 5.06 г/см³. Не плеохроирует, двусосный, (+), $\alpha = 1.887(5)$, $\beta = 1.936(5)$, $\gamma = 2.01(1)$, $2V(\text{calc.}) = 80.9^\circ$, дисперсия: $r < v$, сильная. Пр. гр. $P2_1/c$, $a = 6.306(1)$, $b = 8.643(1)$, $c = 11.310(1)$ Å, $\beta = 92.26(1)^\circ$, $V = 615.9(1)$ Å³, $Z = 4$. Диагностические линии ($I-d-hkl$): 100—2.83—004, 10—5.65—002, 10—4.32—020. Химический состав (мас. %): CuO 51.30, ZnO 0.32, As₂O₃ 49.12, сумма 100.74. Эмпирическая формула $\text{Cu}_{3.00}\text{Zn}_{0.02}\text{As}_{1.99}\text{O}_8$, идеализированная $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Ключевые слова: ламмерит- β , новый минеральный вид, ортоарсенат меди, Толбачинское извержение.

G. L. STAROVA, L. P. VERGASOVA, S. K. FILATOV, S. N. BRITVIN, V. V. ANANYEV. LAMMERITE- β ,
 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ — A NEW MINERAL FROM FUMARoles OF THE GREAT FISSURE TOLBACHIC
ERUPTION (KAMCHATKA, RUSSIA)

Lammerite- β $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ occurs as a product of post-eruption activity on the Second cinder cone in the North Branch of the Great fissure Tolbachik eruption of 1975—1976, Kamchatka peninsula, Russia. It occurs as rare small splinter-shaped grains (do not exceed 0.15 mm in maximum size), colored from light to dark green. Mechanical admixture of finely dispersed hematite usually forms condensed brownish spots, sometimes zonal to contours of the lammerite- β grains. Associated minerals are euchlorine, piypite, alumokluhevskite, alarsite and lammerite. Lammerite- β has a vitreous luster, brittle and transparent. Cleavage is not observed. The calculated density is 5.06 g/sm³. It is non-fluorescent, biaxial (+), $\alpha = 1.887(5)$, $\beta = 1.936(5)$, $\gamma = 2.01(1)$, $2V(\text{calc.}) = 80.9^\circ$, dispersion: $r < v$, strong. Monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 6.306(1)$, $b = 8.643(1)$, $c = 11.310(1)$ Å, $\beta = 92.26(1)^\circ$, $V = 615.9(1)$ Å³, $Z = 4$. The strongest lines of the X-ray powder diffraction pattern ($I-d-hkl$): 100—2.83—004, 10—5.65—002, 10—4.32—020. Chemical composition (electron microprobe analyses, wt%): CuO — 51.30, ZnO — 0.32, As₂O₃ — 49.12, total sum 100.74. Empirical formula is $\text{Cu}_{3.00}\text{Zn}_{0.02}\text{As}_{1.99}\text{O}_8$, the ideal formula $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Key words: lammerite- β , new mineral species, copper ortho-arsenate, Tolbachik eruption.

Ламмерит- β является новой природной полиморфной модификацией ламмерита, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, который впервые был обнаружен в Боливии и описан в 1981 году (Keller, 1981; Keller et al., 1981). На п-ове Камчатка (Россия) кристаллы ламмерита были найдены среди продуктов деятельности фумарол Второго конуса Северного прорыва (СП) Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ), в рудной камере, отложения в которой были представлены преимущественно соединениями меди (Большое., 1984; Филатов и др., 1984).

¹ Утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации 30 апреля 2009 г.

Результаты микрозондового анализа ламмерита-β (мас. %)

Results of microprobe analysis of lammerite-β (wt %)

Анализ	CuO	ZnO	As ₂ O ₅	Сумма
1	50.93	0.22	50.62	101.77
2	50.86	0.35	48.59	99.80
3	51.19	0.31	48.94	100.44
4	51.41	0.52	48.73	100.66
5	52.12	0.20	48.70	101.02
Среднее	51.30	0.32	49.12	100.74

Минералогия. В отличие от ламмерита, встречающегося в виде хорошо ограненных кристаллов темно-бирюзового цвета (Филатов и др., 1984), для β-модификации ограненные кристаллы нехарактерны. Это в основном редкие индивиды осколочного облика бутылочно-зеленого цвета. Кроме того, при изучении современного вулканогенно-эксгаляционного преимущественно медного рудопроявления на Втором конусе СП БТТИ (Большое..., 1984) было замечено, что ламмерит-β встречается крайне редко. Обломки его кристаллов обнаружены только в самых ранних пробах отбора (первые 5 лет после окончания извержения). Минерал наблюдался в виде отдельных зерен, размер которых варьировал от 0.01 до 0.15 мм. Выделения большей частью имеют осколочный вид, уплощены, облик призматический, вдоль удлинения характерна частая штриховка, цвет бутылочно-зеленый от бледного до темного, блеск стеклянный. В виде механической примеси в минерале часто присутствует тонкодисперсный гематит, образующий буроватые сгущения, иногда зональные по контуру зерен. В проходящем свете зерна прозрачны. Ламмерит-β наблюдается в тесной ассоциации с эвхлорином NaKCu₃O(SO₄)₃, пийпитом K₄Cu₄O₂(SO₄)₄ · MeCl, алюмоключевским K₂Cu₃(Al, Fe)O₂(SO₄)₄, аларситом AlAsO₄ и ламмеритом Cu₃[(As, P)O₄]₂. По парагенезису и данным природного образования толбачита CuCl₂ (Effenberger, 1988) и эвхлорина, температурный интервал устойчивости ламмерита-β составляет 400—650 °С.

Химический состав. Химические анализы ламмерита-β выполнялись на микроанализаторе САМЕВАХ (ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, аналитик В. В. Ананьев). Аншлиф готовился из отдельных зерен, залитых эпоксидной смолой. Напыление угольное. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 30 нА. Экспозиция 5 с. Эталоны: Cu — CuFeS₂, Zn — ZnS, Fe и As — FeAsS. Аналитические линии для As — L_α, для остальных элементов — K_α.

Химический состав ламмерита-β вычислен как среднее из 5 анализов (мас. %): CuO 51.30, ZnO 0.32, As₂O₃ 49.12, сумма 100.74 (табл. 1). Анализы приведены с вычетом гематита Fe₂O₃, который присутствует в виде тонкодисперсной механической примеси (в количестве от 0.06 до 0.89 мас. %) и прочих примесей (в количестве от 0.07 до 0.33 мас. %). Формула, рассчитанная на 8 атомов кислорода, имеет вид Cu_{3.00}Zn_{0.02}As_{1.99}O₈, идеализированная формула Cu₃(AsO₄)₂.

Дифрактограмма ламмерита-β, снятая на дифрактометре ДРОН 3.0 на Cu K_α-излучении, представлены в табл. 2. Дифракционные максимумы хорошо согласуются с аналогичными данными, рассчитанными по структуре синтетической фазы Cu₃(AsO₄)₂ (Paulsen, Calvo, 1968). Эти результаты позволили предположить, что минерал, найденный на вулкане, представляет собой новый минеральный вид. Диагностические линии ламмерита-β (*I* — *d*, Å — *hkl*): 10 — 5.65 — 002; 10 — 4.32 — 020; 100 — 2.83 — 004.

Аналоги. Для соединения Cu₃(AsO₄)₂ в литературе приводятся сведения о трех полиморфных модификациях (табл. 3). Кристаллографические характеристики ламмерита-β (первая строка таблицы) сходны с характеристиками синтетической фазы Cu₃(AsO₄)₂ (Paulsen, Calvo, 1968) (вторая строка). Далее (третья и четвертая строки)

Дифрактограмма новой природной полиморфной модификации
 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2\beta$

Diffractogram of the new natural polymorphous modification
 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2\beta$

$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2\beta$			$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (PDF 73-1689)		
I/I_0	d/n (Å)	hkl	I/I_0	d/n (Å)	hkl
10	6.50	011	1	6.86	011
		100	1	6.32	100
10	5.65	002	1	5.65	002
10	4.32	020	20	4.32	020
			20	4.29	102
5	4.03	021	30	4.03	021
5	2.90	211	50	2.90	211
5	2.86	023	60	2.85	211
			40	2.84	023
100	2.83	004	100	2.83	004
			80	2.79	031
5	2.68	014	20	2.69	014
			10	2.67	212
1	2.36	132	30	2.36	132
			30	2.36	024
			20	2.35	222
1	1.93	134	1	1.94	134
			1	1.93	142
			1	1.93	125

Примечание. Линия 011 (6.50 Å) — широкая.

Таблица 3

Кристаллографические параметры природных и синтетических модификаций
 ортоарсената меди

Crystallographic parameters of natural and synthetic modifications of the copper orthoarsenate

Соединение	Пр. гр.	Сингония	a , Å	b , Å	c , Å	α°	β°	γ°
Ламмерит- β $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (данная работа)	$P2_1/c$	Монокл.	6.306	8.644	11.310	90	92.26	90
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Paulsen, Calvo, 1968)	$P2_1/c$	Монокл.	6.327	8.642	11.313	90	92.04	90
Ламмерит $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Keller, 1981)	$P2_1/c$	Монокл.	5.394	11.611	5.079	90	111.72	90
Ламмерит, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Филатов и др., 1984)	$P2_1/c$	Монокл.	5.394	11.643	5.076	90	111.73	90
Ламмерит, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Haw- thorne, 1986)	$P2_1/c$	Монокл.	5.079	11.611	5.394	90	111.72	90
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Effenber- ger, 1988)	$\bar{P}1$	Трикл.	5.046	5.417	6.354	70.61	86.52	68.4

Координаты ($\times 10^4$) и тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) базисных атомов
Coordinates ($\times 10^4$) and thermal parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) of basic atoms

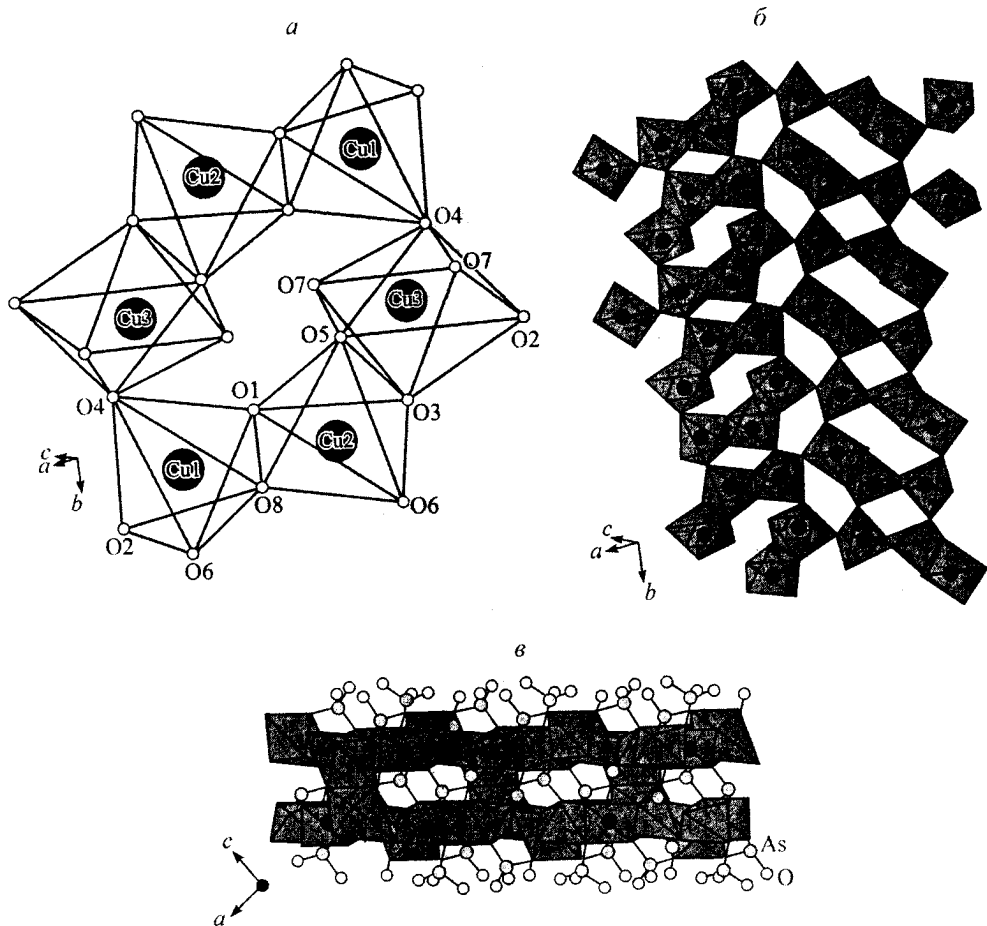
Атом	x	y	z	U(eq)	Атом	x	y	z	U(eq)
As (1)	-5861 (1)	1137 (1)	3681 (1)	5 (1)	O (2)	-5177 (5)	-717 (3)	3641 (3)	12 (1)
As (2)	-1040 (1)	603 (1)	1509 (1)	6 (1)	O (3)	-3970 (5)	2394 (4)	4177 (3)	9 (1)
Cu (1)	2429 (1)	1645 (1)	6322 (1)	10 (1)	O (4)	-6597 (5)	1556 (3)	2262 (3)	10 (1)
Cu (2)	-925 (1)	1900 (1)	4316 (1)	8 (1)	O (5)	840 (5)	-689 (4)	1188 (3)	10 (1)
Cu (3)	-6172 (1)	-312 (1)	1225 (1)	11 (1)	O (6)	-1287 (5)	510 (4)	2983 (3)	10 (1)
O (1)	-411 (5)	2404 (4)	1044 (3)	9 (1)	O (7)	-3289 (5)	-22 (4)	835 (3)	11 (1)
				12 (1)	O (8)	2031 (5)	1304 (4)	4554 (3)	13 (1)

Длина и углы химических связей
Distances and angles of chemical links

As(1)—O(2)	1.660(3)	Cu(1)—O(6)#2	2.156(3)
As(1)—O(4)	1.692(3)	Cu(1)—Cu(2)	3.0476(8)
As(1)—O(3)	1.692(3)	Cu(2)—O(6)	1.934(3)
As(1)—O(8)#1	1.693(3)	Cu(2)—O(8)	1.942(3)
As(2)—O(7)	1.673(3)	Cu(2)—O(3)	1.967(3)
As(2)—O(5)	1.679(3)	Cu(2)—O(1)#4	2.057(3)
As(2)—O(6)	1.683(3)	Cu(2)—O(5)#5	2.161(3)
As(2)—O(1)	1.695(3)	Cu(3)—O(7)	1.904(3)
Cu(1)—O(2)#2	1.908(3)	Cu(3)—O(5)#1	1.911(3)
Cu(1)—O(4)#3	1.969(3)	Cu(3)—O(4)	2.020(3)
Cu(1)—O(1)#4	1.985(3)	Cu(3)—O(3)#6	2.038(3)
Cu(1)—O(8)	2.027(3)	Cu(3)—O(7)#7	2.360(3)
		Cu(3)—O(2)	2.801(3)
O(2)—As(1)—O(4)	104.03(17)	O(8)—Cu(1)—O(6)#2	101.75(13)
O(2)—As(1)—O(3)	116.60(15)	O(6)—Cu(2)—O(8)	91.50(14)
O(4)—As(1)—O(3)	109.90(15)	O(6)—Cu(2)—O(3)	89.28(13)
O(2)—As(1)—O(8)#1	108.00(17)	O(8)—Cu(2)—O(3)	175.51(14)
O(4)—As(1)—O(8)#1	110.05(15)	O(6)—Cu(2)—O(1)#4	158.58(13)
O(3)—As(1)—O(8)#1	108.13(16)	O(8)—Cu(2)—O(1)#4	80.32(13)
O(7)—As(2)—O(5)	106.24(16)	O(3)—Cu(2)—O(1)#4	97.42(13)
O(7)—As(2)—O(6)	108.99(16)	O(6)—Cu(2)—O(5)#5	113.37(13)
O(5)—As(2)—O(6)	106.07(16)	O(8)—Cu(2)—O(5)#5	104.99(14)
O(7)—As(2)—O(1)	111.08(16)	O(3)—Cu(2)—O(5)#5	78.72(12)
O(5)—As(2)—O(1)	111.60(15)	O(1)#4—Cu(2)—O(5)#5	87.93(13)
O(6)—As(2)—O(1)	112.54(15)	O(7)—Cu(3)—O(5)#1	165.21(15)
O(2)#2—Cu(1)—O(4)#3	93.24(13)	O(7)—Cu(3)—O(4)	100.31(13)
O(2)#2—Cu(1)—O(1)#4	172.16(15)	O(5)#1—Cu(3)—O(4)	89.78(13)
O(4)#3—Cu(1)—O(1)#4	91.07(13)	O(7)—Cu(3)—O(3)#6	91.46(13)
O(2)#2—Cu(1)—O(8)	92.17(14)	O(5)#1—Cu(3)—O(3)#6	83.16(12)
O(4)#3—Cu(1)—O(8)	132.20(14)	O(4)—Cu(3)—O(3)#6	156.33(13)
O(1)#4—Cu(1)—O(8)	80.09(13)	O(7)—Cu(3)—O(7)#7	81.76(13)
O(2)#2—Cu(1)—O(6)#2	86.83(13)	O(5)#1—Cu(3)—O(7)#7	84.01(13)
O(4)#3—Cu(1)—O(6)#2	125.94(13)	O(4)—Cu(3)—O(7)#7	117.29(12)
O(1)#4—Cu(1)—O(6)#2	95.94(13)	O(3)#6—Cu(3)—O(7)#7	84.51(12)

Симметричные преобразования, используемые для получения координат эквивалентных атомов

#1 $x-1, y, z$ #2 $-x, -y, -z+1$ #3 $x+1, -y+1/2, z+1/2$; #4 $x, -y+1/2, z+1/2$ #5 $-x, y+1/2, -z+1/2$;
#6 $-x-1, y-1/2, -z+1/2$, #7 $-x-1, -y, -z$; #8 $x, -y+1/2, z-1/2$ #9 $-x-1, y+1/2, -z+1/2$;
#10 $x-1, -y+1/2, z-1/2$ #11 $x+1, y, z$; #12 $-x, y-1/2, -z+1/2$.



Фрагменты структуры ламмерита- β .

a — шестерное кольцо Cu—O-полиэдров; b — слой координационных полиэдров меди (обозначения Cu-полиэдров на рисунке, a); v — двойной слой полиэдров меди в сочетании с тетраэдрами мышьяка.

Fragments of the lammerite- β structure: a — sixfold ring of Cu—O polyhedron; b — layer of coordination copper polyhedra; v — double layer of copper polyhedra combined with arsenic tetrahedra.

следуют параметры ламмерита по данным П. Келлера (Keller, 1981) и С. К. Филатова и соавторов (1984). В следующей пятой строке цитируется работа по расшифровке кристаллической структуры ламмерита (Hawthorne, 1986), в которой оси a и c переставлены местами по сравнению с работой С. К. Филатова и соавторов (1984). В последней строке характеризуется еще одна, триклинная, модификация $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Effenberger, 1988); лишь эта модификация не обнаружена пока в природе.

Симметрия и решетка. На автоматическом монокристалльном дифрактометре BRUKER SMART CCD был исследован монокристалл размером $0.15 \times 0.14 \times 0.03$ мм (8711 рефлексов, $M_{\text{ок}}$). Пространственная группа $P2_1/c$, $a = 6.306(1)$, $b = 8.643(1)$, $c = 11.310(1)$ Å, $\beta = 92.26(1)^\circ$, $V = 615.9(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.052$ г/см³.

Кристаллическая структура. Структура решена прямыми методами с использованием комплекса программ SIR-97 (Altomare et al., 1997) и уточнена в анизотропном приближении по 2114 независимым отражениям ($I > 4\sigma$) до $R = 0.038$ с использованием комплекса SHELX (Sheldrick, 1977). Координаты базисных атомов и величины длин и углов валентных связей представлены в табл. 4 и 5.

В структуре ламмерита-β два независимых атома мышьяка формируют слабо искаженные тетраэдры $[\text{AsO}_4]^{3-}$. Координационные полиэдры трех независимых атомов меди различны. Атомы Cu1 и Cu2 имеют по 5 ближайших атомов кислорода, являясь шестым соседом друг другу [расстояние между ними равно 3.048(1) Å]. Полиэдр Cu1 представлен сплюсненной тригональной бипирамидой с атомами O1 и O2 в вершинах. Координационный полиэдр атома Cu2 является искаженной тетрагональной пирамидой с атомом O5 в вершине. Ближайшее окружение атома Cu3 представлено шестью атомами кислорода, образующими сильно искаженный октаэдр (табл. 5). Полиэдры атомов меди, соединяясь ребрами и вершинами, образуют шестичленные кольца (см. рисунок, а), которые связываются между собой (см. рисунок, б), образуя сдвоенные посредством полиэдров атома Cu3 и тетраэдров мышьяка рифленые слои, параллельные плоскости (101). Тетраэдрами $[\text{AsO}_4]^{3-}$ эти слои объединяются в трехмерную постройку (см. рисунок, в). Кристаллические структуры ламмерита-β и синтетического соединения $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, полученного С. Дж. Паулсенем и К. Калво (Paulsen, Calvo, 1968), совпадают в пределах погрешностей определения. Они значительно отличаются от структуры ламмерита, в которой два независимых атома меди образуют координационные полиэдры в виде сильно искаженных октаэдров, слагающих рифленые слои, перпендикулярные оси Z (Hawthorne, 1986).

Оптические свойства. Исследование обломков кристаллов ламмерита-β на поляризационном микроскопе показало, что зерна прозрачны, имеют стеклянный блеск, оптически положительны, двусосны ($2V = 80.9^\circ$). Показатели преломления $n_p = 1.887(5)$, $n_m = 1.936(5)$, $n_g = 2.01(1)$ ($\lambda = 589$ нм). Дисперсия сильная ($r < v$), плеохроизм не отмечен.

Рентгеноструктурное и рентгенографическое исследование кристаллов, а также изучение физических свойств не выявило аналогов ламмериту-β среди природных соединений.

Проба минерала передана на хранение в Минералогический музей Санкт-Петербургского государственного университета (рег. № 1/19404).

Список литературы

- Большое трещинное Толбачинское извержение* / Под ред. С. А. Федотова. М.: Наука, 1984. 638 с.
Вергасова Л. П., Филатов С. К. Новый минерал толбачит CuCl_2 // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 415—417.
Филатов С. К., Гайдамако И. М., Главатских С. Ф., Старова Г. Л., Сорокин Н. Д. Эксгаляционный ламмерит $\text{Cu}_3[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_2$ (Камчатка) // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 197—200.
Altomare A., Burle M. C., Camalli N., Cascarano G., Giacobozzo C., Gnagliardi A., Moliterni A. G. G., Polidori G., Spagno R. SIR-97. A program for automatic solution and refinement of crystal structure, 1997.
Effeneberger H. On the crystal chemistry of three copper(II)-arsenates: $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III, $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2$, and $\text{KCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ // Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1988. Bd 119. S. 1103—1106.
Hawthorne F. C. Lammerite, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$: a modulated close-packed structure // Amer. Miner. 1986. Vol. 71. P. 206—209.
Keller P. Lammerite und seine Paragenese in Tsumer // Aufschluss. 1981. Bd. 32. N 11. S. 437—441.
Keller P., Paar W. H., Dunn P. I. Lammerite, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, a new mineral from Laurani, Bolivia // Tschermarks mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1981. Bd. 28. P. 157—164.
Paulsen S. J., Calvo C. Crystal structure of $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ // Canad. J. Chem. 1968. Vol. 46. P. 917—927.
Sheldrick G. M. SHELXL 97. University of Göttingen, Germany, 1997.

Поступила в редакцию
5 апреля 2011 г.