
МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

ПЕТЕРСИТ-(Y) ИЗ МЕДНОРУДЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ) И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

© 2023 г. Д. чл. С. Г. Суставов^{1, *}, д. чл. С. Н. Бритвин², В. О. Япаскурт³,
д. чл. Д. А. Клеймёнов⁴, почетный член И. В. Пеков³

¹Уральский государственный горный университет, кафедра минералогии, петрографии и геохимии,
ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Московский государственный университет, геологический факультет,
Воробьевы Горы, Москва, 119991 Россия

⁴Уральский геологический музей, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

*e-mail: sustavov.s@ursmu.ru

Поступила в редакцию 09.02.2023 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Петерсит-(Y) установлен в зоне окисления Меднорудянского месторождения (Средний Урал). Он образует в полостях голубые игольчатые гексагональные кристаллы размером до 0.5×0.007 мм, обычно собранные в пучки; с ним ассоциируют малахит, хризокolla, опал и рансьеит. Это первая находка фосфатного члена группы миксита на территории России. Химический состав меднорудянского петерсита-(Y) (электронно-зондовые данные, содержание H_2O вычислено по стехиометрии, мас. %): CaO 1.48, CuO 52.65, Y_2O_3 7.34, La_2O_3 2.51, Nd_2O_3 1.01, Dy_2O_3 0.19, P_2O_5 23.05, As_2O_5 0.62, H_2O 11.85, сумма 100.70. Эмпирическая формула: $(Y_{0.59}Ca_{0.24}La_{0.14}Nd_{0.05}Dy_{0.01})_{\Sigma 1.03}Cu_{6.04}(P_{2.96}As_{0.05})_{\Sigma 3.01}O_{12}(OH)_6 \cdot 3H_2O$. На моно-кристалле меднорудянского петерсита-(Y) впервые решена кристаллическая структура собственно редкоземельного фосфата со структурным типом миксита, $R_1 = 2.5\%$. Минерал гексагональный, пространственная группа $P6_3/m$, $a = 13.2348(4)$, $c = 5.8574(2)$ Å, $V = 888.53(6)$ Å³, $Z = 2$. В целом петерсит-(Y) изоструктурен арсенатам группы миксита, однако в нем обнаружена ранее неизвестная для представителей этого структурного типа кристаллохимическая особенность: в широких каналах (туннелях) зафиксированы октаэдрические кластеры $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$. Впервые опубликована порошковая рентгенограмма фосфатного члена группы миксита, однозначно проиндицированная на основе структурных данных.

Ключевые слова: петерсит-(Y), группа миксита, фосфат меди и редкоземельных элементов, кристаллическая структура, зона окисления, Меднорудянское месторождение, Средний Урал

DOI: 10.31857/S0869605523020090, **EDN:** TCMOWY

ВВЕДЕНИЕ

Группа миксита объединяет 12 природных гексагональных арсенатов и фосфатов, имеющих, в зависимости от заряда A -катиона, общую формулу $A^{3+}Cu_6(T^{5+}O_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ или $A^{2+}Cu_6(T^{5+}O_4)_2(T^{5+}O_4OH)(OH)_6 \cdot 3H_2O$, где видообразующие компоненты таковы: $T = As, P$; $A^{3+} = REE, Bi, Al$; $A^{2+} = Ca, Pb$. Эти минералы

имеют гипергенное происхождение и находятся в зоне окисления различных объектов, содержащих первичную медную минерализацию. Арсенатные представители этой группы, хотя и встречаются как правило в малых количествах, к очень редким минералам не относятся (Dietrich et al., 1969; Sarp et al., 1981; Olmi et al., 1991; Sejkora, Srein, 1995; Kunov et al., 2002; Walenta, 2003; Walenta, Theye, 2005; Pekov et al., 2011; Касаткин и др., 2014), тогда как фосфатные ее члены весьма редки в природе. В группе миксита известно четыре фосфата, которые различаются по видообразующему A -катиону: петерсит-(Y) (“родоначальник” фосфатной подгруппы в группе миксита, $A^{3+} = Y$: Peacor, Dunn, 1982; Okamoto et al., 1988), петерсит-(Ce) ($A^{3+} = Ce$: Morrison et al., 2016), петерсит-(La) ($A^{3+} = La$: Nishio-Hamane et al., 2020) и кальциопетерсит ($A^{2+} = Ca$: Sejkora et al., 2005; Biagioni et al., 2011).

Минералы группы миксита принято считать изоструктурными друг другу, однако вопросы кристаллохимии сколь-либо разработаны только для арсенатных членов группы с трехвалентными видообразующими катионами – изучены кристаллические структуры миксита ($A^{3+} = Bi$: Mereiter, Preisinger, 1986), агардита-(Y) ($A^{3+} = Y$: Aruga, Nakai, 1985; Morrison et al., 2013), агардита-(Ce) ($A = Ce^{3+}$: Hess, 1983; Aksenov et al., 2018) и ряда их синтетических аналогов (Miletich et al., 1997; Golubev et al., 2020). Некоторые аспекты кристаллохимии минералов группы миксита остаются не вполне ясными, например, для не изученного в структурном аспекте гоудейита $AlCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ не очень понятна специфика вхождения Al в позицию, где во всех других членах группы размещаются только намного более крупные катионы – REE^{3+} , Bi^{3+} , Ca, Pb^{2+} . Что же касается фосфатной подгруппы, то структурные данные (и то не очень высокого качества) получены только для минерала с двухвалентным видообразующим A -катионом – кальциопетерсита (Biagioni et al., 2011)¹, тогда как редкоземельные фосфаты – собственно петерситы – до настоящего времени оставались в структурном отношении неизученными. Найти в литературе какие-либо сведения о синтетических микситподобных фосфатах нам вообще не удалось.

Настоящая работа посвящена минералогической и кристаллохимической характеристике петерсита-(Y) – минерала с формулой конечного члена $YCu_6(PO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ – из зоны окисления Меднорудянского месторождения на Среднем Урале. Это первая находка фосфатного представителя группы миксита на территории России и первые данные о структуре собственно редкоземельного фосфата из этой группы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение микроморфологии и первичное определение химического состава меднорудянского петерсита-(Y) выполнено методом сканирующей электронной микроскопии в двух лабораториях. В Научно-исследовательской и испытательной лаборатории вещественного состава пород и руд (НИИЛ ВСПиР) Уральского государственного горного университета (УГГУ) исследования проводились с помощью электронного микроскопа VEGA LMS фирмы TESCAN с приставкой для энергодисперсионного анализа Xplore30 (Oxford Instruments) с программным обеспечением Aztec Live (аналитик И.А. Власов). В Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ морфология и химический состав минерала изучались нами с использованием электронного микроскопа Jeol IT-500, оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments). Количественные анализы выполнялись при 20 кВ и 0.7 нА, зонд был расфокусирован до площадки 3×3 мкм во избежание повреждения минерала в процессе анализа. Использовались следующие

¹ Надо отметить, что в ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) и других крупных базах данных, содержащих информацию о кристаллических структурах минералов, эти данные отсутствуют.

Таблица 1. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры петерсита-(Y)**Table 1.** Crystal parameters, data collection and structure refinement details of petersite-(Y)

Размеры кристалла, мм	0.005 × 0.005 × 0.1
Сингония, пространственная группа	Гексагональная, $P6_3/m$
a, c (Å), V (Å ³), Z	13.2348(4), 5.8574(2), 888.53(6), 2
Дифрактометр	XtaLAB Synergy, детектор HyPix
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Температура, К	293(2)
$2\Theta_{\max}$, °	60
Рефлексы измеренные/независимые	11 528, 944
Независимые рефлексы $I > 2\sigma(I)$	857
$F(000)$	920
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.038, 0.018
Диапазон сканирования	$h - 18 \rightarrow 14; k - 17 \rightarrow 18; l - 8 \rightarrow 8$
Метод уточнения структуры	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	70
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR_2, S = GoF$	0.025, 0.053, 1.086
Параметры уточнения атомов водорода	Полное уточнение всех параметров
Остаточная электронная плотность (e Å ⁻³)	min -0.62, max 0.71

стандарты: Ca – диопсид; Cu – CuFeS₂; Y – Y; индивидуальные $Ln - LnPO_4$ ($Ln = La, Nd, Dy$); P – GaP; As – InAs. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Порошковое рентгенографическое исследование петерсита-(Y) выполнено нами также в двух лабораториях. В УГГУ дебаеграмма получена фотометодом на установке УРС-55 в камере РКД-57.3 (излучение FeK α + β , напряжение 30 кВ, ток 10 мА). В ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ порошковая дебаеграмма получена на дифрактометре Rigaku R-Axis Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монохроматизированное CoK α -излучение; геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127.4$ мм, экспозиция 15 мин); интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).

В том же РЦ СПбГУ получены монокристалльные рентгенодифракционные данные для меднорудянского петерсита-(Y). Съемка выполнена на монокристалльном дифрактометре Rigaku-Oxford Diffraction XtaLab Synergy-S. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры петерсита-(Y) приведены в табл. 1. Интегрирование полученного массива данных производилось в программном пакете CrysAlis Pro v. 41.118a (Rigaku-OD). Расшифровка и уточнение кристаллической структуры выполнены с использованием программного комплекса SHELX-2018 (Sheldrick, 2015), интегрированного в графическую оболочку Olex2 v.1.5 (Dolomanov et al., 2009).

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕДНОРУДЯНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ И ИСТОРИИ НАХОДКИ ПЕТЕРСИТА-(Y)

Меднорудянское месторождение меди, железа и поделочного малахита расположено в черте города Нижний Тагил. В геологическом отношении оно находится на юж-

ном продолжении Восточной зоны Высокогорского скарнового месторождения железных руд. Месторождение локализовано в субмеридиональной тектонической зоне и находится в антиклинальной складке, опрокинутой на запад. Залежь первичных руд скарнового типа залегает в тектонической зоне согласно. По простирацию она прослежена на 700 м, а по падению до 350 м; мощность ее в средней части достигает 40 м. В верхней части месторождения рудная залежь сильно окислена (Вертушков и др., 1976).

Отработка медных руд здесь была начата в 1762 г., но производилась в тот период нерегулярно из-за большого притока воды. Планомерная разработка Меднорудянского месторождения шахтным способом приходится на XIX век, уже в первой половине которого оно обрело всемирную славу благодаря находкам выдающихся по размерам скоплений высококачественного малахита. На то время это было крупнейшее в мире месторождение поделочного малахита. В 1835 г. в шахте Надежная на глубине 36 сажен была встречена гигантская малахитовая “глыба”, масса которой, по оценке П.В. Еремеева, составляла около 40 т. Этим малахитом сегодня можно любоваться в Исаакиевском соборе в Санкт-Петербурге и в целом ряде дворцов. В 1918 г. шахты были затоплены. С 1973 по 1988 г. месторождение отрабатывалось карьером, где шла добыча медных руд с попутным извлечением поделочного малахита. В самом начале XXI века из этого карьера добывали окисленные железные руды, а в настоящее время он законсервирован (Попов и др., 2015).

На протяжении длительной истории отработки Меднорудянского месторождения изучением его минералогии занимались многие отечественные и зарубежные исследователи. Этой теме посвящены десятки публикаций, детальный обзор которых дан в недавней обобщающей работе В.А. Попова с соавторами (2015). Почти половина из сотни описанных на месторождении минералов относится к гипергенным. Нельзя не отметить, что как минералогический объект Меднорудянское месторождение получило известность именно благодаря богатству и разнообразию гипергенной минерализации, и в первую очередь медной. Здесь впервые описаны брошантит (1824) и делафоссит (1873), а особенно разнообразны гипергенные фосфаты. Среди них наиболее знамениты псевдомалахит и либетенит, прекрасные образцы которых украшают коллекции всего мира. Все редкоземельные минералы, известные на месторождении, также являются представителями этого химического класса. В составе эндогенных парagenезисов здесь были встречены монацит-(Ce) и монацит-(La), а в зоне окисления — черчит-(Y) и рабдофан-(La). Эти два гипергенных водных фосфата найдены в виде мелких выделений в агрегатах малахита и, предположительно, планшеита (Попов и др., 2015).

В период 1988–1991 гг. Нейвинской партией производственного геологического объединения “Уралкварцсамоцветы” со дна карьера на Меднорудянском месторождении были пройдены три штольни для добычи малахита. Их проходка столкнулась с рядом трудностей: высокая обводненность, присутствие крепи старых горных выработок, обилие пластичных глинистых пород. Одна из штолен обвалилась, другая была остановлена по техническим причинам. Все это время работала только первая штольня, пройденная в западном направлении и вышедшая к началу 1991 г. к известнякам, где и было встречено гнездо плисового малахита. В этот период на склад коллекционного сырья бывшей 101-й экспедиции был доставлен богатый материал с малахитом и хризokolлой. Некоторые эффектные образцы попали в частные коллекции и сохранились до настоящего времени. В одном из них нами и обнаружен описываемый в настоящей статье минерал.



Рис. 1. Пучки, кустообразные и веерообразные сростки игольчатых кристаллов петерсита-(Y) бледно-бирюзового цвета между густо-зелеными сферолитами и пучками кристаллов малахита на голубовато-белой корочке опала. Меднорудянское месторождение. Фото И.С. Костылева.

Fig. 1. Sprays and bush- and fan-like clusters of light turquoise-colored acicular crystals of petersite-(Y) between deep green spherulites and bunches of malachite crystals on bluish-white opal crust. Mednorudnyanskoye deposit. Photo by I.S. Kostylev.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ, МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕТЕРСИТА-(Y)

Петерсит-(Y) найден в штуде брекчированной сильно выветрелой породы, трещины и полости в которой частично или полностью заполнены голубой или зеленой хризоколлой с пленками рансьеита и тонкими корочками малахита. В полостях хризоколлы с поверхности покрыта бледно-голубой или беловатой тонкой корочкой опала с редкими трещинами дегидратации, открытыми или же заполненными малахитом. В некоторых участках на ее поверхности присутствуют мелкие (до 0.3 мм в поперечнике) белесые почки опала. На опал нарастают малахит и петерсит-(Y). Призматические кристаллы густо-зеленого малахита длиной до 0.5 мм, нередко расщепленные, располагаются по отдельности или, чаще, собраны в пучки и радиальные сферолиты (полусферолиты). Между ними находятся сростки кристаллов петерсита-(Y) (рис. 1). Они в одних случаях врастают в агрегаты малахита, а в других (реже) нарастают на отдельные кристаллы, сростки кристаллов и сферолиты этого карбоната (рис. 1, 2, а). Можно заключить, что образование малахита и петерсита-(Y) происходило близкоодновременно, причем кристаллизация петерсита-(Y) продолжалась и после того, как малахит закончил свой рост. Оба этих минерала возникли после отложения хризоколлы и опала.

Петерсит-(Y) образует длиннопризматические, а чаще игольчатые кристаллы с шестигугольным сечением. Длина их достигает 0.5 мм, а толщина варьирует от 1 до 7 мкм. Боковые грани — грани гексагональной призмы — гладкие, а головки кристаллов как

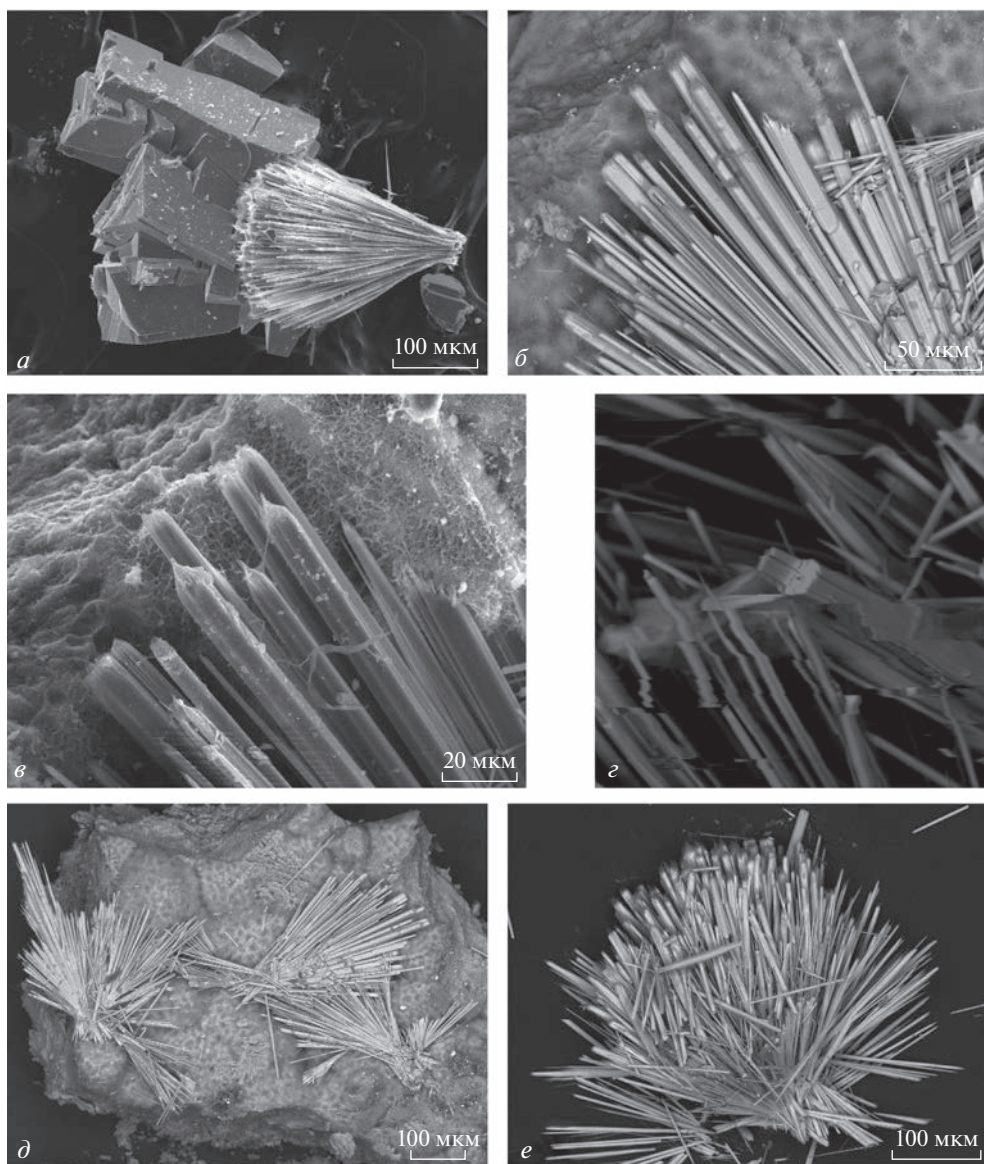


Рис. 2. Морфология кристаллов и агрегатов петерсита-(Y) из Меднорудянского месторождения: *a* – пучок игольчатых кристаллов на сростке призматических кристаллов малахита; *б, в, д* – пучки кристаллов на корочках опала; *е* – параллельный сросток сильно вытянутых гексагонально-призматических субиндивидов, формирующий “совокупный” длиннопризматический кристалл с шестиугольным поперечным сечением (скол поперек главной оси; ширина кадра 0.1 мм); *e* – кустообразный сросток игольчатых кристаллов. СЭМ-изображения во вторичных (*a, в, з*) и отраженных (*б, д, е*) электронах.

Fig. 2. Morphology of crystals and aggregates of petersite-(Y) from the Mednorudnyanskoe deposit: *a* – bunch of acicular crystals on cluster of prismatic malachite crystals; *б, в, д* – sprays of crystals on opal crust; *е* – parallel intergrowth of strongly elongated hexagonal prismatic sub-individuals which form a “joint” long-prismatic crystal with hexagonal cross section (FOV width: 0.1 mm); *e* – bush-like cluster of acicular crystals. SEM images, SE (*a, в, з*) and BSE (*б, д, е*) modes.

правило образованы плохо (рис. 2, б, в). Сколь-либо четко выраженные грани тупой гексагональной дипирамиды наблюдаются лишь в редких случаях (рис. 2, б: видны два таких кристалла в правой части снимка), обычно же кристаллы оканчиваются грубой зазубренной остроугольной вершиной или параллельным, а иногда сходящимся пучком тонких игл или волокон — типичный результат многоглавого роста (рис. 2, б, в). На поперечном сколе некоторых относительно толстых кристаллов видно, что они, по сути, представляют собой параллельные сростки нескольких субиндивидов, сохраняющих общую гексагональную симметрию (рис. 2, г). Возможно, в этом и заключается причина того, что вершины кристаллов демонстрируют многоглавый рост. Иногда такие сростки имеют циклический характер, а на гранях гексагональной призмы “совокупного” кристалла просматривается параллельная [001] линия срастания субиндивидов. Она визуально напоминает двойниковый шов, и можно было бы предположить здесь поворотный двойник с осью [001]. Однако монокристалльная дифракционная картина не показывает признаков двойникового, так что скорее всего субиндивиды срастаются в параллельном положении. Для уверенного ответа на этот вопрос требуются более детальные исследования.

По отдельности иголки петерсита-(Y) в изученных образцах встречаются редко. Обычно они собраны в пучки, кустообразные или веерообразные сростки, полусферолиты с “пушистой” поверхностью (рис. 1, 2, а, д, е).

Цвет меднорудянского петерсита-(Y) варьирует от бледно-голубого (мелкие иглы почти бесцветны) с шелковистым отливом до достаточно яркого бирюзово-голубого, иногда с зеленоватым оттенком. Насыщенность окраски агрегата обычно зависит от того, насколько плотно прилегают друг к другу слагающие его кристаллы: как правило, самый яркий цвет наблюдается у основания пучков, где они тесно срастаются. Блеск здесь стеклянный, а в “распушенной” части агрегатов шелковистый.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав меднорудянского петерсита-(Y) таков (мас. %; содержание H_2O вычислено по стехиометрии): CaO 1.48, CuO 52.65, Y_2O_3 7.34, La_2O_3 2.51, Nd_2O_3 1.01, Dy_2O_3 0.19, P_2O_5 23.05, As_2O_5 0.62, $H_2O_{выч}$ 11.85, сумма 100.70. Эмпирическая формула, рассчитанная на $O_{12}(OH)_6$ при $3H_2O$: $(Y_{0.59}Ca_{0.24}La_{0.14}Nd_{0.05}Dy_{0.01})_{\Sigma 1.03}Cu_{6.04}(P_{2.96}As_{0.05})_{\Sigma 3.01}O_{12}(OH)_6 \cdot 3H_2O$. Таким образом, минерал здесь представлен разновидностью, содержащей существенную примесь Ca и небольшую примесь As . В составе редкоземельных элементов у меднорудянского петерсита-(Y) значительно преобладает Y , содержание которого втрое (в атомных количествах) превышает суммарную концентрацию лантаноидов. Среди последних доминирует La , ощутимо содержание Nd , а количество Ce оказалось ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом. Не вызывает сомнения, что это является следствием сильно окислительных условий минералообразования в зоне гипергенеза, которые привели к переходу Ce^{3+} в Ce^{4+} и отделению его от REE^{3+} .

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Порошковые рентгенограммы меднорудянского петерсита-(Y), полученные в обеих лабораториях, близки как между собой, так и к ранее опубликованным порошковым рентгенограммам минералов группы миксита (см., например: Dietrich et al., 1969; Peacor, Dunn, 1982; Pekov et al., 2011; Morrison et al., 2016). В табл. 2 приведена рентгенограмма, снятая нами на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II, в сравнении с порошковой рентгенограммой, опубликованной авторами первого описания петерсита-(Y) (Peacor, Dunn, 1982), и вычисленные из этих данных параметры элементарных ячеек. Результаты определения структуры меднорудянского минерала (см. ниже) позволили рассчитать интен-

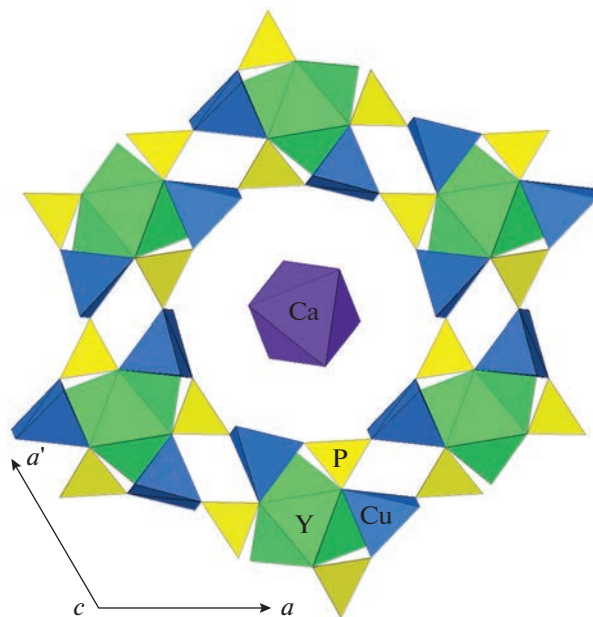


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры петерсита-(Y), проекция на плоскость (001): поперечное сечение туннеля, стенки которого сложены полиэдрами $[\text{CuO}_3(\text{OH})_2]$ (синие), $[\text{YO}_9]$ (зеленые) и $[\text{PO}_4]$ (желтые). Осевая часть туннеля частично заполнена акватированными катионами кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (фиолетовый октаэдр).

Fig. 3. A fragment of the crystal structure of petersite-(Y), the (001) projection: cross-section of the tunnel with the walls composed of polyhedra $[\text{CuO}_3(\text{OH})_2]$ (blue), $[\text{YO}_9]$ (green) and $[\text{PO}_4]$ (yellow). An axial zone of the tunnel is partially populated with aquated calcium cations $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (violet octahedron).

сивности рефлексов порошковой рентгенограммы, которые оказались в очень хорошем соответствии с экспериментально полученными значениями, и на этом основании удалось впервые для фосфатов группы миксита однозначно проиндцировать все эти рефлексы (табл. 2).

Координаты атомов, параметры их тепловых смещений и длины межатомных связей в кристаллической структуре петерсита-(Y) приведены в табл. 3, 4 и 5. Как и у других минералов группы миксита, основа структуры петерсита-(Y) – бесконечные цепочки квадратных пирамид $[\text{CuO}_3(\text{OH})_2]$, вытянутые вдоль оси c . Медные полиэдры связаны общими ребрами между собой и с девятивершинниками $[\text{AO}_9]$, где $A = (\text{Y}, \text{Ln})$, а общими вершинами – с тетраэдрами $[\text{PO}_4]$. В целом структура представляет собой ажурный каркас из широких туннелей, вытянутых вдоль $[001]$ (рис. 3).

Традиционно считается, что в минералах группы миксита эти туннели заполнены только молекулами воды, однако анализ кристаллической структуры меднорудянского петерсита-(Y) выявил присутствие в туннелях октаэдрических кластеров $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_6]$, где X означает неопределенную электронную плотность. Расстояние $X\text{—O}$ до атома кислорода молекулы воды WO1 составляет $2.29(2) \text{ \AA}$ (табл. 5), что лежит в пределах нормальной длины связи Ca—O катиона Ca^{2+} , координированного молекулами воды. Уточнение кристаллической структуры со свободной заселенностью Ca в позиции X дало содержание Ca в этой позиции, равное $0.13(1)$ атома на вышеприведенную фор-

Таблица 2. Результаты расчета порошковых рентгенограмм (d в Å) и параметры элементарной ячейки петерсита-(Y)**Table 2.** Powder X-ray diffraction data (d in Å) and unit-cell parameters of petersite-(Y)

Меднорудянокое месторождение (наши данные)				Лаурель Хилл, Нью Джерси, США (Peacor, Dunn, 1982)		hkl
$I_{\text{изм}}, \%$	$d_{\text{изм}}$	$I_{\text{выч}}, \%*$	$d_{\text{выч}}^*$	$I_{\text{изм}}, \%$	$d_{\text{изм}}$	
100	11.47	100	11.462	100	11.6	100
0.5	6.62	1	6.617			110
33	4.338	29	4.332	50	4.36	210
6	4.101	5	4.096	10	4.12	201
6	3.825	6	3.821	10	3.84	300
14	3.488	13	3.483	40	3.49	211
5	3.313	4	3.309	10	3.32	220
8	3.183	7	3.179	5	3.19	310
0.5	2.929	0.5	2.929			002
13	2.872	5, 11	2.881, 2.865	40	2.877	221, 400
4	2.798	4	2.794	10	2.805	311
4	2.678	3	2.681	10	2.687	112
9	2.633	9	2.629	15	2.634	320
1	2.577	1	2.574			401
11	2.505	12	2.501	30	2.509	140
20	2.430	27	2.427	60	2.433	122
3	2.402	3	2.399	1	2.411	231
1	2.302	0.5	2.300			141
3	2.196	4	2.193	5	2.197	222
2	2.169	1.5	2.166			420
3	2.159	2	2.154	2	2.161	132
4	2.061	3	2.059	2	2.061	150
3	2.051	2	2.048			402
2	2.035	2	2.032			241
5	1.960	7	1.957	20	1.961	232
0.5	1.928	0.5	1.925			103
0.5	1.905	0.5	1.902			142
1	1.887	1.5	1.884	1	1.888	430
0.5	1.851	0.5	1.848			203
0.5	1.808	1	1.805			502
1.5	1.797	1.5	1.794			431
1	1.782	1.5	1.780			123
4	1.765	5	1.762	10	1.767	332
7	1.745	1, 9	1.748, 1.742	20	1.742	160, 242
5	1.687	6	1.684	15	1.687	152
3	1.657	3	1.654	2	1.659	440
1.5	1.640	1.5	1.637			350
3	1.603	4	1.600	5	1.603	602

Таблица 2. Окончание

Меднорудянское месторождение (наши данные)				Лаурель Хилл, Нью Джерси, США (Peacor, Dunn, 1982)		<i>hkl</i>
<i>I</i> _{изм} , %	<i>d</i> _{изм}	<i>I</i> _{выч} , %*	<i>d</i> _{выч} *	<i>I</i> _{изм} , %	<i>d</i> _{изм}	
1.5	1.588	0.5, 1	1.589, 1.585			260, 342
1.5	1.580	1.5	1.577	1	1.583	531
2	1.558	3	1.555	5	1.559	252
0.5	1.536	0.5	1.534			261
2	1.521	2	1.518	2	1.523	170
3	1.503	3	1.501	5	1.505	612
2	1.466	3	1.464	5	1.466	004
1	1.454	1	1.453			104
3	1.443	4	1.440	5	1.444	442
1	1.432	0.5, 1	1.433, 1.429			800, 532
2	1.402	2	1.400	5	1.403	720
1	1.390	2	1.387	2	1.394	214
0.5	1.365	0.5, 0.5	1.367, 1.362			304, 271
0.5	1.359	1	1.356			343
0.5	1.350	1	1.348			172
0.5	1.343	0.5	1.341			810
1	1.316	1	1.315			640
0.5	1.307	1.5	1.304			404
1	1.291	1	1.290			730
0.5	1.282	1.5	1.279			234
2	1.266	3, 1.5	1.264, 1.263	15	1.265	414, 272
Параметры гексагональной элементарной ячейки						
13.257(2)		13.2348(4)		13.288(5)		<i>a</i> , Å
5.869(1)		5.8574(2)		5.877(5)		<i>c</i> , Å
893.3(4)		888.53(6)		898.6(8)		<i>V</i> , Å ³

Примечание. * Вычислено для CoK α -излучения из структурных данных, полученных на монокристалле; включены только рефлексы с $I \geq 0.5\%$.

му (табл. 3). Из полученных результатов можно заключить, что по крайней мере часть кальция в составе изученного петерсита-(Y) находится в туннелях кристаллической структуры в виде октаэдров $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (рис. 3). Можно предположить, что аналогичная позиция кальция есть и в ранее описанном кальциопетерсита, в структуре которого один из максимумов электронной плотности приписывается молекуле воды (W3), находящейся в октаэдрическом окружении атомов кислорода других молекул воды, занимающих позицию W2 (Biagioni et al., 2011).

Отметим, что акватированные катионы двухвалентных металлов — известное явление в туннельных гексагональных структурах. Классическим примером в минералах можно считать октаэдр $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, установленный во всех теллуритах группы земаннита, имеющих общую формулу $\text{Mg}_{0.5}[\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}(\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_3] \cdot 3\text{--}4.5\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$, а $\text{Me}^{3+} = \text{Mn}, \text{Fe}$ (см. Pekov et al., 2018; Missen et al., 2021 и ссылки в этих работах).

Таблица 3. Координаты атомов, изотропные параметры их теплового смещения ($\text{\AA}^2$) и заселенность позиций в кристаллической структуре петерсита-(Y)**Table 3.** Fractional atomic coordinates, isotropic thermal displacement parameters of atoms ($\text{\AA}^2$) and site occupancies in the crystal structure of petersite-(Y)

Позиция	x	y	z	U_{iso}	Заселенность*
$A(2c)$	$2/3$	$1/3$	$1/4$	0.00703(17)	$\text{Y}_{0.93}\text{La}_{0.07}$
Cu ($12i$)	0.58712(3)	−0.09690(2)	0.49686(4)	0.01063(11)	
P ($6h$)	0.65608(6)	0.14950(6)	$3/4$	0.00590(16)	
O1 ($6h$)	0.6093(2)	0.01466(19)	$3/4$	0.0107(4)	
O2 ($6h$)	0.5529(2)	−0.1984(2)	$3/4$	0.0124(5)	
O3 ($6h$)	0.79244(19)	0.2099(2)	$3/4$	0.0108(4)	
O4 ($6h$)	0.6367(2)	0.0108(2)	$1/4$	0.0104(4)	
O5 ($12i$)	0.61222(14)	0.17966(14)	0.9663(3)	0.0118(3)	
Ca ($2b$)	0	0	$1/2$	0.08(1)	0.13(1)
OW1 ($12i$)	0.1708(16)	0.1445(16)	0.848(4)	0.22(2)	0.56(4)
OW2 ($12i$)	0.152(5)	0.151(4)	0.434(11)	0.45(4)	0.44(4)
H2 ($6h$)	0.585(5)	−0.237(5)	$3/4$	0.041(16)	
H4 ($6h$)	0.599(4)	0.034(4)	$1/4$	0.019(13)	

Примечание. * Свободно уточненная заселенность позиции с использованием структурных факторов рассеяния атомов Y и La.

Таблица 4. Анизотропные параметры теплового смещения ($\text{\AA}^2$) в кристаллической структуре петерсита-(Y)**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) in the crystal structure of petersite-(Y)

Позиция	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
A	0.0078(2)	0.0078(2)	0.0055(2)	0.00390(10)	0	0
Cu	0.01755(17)	0.00888(15)	0.00474(16)	0.00607(11)	0.00082(10)	0.00049(9)
P	0.0065(3)	0.0060(3)	0.0044(3)	0.0024(3)	0	0
O1	0.0168(11)	0.0062(10)	0.0063(10)	0.0037(9)	0	0
O2	0.0225(12)	0.0104(10)	0.0074(10)	0.0105(10)	0	0
O3	0.0076(10)	0.0126(10)	0.0090(10)	0.0027(9)	0	0
O4	0.0139(11)	0.0084(10)	0.0086(10)	0.0053(9)	0	0
O5	0.0115(7)	0.0140(7)	0.0098(7)	0.0063(6)	0.0010(6)	−0.0022(6)
Ca	0.050(9)	0.050(9)	0.12(3)	0.025(4)	0	0

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В зоне окисления знаменитого Меднорудянского месторождения меди, железа и подолочного малахита на Среднем Урале установлен петерсит-(Y) $\text{YCu}_6(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Это первая находка фосфатного члена группы миксита в России.

Меднорудянский петерсит-(Y) представлен Ca- и As-содержащей разновидностью. Среди редкоземельных элементов в нем существенно преобладает иттрий, концентрация которого втрое (в атомных количествах) превышает суммарное содержание лантаноидов ($\text{La} > \text{Nd} \gg \text{Dy}$). Количество церия в этом минерале ничтожно — ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом, что однозначно объясняется сильно

Таблица 5. Избранные межатомные длины связей (Å) в кристаллической структуре петерсита-(Y)
Table 5. Selected interatomic bond lengths (Å) in the crystal structure of petersite-(Y)

A–O2	2.538(3) × 3
A–O5	2.4397(17) × 6
Cu–O1	2.0077(15)
Cu–O2	1.8971(15)
Cu–O3	2.0371(16)
Cu–O4	1.9022(15)
Cu–O5	2.3027(17)
P–O1	1.569(2)
P–O3	1.5667(19)
P–O5	1.5268(14) × 2
Ca–OW1	2.29(2) × 6
Ca–OW2	2.04(4) × 6

окислительными условиями образования, в результате чего Ce^{3+} перешел в Ce^{4+} и отделился от REE^{3+} .

На монокристалле, извлеченном из меднорудянского образца, впервые определена кристаллическая структура фосфата группы миксита с видообразующим редкоземельным A-катионом. Также впервые установлена возможность вхождения, пусть и в небольшом количестве, крупного катиона (Ca) в широкий канал в структуре типа миксита. Это объясняет некоторый общий избыток катионов металлов в эмпирической формуле минерала и позволяет добавить к уже известной для этих минералов схеме гетеровалентного изомеризма $A^{2+} + (\text{TO}_3\text{OH})^{2-} \rightarrow A^{3+} + (\text{TO}_4)^{3-}$ новую схему: $2A^{2+} + (A')^{2+} \rightarrow 2A^{3+} + \text{H}_2\text{O}^0$.

Впервые публикуется порошковая рентгенограмма фосфатного члена группы миксита, однозначно проиндцированная с опорой на структурные данные.

Многие кристаллы меднорудянского петерсита-(Y), внешне выглядящие как сильно вытянутые вдоль главной оси гексагональные призмы, на самом деле представляют собой сложные параллельные сростки нескольких субиндивидов такой же формы, но более тонких. Не исключено присутствие в этих сростках поворотных двойников с осью [001], но убедительных доказательств этому не обнаружено.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны И.С. Костылеву и И.А. Власову, сделавшим ряд микрофотографий. Электронно-зондовые исследования проводились на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ. Исследование микроморфологии и первичное определение состава петерсита-(Y) проведено в рамках реализации федеральной программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” (ФГБОУ ВО “Уральский государственный горный университет”, соглашение № 075-15-2021-1216).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Записки РМО. 2017. Ч. 146. Вып. 3. С. 104–107.

Вертушков Г.Н., Веретенникова Т.Ю., Мазурин К.П. Месторождения малахита в окрестностях Нижнего Тагила / Минералогия и петрография Урала. Свердловск: Изд. СГИ, 1976. Вып. 124. С. 3–21.

Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашил Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // Минер. альманах. **2014**. Т. 19. Вып. 2. С. 94–137.

Попов В.А., Попова В.И., Блинов И.А., Пономарев В.С. Минералы Меднорудянского месторождения (Средний Урал) // Минер. альманах. **2015**. Т. 20. Вып. 3. С. 128.

Petersite-(Y) from the Mednorudyanskoe Deposit (Middle Urals, Russia) and Its Crystal Structure

S. G. Sustavov^{a,*}, S. N. Britvin^b, V. O. Yapaskurt^c, D. A. Kleimenov^d, and I. V. Pekov^c

^aUral State Mining University, Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry, Yekaterinburg, Russia

^bSaint Petersburg State University, Department of Crystallography, Saint-Petersburg, Russia

^cMoscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

^dUral Geological Museum, Yekaterinburg, Russia

*e-mail: sustavov.s@ursmu.ru

Petersite-(Y) was found in the oxidation zone of the Mednorudyanskoe deposit (Middle Urals). The mineral occurs as light blue acicular hexagonal crystals up to 0.5 mm long and up to 7 μm thick, usually combined in bunches. Associated minerals are malachite, chrysocolla, opal, and rancieite. This is the first find of a mixite-group phosphate mineral in Russia. The chemical composition of the studied petersite-(Y) (electron-microprobe data, H_2O content is calculated by stoichiometry, wt %) is: CaO 1.48, CuO 52.65, Y_2O_3 7.34, La_2O_3 2.51, Nd_2O_3 1.01, Dy_2O_3 0.19, P_2O_5 23.05, As_2O_5 0.62, H_2O 11.85, total 100.7. The empirical formula is $(\text{Y}_{0.59}\text{Ca}_{0.24}\text{La}_{0.14}\text{Nd}_{0.05}\text{Dy}_{0.01})_{\Sigma 1.03}\text{Cu}_{6.04}(\text{P}_{2.96}\text{As}_{0.05})_{\Sigma 3.01}\text{O}_{12}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The crystal structure of a mixite-type phosphate with species-defining *REE* was first studied on the single crystal extracted from this specimen, $R_1 = 2.5\%$. The mineral is hexagonal, space group $P6_3/m$, $a = 13.2348(4)$, $c = 5.8574(2)$ Å, $V = 888.53(6)$ Å³, and $Z = 2$. In general, petersite-(Y) is isotypic to mixite-group arsenates, however, it has a crystal chemical feature earlier unknown for representatives of the mixite structure type: the presence of the octahedral $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ clusters in wide channels. The powder X-ray diffraction pattern reliably indexed based on the crystal-structure data is first reported for a mixite-type phosphate.

Keywords: petersite-(Y), mixite group, copper and rare-earth elements phosphate, crystal structure, oxidation zone, Mednorudyanskoe deposit, Middle Urals

REFERENCES

- Aksenov S.M., Chukanov N.V., Göttlicher J., Möckel S., Varlamov D., Van K.V., Rastsvetaeva R.K. New insights into the crystal chemistry of agardite-(Ce): refinement of the crystal structure, hydrogen bonding, and epitaxial intergrowths with the Sb-analogue of auriacusite. *Phys. Chem. Miner.* **2018**. Vol. 45. P. 39–50.
- Aruga A., Nakai I. Structure of Ca-rich agardite, $(\text{Ca}_{0.40}\text{Y}_{0.31}\text{Fe}_{0.09}\text{Ce}_{0.06}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})\text{Cu}_{6.19}[(\text{AsO}_4)_{2.42}(\text{HAsO}_4)_{0.49}](\text{OH})_{6.38} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **1985**. C41. P. 161–163.
- Biagioni C., Bonaccorsi E., Orlandi P. Occurrence and crystal structure of calciopetersite from Monte Beni (Firenzuola, Florence, Tuscany, Italy). *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Memorie*. **2011**. Vol. 116. P. 17–22.
- Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russia Miner. Soc.)* **2017**. Vol. 146. N 3. P. 104–107 (in Russian).
- Dietrich J.E., Orliac M., Permingeat F. L'agardite, une nouvelle espèce minérale, et le problème du chlorotile. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **1969**. Vol. 92. P. 421–434.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339–341.
- Golubev A.M., Brücher E., Schulz A., Kremer R.K., Glaum R. La- and Lu-agardite – preparation, crystal structure, vibrational and magnetic properties. *Zeitschrift für Naturforschung B*. **2020**. Vol. 75. N 1–2. P. 191–199.
- Hess H. Die Kristallstruktur des Chlorotils, $\text{SECu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*SE* = seltene erdmétalle). *N. Jb. Miner. Mh.* **1983**. P. 385–392.

Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plášil J. Supergene minerals of Sherlova Gora. *Mineral. Almanac*. **2014**. Vol. 19. Iss. 3. P. 94–139.

Kunov A.Y., Nakov R.A., Stanchev C.D. First agardite-(Y), -(Nd), -(La) find in Bulgaria. *N. Jb. Miner. Mh.* **2002**. P. 107–116.

Mereiter K., Preisinger A. Kristallstrukturdaten der Wismutminerale Atelestite, Mixite, und Pucherit. In: *Anzeiger der Österreichische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Anzeiger*. **1986**. Bd. 123. P. 79–81.

Miletich R., Zemann J., Nowak M. Reversible hydration in synthetic mixite, $\text{BiCu}_6(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 3$): hydration kinetics and crystal chemistry. *Phys. Chem. Miner.* **1997**. Vol. 24. P. 411–422.

Missen O.P., Back M.E., Mills S.J., Roberts A.C., LePage Y., Pinch W.W., Mandarino J.A. Crystal chemistry of zemannite-group structures: III. Keystoneite, the Ni^{2+} -analogue of zemannite, and ferrotellurite discredited. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59. P. 355–364.

Morrison S.M., Domanik K.J., Origlieri M.J., Downs R.T. Agardite-(Y), $\text{Cu}_6^{2+}\text{Y}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **2013**. E69. i61–i62.

Morrison S.M., Domanik K.J., Yang H., Downs R.T. Petersite-(Ce), $\text{Cu}_6^{2+}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mixite-group mineral from Yavapai County, Arizona, USA. *Canad. Miner.* **2016**. Vol. 54. P. 1505–1511.

Nishio-Hamane D., Ohnishi M., Shimobayashi N., Momma K., Miyawaki R., Inaba S. Petersite-(La), a new mixite-group mineral from Ohgurusu, Kiwa, Kumano City, Mie Prefecture, Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2020**. Vol. 115. N 3. P. 286–295.

Okamoto A., Miyawaki R., Nakai I. Petersite from the Haiyama quarry, Shiga Prefecture, Japan. *Geosci. Mag.* **1988**. Vol. 37. P. 191–193.

Olmi F., Sabelli C., Trosit Ferroni R. A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). *N. Jb. Miner. Mh.* **1991**. P. 487–499.

Peacor D.R., Dunn P.J. Petersite, a REE and phosphate analog of mixite. *Amer. Miner.* **1982**. Vol. 67. N 9–10. P. 1039–1042.

Pekov I.V., Chukanov N.V., Zadov A.E., Voudouris P., Magganis A., Katerinopoulos A. Agardite-(Nd), $\text{NdCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from the Hilarion Mine, Lavrion, Greece: mineral description and chemical relations with other members of the agardite-zálesite solid-solution system. *J. Geosci.* **2011**. Vol. 56. P. 249–255.

Pekov I.V., Siidra O.I., Vlasov E.A., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Apletalin A.V. Ilirneyite, $\text{Mg}_{0.5}[\text{ZnMn}^{3+}(\text{TeO}_3)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Chukotka, Russia. *Canad. Miner.* **2018**. Vol. 56. P. 913–921.

Popov V.A., Popova V.I., Blinov I.A., Ponomarev V.S. Minerals of the Mednorudnyanskoe Deposit, Russia. *Mineral. Almanac*. **2015**. Vol. 20. Iss. 3. P. 128.

Sarp H., Bertrand J., Deferne J. Présence de Goudeyite, $\text{Cu}_6\text{Al}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dans des échantillons provenant de l'ancienne mine de Chessy (Rhône, France). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. **1981**. Vol. 61. P. 173–176.

Sejkora J., Šrein V. A contribution to crystal chemistry of mixite from localities in the Czech Massif. In: *Zprávy o geologických výzkumech v roce 1995*. **1995**. P. 153–155.

Sejkora J., Novotný P., Novák M., Šrein V., Berlepsch P. (2005) Calciopetersite from Domašov nad Bystřicí, northern Moravia, Czech Republic, a new mineral species of the mixite group. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 1393–1400.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. C71. P. 3–8.

Vertushkov G.N., Veretennikova T.Yu., Mazurin K.P. Malachite deposits in vicinity of Nizhniy Tagil. In: *Mineralogy and Petrography of Urals*. Sverdlovsk, **1976**. Vol. 124. P. 3–21 (in Russian).

Walenta K. Mineralien der Mixitgruppe aus dem Schwarzwald. *Erzgräber*. **2003**. Bd. 17. S. 46–51.

Walenta K., Theye Th. Plumboagardite, a new mineral of the mixite group from an occurrence in the Southern Black Forest, Germany. *N. Jb. Miner. Abh.* **2005**. Vol. 181. P. 219–224.