

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ, * В. О. ЯПАСКУРТ, * С. Н. БРИТВИН, ** М. Ф. ВИГАСИНА, *
И. С. ЛЫКОВА, *, *** Н. В. ЗУБКОВА, * д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ, **
д. чл. Е. Г. СИДОРОВ****

РОМАНОРЛОВИТ — НОВЫЙ ГИДРОКСОХЛОРИД МЕДИ И КАЛИЯ С ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА, РОССИЯ¹

* Московский государственный университет, геологический факультет,
119991, Москва, Воробьевы горы; e-mail: igorpekov@mail.ru

** Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

*** Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 18-2

**** Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
683006, Петропавловск-Камчатский, б-р Пионер, 9

Новый минерал романорловит установлен в приповерхностных зонах двух фумарол на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения, вулкан Толбачик, Камчатка. Он образует коричневые до желто-коричневых призматические, изометричные или таблитчатые кристаллы до 0.1 мм. Химический состав голотипа: К 21.52, Рb 0.89, Cu 28.79, Zn 0.02, Cl 44.74, O_{выч} 4.85, H_{выч} 0.41, сумма 101.22 мас. %, эмпирическая формула: K_{10.90}Pb_{0.09}Cu_{8.97}Zn_{0.01}Cl₂₅(OH)₄·2H₂O. Упрощенная формула: K₁₁Cu₉Cl₂₅(OH)₄·2H₂O (Z = 4). Минерал тетрагональный, I4/mmm. Параметры элементарной ячейки голотипа: a = 17.5804(7), c = 15.9075(6) Å, V = 4916.5(3) Å³. Главные линии порошкограммы (d, Å—[hkl]): 12.48—56[110], 11.74—36[101], 8.80—100[200], 7.97—34[002], 6.71—40[112], 3.165—32[512], 2.933—80[215, 433], 2.607—38[514].

Ключевые слова: романорловит, новый минерал, гидроксохлорид меди, фумарола, вулкан Толбачик, Камчатка.

I. V. PEKOV, * V. O. YAPASKURT, * S. N. BRITVIN, ** M. F. VIGASINA, * I. S. LYKOVA, *, ***
N. V. ZUBKOVA, * S. V. KRIVOVICHEV, ** E. G. SIDOROV, **** ROMANORLOVITE, A NEW
COPPER AND POTASSIUM HYDROXYCHLORIDE FROM THE TOLBACHIK VOLCANO,
KAMCHATKA, RUSSIA

* Moscow State University, Moscow, Russia

** Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*** A. E. Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

**** Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch of RAS,
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

A new mineral romanorlovite was found in upper, moderately hot zones of two fumaroles, Glavnaya Tenoritovaya and Arsenatnaya, located at the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. It is associated with avdoninite in both fumaroles, and in Glavnaya Tenoritovaya also with belloite, sylvite, carnallite, mitscherlichite, sanguite, chlorothionite, eriochalcite, chrysotallite, mellizinkalite, etc. Romanorlovite forms prismatic, equant or tabular tetragonal crystals up to 0.1 mm in size, crystal clusters up to 0.5 mm and crusts up to 2×2 mm in area. The mineral is transparent, with vitreous luster. Its color varies from yellow-brown to dark brown, tiny crystals are honey- or golden-yellow. Cleavage was not observed. Romanorlovite is brittle. Its Mohs' hardness is ca. 3. The calculated density varies from 2.72 to 2.79 g·cm⁻³, depending on content of admixed Pb. The mineral is optically uniaxial (–), ω = 1.727(3), ε = 1.694(2). The Raman spectrum is reported. Chemical composition of the holotype sample (wt %); electron microprobe data, contents of O and H are calculated by stoichiometry:

¹ Новый минерал романорловит и его название одобрены Комиссией по новым минералам РМО и утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов ММА 5 мая 2014 г., IMA No. 2014-011.

K 21.52, Pb 0.89, Cu 28.79, Zn 0.02, Cl 44.74, O_{calc} 4.85, H_{calc} 0.41, total 101.22. Its empirical formula calculated based on Cl₂₅, with (OH)₄(H₂O)₂ is: K_{10.90}Pb_{0.09}Cu_{8.97}Zn_{0.01}Cl₂₅(OH)₄·2H₂O. The simplified formula is: K₁₁Cu₉Cl₂₅(OH)₄·2H₂O (Z = 4). Romanorlovite is tetragonal, I4/mmm. Unit cell parameters are: (1) the holotype: a = 17.5804(7), c = 15.9075(6) Å, V = 4916.5(3) Å³; (2) the Pb-enriched sample on which the crystal structure was refined: a = 17.5538(19), c = 15.8620(17) Å, V = 4887.7(9) Å³. The strongest reflections of the powder XRD pattern (d, Å—[hkl]) are: 12.48—56[110], 11.74—36[101], 8.80—100[200], 7.97—34[002], 6.71—40[112], 3.165—32[512], 2.933—80[215, 433], 2.607—38[514]. The mineral is named in honor of the Russian mineralogist and physicist Roman Yu. Orlov (1929–2005) who worked in Dept. of Mineralogy of the Moscow State University.

Key words: romanorlovite, new mineral, copper hydroxychloride, fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka.

ВВЕДЕНИЕ

Вулкан Толбачик на Камчатке — мировой рекордсмен по разнообразию минералов фумарольной формации. К настоящему времени на его активных фумарольных полях, главным образом тех, что приурочены к шлаковым конусам Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975—1976 гг. (СП БТТИ), достоверно установлено более двухсот минеральных видов, из которых более 80 (!) были здесь открыты. По числу среди них преобладают минералы, кристаллизовавшиеся при температурах выше 200—250 °C. Они не содержат ОН-групп и/или молекул H₂O, поскольку водород не фиксируется в кристаллических фазах при высоких температурах и при этом низком, по сути, атмосферном давлении. Отметим, что и сам горячий (до 500 °C) газ сильно минерализованных фумарол, действующих на шлаковых конусах СП БТТИ, в настоящее время достаточно «сухой»: в нем содержится <1 % водяного пара (Zelenski et al., 2012).

В то же время во внешних частях этих фумарольных систем, в зоне контакта с холодным атмосферным воздухом, происходит (при температурах, не превышающих, по данным наших измерений, 120—150 °C) формирование весьма своеобразных минеральных ассоциаций, где преобладают уже не «сухие», а ОН/H₂O-содержащие фазы. Специфика минералообразования здесь определяется тем, что в процесс одновременно вовлечены (1) несущий кислотные компоненты (HCl, HF и др.) вулканический газ, еще не успевший до конца остыть, (2) метеорная вода или атмосферный водяной пар и (3) ранее образованные эксгальационные минералы, содержащие широкий набор химических элементов, включая рудные и редкие (Cu, Zn, Pb, Tl, Cs и др.), подчас в больших концентрациях. Именно в таких условиях и возник романорловит — новый минерал, обнаруженный нами в фумаролах Второго конуса СП БТТИ.

Одной из наиболее ярких минералого-геохимических особенностей активных фумарольных полей этого шлакового конуса является уникальное богатство и разнообразие медной минерализации — более 75 минеральных видов, из которых наиболее распространены сульфаты, хлориды и тенорит (Набоко, Главатских, 1983; Вергасова, Филатов, 1993); как показали работы последних двух десятилетий, достаточно многочисленны здесь арсенаты, ванадаты и селениты меди. В ключе настоящей статьи интересно выделить семейство хлоридов Cu и K, из которых только пономаревит K₄Cu₄Cl₁₀O является высокотемпературной, собственно эксгальационной фазой (Вергасова и др., 1988), остальные же формируются при участии атмосферной влаги в процессе относительно низкотемпературного (не выше 150 °C) преобразования более ранних хлоридно-сульфатных минеральных ассоциаций. Это

сульфат-хлорид хлоротионит $K_2Cu(SO_4)Cl_2$ и собственно хлориды митчерлихит $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, авдонинит $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$ (Чуканов и др., 2006; Пеков и др., 2015), сангвит $KCuCl_3$ (Pekov et al., 2016), хризоталлит $K_6Cu_6Ti^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$ (Pekov et al., 2015) и описываемый в настоящей работе романорловит.

Новый минерал получил название в честь российского минералога и физика Романа Юрьевича Орлова (1929—2005), специалиста в областях спектроскопии комбинационного рассеяния света и электронной микроскопии, многие годы проработавшего на кафедре минералогии Московского университета.

Эталонный образец находится в систематической коллекции (№ 94382) Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве.

Первые краткие сведения о романорловите опубликованы в 2014 году в информационном бюллетене Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов ММА, где его упрощенная формула фигурировала в таком виде ($Z = 6$): $K_8Cu_6Cl_{17}(OH)_3$ (Pekov et al., 2014a). Весь водород был отнесен к гидроксильным группам по данным изучения кристаллической структуры минерала, которая была решена (на голотипном образце, найденном в 2013 году) с относительно высоким заключительным фактором недоверности ($R = 10.86\%$), и в части интерпретации природы ряда структурных дефектов, а также количества и характера Н-содержащих группировок оставалась некоторая неопределенность. Во время полевых работ 2014 года нами был собран дополнительный материал, из которого удалось выделить монокристалл романорловита лучшего качества (несколько более обогащенный примесным свинцом по сравнению с голотипом: табл. 1) и на нем ощути-мо уточнить структуру до $R = 5.49\%$. Первоначальная структурная модель, включая пространственную группу и метрику элементарной ячейки, подтвердилась и при этом появилась возможность с существенно большей точностью определить не только характер изоморфизма и упорядочения катионов, анионов и вакансий, но также количество, типы и особенности размещения водородсодержащих групп в минерале. Новые данные заставили несколько изменить химическую и кристаллохимическую формулы минерала по сравнению с исходными, в частности, введя туда молекулярную воду. Кристаллохимическая формула этой обогащенной свинцом разновидности романорловита такова: $K_{24}(K,Pb)_{16}(K,Cu,\square)_8Cu_{28}(\square,Cu)_{16}(\square,Cu,Pb)_2Cl_{92}(Cl,\square)_8(\square,Cl)_8(OH)_{16} \cdot 8H_2O$ ($Z = 1$), а упрощенная химическая формула минерала, с учетом электронно-зондовых данных для катионов и хлора, приняла следующий вид: $K_{11}Cu_9Cl_{25}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ($Z = 4$).

Кристаллическая структура романорловита оказалась весьма сложной, с большим количеством разнотипных дефектов, и поэтому мы посвятили ей отдельную статью (Зубкова и др., 2016), помещенную в этом же выпуске журнала.

Условия нахождения и морфология. Романорловит найден в двух активных фумаролах — Главной Теноритовой и Арсенатной, расположенных в привершинной части Второго конуса СП БТТИ, который находится в 18 км к югу от действующего вулкана Плоский Толбачик. Этот шлаковый конус, имеющий объем около 0.1 км^3 и высоту 300 м, представляет собой моногенный вулкан, возникший в 1975 году (Большое..., 1984) и до сих пор проявляющий значительную фумарольную активность.

Наиболее детально исследован минерал из фумаролы Главной Теноритовой — на материале, собранном в ходе полевых работ 2013 года (голотип) и

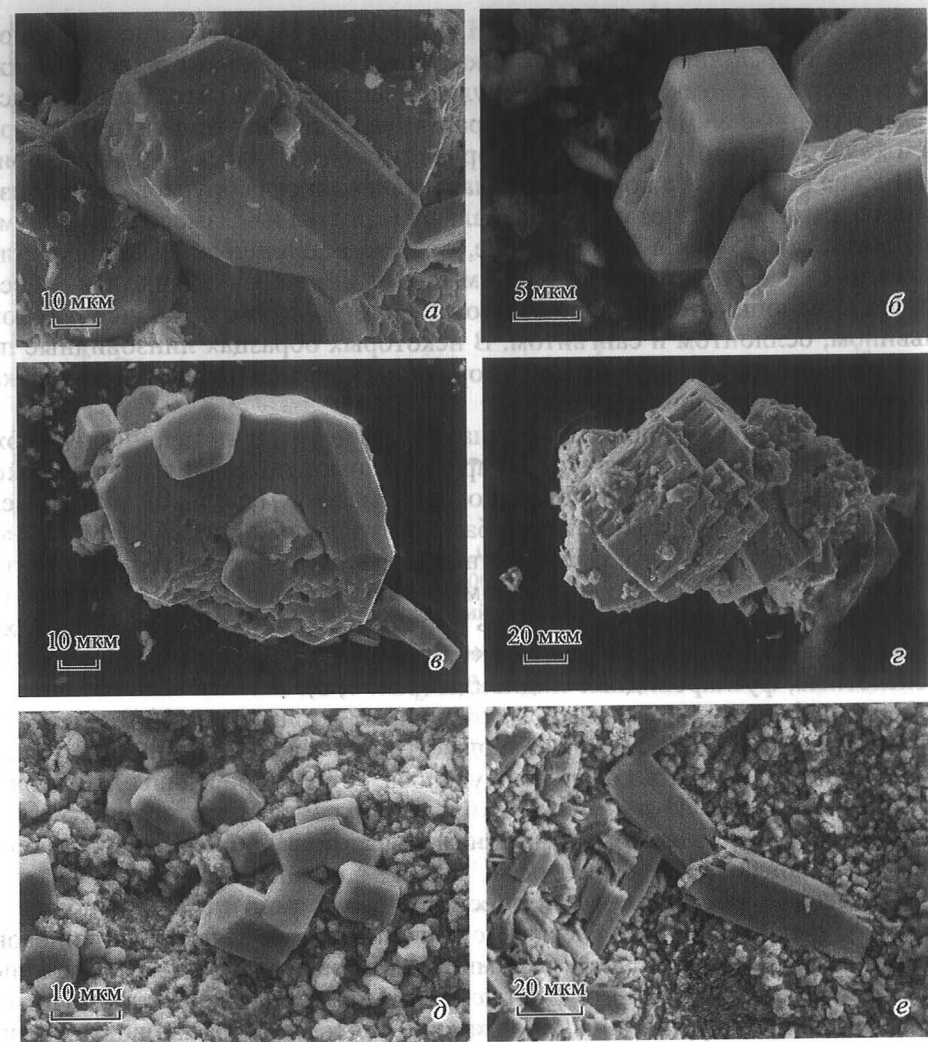


Рис. 1. Морфология кристаллов и агрегатов романорловита из двух фумарол — Главной Теноритовой (а—с) и Арсенатной (д—е).

Fig. 1. Morphology of crystals and aggregates of romanorlovite from two fumaroles — the Glavnaya Tenoritovaya (a—c) and the Arsenatnaya (d—e).

2014 года (свинцовистая разновидность, на которой уточнена кристаллическая структура). Эта фумарола охарактеризована нами в статьях (Пеков и др., 2015; Pekov et al., 2016). В ее северной части была вскрыта близповерхностная линзовидная зона протяженностью 1.5 м и мощностью до 0.2 м, сильно обогащенная относительно низкотемпературными (температура, измеренная с помощью хромель-алюмелевой термопары сразу после вскрытия данной зоны в июле 2013 года, составляла около 110°C) хлоридами и сульфатами, включая целый ряд высоководных фаз. Главные минералы здесь — беллоит $CuCl(OH)$, авдонинит, сильвин, галит, карналлит, хлоротионит и сангвит, в подчиненных количествах находятся эриохальцит $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, митчерлихит, хризоталлит, романорловит, меллицинкалит $K_3Zn_2Cl_7$, флинтеит

K_2ZnCl_4 , гипс, каинит $KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$ и селлаит MgF_2 . Их агрегаты заполняют поры и трещины в проработанном газами базальтовом шлаке, а также полости между обломками шлака и вулканическими бомбами. Ранние, высокотемпературные фумарольные минералы представлены гематитом, теноритом и халькокианитом $CuSO_4$. Романорловит образует здесь отдельные призматические (чаще всего короткопризматические, иногда брусковидные), изометричные или таблитчатые тетрагональные кристаллы размером до 0.1 мм и их сростки до 0.5 мм в поперечнике, реже кристаллические корочки площадью до 2×2 мм при толщине до 0.2 мм. Новый минерал обычно тесно ассоциирует с авдонинитом и карналлитом, а иногда также с митчерлихитом, сильвином, беллоитом и сангвитом. В некоторых образцах линзовидные полиминеральные хлоридные гнезда и корочки до 1 см в поперечнике содержат до 10–15 об. % романорловита.

В 2015 году романорловит был обнаружен в небольшом количестве в южной части фумаролы Арсенатной, охарактеризованной нами в статье (Rekov et al., 2014b). Он найден в приповерхностной части фумарольной зоны, в мелких трещинах проработанной газами базальтовой вулканической бомбы, в ассоциации с авдонинитом и более ранними, высокотемпературными гематитом, псевдобрукситом, клиноэнстатитом, диопсидом, ангидритом, повеллитом и баритом. Новый минерал дает здесь призматические до изометричных хорошо ограниченные кристаллы (до 0.02×0.05 мм) и их сростки (рис. 1, д), а также скелетные, футляровидные индивиды (рис. 1, е).

Главные формы кристаллов романорловита — пинакоид {001} и тетрагональные призмы {100} и {110}; наблюдаются также грани дипирамид (рис. 1, а, в, д), проиндифицировать которые не удалось. Иногда кристаллы достаточно четко огранены (рис. 1, а–в), чаще же они плохообразованные, с неровной, кавернозной поверхностью, а на гранях пояса {hk0} нередко наблюдается грубая штриховка вдоль [001] (рис. 1, з).

Физические свойства и оптические характеристики. Романорловит прозрачный, со стекляннным блеском, окрашен в разные оттенки коричневого цвета — от желто-коричневого до темно-коричневого, а самые мелкие кристаллы медово- или золотисто-желтые. Черта желтая. Твердость по шкале Мооса 3. Минерал хрупкий, спайности или отдельности не наблюдается, излом неровный. Плотность, измеренная методом уравнивания в тяжелых жидкостях (бромформ + диметилформамид), составляет 2.61(1), а вычисленная — от 2.72 до 2.79 г/см³ (для образцов с разным содержанием примесного свинца). Существенно более низкое значение измеренной плотности по сравнению с расчетной, скорее всего, обусловлено кавернозностью индивидов минерала.

Под микроскопом в проходящем свете романорловит желтовато-коричневый, не плеохроит. Это оптически одноосный отрицательный минерал. Его показатели преломления, измеренные в иммерсионных жидкостях ($\lambda = 589$ нм): $N_o = 1.727(3)$, $N_e = 1.694(2)$.

КР-спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния света (КР, или рамановские) для романорловита получены при комнатной температуре. Регистрация спектров проводилась с помощью спектрометра EnSpectr R532 с голографической решеткой (1800 штрих/мм) (кафедра минералогии МГУ). Источником монохроматического возбуждающего излучения служил полупроводниковый лазер с длиной волны рабочего излучения 532 нм и выходной мощностью 3 мВт. Эффективный диаметр фокального пятна возбуждаю-

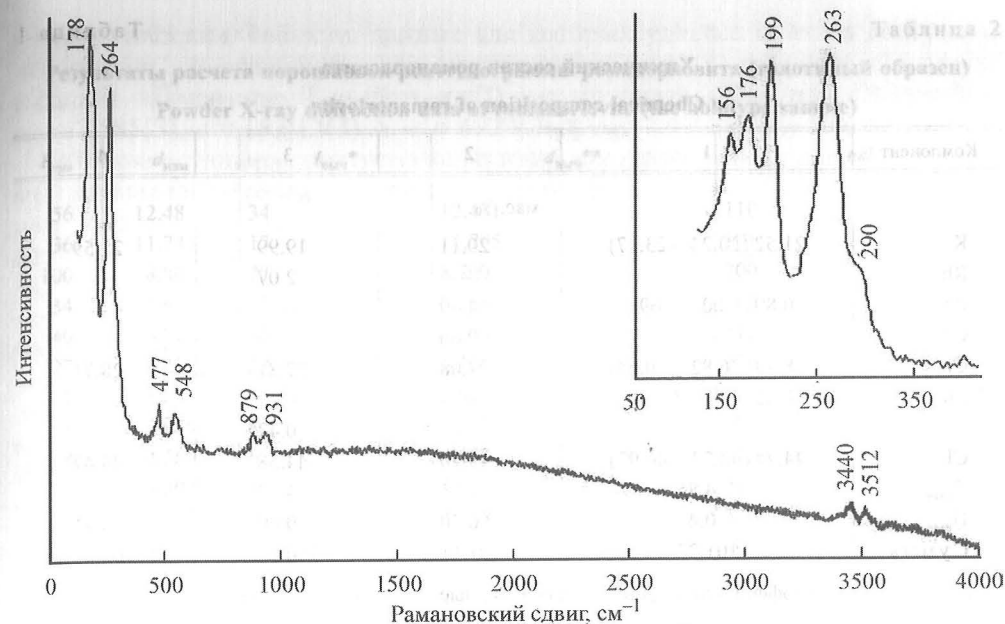


Рис. 2. КР-спектры романорловита, полученные для поликристаллического образца (полный спектр) и для неориентированного кристалла (вставка, показывающая низкочастотную область).

Fig. 2. Raman spectra of romanorlovite obtained for its polycrystalline specimen (the full spectrum) and for its non-oriented crystal (inset showing its low-frequency region).

щего излучения на образце составил около 10 мкм. Спектры регистрировались в 180-градусной геометрии рассеяния в диапазоне 150–4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 5–8 см⁻¹. КР-спектры (рис. 2) были записаны как для неориентированного кристалла, так и для поликристаллического образца.

Полосы с максимумами при 3512 и 3440 см⁻¹ в спектре минерала отвечают валентным колебаниям О—Н. Учитывая, что в структуре романорловита зафиксированы две позиции атомов кислорода, одна из которых принадлежит ОН-группам, а вторая — молекулам воды (Зубкова и др., 2016), можно считать, что полоса при 3512 см⁻¹ соответствует невырожденной валентной моде О—Н гидроксил-ионов, а при 3440 см⁻¹ — колебаниям О—Н молекул H₂O (тем более что у нее наблюдается низкочастотное плечо, пусть и слабо выраженное: рис. 2). Две полосы с максимумами при 931 и 879 см⁻¹ отвечают деформационным колебаниям Cu²⁺...О—Н гидроксильной группы, имеющей здесь две деформационные степени свободы. Пара полос с максимумами при 548 и 477 см⁻¹, скорее всего, относится к либрационным колебаниям молекул H₂O. Отсутствие при этом сколь-либо выраженных полос деформационных колебаний Н—О—Н в диапазоне 1500–1700 см⁻¹, вероятно, связано с тем, что молекула H₂O в романорловите симметрична, т. е. обе связи О—Н в ней эквивалентны, и это приводит к значительному ослаблению данных полос в КР-спектре, вплоть до полного их исчезновения (очень низкая интенсивность или даже отсутствие полос в этой области — не редкость для КР-спектров кристаллогидратов с симметричными молекулами H₂O: например, они не наблюдаются в спектрах эриохальцита и гипса). Полоса при 290 см⁻¹, вероятно, связана с валентными колебаниями Cu²⁺—О, а сильные полосы с волновыми

Таблица 1

Химический состав романорловита
Chemical composition of romanorlovite

Компонент	1	2	3	4
	мас. %			
K	21.52 (20.24—23.17)	20.11	19.99	21.59
Rb	—	—	2.07	—
Pb	0.89 (0.00—1.69)	4.49	—	—
Cd	—	0.60	—	—
Cu	28.79 (26.82—30.64)	27.08	27.81	28.71
Zn	0.02 (0.00—0.12)	—	—	—
Fe	—	—	0.42	—
Cl	44.74 (42.72—46.97)	43.70	44.58	44.47
O _{выч}	4.85	4.73	4.83	4.82
H _{выч}	0.41	0.40	0.40	0.41
Сумма	101.22	101.11	100.10	100.00
Коэффициенты формул, рассчитанные на Cl ₂₅ при (OH) ₄ (H ₂ O) ₂				
K	10.90	10.43	10.17	11
Rb	—	—	0.48	—
Pb	0.09	0.44	—	—
Cd	—	0.11	—	—
Cu	8.97	8.64	8.70	9
Zn	0.01	—	—	—
Fe	—	—	0.15	—
Cl	25	25	25	25

Примечание. 1, 2 — фумарола Главная Теноритовая [1 — голотип, среднее по 9 анализам, в скобках — разброс значений; 2 — обогащенная свинцом разновидность, структура которой изучена в работе (Зубкова и др., 2016)]; 3 — фумарола Арсенатная; 4 — расчетные значения для формулы K₁₁Cu₉Cl₂₅(OH)₄·2H₂O. Количества O и H вычислены по стехиометрии для формул с Cl₂₅(OH)₄(H₂O)₂. Прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

числами ниже 280 см⁻¹ — с валентными колебаниями Cu²⁺—Cl, K—Cl и с решеточными модами.

Химический состав и химические свойства. Химический состав романорловита изучен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV с использованием волнового спектрометра INCA-Wave 500. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 5 мкм. Эталонные: микроклин (K), RbNb₄O₁₁ (Rb), PbTe (Pb), CdS (Cd), CuFeS₂ (Cu, Fe), ZnSe (Zn), Mn (Mn), NaCl (Cl). Содержания прочих элементов с атомными номерами выше, чем у O, оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Содержание H₂O не определялось по причине недостаточного количества чистого вещества. Количества O и H рассчитаны по стехиометрии, исходя из структурных данных (Зубкова и др., 2016).

Химический состав минерала приведен в табл. 1. Упрощенная формула романорловита, выведенная с учетом структурных данных (Зубкова и др., 2016) и реальных химических составов: K₁₁Cu₉Cl₂₅(OH)₄·2H₂O (Z = 4). Ей от-

Таблица 2

Результаты расчета порошковой рентгенограммы романорловита (голотипный образец)
Powder X-ray diffraction data of romanorlovite (the holotype sample)

I _{изм}	d _{изм}	I _{выч} *	d _{выч} **	hkl
56	12.48	34	12.431	110
36	11.74	17	11.795	101
100	8.80	77	8.790	200
34	7.97	23	7.954	002
40	6.71	33	6.700	112
27	6.23	37	6.216	220
7	5.89	4	5.898	202
8	5.079	8	5.077	103
8	4.560	6	4.557	312
7	4.397	5	4.396	213
9	4.154	8	4.144	330
9	3.974	4	3.977	004
6	3.929	1	3.932	303
8	3.848	3	3.847	402
10	3.787	4	3.788	114
12	3.624	9	3.623	204
9	3.586	6	3.589	323
12	3.522	11	3.524	422
9	3.348	5	3.350	224
14	3.327	10	3.323	413
8	3.227	3	3.235	314
32	3.165	36	3.163	512
11	3.136	5	3.131	105
80	2.933	14, 100, 2	2.949, 2.930, 2.930	215, 433, 600
20	2.870	32	2.869	334
19	2.826	8	2.844	611
17	2.796	31	2.796	424
10	2.781	7, 2	2.780, 2.780	523, 620
9	2.751	7	2.749	602
8	2.709	6	2.706	541
10	2.668	3	2.664	325
8	2.652	2	2.651	006
38	2.607	64	2.605	514
13	2.551	6	2.550	415
14	2.541	4, 3	2.538, 2.538	206, 613
11	2.487	18	2.486	710
10	2.437	2, 7, 8	2.439, 2.438, 2.438	226, 543, 640
6	2.394	3, 6	2.393, 2.388	316, 721
4	2.252	3	2.254	107
8	2.200	8	2.198	426
6	2.185	3	2.183	217
5	2.141	4	2.139	615
5	2.110	1, 6	2.118, 2.108	802, 714
4	2.080	2, 1	2.079, 2.078	545, 644
3	2.066	23	2.072	660

Таблица 2 (продолжение)

$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}$	$I_{\text{выч}}^*$	$d_{\text{выч}}^{**}$	hkl
4	2.017	13, 2	2.017, 2.017	446, 743
9	1.992	4, 10	1.991, 1.988	536, 008
5	1.966	6, 3	1.966, 1.966	606, 840
6	1.941	6, 1	1.941, 1.939	910, 901
4	1.919	2	1.918	833
6	1.885	3, 10	1.893, 1.879	921, 824
8	1.814	25	1.814	556
6	1.798	5, 5, 2	1.799, 1.795, 1.794	745, 646, 923
6	1.759	12	1.758	10.0.0
2	1.743	1, 2	1.744, 1.741	914, 736
3	1.723	4, 2, 2	1.724, 1.724, 1.722	219, 10.2.0, 1.723
2	1.684	1	1.685	10.2.2
2	1.679	3, 3	1.680, 1.675	934, 448
3	1.631	3, 2	1.633, 1.632	666, 10.4.0
3	1.608	6	1.608	864
5	1.578	4, 2	1.579, 1.579	439, 873
6	1.569	4	1.569	954
4	1.535	2, 2	1.541, 1.533	648, 10.1.5
4	1.529	2, 1	1.529, 1.525	3.1.10, 837
5	1.509	2, 3, 4	1.510, 1.508, 1.508	10.4.4, 619, 10.5.3
4	1.496	2	1.496	4.0.10
4	1.486	2	1.485	3.3.10
6	1.476	2, 3, 2	1.475, 1.475, 1.474	776, 4.2.10, 808
5	1.467	2	1.465	12.0.0
4	1.457	1	1.455	11.5.0
6	1.446	1, 3, 1, 2, 2	1.447, 1.445, 1.445, 1.445, 1.444	884, 709, 10.2.6, 12.2.0, 5.1.10
2	1.398	3, 1	1.398, 1.398	6.0.10, 11.6.1
5	1.370	2, 1, 5	1.373, 1.370, 1.366	749, 4.1.11, 11.5.4
2	1.317	2, 1, 2	1.318, 1.318, 1.317	1.1.12, 13.3.0, 868

Примечание. * — включены только рефлексы с $I_{\text{выч}} \geq 1$; ** — вычислено на основе структурных данных для голотипного образца с параметрами элементарной ячейки, полученными методом монокристалла: $a = 17.5804(7)$, $c = 15.9075(6)$ Å.

вечают все три детально изученных образца романорловита (табл. 1). По данным для всей совокупности исследованных кристаллов нового минерала, содержания примесных катионов в нем достигают следующих значений (мас. %): Rb 2.7, Pb 5.0, Cd 0.6, Mn 0.4, Fe 0.8, Zn 0.2.

Романорловит легко растворяется в воде при комнатной температуре, причем на первой стадии процесса происходит его гидролиз: зерна минерала в течение 1—2 секунд мутнеют и становятся зеленоватыми, а уже затем начинается их растворение.

Рентгенодифракционные данные. Рентгенографическое исследование порошка романорловита выполнено на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монокроматизированное $\text{CoK}\alpha$ -излучение; геометрия Дебая—Шеррера, $d = 127.4$ мм). По порошковой рентгенограмме (табл. 2) новый минерал сильно отличается от всех природных

и синтетических веществ, данные для которых удалось найти в доступных источниках. Рассчитанные из порошковых данных параметры тетрагональной элементарной ячейки для романорловита (голотип) следующие: $a = 17.585(3)$, $c = 15.912(3)$ Å, $V = 4920(2)$ Å³.

Монокристалльное рентгеновское изучение голотипного образца нового минерала было проведено на дифрактометре XCaliburS CCD на $\text{MoK}\alpha$ -излучении (кафедра кристаллографии и кристаллохимии МГУ) и показало, что он обладает тетрагональной симметрией и следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 17.5804(7)$, $c = 15.9075(6)$ Å, $V = 4916.5(3)$ Å³. Для романорловита была установлена пространственная группа $I4/mmm$ и получена модель кристаллической структуры, однако низкое качество кристалла обусловило достаточно высокий фактор расхожимости ($R = 10.86\%$) и не позволило достоверно определить многие важные особенности кристаллохимии минерала (см. Введение). Позже был найден монокристалл обогащенной свинцом разновидности романорловита (ан. 2 в табл. 1) существенно лучшего качества, для которого набор рентгенодифракционных данных получен на дифрактометре Bruker Карра APEX DUO с CCD детектором и микрофокусным источником $\text{MoK}\alpha$ -излучения (ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ). Пространственная группа была определена та же — $I4/mmm$ и параметры элементарной ячейки близкие: $a = 17.5538(19)$, $c = 15.8620(17)$ Å, $V = 4887.7(9)$ Å³, а кристаллическая структура уточнена до заключительного значения $R = 5.49\%$. Найденная ранее структурная модель в целом подтвердилась, и, кроме того, был прояснен ряд существенных особенностей конституции минерала, касающихся распределения компонентов по позициям структуры и характера Н-содержащих групп. Детальная кристаллохимическая характеристика романорловита дана в работе (Зубкова и др., 2016), здесь же отметим только, что новый минерал уникален в структурном отношении.

Благодарности. Авторы благодарны Н. В. Чуканову за обсуждение материала статьи. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 14-17-00048. Рентгеновское изучение порошка минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Список литературы

- Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975—1976 / Под ред. С. А. Федотова. М.: Наука, 1984. 637 с.
- 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., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Семенова Т. Ф. Пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ — новый минерал из вулканических возгонов // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 5. С. 1197—1200.
- Зубкова Н. В., Кривовичев С. В., Пеков И. В., Золотарев А. А.-мл., Пуцаровский Д. Ю., Сидоров Е. Г. Кристаллическая структура и сравнительная кристаллохимия романорловита (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) // ЗРМО. 2016. № 4. С. 92—102.
- Набоко С. И., Главатских С. Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование: (Большое трещинное Толбачинское извержение 1975—1976 гг. на Камчатке). М.: Наука, 1983. 166 с.
- Пеков И. В., Кривовичев С. В., Чуканов Н. В., Япаскерт В. О., Сидоров Е. Г. Авдонинит: новые данные, кристаллическая структура и уточненная формула $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // ЗРМО. 2015. № 3. С. 55—69.

Чуканов Н. В., Мурашко М. Н., Задов А. Е., Бушмакин А. Ф. Авдонинит $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$ — новый минерал из вулканических эксгалиций и зоны техногенеза колчеданных месторождений // ЗРМО. 2006. № 3. С. 38—42.

References

- Chukanov N. V., Murashko M. N., Zadov A. E., Bushmakin A. F. Avdoninite, $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot H_2O$, a new mineral from volcanic exhalations and from the zone of technogenesis at massive sulfide ore deposits. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2006. N 3. P. 38—42 (in Russian).
- The Great Tolbachik Fissure Eruption. Eds S. A. Fedotov, Y. K. Markhinin. Cambridge University Press, New York, 1983. 341 p.
- Naboko S. I., Glavatskikh S. F. Post-Eruptive Metasomatism and Ore Genesis: the Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975—76 at Kamchatka. Moscow: Nauka, 1983. 165 p. (in Russian).
- Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Britvin S. N., Vigasina M. F., Lykova I. S., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Y. Romanorlovite, IMA 2014-011. CNMNC Newsletter No. 20, June 2014, page 557. *Miner. Mag.* 2014a. Vol. 78. P. 549—558.
- 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, $Na_7(Fe^{3+}, Mg, Cu)_4(AsO_4)_6$. *Miner. Mag.* 2014b. Vol. 78. P. 905—917.
- Pekov I. V., Krivovichev S. V., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Sidorov E. G. Avdoninite: new data, crystal structure and refined formula $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2015a. N 3. P. 55—69 (in Russian).
- Pekov I. V., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Lykova I. S., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. Chrysothallite: $K_6Cu_6Ti^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* 2015b. Vol. 79. P. 365—376.
- Pekov I. V., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Lykova I. S., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. Sanguite, $KCuCl_3$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.* 2016 (in press).
- Vergasova L. P., Filatov S. K. Minerals of volcanic exhalations — a new genetic group (after the data of Tolbachik volcano eruption in 1975—1976). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 1993. N 4. P. 68—76 (in Russian).
- Vergasova L. P., Filatov S. K., Serafimova E. K., Semenova T. F. Ponomarevite, $K_4Cu_4OCl_{10}$, a new mineral from volcanic. *Doklady USSR Acad. Sci.* 1988. Vol. 300. N 5. P. 1197—1200 (in Russian).
- Zelenski M. E., Zubkova N. V., Pekov I. V., Polekhovskiy Yu. S., Pushcharovsky D. Yu. Cupromolybdate, $Cu_3O(MoO_4)_2$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Mineral.* 2012. Vol. 24. P. 749—757.
- Zubkova N. V., Krivovichev S. V., Pekov I. V., Zolotarev A. A., jr., Pushcharovsky D. Yu., Sidorov E. G. Crystal structure and comparative crystal chemistry of romanorlovite. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2016. N 4. P. 92—102 (in Russian).

Поступила в редакцию
28 марта 2016 г.