

НОВЫЙ МИНЕРАЛ ПОПОВИТ $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК НА КАМЧАТКЕ: СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И МОРФОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Н.В. Зубкова¹, И.В. Пеков¹, В.О. Япаскерт¹, Е.Г. Сидоров²

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва; igorpekov@mail.ru

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия

POPOVITE, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$, A NEW MINERAL FROM FUMAROLIC EXHALATIONS OF TOLBACHIK VOLCANO (KAMCHATKA): COMPARATIVE CRYSTAL CHEMISTRY AND MORPHOGENETIC FEATURES

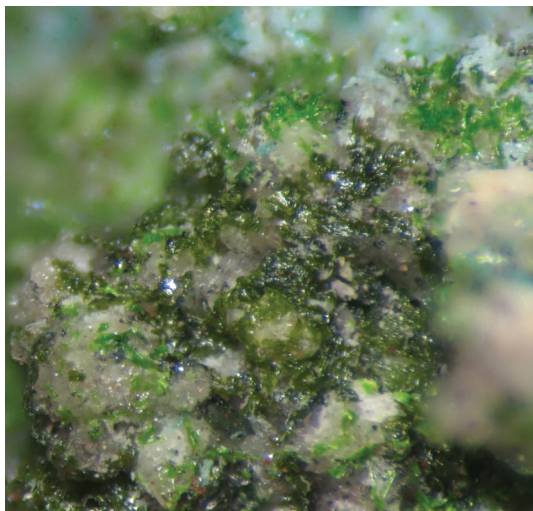
N.V. Zubkova¹, I.V. Pekov¹, V.O. Yapaskurt¹, E.G. Sidorov²

¹Faculty of Geology, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow; igorpekov@mail.ru

²Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

Новый минерал поповит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ открыт нами недавно в эксгаляциях активной fumarолы Арсенатной на Втором конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-76 гг (СП БТТИ), расположенного в 18 км к югу от вулкана Плоский Толбачик (Камчатка, Россия). Он назван в честь известных российских минералогов Владимира Анатольевича Попова (р. 1941) и Валентины Ивановны Поповой (р. 1941), работающих в Институте минералогии УрО РАН в Миассе и внёсших большой вклад в минералогии Урала и Дальнего Востока. Поповит тесно ассоциирует с другими медными арсенатами (рис. 1): эриклаксманитом, козыревскитом, ламмеритом, ламмеритом-b, урусовитом, брадачекитом, йохиллеритом, а также с теноритом, гематитом, афтиталитом, лангбейнитом, кальциолангбейнитом, вольфитом, крашенинниковитом, стеклитом, фторфлогопитом и целым рядом прочих эксгаляционных минералов (Пеков *et al.*, 2015). Поповит – самый богатый медью минерал среди всех известных fumarольных арсенатов. Как правило, оно бразуется одним из последних в арсенатных ассоциациях.

Кристаллическая структура нового минерала изучена на монокристалле. Поповит триклинный, пространственная группа *P*-1, параметры элементарной ячейки $a = 5.1450(3)$, $b = 6.2557(3)$, $c = 6.2766(4)$ Å, $\alpha = 100.064(5)$, $\beta = 96.351(5)$, $\gamma = 95.100(5)^\circ$, $V = 196.48(2)$ Å³, $Z = 1$. Структура уточнена до заключительного $R = 4.59\%$ для 815 независимых отражений с $I > 2s(I)$. Поповит оказался представителем



нового, уникального структурного типа. В основе его кристаллической структуры (рис. 2а) лежат параллельные (010) слои, построенные из пятивершинников и квадратов, центрированных катионами Cu^{2+} . Каждый слой сформирован сложными цепочками из связанных через общие рёбра Cu -пятивершинников. Соседние цепочки соединяются друг с другом через квадраты CuO_4 (рис. 2б). Эти полиэдры могут рассматриваться и как октаэдры с очень силь-

Рис. 1. Оливково-зелёные до тёмно-оливково-зелёных корочки поповита со светло-травяно-зелёным козыревскитом, густо-зелёным эриклаксманитом и бледно-голубым урусовитом на бесцветной корочке афтиталита. Ширина поля 1.8 мм. *Фото:* И.В. Пеков и А.В. Касаткин.

ным ян-теллеровским искажением: четыре коротких расстояния Cu-O лежат в пределах от 1.880(5) до 2.035(5) Å, а две удлинённых связи характеризуются расстоянием 2.689(6) Å. Если рассматривать эти Cu-центрированные полиэдры как октаэдры, то соседние слои из них оказываются соединены между собой по общим кислородным вершинам с образованием разорванного каркаса. Изолированные друг от друга тетраэдры AsO₄ также связывают между собой соседние слои из Cu-центрированных полиэдров.

Структура поповита уникальна – ни в природе, ни среди синтетических материалов не встречено соединений, структурно ему близких. Интересно отметить, что медные оксосоли с общей формулой Cu₅O₂(T⁵⁺O₄)₂ характеризуются тремя различными структурными типами и различными метриками элементарных ячеек при T = P, V или As. Так, ванадат стойберит Cu₅O₂(VO₄)₂ и его синтетический аналог имеют моноклинную симметрию (P2₁/n, a = 15.654, b = 6.054, c = 8.385 Å, β = 102.29°, V = 776 Å³, Z = 4), и в их структурах выделяются комплексные слои из искажённых октаэдров и тригональных бипирамид, центрированных атомами меди и соединённых между собой тетраэдрами VO₄ (Shannon and Calvo, 1973; Birnie and Hughes, 1979). Основной структурной единицей синтетического фосфата Cu₅O₂(PO₄)₂ (триклинный, P-1, a = 7.603, b = 5.304, c = 5.200 Å, α = 111.66, β = 90.19, γ = 82.56°, V = 193.0 Å³, Z = 1) является разорванный каркас из Cu-центрированных тригональных бипирамид и квадратов (Brunel-Lauengt and Guitel, 1977). Таким образом, структуры всех трёх этих оксосолей меди, являющихся формульными аналогами – ванадата стойберита, фосфата Cu₅O₂(PO₄)₂ и арсената поповита – топологически различны. Другие природные оксоарсенаты меди, представленные двумя полиморфами Cu₄O(AsO₄)₂ – триклинным эриклакманитом и ромбическим козыревскитом, которые находятся в тесной ассоциации с поповитом (Pečov *et al.*, 2014б), существенно отличаются от него в структурном аспекте.

Структура поповита может быть описана и с помощью аниоцентрированных тетраэдров. Тогда в ней выделяются цепочки [O₂Cu₅]ⁿ, вытянутые вдоль оси c и построенные из тетраэдров OCu₄, соединённых поочередно через общее ребро Cu-Cu и общую Cu-вершину. Топологически близкие комплексы из аниоцентрированных тетраэдров описаны в структурах двух природных полиморфов Cu₅O₂(SeO₃)₂Cl₂ – георгбоккит и парагеоргбоккит (Krivovichev *et al.*, 1999, 2007), а также в упомянутом выше синтетическом Cu₅O₂(PO₄)₂ (Brunel-Lauengt and Guitel, 1977). Отметим, что все три этих соединения характеризуются той же стехиометрией, что и поповит, даже несмотря на то, что два из них относятся к селенитам с зонтичными анионами (SeO₃)²⁻.

Первоначально поповит был встречен в эксгальционных корках фумаролы Арсенатной в незначительном количестве (Pečov *et al.*, 2014а). Полевые работы двух последних лет показали, что в некоторых участках этой достаточно крупной фумарольной зоны он выступает главным медным арсенатом, являясь главным компонентом кристаллических корок, чаще всего ажурных, площадью до 3 × 4 см² при толщине до 0.2 мм. Они нарастают непосредственно на изменённый вулканическими газами базальтовый шлак или же на щёточки фторфлогопита, гематита, тенорита и минералов ряда йохиллерит–брадачекит.

Поповит отличается существенным морфологическим разнообразием. В участках, где этот минерал «равноправно» входит в состав друзовых агрегатов вместе с другими медными арсенатами, в первую очередь с ламмеритом, эриклакманитом, козыревскитом и урусовитом, в основном наблюдаются его субизометричные кристаллы – от толстотаблических до короткопризматических (рис. 3а), реже длиннопризматические. Эта разновидность поповита имеет оливково-зелёный цвет разных оттенков,

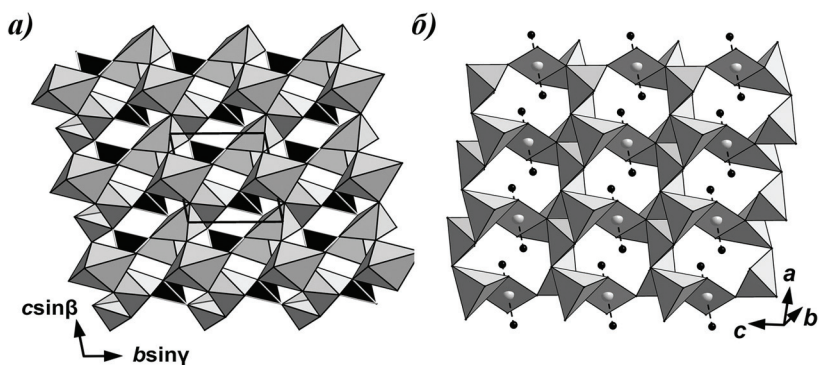


Рис. 2. Кристаллическая структура поповита в проекции вдоль оси a (а) и слой из Cu-центрированных полиэдров (б). Полиэдры, центрированные атомами Cu, показаны серым цветом, тетраэдры AsO₄ – чёрным. Чёрными шариками обозначены позиции атомов O, являющимися дополнительными лигандами к Cu, центрирующей квадрат CuO₄.

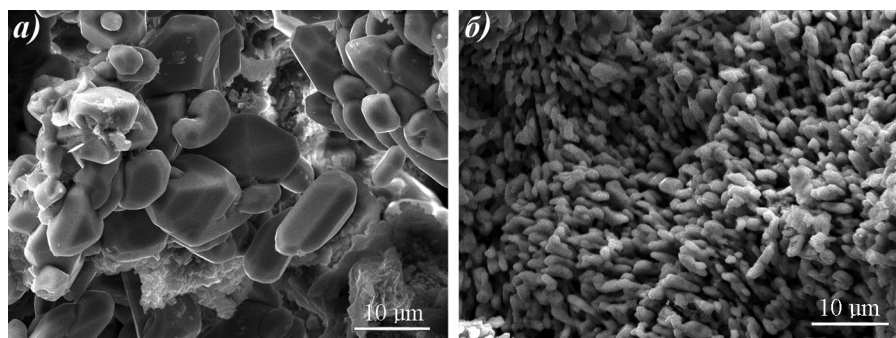


Рис. 3 Различные морфологические разновидности поповита: а – друзовые сростки толстотаблитчатых и призматических кристаллов; б – ажурная мноминеральная корочка, сложенная мелкими грубообразованными кристалликами. РЭМ-фотографии, изображения во вторичных электронах.

вплоть до очень тёмного цвета хаки; наиболее крупные кристаллы (до 1 мм) обычно тёмно-оливковые. Совсем иначе выглядит другая морфологическая разновидность минерала, которая замещает с поверхности кристаллы брадачекита или, чаще, формирует упоминавшиеся выше обширные корки. Это достаточно ажурные агрегаты весьма мелких (обычно 1–3 мкм) кристаллов (рис. 3б) разной формы, от субизометричных до длиннопризматических и пластинчатых. Такие кристаллы редко бывают совершенными; обычно они существенно искажены, вплоть до образования скелетных форм, что, видимо, связано с быстрым ростом из фумарольного газа при температурах не менее 360–380 °С (данные наших измерений *in situ*). Эта разновидность поповита имеет яркий жёлто-зелёный с отчётливым оливковым оттенком, а иногда и канареечно-жёлтый цвет. Также описываемый минерал входит в виде мелкозернистых агрегатов вместе с эриклаксманитом и ламмеритом в состав поликомпонентных псевдоморфоз по кристаллам арсенатов группы аллюодита, чаще всего членов ряда йохиллерит–брадачекит.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-05-00276-а и грантов Президента РФ МД-2088.2014.5 и НШ-1130.2014.5.

Литература

- Brunel-Lauegt M. and Guitel J.C.* Structure cristalline de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ // *Acta Crystallogr.* 1977. В 33. P. 3465–3468.
- Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C., Vergasova L.P.* The crystal structure of parageorgbokiite // *Can. Min.* 2007. V. 45. P. 929–934.
- Krivovichev S.V., Shuvalov R.R., Semenova T.F., Filatov S.K.* Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. III. The crystal structure of georgbokiite // *Zeit. Krist.* 1999. V. 214, 135–138.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, $\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$ // *Miner. Mag.*, 2014a. V. 78. № 4. P. 905–917.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* // New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. Ericlaxmanite and kozyrevskite, two natural modifications of $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ // *Mineral. Mag.* 2014b. V. 78. № 7. P. 1553–1569.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. III. Popovite, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ // *Mineral. Mag.* 2015. V. 79. № 1. P. 133–143.
- Shannon R.D. and Calvo C.* Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ // *Acta Crystallogr.* 1973. B29. P. 1338–1345.