

УДК 548.736

## ОКСИСУЛЬФАТЫ МЕДИ, НАТРИЯ И КАЛИЯ НА ЛАВОВЫХ ПОТОКАХ ТРЕЩИННОГО ТОЛБАЧИНСКОГО ИЗВЕРЖЕНИЯ 2012–2013 гг.

© 2013 г. Г. А. Карпов<sup>1</sup>, С. В. Кривовичев<sup>2</sup>, Л. П. Вергасова<sup>1</sup>, А. П. Чернятьева<sup>2</sup>,  
Л. П. Аникин<sup>1</sup>, С. В. Москалёва<sup>1</sup>, С. К. Филатов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН  
683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийна, 9,  
e-mail: karpovga@ksnet.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет  
199034 Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9,  
e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

Поступила в редакцию 10.06.2013 г.

В пробах, отобранных на поверхности лавовых потоков Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг., обнаружены оксисульфаты меди, натрия и калия:  $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (федотовит),  $\text{NaKC}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ . Две последние фазы не имеют известных природных или синтетических аналогов. Они образуют уплощенные кристаллы призматического до длиннопризматического облика. Химический состав кристаллов  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$  соответствует эмпирической формуле  $\text{Na}_{2.22}\text{K}_{5.47}\text{Cu}_{8.02}\text{S}_{8.05}\text{O}_{36}$ . Рентгеноструктурное исследование соединения показало, что оно имеет моноклинную симметрию,  $P2/c$ ,  $a = 13.909(4)$ ,  $b = 4.977(1)$ ,  $c = 23.525(6)$  Å,  $\beta = 90.021(5)^\circ$ ,  $V = 1628.3(7)$  Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена до  $R_1 = 0.066$  для 3955 рефлексов с  $F^2 > 4\sigma F$ . Соединение  $\text{NaKC}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  также принадлежит к моноклинной сингонии,  $P2/c$ ,  $a = 14.111(4)$ ,  $b = 4.946(1)$ ,  $c = 23.673(6)$  Å,  $\beta = 92.052(6)^\circ$ ,  $V = 1651.1(8)$  Å<sup>3</sup>. Структура решена прямыми методами, получена предварительная структурная модель, уточненная до  $R_1 = 0.135$  для 4088 рефлексов с  $F^2 > 4\sigma F$ . Основу кристаллической структуры  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$  составляют цепочки  $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$  из связанных по ребрам оксоцентрированных тетраэдров  $(\text{OCu}_4)^{6+}$ . Цепочки окружены сульфатными группами, что приводит к образованию колонок  $\{[\text{O}_2\text{Cu}_4](\text{SO}_4)_4\}^{4-}$ , вытянутых вдоль оси  $b$ . В пространстве между цепочками располагаются полностью упорядоченные позиции катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . В кристаллической структуре  $\text{NaKC}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , принцип соединения колонок  $\{[\text{O}_2\text{Cu}_4](\text{SO}_4)_4\}^{4-}$  в структуре другой, что объясняется соотношением  $\text{Na} : \text{K} = 1$  в отличие от  $3 : 5$  для соединения  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ . Наличие оксоцентрированных тетраэдров в структурах новых соединений косвенно указывает на важность полиядерных медь-кислородных группировок с центрирующими атомами кислорода как форм переноса меди вулканическими газами.

DOI: 10.7868/S0203030613060035

### ВВЕДЕНИЕ

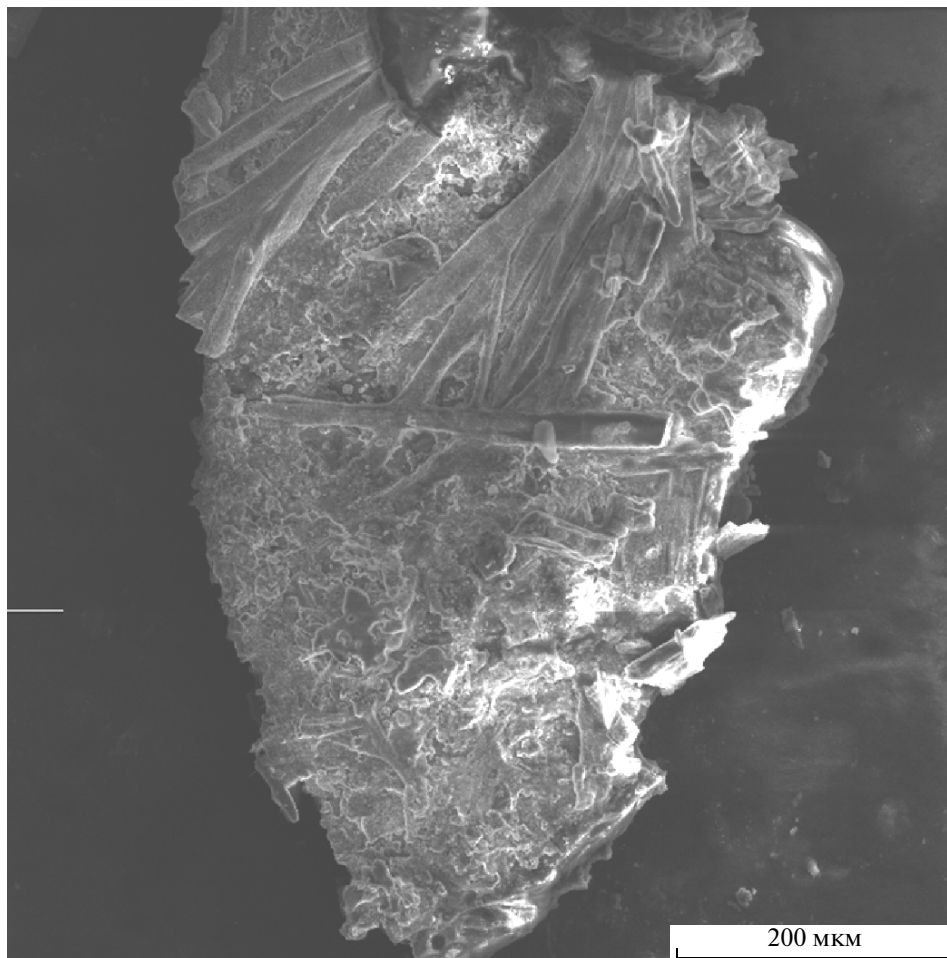
Одной из отличительных особенностей Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг., получившего название ТТИ имени 50-летия ИВиС ДВО РАН [Карпов, Гуменюк, 2013] является обилие минералов эксгаляций, отлагающихся на поверхности базальтовой лавы в участках выхода газовых эманаций практически сразу после застывания лавы. В связи с тем, что базальтовый материал лавовых потоков в процессе их движения имеет высокую температуру, достигающую 1000°C и более, даже при остановке движения лавовых потоков и при их остывании, на глубине всего 20–30 см долгое время сохраняется высокая температура. Из этих зон, в зависимости от степени трещиноватости и пористости породы, длительное время идет интенсивное выделение окклюдируемых газов,

сопровождающееся отложением кристаллических и скрытокристаллических налетов минеральных новообразований разного состава, дисперсности и цвета. Чаще всего наблюдаются налеты белого, зеленого, синеватого, черного и коричневатого цвета.

В данной работе приводятся результаты минералого-кристаллографического исследования ряда сульфатов меди, натрия и калия, обнаруженных на поверхности лавовых потоков Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг.

### МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Пробы, исследованные в данной работе, были отобраны в январе и феврале 2013 г. на лавовом поле, названном Ленинградским, вблизи лавового потока, выходящего из лавовода, приблизи-



**Рис. 1.** Электронное изображение нового оксисульфата Cu, K, Na на поверхности обломка шлакоподобной лавы (SEM, VEGA3 TESKAN). Фото Т.М. Философовой.

тельно в 1000 м от его истока (прорыв им. С.И. Набоко). Лава базальта имела шлаковидный облик, с многочисленными порами размером 1–5 мм, редко – больше. Температура текущей лавы достигала 987°C. В зоне отложения минеральных новообразований температура не была измерена, но по косвенным признакам не превышала 200–250°C. На контакте со шлаковидной лавой находилась корка более плотной лавы черного цвета с уплощенными порами, свидетельствующими о выделении газов в процессе течения лавы. Поверхность этой лавы местами имела сложную скульптуру и серебристый оттенок (возможно, вследствие пассивации), но налетов на ней было мало.

Оксисульфаты меди, натрия и калия были обнаружены среди налетов зеленого цвета в виде незначительных скоплений кристаллов. Всего было выявлено три различных кристаллических фазы

со следующими формулами:  $K_2Cu_3O(SO_4)_2$  (Федотовит) [Вергасова и др., 1988; Starova et al., 1991],  $NaKCu_2O(SO_4)_2$  и  $Na_3K_5Cu_8O_4(SO_4)_8$ . Две последние фазы на момент написания работы не имеют известных природных или синтетических аналогов. Они образуют уплощенные кристаллы призматического до длиннопризматического облика. Кристаллы  $NaKCu_2O(SO_4)_2$  отличаются от кристаллов  $Na_3K_5Cu_8O_4(SO_4)_8$  более пластинчатым характером и легким светло-синим оттенком. Соотношение длины и ширины кристаллов варьирует от 1 : 5 до 1 : 10. Размер индивидов достигал 200 мкм. На рис. 1 представлен общий вид длиннопризматических кристаллов исследуемого соединения на поверхности шлакоподобной лавы (SEM, VEGA3 TESCAN; оператор Т.М. Философова, ИВиС ДВО РАН). В проходящем свете кристаллы прозрачны, темного зеленого цвета с бирюзовым оттенком. Наиболее распространенной

**Таблица 1.** Результаты исследования химического состава  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ 

Компонент	Содержание	Пределы вариаций	Использованный эталон
$\text{Na}_2\text{O}$	4.30	3.91–5.16	
$\text{K}_2\text{O}$	16.07	14.86–16.73	санидин
$\text{CuO}$	39.84	38.51–41.45	санидин
$\text{SO}_3$	40.19	39.46–40.78	$\text{FeS}_2$
Сумма	100.40	99.63–101.67	

была фаза состава  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ , что позволило провести для нее полный комплекс минералогическо-кристаллохимических исследований.

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химическое исследование кристаллов  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$  проводилось на микроанализаторе Camebax-244 с энергетическим спектрометром Oxford MAX (ИВиС ДВО РАН, аналитик С.В. Москалёва). Аншлиф был приготовлен из агрегатов и сростков зерен, залитых эпоксидной смолой (напыление угольное). Изучение химического состава осуществлено в сканирующем режиме из-за летучести соединения. Химический состав вычислен как средний из 6 анализов, представленных в табл. 1. Формула, рассчитанная на 36 атомов кислорода имеет вид  $\text{Na}_{2.22}\text{K}_{5.47}\text{Cu}_{8.02}\text{S}_{8.05}\text{O}_{36}$ , что не противоречит результатам структурных исследований.

### РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Кристалл  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ , отобранный для съемки, был изучен на дифрактометре Bruker APEX II в Ресурсном центре рентген-дифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета. Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием  $\text{MoK}\alpha$ -излучения и сканирования по  $\omega$  с шагом  $0.5^\circ$  и 30-секундной экспозиции. Данные были проинтегрированы в программе APEX2. Параметры элементарной ячейки были определены методом наименьших квадратов: соединение имеет моноклинную симметрию,  $P2/c$ ,  $a = 13.909(4)$ ,  $b = 4.977(1)$ ,  $c = 23.525(6)$  Å,  $\beta = 90.021(5)^\circ$ ,  $V =$

$= 1628.3(7)$  Å<sup>3</sup>. Всего собрано 15600 дифракционных максимумов ( $R_{\text{int}} = 0.054$ ), из которых 4674 определены как симметрично независимые. Поправка на поглощение вводилась полуэмпирическим методом. Структура была решена прямыми методами и уточнена в комплексе программ SHELXTL до  $R_1 = 0.066$  для 3955 рефлексов с  $F^2 > 4\sigma F$ . Координаты атомов и параметры атомных смещений приведены в таблице 2. Таблица 3 содержит основные длины связей.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов  $\text{NaKC}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  выявило их моноклинную симметрию,  $P2/c$ ,  $a = 14.111(4)$ ,  $b = 4.946(1)$ ,  $c = 23.673(6)$  Å,  $\beta = 92.052(6)^\circ$ ,  $V = 1651.1(8)$  Å<sup>3</sup>. Структура решена прямыми методами. Получена предварительная структурная модель, уточненная до  $R_1 = 0.135$  для 4088 рефлексов с  $F^2 > 4\sigma F$ . Структурное исследование было осложнено тем, что исследованный кристалл имел, по всей видимости, неоднородное строение (не исключено срастание с  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ ), что объясняет достаточно низкое качество рентген-дифракционных данных. Более подробно результаты исследований будут обсуждены в последующих работах.

### ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Рентгенографическое исследование  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$  проведено с использованием метода Гандольфи на дифрактометре STOE IPDS II, оснащённом рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью ( $\text{MoK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å). Полученная порошковая рентгенограмма хорошо согласуется с данными, рассчитанными по результатам уточнения кристаллической структуры (табл. 4). Парамет-

**Таблица 2.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов ( $\text{\AA}^2$ ) в кристаллической структуре  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ 

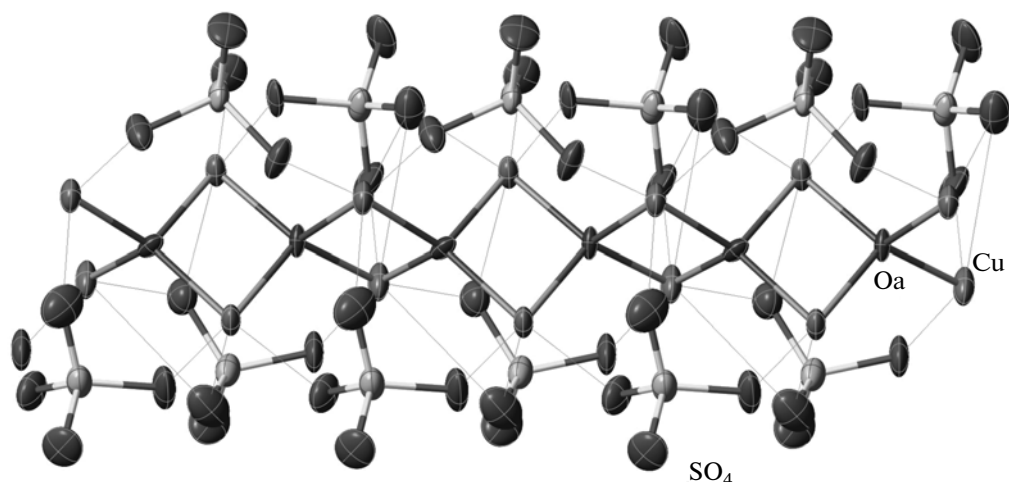
Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu1	0.28414(10)	0.2279(2)	0.19665(5)	0.0122(3)
Cu2	0.21412(11)	0.2743(3)	0.08076(5)	0.0156(3)
Cu3	0.15449(9)	0.7172(2)	0.15528(5)	0.0111(3)
Cu4	0.35114(9)	0.7770(2)	0.11367(5)	0.0115(3)
S1	0.2267(2)	-0.2422(5)	0.00154(10)	0.0141(5)
S2	-0.51347(18)	0.2665(5)	0.12328(11)	0.0138(5)
S3	0.25311(19)	0.7354(5)	0.27742(11)	0.0120(4)
S4	0.01326(18)	0.2018(5)	0.14626(12)	0.0140(5)
Na1	0	0.6445(16)	$\frac{1}{4}$	0.0272(15)
Na2	0.2558(3)	-0.2426(8)	-0.1493(2)	0.0172(9)
K1	$\frac{1}{2}$	-0.2890(9)	$\frac{1}{4}$	0.0283(8)
K2	0.3869(3)	0.2389(7)	-0.0454(2)	0.066(2)
K3	0.0757(4)	0.2851(7)	-0.0662(3)	0.089(3)
O1	0.2959(6)	0.4662(15)	0.2642(3)	0.0171(15)
O2	0.2080(6)	0.0506(15)	0.0100(3)	0.0192(16)
O3	0.2424(5)	-0.0003(14)	0.1338(3)	0.0083(12)
O4	0.2663(4)	0.4994(15)	0.1402(3)	0.0084(12)
O5	0.4573(7)	0.2078(18)	0.1803(4)	0.0254(19)
O6	0.3251(6)	0.6959(19)	0.0176(4)	0.0248(18)
O7	0.4282(6)	0.0995(16)	0.0840(3)	0.0192(16)
O8	-0.5304(6)	0.5549(16)	0.1094(4)	0.0243(18)
O9	0.0346(8)	0.2314(17)	0.0841(4)	0.029(2)
O10	-0.0837(6)	0.2715(16)	0.1620(4)	0.0224(18)
O11	0.0325(5)	0.9141(14)	0.1622(3)	0.0140(14)
O12	0.2095(7)	-0.3086(17)	-0.0576(3)	0.0243(18)
O13	0.1601(6)	0.7651(15)	0.2519(3)	0.0179(15)
O14	0.0813(6)	0.3764(16)	0.1786(4)	0.0214(17)
O15	0.1607(6)	0.5993(15)	0.0379(3)	0.0175(15)
O16	0.3183(5)	-0.0591(15)	0.2516(4)	0.0178(15)
O17	0.2509(7)	0.7655(17)	0.3388(3)	0.0222(18)
O18	-0.4108(6)	0.2139(17)	0.1135(4)	0.0216(17)

**Таблица 3.** Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ 

Cu1–O4	1.910(7)	Na1–O13	2.307(8) × 2
Cu1–O3	1.952(7)	Na1–O11	2.503(9) × 2
Cu1–O16	1.985(8)	Na1–O14	2.425(10) × 2
Cu1–O1	1.989(7)	Na1–O10	3.015(10) × 2
Cu1–O5	2.441(10)	⟨Na1–O⟩	2.563
Cu2–O3	1.892(7)	Na2–O12	2.276(10)
Cu2–O4	1.933(7)	Na2–O18	2.319(9)
Cu2–O2	2.004(8)	Na2–O1	2.385(9)
Cu2–O15	2.046(8)	Na2–O17	2.392(9)
Cu2–O9	2.507(11)	Na2–O10	2.416(9)
Cu3–O4	1.928(7)	Na2–O17	2.618(9)
Cu3–O3	1.931(7)	Na2–O16	2.906(10)
Cu3–O11	1.967(7)	⟨Na1–O⟩	2.473
Cu3–O14	2.053(8)	K1–O16	2.774(8) × 2
Cu3–O13	2.288(8)	K1–O5	3.025(10) × 2
Cu3–O15	2.825(8)	K1–O5	3.051(9) × 2
Cu4–O4	1.922(7)	K1–O1	3.107(8) × 2
Cu4–O3	1.934(7)	K1–O8	3.424(10) × 2
Cu4–O8	1.987(8)	⟨K1–O⟩	3.076
Cu4–O7	2.052(8)	K2–O8	2.702(9)
Cu4–O6	2.324(9)	K2–O18	2.784(9)
S1–O12	1.450(8)	K2–O6	2.848(10)
S1–O6	1.453(9)	K2–O2	2.962(9)
S1–O15	1.482(8)	K2–O7	3.176(10)
S1–O2	1.493(8)	K2–O18	3.176(9)
⟨S1–O⟩	1.469	K2–O6	3.200(10)
S2–O5	1.432(9)	K2–O7	3.205(10)
S2–O18	1.470(8)	K2–O17	3.316(10)
S2–O7	1.484(8)	K2–O12	3.354(11)
S2–O8	1.491(8)	⟨K2–O⟩	3.072
⟨S2–O⟩	1.469	K3–O12	2.755(9)
S3–O13	1.433(8)	K3–O2	2.822(9)
S3–O17	1.451(8)	K3–O9	2.885(11)
S3–O16	1.496(8)	K3–O11	2.889(8)
S3–O1	1.498(8)	K3–O9	3.023(10)
⟨S3–O⟩	1.470	K3–O15	3.137(9)
S4–O10	1.441(8)	K3–O10	3.155(10)
S4–O14	1.493(9)	K3–O17	3.316(11)
S4–O9	1.499(9)	K3–O15	3.404(11)
S4–O11	1.504(7)	⟨K3–O⟩	3.043
⟨S4–O⟩	1.484		

Таблица 4. Дебаеграмма нового природного соединения  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ 

<i>I</i>	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
12	11.8	11.8	0	0	-2
73	9.0	9.0	1	0	-2
73	9.0	9.0	1	0	2
28	7.0	7.0	2	0	0
12	5.9	5.9	0	0	-4
15	4.66	4.69	1	1	0
13	4.48	4.49	2	0	-4
13	4.48	4.49	2	0	4
12	4.04	4.02	1	1	-3
18	3.11	3.11	3	1	-3
43	3.04	3.07	2	1	5
77	2.89	2.88	1	0	-8
42	2.84	2.83	4	1	1
42	2.84	2.82	4	1	-1
46	2.73	2.73	1	1	-7
46	2.73	2.73	1	1	7
13	2.49	2.49	0	2	0
10	2.40	2.40	1	2	-2
10	2.40	2.40	1	2	2
100	2.34	2.34	2	2	0
7	2.27	2.27	5	0	6
25	2.20	2.20	2	1	9
7	2.08	2.09	6	1	1
7	2.08	2.09	6	1	-1
6	2.07	2.07	3	1	-9
6	2.07	2.07	6	1	2
57	2.02	2.03	6	1	3
57	2.02	2.03	6	1	-3
8	1.960	1.956	7	0	2
6	1.913	1.914	3	2	6
6	1.913	1.912	4	2	4
4	1.872	1.872	5	1	-8
8	1.542	1.538	7	2	2
5	1.465	1.462	3	2	-12
5	1.389	1.389	8	1	9



**Рис. 2.** Цепочка из оксоцентрированных тетраэдров  $(\text{OCu}_4)^{6+}$ , окруженная группами  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , в кристаллической структуре  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8(\text{SO}_4)_8$ .

ры элементарной ячейки были уточнены методом наименьших квадратов и находятся в согласии с данными монокристалльного исследования:  $P2/c$ ,  $a = 13.889(13)$ ,  $b = 4.977(6)$ ,  $c = 23.553(31)$  Å,  $\beta = 90.02(11)^\circ$ ,  $V = 1628(2)$  Å<sup>3</sup>. Основные диагностические линии на дебаеграмме нового оксисульфата Cu, K, Na ( $I/I_1 - d - hkl$ ): 73-9.0-102(10-2), 43-3.04-205, 77-2.89-10-8, 42-2.84-441(44-1), 46-2.73-117(11-7), 100-2.34-220, 57-2.02-613(61-3).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основу кристаллической структуры  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$  составляют цепочки  $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$  из связанных по ребрам оксоцентрированных тетраэдров  $(\text{OCu}_4)^{6+}$ . Медь-кислородные цепочки окружены сульфатными группами, что приводит к образованию колонок  $\{[\text{O}_2\text{Cu}_4](\text{SO}_4)_4\}^{4-}$ , вытянутых вдоль оси  $b$  (рис. 2). В пространстве между цепочками располагаются полностью упорядоченные позиции катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  (рис. 3). В структуре имеют место четыре симметрично независимых позиций Cu, из которых три (Cu1, Cu2 и Cu4) имеют тетрагонально-пирамидальную координацию, состоящую из четырех коротких экваториальных (1.891–2.053 Å) и одной длинной апикальной (2.324–2.507 Å) связей. В координационном полиэдре Cu3 тетрагонально-пирамидальная координация дополнена еще одной апикальной связью (2.825 Å), что приводит к образованию сильно искаженной

октаэдрической геометрии, типичной для кислородных соединений  $\text{Cu}^{2+}$  ввиду наличия эффекта Яна-Теллера. Координационные числа позиций Na и K варьируют от семи до десяти; координация обнаруживает типичные для этих катионов межатомные расстояния до ближайших атомов кислорода.

Весьма близкую к  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$  структурную архитектуру обнаруживает и соединение  $\text{NaKCu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , которое также содержит цепочки из реберно-связанных оксоцентрированных тетраэдров, окруженные сульфатными группами. Однако, принцип соединения колонок  $\{[\text{O}_2\text{Cu}_4](\text{SO}_4)_4\}^{4-}$  в структуре другой, что объясняется соотношением  $\text{Na} : \text{K} = 1$  в отличие от  $3 : 5$  для соединения  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ . Заметим, что аналогичные колонки состава  $\{[\text{O}_2\text{Cu}_4](\text{SO}_4)_4\}^{4-}$  имеют место в других минералах вулканических эксгалий – таких, как пийпит [Вергасова и др., 1984; Филатов, Вергасова, 1989; Effenberger, Zemman, 1984], ключевскит [Вергасова и др., 1989; Gorskaya et al., 1992] и алюмоключевскит [Горская и др., 1995; Кривовичев и др., 2008]. Наличие оксоцентрированных тетраэдров в структурах этих минералов, а также многих других минералов фумарольного генезиса косвенно указывает на важность полиядерных медь-кислородных группировок с центрирующими атомами кислорода как форм переноса меди вулканическими газами [Филатов и др., 1992].

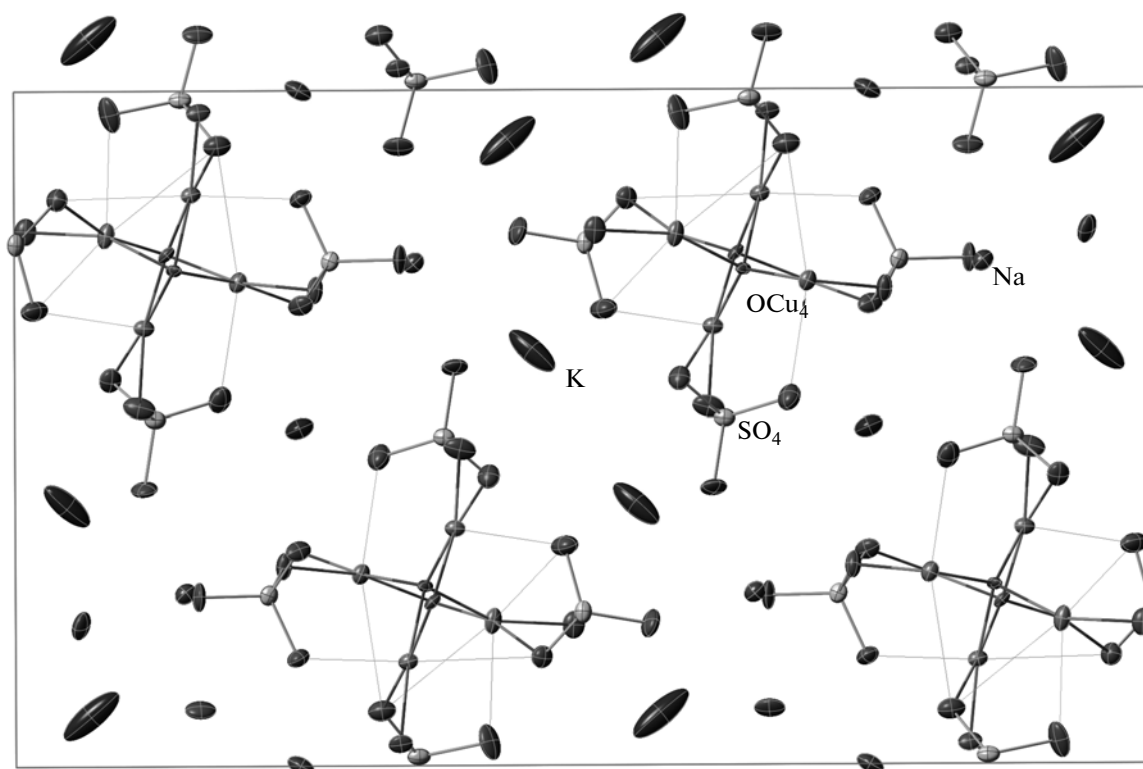


Рис. 3. Кристаллическая структура  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8(\text{SO}_4)_8$  в проекции вдоль оси  $b$ .

## ВЫВОДЫ

Расшифрована кристаллическая структура нового природного химического соединения  $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_4$ . Как и в структурах ряда минералов fumarольного генезиса, в новом минерале выявлены полядерные медь-кислородные группировки. Это служит дополнительным аргументом в пользу высказанного ранее [Филатов и др., 1992] представления о существовании в природе оксикентрической формы переноса металлов вулканическими газами, например, в форме тетраэдров  $[\text{OCu}_4]^{6+}$  и их комбинаций.

Полученная в данной работе стандартная рентгенограмма поликристаллов нового соединения может в дальнейшем способствовать диагностике этого минерального образования рентген-дифракционными методами.

Подобие минерального состава оксисульфатов эксгальационного генезиса Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. и Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг.

позволяет высказать предположение об одном источнике магмы этих извержений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (13-05-00684; 11-05-00572) и ФЦП “Кадры” (контракт 16.740.11.0490).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л. Пийпит  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{MeCl}$  – новый минерал вулканических возгонов // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 714–717.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л. Федотовит  $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$  – новый минерал из вулканических возгонов // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 961–964.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К., Горская М.Г., Ананьев В.В., Шаров А.С. Ключевскит  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$  – новый минерал из вулканических возгонов // Записки ВМО. 1989. Т. 118. № 1. С. 70–73.
- Горская М.Г., Вергасова Л.П., Филатов С.К., Ролич Д.В., Ананьев В.В. Алюмоключевскит  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$  – новый оксисульфат К, Cu и Al из вулканических эксгаль-



ций Камчатки, Россия // Записки РМО. 1995. Т. 124. № 1. С. 95–100.

Карпов Г.А., Гуменюк В.В. Камчатка. Огненная феерия Толбачика. Владивосток: “Дальпресс”, 2013. 35 с.

Кривовичев С.В., Филатов С.К., Черепанский П.Н. Кристаллическая структура алюмоключевскита  $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$  // Записки РМО. 2008. Т. 137. № 2. С. 114–122.

Филатов С.К., Вергасова Л.П. О дискредитации каратиита и приоритете пийпита // Записки ВМО. 1989. Т. 118. № 3. С. 88–90.

Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П. Типы полимеризации тетраэдров  $[OCu_4]^{6+}$  в соединениях с дополнительными атомами кислорода // Докл. АН СССР. 1992. Т. 322. № 3. С. 536–539.

Effenberger H., Zemann J. The crystal structure of caratiite // Mineral. Mag. 1984. V. 48. P. 541–546.

Gorskaya M.G., Filatov S.K., Rozhdestvenskaya I.V., Vergasova L.P. The crystal structure of klyuchevskite,  $K_3Cu_3(Fe,Al)O_2(SO_4)_4$ , new mineral from volcanic sublimates // Mineral. Mag. 1992. V. 56. P. 411–416.

Starova G.L., Filatov S.K., Fundamensky V.S., Vergasova L.P. The crystal structure of fedotovite,  $K_2Cu_3O(SO_4)_3$  // Mineral. Mag. 1991. V. 55. P. 613–616.

## Oxysulfates of Copper, Sodium, and Potassium in the Lava Flows of the 2012–2013 Tolbachik Fissure Eruption Named for the 50 Years of the Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences (IV&S FEB RAS)

G. A. Karpov<sup>a</sup>, S. V. Krivovichev<sup>b</sup>, L. P. Vergasova<sup>a</sup>, A. P. Chernyat’eva<sup>b</sup>, L. P. Anikin<sup>a</sup>,  
S. V. Moskaleva<sup>a</sup>, and S. K. Filatov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences,  
bul’var Piipa 9, Petropavlovsk-Kamchatskii, 683006 Russia*

*e-mail: karpovga@ksnet.ru*

<sup>b</sup>*St. Petersburg University, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: filatov.stanislav@gmail.com*

**Abstract**—Samples from the surface of lava flows discharged by the 2012–2013 Tolbachik Fissure Eruption were found to contain oxysulfates of copper, sodium, and potassium:  $K_2Cu_3O(SO_4)_2$  (fedotovite),  $NaKCu_2O(SO_4)_2$ , and  $Na_3K_5Cu_8O_4(SO_4)_8$ . The last two phases have no naturally occurring or synthetic analogues that we are aware of. They form flattened crystals of prismatic to long-prismatic habits. The crystals of  $Na_3K_5Cu_8O_4(SO_4)_8$  have a chemical composition corresponding to the empirical formula  $Na_{2.22}K_{5.47}Cu_{8.02}S_{8.05}O_{36}$ . An X-ray analysis of this compound showed that it has a monoclinic symmetry,  $P2/c$ ,  $a = 13.909(4)$ ,  $b = 4.977(1)$ ,  $c = 23.525(6)$  Å,  $\beta = 90.021(5)^\circ$ ,  $V = 1628.3(7)$  Å<sup>3</sup>. The crystal structure was determined by direct techniques and refined to yield  $R_1 = 0.066$  for 3955 reflexes/web// with  $F^2 > 4\sigma F$ . The compound  $NaKCu_2O(SO_4)_2$  also belongs to the monoclinic system,  $P2/c$ ,  $a = 14.111(4)$ ,  $b = 4.946(1)$ ,  $c = 23.673(6)$  Å,  $\beta = 92.052(6)^\circ$ ,  $V = 1651.1(8)$  Å<sup>3</sup>. The structure was determined by direct techniques to yield a tentative structural model that has been refined up to  $R_1 = 0.135$  for 4088 reflexes with  $F^2 > 4\sigma F$ . The crystal structure of  $Na_3K_5Cu_8O_4(SO_4)_8$  is based on chains of  $[O_2Cu_4]^{4+}$  consisting of rib-coupled oxy-centered tetrahedrons of  $(OCu_4)^{6+}$ . The chains are surrounded by sulfate radicals, resulting in columns of  $\{[O_2Cu_4](SO_4)_4\}^{4-}$  aligned along the  $b$  axis. The interchain space contains completely ordered positions of  $Na^+$  and  $K^+$  cations. The principle underlying the connection of  $\{[O_2Cu_4](SO_4)_4\}^{4-}$  columns in the crystal structure of  $NaKCu_2O(SO_4)_2$  is different, in view of the relation  $Na:K = 1$  as contrasted with 3:5 for the compound  $Na_3K_5Cu_8O_4(SO_4)_8$ . The presence of oxy-centered tetrahedrons in the structure of these new compounds furnishes an indirect hint at the importance of polynuclear copper–oxygen radicals with centering oxygen atoms as forms of transport of copper by volcanic gases.