

SOFIA INITIATIVE  
„MINERAL DIVERSITY PRESERVATION”

*VIII International Symposium*  
**MINERAL DIVERSITY  
RESEARCH AND PRESERVATION**

СОФИЙСКАЯ ИНИЦИАТИВА  
„СОХРАНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ”

*VIII Международнѳий симпозиум*  
**МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ И СОХРАНЕНИЕ**

**EARTH AND MAN NATIONAL MUSEUM**  
*4, Cherny vruh Blvd., 1421 Sofia, Bulgaria*  
**9 - 11 OCTOBER 2015**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ МУЗЕЙ „ЗЕМЛЯ И ЛЮДИ”**  
*бул. „Черни връх” 4, София 1421, България*  
**9 - 11 ОКТЯБРЬ 2015**

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ ДВУХ РОДСТВЕННЫХ АРСЕНАТОВ ШУРОВСКИИТА И ДМИСОКОЛОВИТА ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА, РОССИЯ)

НАТАЛИЯ В. ЗУБКОВА<sup>1</sup>, И.В. ПЕКОВ<sup>1</sup>, Д.Ю.ПУЩАРОВСКИЙ<sup>1</sup>, М.Ф. ВИГАСИНА<sup>1</sup>,  
Е.Г. СИДОРОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет, Геологический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия

e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

**Резюме.** Представлены результаты структурного исследования и сравнительного кристаллохимического анализа двух новых минералов - шуровскиита  $K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$  и дмисоколовита  $K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4$  из продуктов fumarольной деятельности вулкана Толбачик, Камчатка, Россия. Оба минерала моноклинные, с близкими метриками решеток (параметр  $c$  в дмисоколовите удвоен по сравнению с шуровскиитом): пр.гр.  $C2$ ,  $a = 17.2856(9)$ ,  $b = 5.6705(4)$ ,  $c = 8.5734(6)$  Å,  $\beta = 92.953(6)^\circ$ ,  $V = 839.24(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  (шуровскиит), пр.гр.  $C2/c$ ,  $a = 17.0848(12)$ ,  $b = 5.7188(4)$ ,  $c = 16.5332(12)$  Å,  $\beta = 91.716(6)^\circ$ ,  $V = 1614.7(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (дмисоколовит). Минералы являются представителями двух новых структурных типов, родственных между собой. В основе их структур лежат топологически близкие слои из полиэдров, центрированных Cu и Al (дмисоколовит) и Cu (шуровскиит), образующие совместно с тетраэдрами  $AsO_4$  гетерополиэдрические псевдокаркасы, в туннелях которых располагаются крупные катионы.

**Abstract.** Results of crystal structure investigation and comparative crystal chemical analysis of two new minerals shchurovskyite,  $K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$ , and dmisokolovite,  $K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4$ , from the products of fumarolic activity of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) are reported. Both minerals are monoclinic, with close values of unit cell parameters (the  $c$  parameter is doubled in dmisokolovite in comparison with shchurovskyite): space group  $C2$ ,  $a = 17.2856(9)$ ,  $b = 5.6705(4)$ ,  $c = 8.5734(6)$  Å,  $\beta = 92.953(6)^\circ$ ,  $V = 839.24(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  (shchurovskyite);  $C2/c$ ,  $a = 17.0848(12)$ ,  $b = 5.7188(4)$ ,  $c = 16.5332(12)$  Å,  $\beta = 91.716(6)^\circ$ ,  $V = 1614.7(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (dmisokolovite). The minerals represent two novel structure types related to each other. They have topologically close main structural unit, the layer formed by the  $Cu^{2+}$ - and Al-centred polyhedra (dmisokolovite) and by  $Cu^{2+}$ -centred polyhedra (shchurovskyite). Together with  $AsO_4$  tetrahedra the layers form Cu(Al)-As-O quasi-frameworks that host large cations in channels.

Новые минералы шуровскиит с идеализированной формулой  $K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$  и дмисоколовит с идеализированной формулой  $K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4$  открыты нами недавно в эксгаляциях активной фумаролы 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) (Pekov et al., 2015a). Шуровскиит назван в честь выдающегося российского геолога и минералога, профессора Московского университета Григория Ефимовича Шуровского (1803–1884). Дмисоколовит получил название в честь Дмитрия Ивановича Соколова (1788–1852), известного российского геолога и минералога, профессора Санкт-Петербургского университета, академика Российской Императорской Академии наук. На рисунках 1а и 1б показана типичная морфология кристаллов шуровскиита и дмисоколовита соответственно.

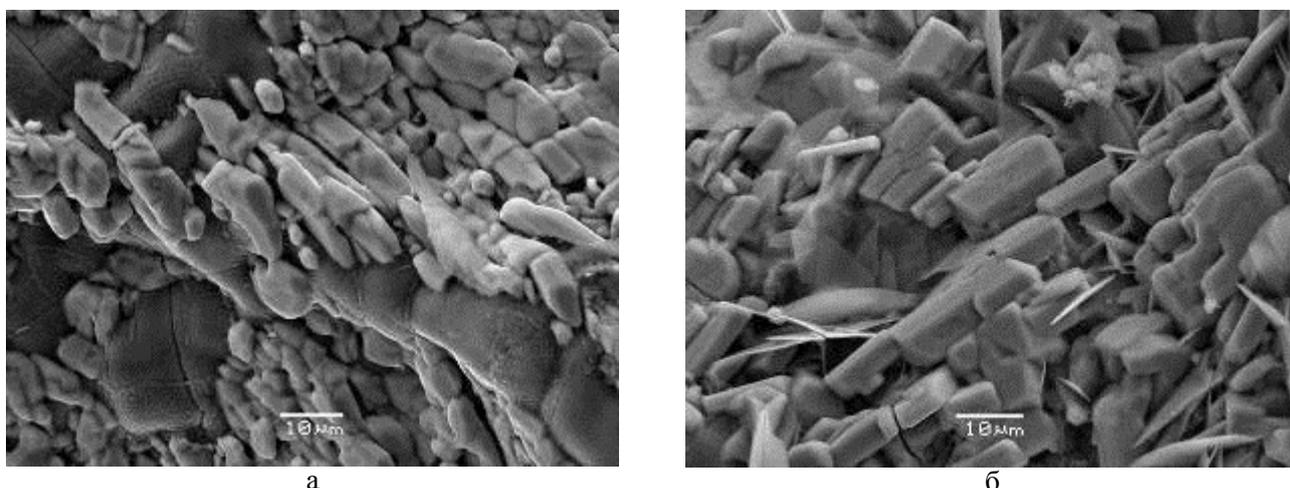


Рис. 1. Кристаллы шуровскиита (а) и дмисоколовита (б). РЭМ-фото во вторичных электронах.  
Fig. 1. Crystals of shchurovskyite (a) and dmisokolovite (b). SEM (SE) image.

Исследование химического состава щуровскиита и дмисоколовита электронно-зондовым методом привело к следующим эмпирическим формулам (расчет на 18 атомов O):

щуровскиит -  $K_{2.05}Rb_{0.01}Ca_{0.96}Cu_{5.92}Zn_{0.06}Al_{0.01}P_{0.09}S_{0.05}As_{3.86}O_{18}$ ;

дмисоколовит -  $Na_{0.28}K_{2.36}Mg_{0.09}Ca_{0.04}Cu_{5.04}Zn_{0.04}Al_{0.95}Fe^{3+}_{0.05}P_{0.11}As_{3.88}O_{18}$ .

Структурное исследование щуровскиита и дмисоколовита показало, что оба минерала моноклинные и характеризуются близкими значениями параметров элементарных ячеек, но при этом параметр  $c$  в дмисоколовите удвоен по сравнению с щуровскиитом. В таблице 1 представлены некоторые кристаллографические характеристики этих минералов. Экспериментальные данные для щуровскиита и дмисоколовита получены на монокристаллах с помощью дифрактометра Xcalibur S CCD. Кристаллические структуры новых минералов определены независимо на основе прямых методов и уточнены с использованием комплекса программ Shelx (Sheldrick, 2008) до следующих заключительных значений факторов расходимости: 0.0746 для 1598 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  (щуровскиит) и 0.1345 для 850 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  (дмисоколовит; модель).

Щуровскиит и дмисоколовит являются представителями двух новых структурных типов, родственных между собой. В их кристаллических структурах выделяются топологически близкие основные структурные единицы – (001) слои, построенные из кислородных полиэдров меди (щуровскиит) или меди и алюминия (дмисоколовит) (рис. 2а, б). У щуровскиита (в структуре которого выделяется четыре кристаллографически неэквивалентных позиции катионов  $Cu^{2+}$ ) слои построены из вытянутых вдоль оси  $b$  колонок из чередующихся реберно-соединенных  $CuO_6$  октаэдров, центрированных катионами  $Cu(3)$  и характеризующихся янтеллеровским искажением, и квадратов  $Cu(4)O_4$ . В структуре дмисоколовита (где катионы  $Cu^{2+}$  занимают три кристаллографически независимые позиции, катионы Al, частично замещенные на  $Fe^{3+}$  в соотношении  $Al_{0.9}Fe_{0.1}$  - одну) в гетерополиэдрических (001) слоях выделяются колонки, вытянутые вдоль оси  $b$  и состоящие из реберно-соединенных чередующихся  $Cu(3)O_4$  квадратов и практически правильных  $AlO_6$  октаэдров. Квадраты, центрированные катионами  $Cu(3)$  в структуре дмисоколовита, могут рассматриваться и как октаэдры, но с очень сильным янтеллеровским искажением. В структурах обоих минералов эти цепочки связаны между собой зигзагообразными цепочками из соединенных по вершинам искаженных тетрагональных пирамид  $Cu(1)O_5$ , к которым через общие ребра присоединяются тригональные бипирамиды  $Cu(2)O_5$ , образуя димеры с тетрагональными пирамидами, центрированными катионами  $Cu(1)$ .

Таблица 1. Некоторые кристаллографические характеристики щуровскиита и дмисоколовита.

Минерал	Щуровскиит	Дмисоколовит
Формула (по результатам уточнения структуры) Сингония; пр. гр.; $Z$	$K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$ Моноклинная, $C2$ ; 2	$K_2(K_{0.6}Na_{0.4})Cu_5(Al_{0.9}Fe_{0.1})O_2(AsO_4)_4$ Моноклинная, $C2/c$ ; 4
Параметры элементарной ячейки, $\text{Å} / ^\circ$	$a = 17.2856(9)$ $b = 5.6705(4)$ $\beta = 92.953(6)$ $c = 8.5734(6)$	$a = 17.0848(12)$ $b = 5.7188(4)$ $\beta = 91.716(6)$ $c = 16.5332(12)$
$V, \text{Å}^3$	839.24(9)	1614.7(2)
Главные линии порошковой дифрактограммы, $d, \text{Å} - I$	8.61 – 100 5.400 – 32 3.759 – 28 2.974 – 32 2.842 – 47 2.757 – 63 2.539 – 26 2.373 – 36 2.297 – 31	8.34 – 95 6.034 – 40 5.433 – 84 3.274 – 45 2.921 – 66 2.853 – 58 2.733 – 100 2.451 – 47 2.366 – 45

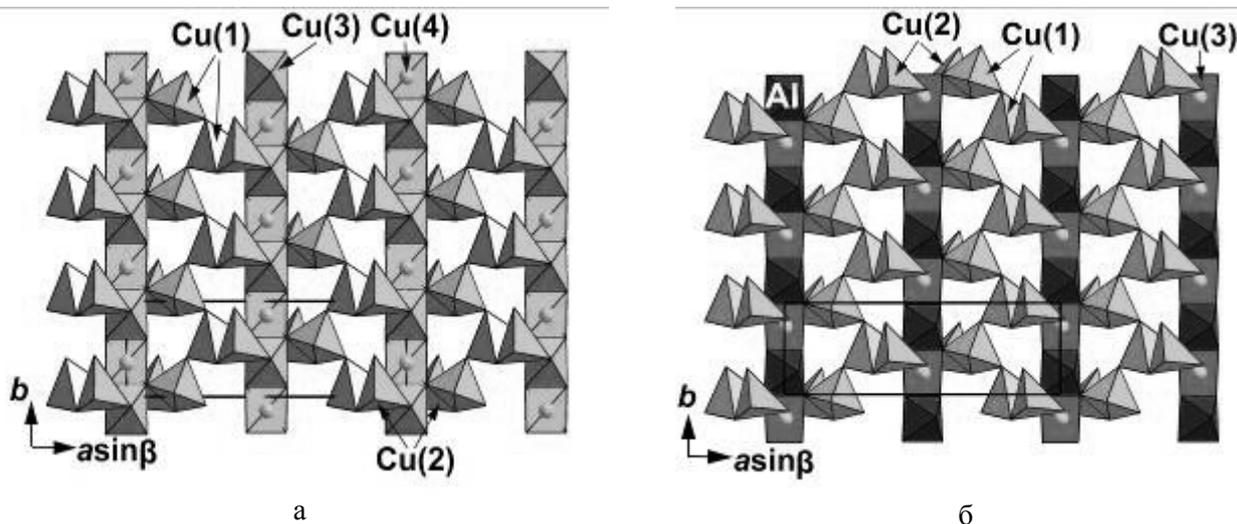


Рис. 2. Слои из полиэдров, центрированных Cu в щуровскиите (а) и Cu и Al в дмисоколовите (б).

Fig. 2. Layers formed by Cu-centred polyhedra in shchurovskiyite (a) and by Cu- and Al-centred polyhedra in dmisokolovite (b).

Таким образом, в структурах щуровскиита и дмисоколовита выделяются схожие слои из полиэдров, центрированных Cu (Cu и Al в дмисоколовите). В то же время, в строении слоев наблюдаются некоторые различия. Так, в структуре дмисоколовита октаэдры  $AlO_6$  расположены на месте квадратов Cu в щуровскиите. Полиэдры, центрированные Cu(3), в обоих минералах могут рассматриваться и как октаэдры с ян-теллеровским искажением, однако в дмисоколовите это искажение существенно сильнее.

Главное отличие в структурах щуровскиита и дмисоколовита связано с различной ориентацией искаженных тетрагональных пирамид  $Cu(1)O_5$ , формирующих зигзагообразные цепочки, и, следовательно, с ориентацией димеров из Cu(1)- и Cu(2)-центрированных полиэдров в соседних слоях. В структуре щуровскиита соседние слои характеризуются одинаковой ориентацией этих полиэдров, а в дмисоколовите их ориентация в соседних слоях противоположна.  $AlO_6$  октаэдры в структуре дмисоколовита расположены под полиэдрами Cu(3), в то время как в щуровскиите октаэдры  $Cu(3)O_6$  и квадраты  $Cu(4)O_4$  располагаются под эквивалентными полиэдрами в соседних слоях. Именно этим объясняется удвоение параметра  $c$  в структуре дмисоколовита [ $16.5332(12) \text{ \AA}$ ] по сравнению с щуровскиитом [ $8.5734(6) \text{ \AA}$ ].

Атомы As в структурах обоих минералов располагаются в двух кристаллографически неэквивалентных позициях и центрируют тетраэдры, роль которых различна. Тетраэдры  $As(1)O_4$  усиливают связь между чередующимися зигзагообразными цепочками из тетрагональных пирамид  $Cu(1)O_5$  и колонками из октаэдров и квадратов (центрированных Cu в щуровскиите / Al и Cu в дмисоколовите). Таким образом в структурах формируются гетерополиэдрические слои, связанные между собой тетраэдрами  $As(2)O_4$ , образуя гетерополиэдрический Cu(Al)-As-O псевдокаркас.

Расположение крупных катионов в структурах щуровскиита и дмисоколовита схожее. В широких каналах каркаса в обеих структурах располагаются катионы K, а узкие каналы заполнены Ca в щуровскиите и K [K(2)], частично замещенным Na (с возможными примесями Cu, Mg или Zn; эта позиция может быть и частично вакансионной), в дмисоколовите.

Кристаллические структуры щуровскиита и дмисоколовита показаны на рисунке 3 (а,б).

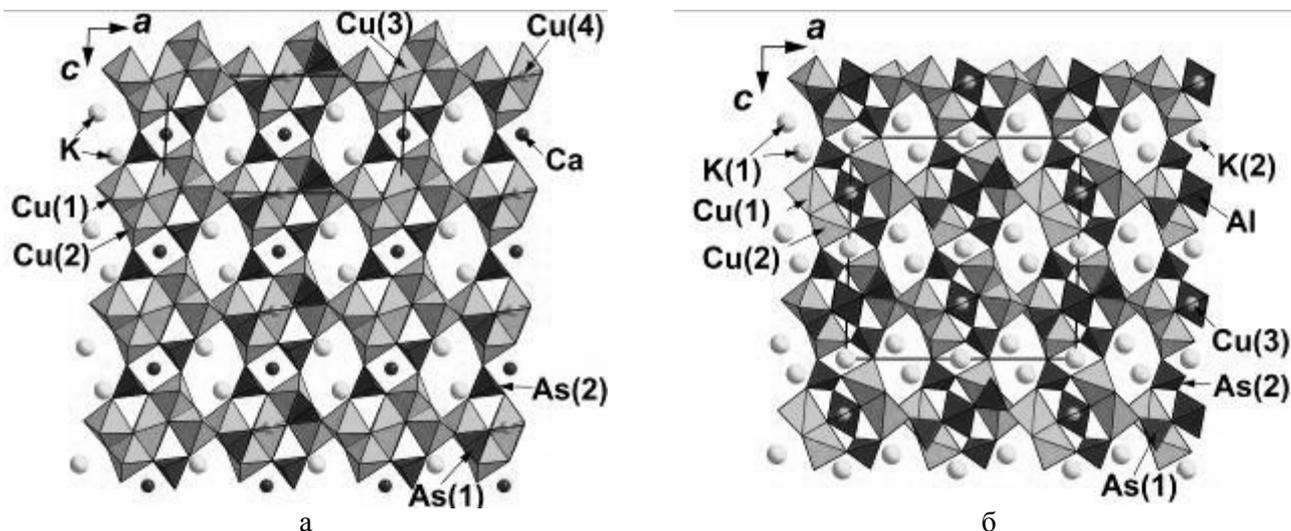


Рис. 3. Кристаллические структуры щуровскиита (а) и дмисоколовита (б).  
 Fig. 3. The crystal structures of shchurovskyite (a) and dmisokolovite (b).

Кристаллические структуры обоих минералов могут быть описаны и с использованием анионоцентрированных тетраэдров (Krivovichev, 2009; Krivovichev et al., 2013). Упрощенная структурная формула щуровскиита в этом случае может быть записана как  $K_2Ca[Cu_6O_2][AsO_4]_4$ , а дмисоколовита – как  $K_2(K,Na)[Cu_5AlO_2][AsO_4]_4$ . В структурах этих минералов выделяются изолированные друг от друга димеры из соединенных через общее ребро тетраэдров: в щуровскиите пары тетраэдров  $[OCu_4]$  дают комплексы  $[O_2Cu_6]$ , а в дмисоколовите два  $[OCu_3Al]$  тетраэдра, соединяясь по ребру Cu–Al, формируют димеры  $[O_2Cu_5Al]$ . Топологически схожие комплексы анионоцентрированных тетраэдров описаны в структурах эвхлорина  $KNa[Cu_3O](SO_4)_3$  (Scordari and Stasi, 1990), федотовита  $K_2[Cu_3O](SO_4)_3$  (Starova et al., 1991) и двух полиморфных модификаций синтетического  $Cu[Cu_3O](SeO_3)_3$  (Effenberger and Pertlik, 1986). Кроме того, изолированные комплексы  $[O_2Cu_6]$  установлены нами в структуре недавно открытого в эксгалациях той же fumarолы Арсенатной криптохальцита  $K_2Cu_5O(SO_4)_5$  (Pekov et al., 2015b).

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-05-02051-а.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Effenberger, H. and Pertlik, F.** (1986): Die Kristallstrukturen der Kupfer(II)-oxo-selenite  $Cu_2O(SeO_3)$  (kubisch und monoklin) und  $Cu_4O(SeO_3)_3$  (monoklin und triklin). Monatshefte für Chemie, 117, 887-896.
- Krivovichev, S.V.** *Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts*. Oxford Univ. Press, 2009, New York.
- Krivovichev, S.V., Mentre, O., Siidra, O.I., Colmont, M., Filatov, S.K.** Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds. Chemical Reviews, 2013, 113, 6459-6535.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Yapaskurt V.O., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.** New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. IV. Shchurovskyite,  $K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$ , and dmisokolovite,  $K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4$ . Mineralogical Magazine, 2015a (in press).
- Pekov, I.V., Zubkova, N.V., Agakhanov, A.A., Yapaskurt, V.O., Belakovskiy, D.I., Vigasina, M.F., Sidorov, E.G. and Pushcharovsky, D.Y.** Cryptochalcite, IMA 2014-106. CNMNC Newsletter No. 25, June 2015, page 530. Mineralogical Magazine, 2015b, 79, 529-535.
- Scordari, F. and Stasi, F.** The crystal structure of euchlorin,  $NaKCu_3O(SO_4)_3$ . Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1990, 241-253.
- Sheldrick, G.M.** A short history of SHELX. Acta Crystallographica, 2008, A64, 112-122.
- Starova, G.L., Filatov, S.K., Fundamensky, V.S. and Vergasova, L.P.** The crystal structure of fedotovite,  $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ . Mineralogical Magazine, 1991, 55, 613-616.