

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Щипалкина Надежда Васильевна

**СИЛИКАТЫ ЭКСГАЛЯЦИОННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ
АНАЛОГИ: ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ГЕНЕТИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических
наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель	–	Пеков Игорь Викторович, член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, профессор
Официальные оппоненты	–	Белоконева Елена Леонидовна, доктор химических наук, профессор, МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, профессор Бубнова Римма Сергеевна, доктор химических наук, Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, главный научный сотрудник Зеленский Михаил Евгеньевич, кандидат геолого-минералогических наук, Институт экспериментальной минералогии имени Д.С. Коржинского РАН, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «10» апреля 2020 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета МГУ.04.02 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, ГЗ МГУ, корпус «А», геологический факультет, аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/270617928>

Автореферат разослан «02» марта 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Е.Л. Белоконева

Актуальность темы исследования

Фумарольная минерализация на действующих и недавно потухших вулканах очень разнообразна, необычна и представляет большой интерес не только в минералогическом и кристаллохимическом отношении, но также с точки зрения неорганической и физической химии и, потенциально, прикладной химии. Своеобразие фумарольных минералов обусловлено тем, что они формируются при высоких температурах в сочетании с низким, атмосферным давлением и газовым транспортом вещества. Эта специфичность условий минералообразования позволяет говорить об особом генетическом типе, особой фумарольной формации, даже несмотря на незначительный в геологическом масштабе объем возникающей здесь минерализации. Изучение минералогии фумарольных отложений важно и с точки зрения понимания геохимии постмагматических систем. С другой стороны, целый ряд процессов в техносфере – как намеренно иницируемых в лабораторных или заводских условиях (высокотемпературный синтез многих веществ, получение полезных материалов), так и спонтанных (горение отвалов угледобывающих предприятий, высокотемпературные процессы в скоплениях отходов металлургических производств и т.п.) – протекает при физико-химических и временных параметрах, близких к параметрам минералообразования в фумарольных системах. Соответственно, последние можно рассматривать как природные модели при исследовании некоторых антропогенных систем. Таким образом, данные по минералогии, в особенности структурной и генетической, фумарольных образований представляют интерес для развития химических технологий и для решения экологических задач.

Фумарольным минералам посвящено немало публикаций, среди которых есть и ряд обобщающих работ (Zambonini, 1910; Набоко, 1959; Stoiber, Rose, 1974; Серафимова, 1979; Kodosky, Keskinen, 1990; Вергасова, Филатов, 1991; Papike et al., 1991; Russo, Punzo, 2004; Zelensky, Bortnikova, 2005; Mitolo et al., 2008; Чаплыгин, 2009; Campostrini et al., 2011; Balic-Zunic et al., 2016). Тем не менее, приходится констатировать, что степень разработанности вопросов минералогии фумарол явно недостаточна и изучены эти объекты весьма неравномерно. До сих пор считалось, что образование силикатов в целом нехарактерно для собственно фумарольного процесса. Это привело к тому, что природные эксгальационные силикаты оставались практически без внимания исследователей: сведений об их техногенных и синтетических аналогах, а также о родственных соединениях пока довольно мало.

Вулкан Толбачик на Камчатке – уникальная "природная лаборатория". Здесь находятся активные фумаролы окислительного типа с "рудной" (Cu, Zn, Pb, As, Se, Au и др.) геохимической специализацией, где на протяжении последних 45 лет, после Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг (Большое..., 1984), происходит интенсивное минералообразование в широком диапазоне температур (Меняйлов и др., 1980; Набоко, Главатских, 1983; Серафимова и др., 1988; Вергасова, Филатов, 1991, 1993, 2012, 2016; Серафимова, 1992; Кутузова и др., 2004; Вергасова и др., 2007; Ероцев-Шак, 2010). Минералы, образующиеся здесь, очень своеобразны и интересны с точки зрения кристаллохимии (Krivovich et al., 2013; Филатов и др., 2018; Pekov et al., 2018). Сегодня уже можно однозначно утверждать, что Толбачик – это главный, эталонный объект для фумарольных систем окислительного типа, "объект №1" в мире в отношении их минерального разнообразия и своеобразия, где установлено почти 350 минералов, включая 120 эндемичных видов (Пеков и др., 2020). В то же время, результаты работ последних лет показали, что здесь еще многое

требует исследования, в первую очередь – минералогия наиболее высокотемпературных эксгальационных парагенезисов, куда и входит большинство фумарольных силикатов.

Всё это обуславливает актуальность настоящей работы, выбор объектов и предметов исследования.

Цели и задачи исследования

Цели работы – (1) химическая и кристаллохимическая характеристика природных силикатов фумарольного происхождения и родственных им техногенных и синтетических соединений и (2) выявление закономерных связей между их химическим составом, кристаллохимическими особенностями и условиями образования.

Конкретные задачи работы можно определить следующим образом.

1. Комплексная характеристика силикатной минерализации, сформировавшейся в фумаролах окислительного типа, связанных с вулканом Толбачик (Камчатка).

2. Детальное исследование химического состава и выявление кристаллохимических особенностей силикатов природного и техногенного происхождения, возникших в результате газотранспортных реакций и содержащих значительные количества As, Cu, Zn, Ni, Sn, V, Mo, W; определение механизмов вхождения этих «рудных» компонентов в силикаты, относящиеся к разным структурно-топологическим типам (с основным акцентом на оливины, полевые шпаты и фельдшпатоиды).

3. Изучение кристаллохимии цепочечных силикатов (пироксенов, пироксеноидов, членов группы рёнита), формирующихся в результате газотранспортных реакций в природных (поствулканических) и техногенных системах, выявление особенностей изоморфизма и катионного упорядочения в них.

4. Установление закономерностей эволюции силикатной минерализации на фоне спада температуры в условиях кристаллизации из газа или при газовом метасоматозе (в основном на примере активной фумаролы Арсенатной, Толбачик).

5. Получение синтетических аналогов полевых шпатов и фельдшпатоидов, содержащих As, Mo, W, исследование их кристаллохимии и выявление характера влияния различных физических и химических факторов на особенности фазообразования в системах, где они кристаллизуются.

6. Анализ и обобщение полученных данных, выявление типоморфных особенностей силикатов, формирующихся в фумарольных и генетически родственных им системах.

Фактический материал и методы исследований, личный вклад автора

Автором изучена коллекция, состоящая из 369 образцов с фумарольными силикатами, которая была собрана исследовательской группой под руководством И.В. Пекова в ходе полевых работ 2012-2018 гг на фумарольных полях Толбачинского дола (Камчатка). Существенная часть этого материала отобрана лично автором, участвовавшей в полевых работах на Толбачике в 2016, 2017 и 2018 гг. Также изучены 12 образцов из метасоматически переработанных ксенолитов в лавах плейстоценового вулкана Беллерберг (Айфель, Германия) из коллекций В. Шюллера, Б. Тернеса, Н.В. Чуканова и И.В. Пекова и 17 образцов из техногенных объектов – горелых отвалов шахт Челябинского угольного бассейна (Ю. Урал) и шлаков Лавриона (Греция), которые были собраны И.В. Пековым. Документирование всех образцов, камеральная обработка материала и подготовка проб для инструментальных исследований выполнены автором. Эксперименты по синтезу алюмосиликатов с As, Mo, W (26 опытов) проведены автором под руководством А.Р. Котельникова.

Электронно-микроскопические исследования и определение химического состава образцов проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol 6480lv, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 и волноводисперсионным спектрометром INCA Wave-500, в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии Геологического факультета МГУ Н.Н. Кошляковой при участии автора. Изучение образцов методом *инфракрасной спектроскопии* (ИКС) выполнено автором на фурье-спектрометре ФС-02. *Спектры комбинационного рассеяния света* (КРС) сняты автором при комнатной температуре на спектрометре EnSpectr R532, оснащённым зелёным лазером с длиной волны 532 нм. *Термические исследования* двух синтетических образцов промежуточных членов системы $\text{Na}_8[(\text{Al}, \text{Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проводились Л.П. Мельчаковой на дериватографе Q-1500 D. Эти виды работ осуществлены на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ. Исследование образцов методом *порошковой рентгенографии* выполнено автором на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP-детектором (монохроматизированное $\text{CoK}\alpha$ -излучение, геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127.4$ мм) в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ. Кристаллические структуры пяти образцов уточнены автором методом Ритвельда. *Монокристалльные рентгеновские данные* получены на дифрактометрах Xcalibur S, оснащенных двухкоординатными CCD-детекторами, на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ и в ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, а также на дифрактометре Bruker SMART APEX2 CCD в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Расшифровка кристаллических структур восьми образцов методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа осуществлена автором.

Научная новизна

1. Впервые систематически исследована силикатная минерализация фумарольного происхождения: получены и обобщены минералогические, кристаллохимические и генетические данные о 31 силикате из эксгальций фумарол окислительного типа, связанных с вулканом Толбачик (Камчатка). Показано, что, несмотря на принадлежность большинства фумарольных силикатов к хорошо изученным группам, эти минералы здесь очень специфичны в химическом отношении и по составу примесных компонентов не имеют аналогов в других геологических формациях. Выявлены типохимические особенности фумарольных силикатов, установлено, что в этих условиях возможно вхождение существенных количеств As, Cu, Zn, Sn, Mo, W в оливин, гранат, пироксены, амфиболы, слюды, полевые шпаты, фельдшпатоиды, определены механизмы вхождения этих "рудных" компонентов в силикаты. Выделены два морфогенетических типа эксгальционной силикатной минерализации, показано, что она формируется при температурах не ниже 500°C.

2. Установлены и детально изучены ранее неизвестные разновидности форстерита, богатые мышьяком и фосфором, включая самый высокофосфорный природный оливин. Изученный автором As-содержащий форстерит с Толбачика является первым соединением со структурным типом оливина, в котором зафиксирован мышьяк. Показано, что As^{5+} , подобно P^{5+} , замещает в форстерите Si в тетраэдрической позиции, а достижение баланса зарядов осуществляется только через появление вакансионных дефектов в позициях Mg.

3. Установлено, что широко распространенный в отложениях фумарол вулкана Толбачик калиевый полевой шпат, включая его As-содержащую разновидность, является

высоким санидином. Выявлен первый пример непрерывного ряда твердых растворов между алюмосиликатом и алюмоарсенатом: ряд санидин $K[AlSi_3O_8]$ – филатовит $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$. В нем впервые для природных полевых шпатов зафиксирован структурный переход $C2/m \rightarrow I2/c$ и показано, что он, будучи связан с частичным упорядочением Al, Si и As в каркасе, происходит еще в алюмосиликатной части ряда.

4. Открыт новый минерал феррисанидин – первый природный полевой шпат с видообразующим железом, причем голотипный образец феррисанидина весьма близок по составу к конечному члену $K[Fe^{3+}Si_3O_8]$. Выявлены три потенциально новых минеральных вида: «Cu,Mg-пироксен» – природный аналог синтетического пироксена $CuMgSi_2O_6$; «Sn-дэлюит» $K_2Sn[Si_6O_{15}]$ – аналог дэлиита $K_2Zr[Si_6O_{15}]$, содержащий олово вместо циркония; «фтористонит» $K(Mg,Al)_3[Al_2Si_2O_{10}](F,O)_2$ – F-доминантный аналог истонита $KMg_2Al[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$, член группы слюд.

5. Впервые расшифрована (на техногенном и природном образцах) кристаллическая структура доррита – цепочечного оксосиликата группы рёнита, получены новые данные о кристаллохимии и механизмах изоморфных замещений в системе доррит-хесинит-рёнит-куртит.

6. Установлена ванадийсодержащая разновидность альбита (техногенного происхождения), ранее не известная ни в природе, ни среди синтетических соединений. Показано, что V^{5+} замещает Si в каркасе, а достижение баланса зарядов осуществляется за счёт появления вакансионных дефектов во внекаркасных катионных позициях.

7. Впервые синтезированы аналоги филатовита, As-содержащего кальсилита и райтита. Установлено, что филатовит и As-содержащий кальсилит образуются только в «сухих» условиях, тогда как в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - As_2O_5 - H_2O$ мышьяк связывается в водные арсенаты и алюмоарсенаты калия, ассоциирующие с практически безмышьяковым кальсилитом.

8. Синтезированы Mo- и W-содержащие фельдшпатоиды – аналоги нозеана и гаюина и впервые изучены их кристаллические структуры. Показано, что Mo и W входят в содалитоподобные алюмосиликаты в шестивалентной форме – в виде анионных групп MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , в разных количествах замещающих внекаркасный анион SO_4^{2-} .

9. Выявлен закономерный характер эволюции эксгаляционной силикатной минерализации (на примере фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик) на фоне спада температуры. Показано, что смена одних парагенезисов фумарольных силикатов другими связана с различиями в степени летучести в вулканическом газе щелочных и щелочноземельных петрогенных металлов – K, Na, Ca и Mg, и в целом соответствует схеме Боуэна, описывающей последовательность кристаллизации силикатов из магматических расплавов. Таким образом, установлено, что механизм кристаллизации (с зарождением из газовой фазы или же из расплава) не оказывает существенного влияния на порядок смены структурно-топологических типов силикатов магния, кальция и щелочных металлов при снижении температуры.

Теоретическая и практическая значимость работы

Настоящая работа содержит значительный объём принципиально новых данных по минералогии, кристаллохимии и условиям образования целого ряда силикатов, которые относятся к важнейшим пороодообразующим минералам: в первую очередь это члены групп

оливина, пироксенов, амфиболов, слюд, полевых шпатов и фельдшпатоидов. Впервые показано, что, образуясь в результате газотранспортных реакций в условиях высоких температур и низкого давления, эти силикаты могут становиться значимыми концентраторами "рудных" элементов (As, Cu, Zn, Ni, Sn, V, Mo, W), а также P; изучены, в том числе с привлечением родственных синтетических фаз, механизмы вхождения этих компонентов в структуры разных силикатов. Установление общего характера эволюции эксгальационной силикатной минерализации на фоне снижения температуры важно с точки зрения понимания фундаментальных закономерностей образования силикатов – как в природных, так и в антропогенных системах. Показано, что вулканические фумаролы можно рассматривать как хорошие природные модели при анализе процессов в системах, где протекают высокотемпературные газотранспортные реакции с образованием силикатов. Это особенно важно для систем с летучими соединениями мышьяка, экспериментальное изучение которых сопряжено с существенными техническими проблемами. Таким образом, полученные результаты значимы для развития геохимии поствулканических систем, геохимии мышьяка, структурной и генетической минералогии, химии силикатов и кристаллохимии неорганических соединений в целом. Они могут быть применены в химических технологиях, использующих газотранспортные реакции, и при создании новых кристаллических материалов с полезными свойствами, в первую очередь на основе фельдшпатоидов, дефектных оливинов и полевых шпатов.

Защищаемые положения

1) Эксгальационные силикаты, формирующиеся в фумарольных и генетически родственных им природных и техногенных системах, разнообразны в видовом и структурном отношении и могут давать богатые скопления. Для большинства силикатов из фумарол окислительного типа, связанных с вулканом Толбачик (Камчатка), характерна уникальная, нигде более в природе не отмеченная "рудная" специализация: форстерит, андрадит, пироксены, амфиболы, слюды, полевые шпаты и фельдшпатоиды содержат здесь значительные примеси As, Cu, Zn, Sn, Mo, W, а иногда также P. Главной типоморфной особенностью этих минералов является замещение части Si в кремнекислородных тетраэдрах на As⁵⁺.

2) Эксгальационные полевые шпаты обладают необычными кристаллохимическими чертами. Одним из главных концентраторов мышьяка в фумаролах Толбачика является санидин, образующий здесь непрерывный ряд твёрдых растворов с филатовитом $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$. Уже в алюмосиликатной части этого ряда осуществляется структурный переход $C2/m \rightarrow I2/c$, обусловленный частичным упорядочением Al, Si и As в каркасе. В этих условиях возможно и существенное замещение Al на Fe³⁺ в санидине, вплоть до образования феррисанидина, близкого по составу к конечному члену $K[Fe^{3+}Si_3O_8]$. В альбит способен входить V⁵⁺, замещая Si, а достижение баланса зарядов в этом случае осуществляется нетипичным для полевых шпатов способом – появлением вакансионных дефектов во внекаркасных катионных позициях: $[vac]^0 + V^{5+} \rightarrow Na^+ + Si^{4+}$. Получение синтетического аналога филатовита в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - As_2O_5 (-H_2O)$ возможно только при отсутствии или очень низкой активности H₂O: в противном случае мышьяк связывается в основном в водные арсенаты и алюмоарсенаты калия, ассоциирующие с кальсилитом.

3) В синтетические содалитоподобные алюмосиликаты – аналоги нозеана $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4) \cdot nH_2O$ и гаюина $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)_2$ способны входить Mo⁶⁺ и W⁶⁺ в составе тетраэдрических анионных групп MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , замещающих внекаркасный анион SO_4^{2-} и друг

друга в разных количествах. Это позволяет считать, что и в фуларольном толбачинском гаюине примесные Mo и W входят в форме MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} в состав внекаркасного аниона, в отличие от As^{5+} , замещающего Si в каркасе.

4) Силикатная минерализация в фуларольных системах образуется при температурах выше 500°C . Четкая температурно обусловленная зональность в распределении главных эксгальционных силикатов снизу вверх в разрезе фуларолы Арсенатной (Толбачик) отвечает в кристаллохимическом отношении постепенному увеличению степени конденсации их кремнекислородных мотивов: ортосиликаты + цепочечные силикаты (форстерит, энстатит, диопсид) \rightarrow цепочечные силикаты (диопсид) \rightarrow слоистые силикаты (фторфлогопит) \rightarrow каркасные силикаты (санидин). Такая схема эволюции силикатной минерализации соответствует схеме Боуэна для последовательности кристаллизации силикатов из магматических расплавов, и это позволяет считать, что порядок выделения главных породообразующих силикатов на фоне спада температуры в целом не зависит от того, кристаллизуются они из расплава или же из газа.

Апробация работы

Достоверность результатов, полученных разными экспериментальными методами исследования, подтверждается их согласованностью, а также хорошей воспроизводимостью аналитических данных. Результаты исследований докладывались автором на десяти российских и международных конференциях: IX и X Международных симпозиумах «Минеральное разнообразие, исследование и сохранение» (2017, 2019, София); 35-й и 36-й Международных конференциях «Магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов» (2018, Москва; 2019, Санкт-Петербург); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (2019, Москва); XIX Международной конференции «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов» (2019, Апатиты); Всероссийской конференции «Минералогические музеи 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра» (2019, Санкт-Петербург); X Всероссийской школе молодых учёных «Экспериментальная минералогия, петрология, геохимия» (2019, Черноголовка). Также результаты работы были представлены соавторами на конференциях European Geosciences Union General Assembly Conference 2017 (2017, Вена) и «Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов» (2018, Новосибирск).

По теме диссертации опубликованы 10 статей в реферируемых научных журналах и тезисы 12 докладов.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, раздела, посвящённого основным результатам и выводам, и заключения. Она содержит 196 страниц текста, 70 рисунков, 64 таблицы и список литературы, состоящий из 257 источников. Характеристика изученных образцов и рентгенографические данные вынесены в приложения.

Благодарности

Автор благодарит за руководство и всестороннюю поддержку научного руководителя Игоря Викторовича Пекова. Автор признательна коллегам, совместно с которыми проводились исследования, в особенности Н.Н. Кошляковой, В.О. Япаскурту, С.Н. Бритвину, Н.В. Зубковой, А.Р. Котельникову, Г.М. Ахмеджановой, Д.А. Варламову, Л.В. Мельчаковой и Л.П. Огородовой. Разностороннюю помощь и консультации оказали М.Ф. Вигасина, Д.А. Ксенофонтов, Н.В.

Чуканов, А.А. Агаханов, Е.Г. Сидоров, С.М. Аксёнов, Р.К. Расцветаева, В. Шюллер, Б. Тернес, А.Г. Турчкова, Д.А. Ханин и Е.А. Власов. Автор признательна всем членам исследовательской группы, проводившей полевые работы на объектах Толбачинского дола, и всем своим соавторам. Автор благодарит коллектив кафедры минералогии и её заведующего Д.Г. Кошуга за поддержку в течение всего времени выполнения работы. Отдельную благодарность за поддержку автор выражает С.В. Федющенко.

Часть исследований автора выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-05-00332 «Кристаллохимия природных оксосолей с конденсированными анионными комплексами: новые минералы и структурные типы») и РНФ (гранты 14-17-00048 «Новые формы концентрации химических элементов в молодых близповерхностных минералообразующих системах» и 19-17-00050 «Кристаллохимия и генетическая минералогия оксосолей и оксидов – продуктов поствулканической фумарольной активности»). Автор благодарна руководителю этих проектов академику Д.Ю. Пущаровскому.

Глава 1. Краткие сведения о геологических и техногенных объектах изучения (литературный обзор)

В Главе 1 приводятся краткие литературные данные о природных и техногенных объектах, силикатная минерализация из которых исследовалась в данной работе.

Глава 2. Материал и методы исследования

В Главе 2 охарактеризованы изученный материал и методы исследования, использованные в ходе работы.

Глава 3. Силикатная минерализация в фумарольных системах вулкана Толбачик (Камчатка)

Богатая и разнообразная (31 минерал) силикатная минерализация охарактеризована для активных и потухших фумарол окислительного типа, связанных с вулканом Толбачик (Камчатка) – это фумаролы Арсенатная и Ядовитая на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (ниже – СП БТТИ) и палеофумаролы горы 1004. Опорным объектом стала активная фумарола Арсенатная. В отложениях этих фумарол нами установлены представители практически всех известных подклассов силикатов, выделяемых по топологии тетраэдрического мотива в структуре: ортосиликаты (форстерит, титанит, андрадит), кольцевые силикаты (индиалит, «Cu,Zn-аналог рёддерита»), цепочечные силикаты - пироксены (диопсид, энстатит, клиноэнстатит, эгирин, эгирин-авгит, эссенейт, «Cu,Mg-пироксен») и волластонит, ленточные силикаты – амфиболы (калиевый фтормагнезиоарфведсонит, калиевый фторрихтерит) и литидионит, слоистые силикаты – слюды (фторфлогопит, янжуминит, «фтористонит») и «Sn-аналог дэлиита», каркасные силикаты – полевые шпаты (санидин, феррисанидин, анортоклаз, альбит, анортит, бариевый полевой шпат) и фельдшпатоиды (лейцит, кальсилит, нефелин, содалит, гаюин) (Shchipalkina et al., 2020b). В Таблице 1 приведены данные, характеризующие изученные силикаты. Эксгальционная силикатная минерализация развита в фумароле Арсенатной в нескольких зонах (Таблица 2, Рисунок 1).

Таблица 1. Силикаты из фумарольных отложений вулкана Толбачик (Камчатка)

Минерал	Формула	Структурный тип или архетип	Сингония	Параметры элементарной ячейки	Макс. сод. As ₂ O ₅ (мас.%)	Другие примеси (мас.%)
Форстерит	Mg ₂ [SiO ₄]	оливин	Ромбическая	a = 4.762(1)-4.772(4), b = 10.231(2)-10.262(10), c = 5.967(5)-5.983(1) Å, V = 291.5(1)-292.2(5) Å ³	16.0	CuO – 0.4 P ₂ O ₅ – 12.8
Андрадит	Ca ₃ Fe ³⁺ ₂ [SiO ₄] ₃	гранат	Кубическая	a = 12.068(5) Å, V = 1757.5(3) Å ³	3.3	SnO ₂ – 6.0
Титанит	CaTiO[SiO ₄]	титанит	Моноклинная	не определены	6.4	SnO ₂ – 3.7
Индиалит*	Mg ₂ [Al _k Si ₅ O ₁₈]	берилл	Гексагональная	a = 9.795(5), c = 9.362(7), V = 777.8(9) Å ³ .	не обн.	
Cu, Zn-аналог реддерита**	(Na, K, □) ₃ (Mg, Zn, Cu) _{5-x} [Si ₁₂ O ₃₀]	осумилит	Гексагональная	не определены	не обн.	CuO – 6.9 ZnO – 8.1
Энстатит	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	ортопироксен	Ромбическая	a = 5.181(7), b = 8.817(11), c = 18.23(2) Å, V = 832.7(1) Å ³	не обн.	CuO – 0.5
Клиноэнстатит	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	клинопироксен	Моноклинная	a = 9.66(6), b = 8.89(4), c = 5.22(3) Å, β = 108.6(8)°, V = 426.3(2) Å ³	2.5	CuO – 0.5
Диопсид	CaMg[Si ₂ O ₆]	клинопироксен	Моноклинная	a = 9.7468(15), b = 8.8797(14), c = 5.2819(8) Å, β = 105.906(2)°, V = 439.64(12) Å ³	2.6	CuO – 1.2 ZnO – 0.3 SnO ₂ – 7.0
Эгирин	NaFe ³⁺ [Si ₂ O ₆]	клинопироксен	Моноклинная	a = 9.702(2), b = 8.831(2), c = 5.304(1) Å, β = 107.37(2)°, V = 433.7(1) Å ³	0.8	SnO ₂ – 0.3
Эгирин-авгит	(Na, Ca)(Fe ³⁺ , Mg)[Si ₂ O ₆]	клинопироксен	Моноклинная	не определены	1.0	
Эссенеит	CaFe ³⁺ [AlSiO ₆]	клинопироксен	Моноклинная	не определены	2.1	
Cu, Mg-пироксен	CuMg[Si ₂ O ₆]	ортопироксен	Ромбическая	a = 5.24(4), b = 8.87(1), c = 18.25(3) Å, V = 848.2(1) Å ³	не обн.	ZnO – 3.2
Волластонит	Ca ₃ [Si ₃ O ₉]	волластонит	Триклинная	не определены	0.4	
Калиевый фтормагнезиарфведсонит	KNa ₂ (Mg ₄ Fe ³⁺)[Si ₈ O ₂₂]F ₂	амфибол	Моноклинная	не определены	2.4	CuO – 1.7 ZnO – 0.8 SnO ₂ – 1.2
Калиевый фторрихтерит	KNaCaMg ₅ [Si ₈ O ₂₂]F ₂	амфибол	Моноклинная	a = 9.873(2), b = 18.069(3), c = 5.252(2) Å, β = 104.63(3)°, V = 906.3(3) Å ³	3.6	SnO ₂ – 0.5
Литидионит	KNaCu[Si ₄ O ₁₀]	фенаксит	Триклинная	a = 7.00(3), b = 8.01(3), c = 9.81(3) Å, α = 105.5(2), β = 100.1(3), γ = 113.7(4)°, V = 459(3) Å ³	не обн.	ZnO – 0.3
Фторфлогопит	KMg ₃ [AlSi ₃ O ₁₀]F ₂	слюда	Моноклинная	a = 5.3095(7), b = 9.2082(13), c = 10.1358(12) Å, β = 100.101(15)°, V = 485.5(4) Å ³	5.1	CuO – 5.8 ZnO – 1.7 SnO ₂ – 0.8

						P ₂ O ₅ – 0.9
Янжуминит	KMg _{2.5} [Si ₄ O ₁₀]F ₂	слюда	Моноклинная	$a = 5.351(21)$, $b = 9.244(24)$, $c = 10.20(3)$ Å, $\beta = 100.4(3)^\circ$, $V = 496.2(4)$ Å ³	0.6	CuO – 1.4
<i>Фтористонит</i>	KMg ₂ Al[Al ₂ Si ₂ O ₁₀]F ₂	слюда	Моноклинная	не определены	не обн.	
<i>Sn-аналог дэлиита**</i>	K ₂ Sn[Si ₆ O ₁₅]	дэлит	Триклинная	не определены	не обн.	
Санидин	K[AlSi ₃ O ₈]	полевой шпат	Моноклинная	$a = 7.1985(4)$ - $7.2181(5)$, $b = 13.0575(5)$ - $13.1111(3)$, $c = 7.1975$ - 7.2134 , $\beta = 113.77(4)$ - $113.94(2)^\circ$, $V = 726.9(1)$ - $735.6(3)$ Å ³	36.0	CuO – 0.6 ZnO – 0.4 P ₂ O ₅ – 5.0
Феррисанидин	K[Fe ³⁺ Si ₃ O ₈]	полевой шпат	Моноклинная	$a = 8.679(5)$, $b = 13.141(10)$, $c = 7.326(6)$ Å, $\beta =$ $116.2(1)^\circ$, $V = 749.3(1)$ Å ³	не обн.	
Анортоклаз	(Na,K)[AlSi ₃ O ₈]	полевой шпат	Триклинная	$a = 8.20(3)$, $b = 12.87(3)$, $c = 7.10(2)$ Å, $\alpha =$ $91.7(1)$, $\beta = 116.1(2)$, $\gamma = 90.2(2)^\circ$, $V = 673.2(5)$ Å ³	6.3	
Альбит	Na[AlSi ₃ O ₈]	полевой шпат	Триклинная	$a = 8.189(7)$, $b = 12.896(13)$, $c = 7.120(5)$ Å, $\alpha =$ $92.8(1)$, $\beta = 116.1(2)$, $\gamma = 90.3(2)^\circ$, $V = 674.6(1)$ Å ³	не обн.	
Анортит	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	полевой шпат	Триклинная	не определены	1.4	
<i>Бариевый полевой шпат</i>	Ba[Al ₂ Si ₂ O ₈]	полевой шпат	Моноклинная	не определены	не обн.	
Нефелин	KNa ₃ [AlSiO ₄] ₄	кальсилит	Гексагональная	не определены	не обн.	
Кальсилит	K[AlSiO ₄]	кальсилит	Гексагональная	$a = 5.1562(5)$, $c = 8.6888(11)$ Å, $V = 200.0(6)$ Å ³	6.6	ZnO – 1.0
Лейцит	K[AlSi ₂ O ₆]	лейцит	Тетрагональная	не определены	10.4	CuO – 0.3 P ₂ O ₅ – 0.9
Содалит	Na ₈ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]Cl ₂	содалит	Кубическая	$a = 8.870(3)$ Å, $V = 700.3(2)$ Å ³	1.8	CuO – 0.4
Гаюин	Na ₈ Ca ₂ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄](SO ₄) ₂	содалит	Кубическая	$a = 9.113(2)$ Å, $V = 756.6(3)$ Å ³	2.5	CuO – 0.8 MoO ₃ – 4.2 WO ₃ – 1.7

Примечание. Знаком «*» обозначен минерал, найденный только в фумаролах горы 1004, а знаком «**» – минералы, идентифицированные методом КРС. Курсивом даны названия недоизученных минералов, а также сингония, предполагаемая у минералов, для которых отсутствуют данные рентгенографии. «не обн.» - не обнаружено.

Таблица 2. Распределение силикатов (самые распространённые силикаты выделены жирным шрифтом) между различными зонами в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной (см. Рис. 1).

№ зоны	Зона	Силикаты	Типичные ассоциирующие минералы
IV	Полиминеральная зона	As-содержащий санидин , гаюин, содалит, фторфлогопит, кальсилит, эгирин, калиевый фтормагнезиоарфведсонит, калиевый фторрихтерит, янжуминит, диопсид, литидионит, клиноэнстатит, <i>Cu, Mg-пироксен</i> , титанит, <i>Cu, Zn-аналог рёддерита</i> , <i>Sn-аналог дэлиита</i> , феррисанидин	афтиталит, метатенардит, беломаринаит, лангбейнит, касситерит, разнообразные арсенаты меди, йохиллерит, свабит, гематит, тилазит, филатовит, сильвин, галит, тенорит, псевдобрукит, корунд, ганит, ангидрит, тримимит
Va и Vb	Зона арсенатов группы аллюодита	санидин, фторфлогопит , гаюин, содалит, лейцит, диопсид, нефелин, " <i>фтористонит</i> ", эгирин-авгит	кальцийохиллерит, бадаловит, никенихит, йохиллерит, гематит, тилазит, свабит, касситерит, псевдобрукит, аларсит, дюрангит, сильвин, тримимит
Vla	Ангидритовая зона (верхняя часть)	фторфлогопит, диопсид , анортоклаз, эссенеит, форстерит, гаюин, анортит	ангидрит, гематит, касситерит, фторапатит, арсеновангерит, тилазит, магнезиоферрит, тримимит
Vlb	Ангидритовая зона (нижняя часть)	диопсид, форстерит , андрадит, энстатит, эссенеит, гаюин (в т.ч. его Mo, W-содержащая разновидность), анортоклаз, титанит, волластонит, <i>бариевый полевой шпат</i>	ангидрит, гематит, члены серий свабит-апатит и берцелиит-шеферит, кальцийохиллерит, параберцелиит, магнезиоферрит, людовигит

В самой нижней преимущественно ангидритовой зоне (Зона VI) в большом количестве встречаются пироксены системы диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – эссенеит $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ – эгирин $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ с резким преобладанием среди них диопсида. К этой же зоне приурочены основные количества форстерита Mg_2SiO_4 , энстатита $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и гаюина $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2$. Выше развита ассоциация пироксенов с фторфлогопитом $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$. Еще выше по разрезу, в зоне, обогащенной арсенатами группы аллюодита (Зона V), пироксены практически полностью исчезают, и главными силикатами становятся сначала фторфлогопит, а затем фторфлогопит и санидин $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, в т.ч. богатый мышьяком. Далее вверх по разрезу, в зонах с сульфатами группы афтиталита и «сильвинитом» (твёрдый раствор галита NaCl и сильвина KCl) (Зона IV) фторфлогопит постепенно исчезает, и преобладающим силикатом становится санидин. Санидин, фторфлогопит и диопсид – главные силикатные минералы в отложениях фумаролы Арсенатной, приуроченные к определенным зонам в вертикальном разрезе. Натриевые фельдшпатоиды содалит $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ и гаюин в небольших количествах встречаются во всех этих зонах. Диопсид, санидин, фторфлогопит и гаюин – преобладающие силикаты в отложениях палеофумарол горы 1004 (Shchipalkina et al., 2020c).

У изученных фумарольных силикатов выявлено несколько общих морфологических и химических особенностей. Все они могут образовывать в полостях хорошо оформленные кристаллы свободного роста, нарастающие на определённо эксгалационные сульфаты, оксиды, галогениды и арсенаты или образующие сростки с ними. Это важнейшее онтогенетическое доказательство собственно фумарольной природы силикатов. Другой морфогенетический тип силикатной минерализации – тонкие корочки санидина, кальсилита или фторфлогопита, замещающие с поверхности базальтовый шлак (Рисунок 2).

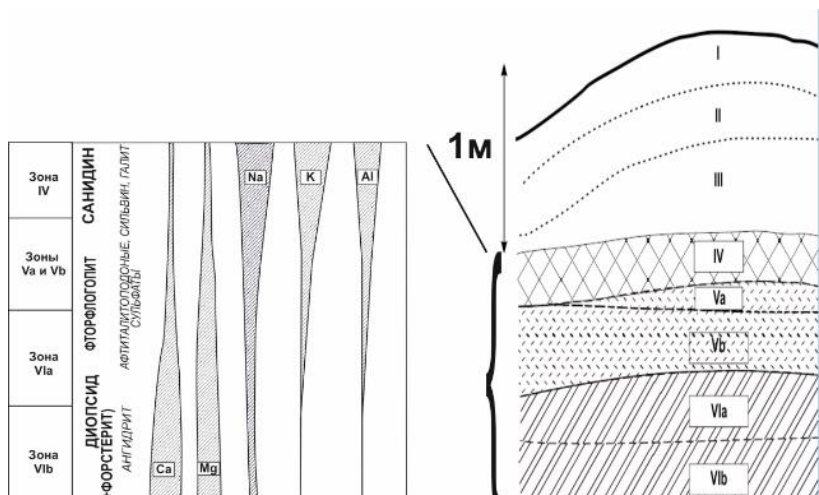


Рисунок 1. Распределение главных видообразующих химических компонентов силикатов в разрезе fumarолы Арсенатной. Номера зон соответствуют Таблице 1. Жирным шрифтом на диаграмме даны главные силикаты, курсивом – главные сопутствующие несиликатные минералы. Ширина полей разных химических компонентов на диаграмме условная.

Эти силикаты рассматриваются нами как продукты реакции между fumarольным газом и вмещающими породами – газового метасоматоза, по терминологии С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983).

Главной химической особенностью изученных fumarольных силикатов, отличающей их от аналогов из других геологических обстановок, является присутствие существенных примесей халькофильных и других "рудных" компонентов – As^{5+} , Cu^{2+} , Zn , Sn^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} , а также фосфора. Из "рудных" компонентов главным является As^{5+} . "Рудные" компоненты могут выступать не только как примесные в fumarольных силикатах, но и как видообразующие. В эксгалляциях fumarолы Арсенатной нами установлены ранее неизвестные в природе «*Cu, Mg-пироксен*» – аналог синтетического пироксена $CuMgSi_2O_6$, «*Cu, Zn-аналог рёддерита*» $(Na, K, \square)_3(Mg, Zn, Cu)_{5-x}[Si_{12}O_{30}]$ – член группы миларита и «*Sn-аналог дэлиита*» $K_2Sn[Si_6O_{15}]$ – аналог дэлиита $K_2Zr[Si_6O_{15}]$, содержащий Sn вместо Zr (Shchpalkina et al., 2020b).

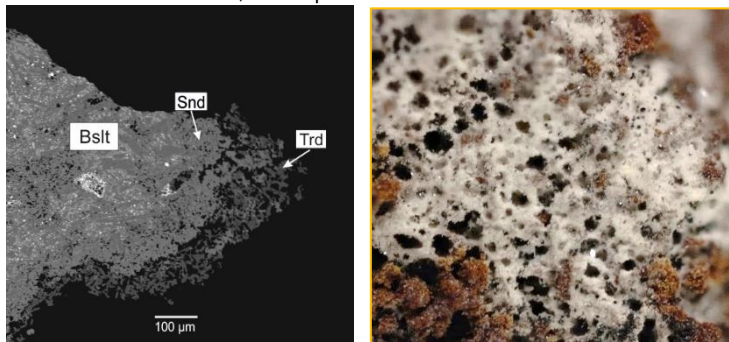


Рисунок 2. Корки, состоящие из санидина (Snd) и тридимита (Trd), развивающиеся по базальту (Bslt) в fumarоле Арсенатной.

Здесь же обнаружены самые богатые мышьяком разновидности форстерита, содержащие до 16.0 мас.% As_2O_5 (Рисунок 3). Структура такого форстерита уточнена до $R = 0.0288$; его кристаллохимическая формула $M^{(1)}(Mg_{0.83}[vac]_{0.17})M^{(2)}(Mg_{0.95}[vac]_{0.05})[Si_{0.56}P_{0.32}As_{0.12}]O_4$; $a = 4.7762(2)$, $b = 10.2643(4)$, $c = 5.9646(2)$ Å, $V = 292.41(2)$ Å³, пр. гр. $Pbnm$ (Shchipalkina et al., 2019b). Этот форстерит является также рекордсменом по количеству фосфора среди природных оливинов – он содержит до 12.8 мас.% P_2O_5 .

Одними из главных концентраторов мышьяка в изученных активных фумаролах Толбачика оказались каркасные алюмосиликаты. Здесь установлен первый пример непрерывного твёрдого раствора между алюмосиликатом и алюмоарсенатом – ряд санидин $K[AlSi_3O_8]$ – филатовит $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$ (Рисунок 4). Это и первый природный твёрдый раствор со структурой полевого шпата, в котором реализуется структурный переход $C2/m \rightarrow I2/c$. Расшифровка структуры калиевого полевого шпата с составом каркаса $[Al_{1.67}Si_{1.66}As_{0.67}O_8]$ [$a = 8.6996(10)$, $b = 13.238(2)$, $c = 14.580(2)$ Å, $\beta = 115.988(6)^\circ$, $V = 1509.3(4)$ Å³, $R = 0.0401$] показала, что переход к пр. гр. $I2/c$ осуществляется уже в алюмосиликатной части ряда (Shchipalkina et al., 2020a).

В фумароле Арсенатной нами открыт новый минерал феррисанидин $K[Fe^{3+}Si_3O_8]$ – первый природный полевой шпат с железом вместо алюминия в каркасе. Это железный аналог санидина, в котором Fe^{3+} и Si разупорядочены в тетраэдрически координированных позициях. Его структура уточнена методом Ритвельда до финальных значений $R_p = 0.0053$, $R_{wp} = 0.0075$, $R_1 = 0.0543$ и $wR_2 = 0.0681$; пр. гр. $C2/m$, $a = 8.678(4)$, $b = 13.144(8)$, $c = 7.337(5)$ Å, $\beta = 116.39(8)^\circ$, $V = 749.6(9)$ Å³, $Z = 4$ (Shchipalkina et al., 2019c).

Все изученные силикаты из фумарол являются безгидроксильными, включая слюды и амфиболы, которые здесь представлены фторфлогопитом, янжуминитом, "фтористонитом", калиевым фтормагнезиоарфведсонитом и калиевым фторрихтеритом. Таким образом, в этих фумарольных силикатах в качестве дополнительного аниона выступает F^- (с примесным O^{2-}), а не OH-группы, что связано с кристаллизацией при температурах более 500°C и низком давлении.

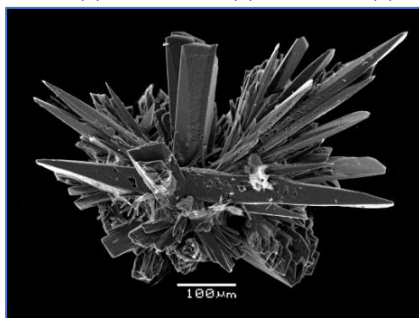


Рисунок 3. Сrostок удлиненных кристаллов богатого As и P форстерита из ф. Арсенатной (Толбачик). Изображение во вторичных электронах.

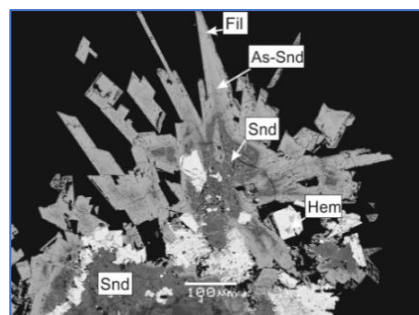


Рисунок 4. Кинжаловидные зональные кристаллы, содержащие зоны, отвечающие по составу санидину (Snd), мышьяксодержащему калиевому полевоому шпату (As-Snd) и филатовиту (Fil) в ассоциации с гематитом (Hem). Изображение в отражённых электронах.

На образование силикатов и ассоциирующих с ними минералов других химических классов при температурах выше 500°C указывает нахождение в фумарольных минеральных ассоциациях индиалита, клиноэнстатита, санидина, феррисанидина и Al,Si-разупорядоченной модификации кальсилита. Это подтверждается и данными по другим минеральным термометрам, например, галит-сильвиновому (Филатов, Верасова, 2002).

На примере фумаролы Арсенатной удалось проследить последовательную смену видообразующих катионов в силикатах, а также в главных ассоциирующих с ними минералах других химических классов (Рисунок 5). От нижних зон к верхним изменение состава видообразующих катионов подчиняется такой последовательности: (Ca+Mg) → Mg → (K+Na). Это находится в соответствии с литературными данными по относительной летучести компонентов в вулканических газах (Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2014). Таким образом, менее летучие Ca и Mg фиксируются в силикатах более глубоких зон – диопсиде, форстерите, энстатите, андрадите, а более летучий K становится главным компонентом в силикатах вышележащих зон: сначала во фторфлогопите, а затем в санидине, в том числе As-содержащем. Глинозем мог скорее всего быть мобилизован из вмещающего базальта при воздействии горячего газа, богатого щелочами. Свидетельство этого – образование корок санидина, кальсилита, содалита и гаюина, замещающих с поверхности базальт.

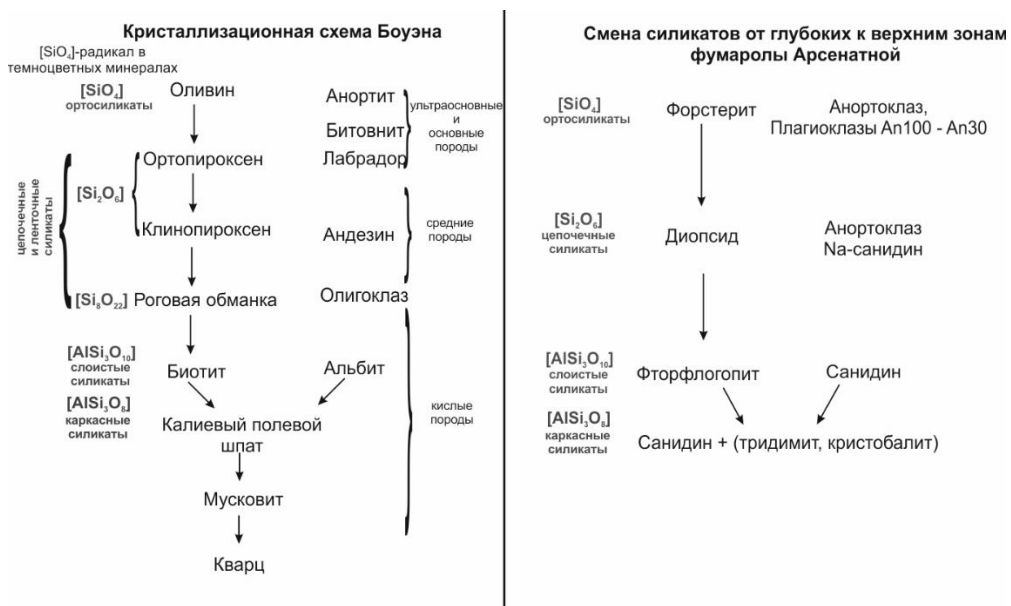


Рисунок 5. Сопоставление Боуэновской схемы фракционной кристаллизации силикатов из магматического расплава (Bowen, 1922, 1937) и последовательности смены экзальационных силикатов снизу вверх по разрезу фумаролы Арсенатной (Толбачик).

Выявленное зональное распределение силикатов в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной согласуется с хорошо известной Боуэновской схемой последовательной кристаллизации минералов из магматического расплава (Bowen, 1922, 1937). В фумароле Арсенатной эта зональность реализуется в интервале всего лишь 1.5 м, причем в верхней части разреза фумаролы (Зона IV) наблюдаются те же щелочные силикаты (санидин, гаюин, содалит, кальсилит, лейцит), которые характерны для продуктов кристаллизации из остаточного расплава в схеме Боуэна (только без кварца: минералы кремнезема здесь представлены тридимитом и кристобалитом). Как и в схеме Боуэна, здесь основная закономерность эволюции силикатной минерализации с кристаллохимической точки зрения состоит в постепенном увеличении степени конденсации кремнекислородных мотивов. Это выражается в смене структурно-топологических типов силикатов от нижних зон к верхним: ортосиликаты (форстерит, андрадит) → цепочечные силикаты (пироксены) → слоистые силикаты (фторфлогопит) → каркасные силикаты (санидин). Данный факт позволяет считать, что механизм кристаллизации (зарождение из газовой фазы или же из расплава) не оказывает существенного влияния на порядок смены структурно-топологических типов силикатов на фоне снижения температуры. Наиболее вероятно, что эта последовательность в первую очередь отражает уменьшение прочности химических связей между катионами и (алюмо)силикатными анионами в ряду ортосиликаты – цепочечные силикаты – слоистые силикаты – каркасные силикаты (Ramberg, 1952; Белов, 1976), что определяет, в частности, температуры их плавления, важные для построения рядов Боуэна. Этот фактор совместно с относительной летучестью щелочных и щелочноземельных металлов и химическими характеристиками (зарядами, ионными радиусами, значениями электроотрицательности), вероятно, и обуславливают появление такой четкой зональности в распределении силикатов в разрезе фумаролы Арсенатной.

Глава 4. Силикаты в генетически родственных фумарольным природных и техногенных системах

Условия минералообразования, подобные тем, что реализуются в вулканических фумаролах окислительного типа, характерны и для некоторых техногенных систем. Так, кристаллизация соединений, относящихся ко многим химическим классам, включая силикаты, из горячих газов или с их участием происходит в горящих отвалах угле- и рудодобывающих горных предприятий, при подземных пожарах на таких объектах, а также в шлаках, образующихся в печах при выплавке металлов или иной производственной / хозяйственной (например, ТЭЦ на угле) деятельности. Эти процессы протекают при высоких температурах (500 – 1200°C) и атмосферном или близком к нему давлении преимущественно в окислительных условиях.

4.1. Цепочечные силикаты из горелых отвалов (Челябинский угольный бассейн, Южный Урал) и переработанных ксенолитов в молодых вулканитах (Айфель, Германия)
Одним из самых малоизученных силикатов группы рёнита до наших работ оставался доррит. Нами впервые определена его кристаллическая структура (Рисунок 6) – сначала на техногенном образце из горелого отвала угольной шахты № 45 в Копейске (Челябинский угольный бассейн, Южный Урал), а затем на природном – из зоны контакта известнякового ксенолита и лавы палеовулкана Беллерберг (Айфель, Германия). Изучение химического состава серии образцов

из обоих объектов показало, что в них распространены промежуточные члены ряда доррит $\text{Ca}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_4)[\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{20}]$ - хесинит $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_5\text{Mg}[(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_5\text{SiO}_{20}]$.

Таблица 3. Особенности заселения позиций в структурах техногенного доррита из Копейска и природных доррита из Беллерберга (наши данные) и хесинита из горелых пород комплекса Хатрурим, Израиль (Galuskina et al., 2017)

Позиция	Доррит из Копейска		Доррит из Беллерберга (Айфель, Германия)		Хесинит	
	Заселённость	Среднее межзатомное расстояние	Заселённость	Среднее межзатомное расстояние	Заселённость	Среднее межзатомное расстояние
M1	$(\text{Fe}^{3+}_{0.37}\text{Mg}_{0.13})$	2.03	$\text{Fe}_{0.5}$	2.02	$\text{Fe}_{0.5}$	2.04
M2	$(\text{Fe}^{3+}_{0.40}\text{Mg}_{0.10})$	2.03	$\text{Fe}_{0.5}$	2.04	$\text{Fe}_{0.5}$	2.03
M3	$\text{Fe}^{3+}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}$	2.03	$\text{Fe}^{3+}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}$	2.03	Fe	2.04
M4	$\text{Fe}^{3+}_{0.72}\text{Mg}_{0.28}$	2.04	$\text{Fe}^{3+}_{0.79}\text{Mg}_{0.21}$	2.03	Fe	2.04
M5	$\text{Mg}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}$	2.12	$\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}^{3+}_{0.07}$	2.13	$\text{Mg}_{0.51}\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}^{3+}_{0.04}$	2.18
M6	$\text{Mg}_{0.63}\text{Fe}^{3+}_{0.37}$	2.07	$\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}^{3+}_{0.50}$	2.06	$\text{Fe}^{3+}_{0.77}\text{Mg}_{0.23}$	2.06
M7	$\text{Fe}^{3+}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}$	2.03	$\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}$	2.02	$\text{Fe}^{3+}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}$	2.04
M8	Ca	2.51	Ca	2.44	Ca	2.46
M9	Ca	2.52	Ca	2.45	Ca	2.46
T1	$\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	1.70	$\text{Al}_{0.75}\text{Si}_{0.20}\text{Fe}^{3+}_{0.05}$	1.72	$\text{Si}_{0.75}\text{Fe}^{3+}_{0.25}$	1.75
T2	$\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	1.71	$\text{Al}_{0.77}\text{Si}_{0.20}\text{Fe}^{3+}_{0.03}$	1.73	$\text{Al}_{0.51}\text{Si}_{0.49}$	1.79
T3	$\text{Al}_{0.98}\text{Fe}^{3+}_{0.02}$	1.75	$\text{Al}_{0.91}\text{Fe}^{3+}_{0.09}$	1.76	$\text{Fe}^{3+}_{0.71}\text{Al}_{0.29}$	1.82
T4	Si	1.67	Si	1.66	$\text{Si}_{0.94}\text{Fe}^{3+}_{0.06}$	1.65
T5	$\text{Al}_{0.64}\text{Fe}^{3+}_{0.36}$	1.78	$\text{Fe}^{3+}_{0.60}\text{Al}_{0.40}$	1.81	$\text{Fe}^{3+}_{0.96}\text{Al}_{0.04}$	1.87
T6	$\text{Al}_{0.64}\text{Fe}^{3+}_{0.36}$	1.78	$\text{Fe}^{3+}_{0.60}\text{Al}_{0.40}$	1.83	$\text{Fe}^{3+}_{0.96}\text{Al}_{0.05}$	1.87
Источник	Shchpalkina et al., 2016		Shchpalkina et al., 2019a		Galuskina et al., 2017	

Параметры элементарной ячейки техногенного доррита из Копейска: $a = 10.4036(5)$, $b = 10.7891(5)$, $c = 8.92685(4)$ Å, $\alpha = 106.026(4)$, $\beta = 95.995(4)$, $\gamma = 124.638(6)^\circ$, $V = 747.83(10)$ Å³, пр. гр. $P-1$. Его структура решена на монокристалле, $R = 0.0373$. Кристаллохимическая формула:

$M^6\text{Ca}_2M^9\text{Ca}_2M^1(\text{Fe}^{3+}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})M^2(\text{Fe}^{3+}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})$
 $M^3(\text{Fe}^{3+}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})_2M^4(\text{Fe}^{3+}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})_2M^5(\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}^{3+}_{0.05})_2$
 $M^6(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.4})_2M^7(\text{Fe}^{3+}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2[T^1(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2T^2(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$
 $T^3(\text{Al}_{0.98}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_2T^4\text{Si}_2T^5(\text{Al}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.4})_2T^6(\text{Al}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.4})_2]\text{O}_{40}$ ($Z = 1$).
 Параметры элементарной ячейки доррита из Беллерберга: $a = 10.4316(7)$, $b = 10.8236(9)$, $c = 8.9488(7)$ Å, $\alpha = 105.972(6)$, $\beta = 96.003(9)$, $\gamma = 124.67(10)^\circ$ и $V = 754.10(11)$ Å³. Его структура определена на монокристалле с использованием модели доррита из Копейска, $R = 0.0636$. Кристаллохимическая формула:
 $M^8\text{Ca}_2M^9\text{Ca}_2M^1\text{Fe}^{3+}M^2\text{Fe}^{3+}M^3(\text{Fe}^{3+}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_2M^4(\text{Fe}^{3+}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_2$
 $M^5(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}^{3+}_{0.1})_2M^6(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5})_2M^7(\text{Fe}^{3+}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$

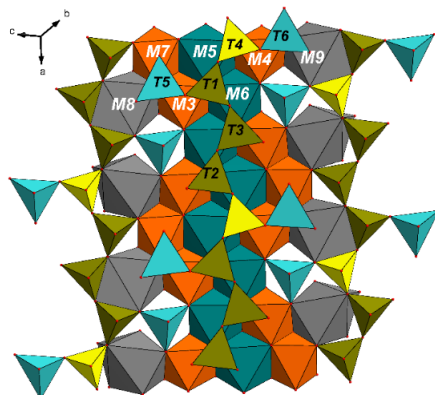


Рисунок 6. Сочленение тетраэдрических цепочек и полиэдрической ленты в структуре доррита.

$[T^1(Al_{0.75}Si_{0.20}Fe^{3+0.05})_2T^2(Al_{0.77}Si_{0.20}Fe^{3+0.03})_2T^3(Al_{0.9}Fe^{3+0.1})_2T^4Si_2^{75}(Fe^{3+0.6}Al_{0.4})_2T^6(Fe^{3+0.6}Al_{0.4})_2]O_{40}$. Он отличается от доррита из Копейска преобладанием трёхвалентного железа над алюминием в тетраэдрически координированных позициях *T*(5) и *T*(6) (Таблица 3). Упрощенную формулу доррита можно представить так: $Ca_2(Fe^{3+},Mg)_5Mg[(Al,Fe^{3+},Si)_5SiO_{20}]$. Для сравнения в Таблице 3 приведены также данные для голотипа хесинита $Ca_2(Fe^{3+},Mg)_5Mg[(Fe^{3+},Al,Si)_5SiO_{20}]$.

В этих минералах замещение $IVFe^{3+} - IVAl$ осуществляется в основном в позициях *T*(5) и *T*(6). Эти позиции характеризуются наибольшими средними расстояниями *T* – O, равными 1.78 – 1.87 Å. Замещение $Fe^{3+} - Si$ реализуется в позициях *T*(1-3), в то время как позиция *T*(4) со средним расстоянием *T* – O 1.66 Å остаётся заселённой только Si. Наиболее крупнообъемные тетраэдры *T*(5) и *T*(6) являются апикальными, примыкающими к центральной пироксеноподобной цепочке (Рисунок 6).

Доррит и рёнит $(Ca,Na)_2(Mg,Fe^{3+})_5Ti[(Si,Al)_6O_{20}]$ образуют непрерывный ряд твёрдых растворов в части октаэдрически координированных компонентов, а также ряд с разрывом в части тетраэдрически координированных компонентов. По сравнению с минералами серии доррит-хесинит в ряду доррит-рёнит гетеровалентный изоморфизм представляется более сложным из-за присутствия Ti и Na. Главной для этого ряда является схема изоморфизма $VI Mg^{2+} + IV Si^{4+} \rightarrow VI Fe^{3+} + IV Al^{3+}$, а дополнительными: $2VI Fe^{3+} \rightarrow VI Mg^{2+} + VI Ti^{4+}$ и $VIII Ca^{2+} + VI Fe^{3+} \rightarrow VIII Na^{+} + VI Ti^{4+}$ (в рёнитовой части ряда). Изученный нами рёнит из Беллерберга (Shchipalkina et al., 2019a) превосходит по содержанию Fe^{3+} в октаэдрически координированных позициях все известные на данный момент образцы этого минерала из других геологических объектов (Johnston, 1985; Bonaccorsi et al., 1990; Grapes et al., 2003, 2010).

В обогащенных марганцем ксенолитах Айфеля в составе эксгальционнных парагенезисов появляются и другие цепочечные силикаты – это пироксеноиды рядов пироксмангит–пироксферроит и бустамит–мендигит (Чуканов и др., 2015; Щипалкина и др., 2016; Shchipalkina et al., 2019a).

4.2. Силикатная минерализация в обогащенных ванадием и никелем шлаках Лавриона (Греция)

В отличие от фумарол вулкана Толбачик и техногенных образований Челябинского угольного бассейна, силикатная минерализация в полостях изученных нами обогащенных V и Ni шлаков старой плавильни в Лаврионе достаточно скудна. В них достоверно установлены техногенные аналоги минералов ряда форстерит – либенбергит $(Ni,Mg)_2SiO_4$, альбита и гаюина (Рисунок 7а). Все они содержат примеси V и Ni, а в либенбергите Ni является видообразующим. Эти компоненты можно считать здесь типоморфными. В оливинах ряда форстерит-либенбергит из этого объекта атомное отношение Ni:Mg часто бывает близким к 1:1.

Кроме "обычного" высокого альбита $[C-1, a = 8.174(3), b = 12.889(6), c = 7.1184(24) \text{ \AA}, \alpha = 93.40(3), \beta = 116.295(22), \gamma = 90.27(3)^\circ, V = 670.8(6) \text{ \AA}^3]$ в этих шлаках нами найдена ранее не известная не только в природе, но и среди синтетических соединений ванадийсодержащая разновидность альбита (2.5 – 10.9 мас.% V_2O_5 и 0.2 – 1.0 мас.% P_2O_5). Это первый пример вхождения V^{5+} в полевой шпат. Эмпирические формулы типичные для этого объекта образцов альбита с низким и высоким содержаниями V следующие: $(Na_{0.94}Ca_{0.03}Ni_{0.02}K_{0.01})_{1.00}[(Si_{2.75}Al_{1.10}V^{5+0.07}Fe^{3+0.04}P^{5+0.03})_{3.99}O_8]$ и $(Na_{0.65}K_{0.05}Ca_{0.04}Mg_{0.01}Ni_{0.01})_{0.76}[(Si_{2.57}Al_{1.02}V^{5+0.33}P^{5+0.04}Fe^{3+0.02})_{3.96}O_8]$. Компенсация избыточного положительного заряда в формулах богатых V^{5+} образцов альбита достигается необычным для полевых шпатов

способом – за счёт вакансий во внекаркасной катионной позиции, согласно изоморфной схеме $Si^{4+} + Na^+ \leftrightarrow V^{5+} + \square$. Этот альбит образует практически идеальные сферулы или чечевицеобразные кристаллы, нарастающие на хорошо оформленные кристаллы шеферита (Ca_2Na) $Mg_2(VO_4)_3$ или вырастающие в них (Рисунок 7б). Определенные по данным порошковой рентгенографии параметры элементарной ячейки V-содержащего альбита: $a = 8.347(18)$, $b = 12.99(3)$, $c = 7.184(16)$ Å, $\alpha = 91.3(3)$, $\beta = 116.5(2)$, $\gamma = 89.4(3)^\circ$, $V = 697(3)$ Å³; это заметно больше, чем у типичного альбита.

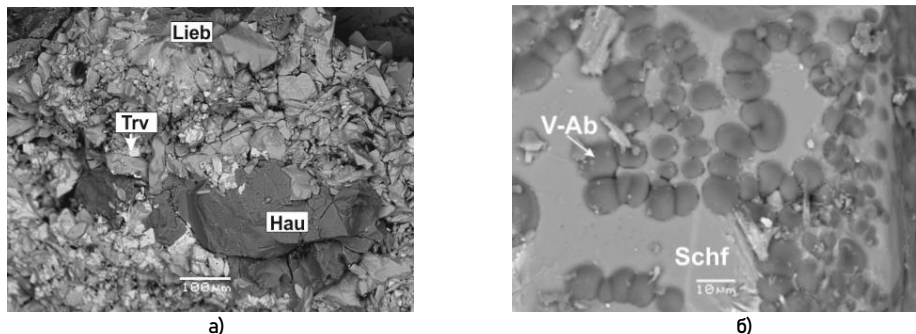


Рисунок 7. Корки, состоящие из либенбергита (Lieb), альбита (Ab), треворита $Ni(Fe,Al)_2O_4$ (Trv) и гаюина (Hau) – (а), и сферулы V^{5+} -содержащего альбита, нарощие на грань кристалла шеферита (б). Изображения в отражённых электронах.

Глава 5. Синтетические аналоги филатовита и As-, Mo- и W-содержащих фельдшпатоидов

В ходе данной работы в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - As_2O_5$ впервые синтезирован аналог филатовита. Он получен нами двумя методами: в газостате при температуре 650°C и давлении 1 кбар и путём раскристаллизации стекла состава $KAl_2AsSi_3O_8$ в незапаённой ампуле при атмосферном давлении и температуре 650°C (Kotelnikov et al., 2019).

Синтетический филатовит образует кристаллы размером до 50 мкм, вырастающие в сплошную массу, состоящую из As-содержащего кальсилита (Рисунок 8). В опыте по раскристаллизации стекла в «сухих» условиях филатовит образует сплошную трещиноватую массу с вростками алюмоарсената калия. Структура синтетического филатовита состава $KAl_2AsSi_3O_8$ уточнена методом Ритвельда до $R_{wp} = 2.06\%$, $R_1 = 2.26\%$ и $wR_2 = 3.10\%$ в пространственной группе $I2/c$. Распределение мышьяка по позициям в структурах синтетического и природных образцов

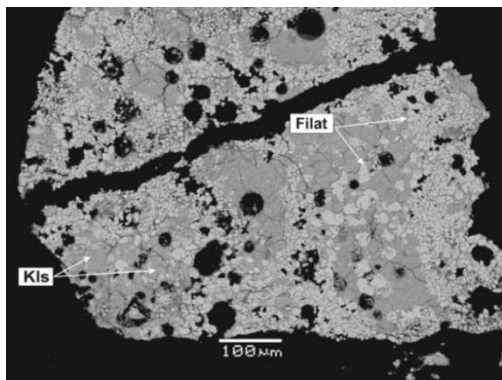


Рисунок 8. Полированный срез микрокристаллического агрегата синтетических аналогов филатовита (Filat) и кальсилита (Kls). Изображение в отражённых электронах.

филатовита одинаково. Во всех исследованных образцах As^{5+} заселяет позиции $T10$ и $T2m$ совместно с Si , в то время как в позиции $T1m$ и $T20$ входит только Al , либо Al с небольшой примесью Cu и Zn , аналогично голотипу филатовита (Filatov et al., 2004). В Таблице 4 даны параметры элементарных ячеек наших синтетических фаз в сравнении с данными для природных образцов.

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек филатовита, кальсилита и их синтетических аналогов

	Филатовит синт.	Филатовит синт.	Филатовит (голотип)	Филатовит из фум. Арсенатной	Кальсилит синт.	Кальсилит
Сингония	моноклинная			гексагональная		
Пр.гр.	$I2/c$			$P6_3$		
$a, \text{Å}$	8.733(6)	8.7309(9)	8.772(1)	8.7680(13)	5.1664(9)	5.161(4)
$b, \text{Å}$	13.335(7)	13.3166(12)	13.370(2)	13.3635(16)		
$c, \text{Å}$	14.675(7)	14.6648(13)	14.690(2)	14.6980(18)	8.717(2)	8.693(5)
$\beta, ^\circ$	115.99(5)	115.930(5)	115.944(6)	115.945(7)		
$V, \text{Å}^3$	1536.2(1)	1533.4(3)	1549.24(2)	1548.6(4)	201.49(7)	200.52(2)
Источник	наши данные	наши данные	Filatov et al., 2004	наши данные	наши данные	Perrotta et al., 1965

Результаты синтеза в разных условиях отчётливо показали, что поведение As в сухой и водосодержащей системах различно. В водосодержащей системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - As_2O_5 - H_2O$ при температуре $650^\circ C$ и давлении 1 кбар мышьяк образует водосодержащие алюмоарсенаты, среди которых отмечен аналог фармакоалюмита $KAl_4(AsO_4)_3(OH)_4(H_2O)_6$. Здесь главной фазой, содержащей кремнезём, оказывается кальсилит, в котором максимальное содержание As_2O_5 составляет не более 2.5 мас.%, а обычно намного меньше. Таким образом, в такой системе мышьяк входит в водные алюмоарсенаты, а не в силикаты. Раскристаллизация стекла состава KAl_2AsSiO_8 в сухой системе, близкой по физическим параметрам к минералообразующей системе толбачинских высокотемпературных фумарол окислительного типа, привела к образованию ассоциации алюмосиликатов и алюмоарсенатов, подобных тем, что встречены в этих фумаролах. В наших опытах возникли синтетические аналоги филатовита, содержащего до 13.5 мас.% As_2O_5 кальсилита (как и в фумароле Арсенатной), и райтита $K_2Al_2O(AsO_4)_2$ – минерала, открытого в фумаролах Второго конуса СП БТТИ (Shablinskii et al., 2018), а нами встреченного в Арсенатной (Pekov et al., 2018). Таким образом, филатовит, вероятно, следует считать минералом, который способен кристаллизоваться лишь в «сухих» системах при достаточно высоких температурах ($500-700^\circ C$).

В рамках настоящей работы впервые синтезированы (в H_2O -содержащей системе при температуре $750^\circ C$ и давлении 3 кбар) промежуточные по соотношениям S , Mo и W члены систем $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4, MoO_4, WO_4) \cdot nH_2O$ и $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4, MoO_4, WO_4)_2$. Эти соединения являются представителями структурного типа содалита.

Работы по синтезу таких фельдшпатоидов были предприняты нами после находки в фумарольных эксгалациях вулкана Толбачик разновидностей гаюина с примесями молибдена и вольфрама: MoO_3 до 4.2 мас.% и WO_3 до 1.7 мас.% (Shchepalkina et al., 2020c).

На Рисунке 9 показаны соотношения внекаркасных анионов в синтезированных нами содалитоподобных соединениях.

В этих системах реализуется полный изоморфизм в части дополнительного аниона между молибден- и серосодержащими крайними членами. В системе нозеанового типа отсутствуют промежуточные члены рядов $\text{Na}_8[(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_8[(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_8[(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{MoO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_8[(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с содержанием W более 0.6 атома на формулу (а.ф.). Однако это, возможно, обусловлено не кристаллохимическими ограничениями изоморфизма в этой части ряда, а особенностями состава флюида с исходными соотношениями $\text{SO}_4:\text{WO}_4$ и $\text{MoO}_4:\text{WO}_4 = 1:4$ при температуре 750°C и давлении 3 кбар. В системе гаюинового типа между вольфрам- и серосодержащими крайними членами прослежен непрерывный ряд, а в ряду $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ - $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{MoO}_4)_2$, так же, как и в системе нозеанового типа, отсутствуют промежуточные члены с содержанием W более 1.2 а.ф. Причина этого представляется той же, что и для системы нозеанового типа.

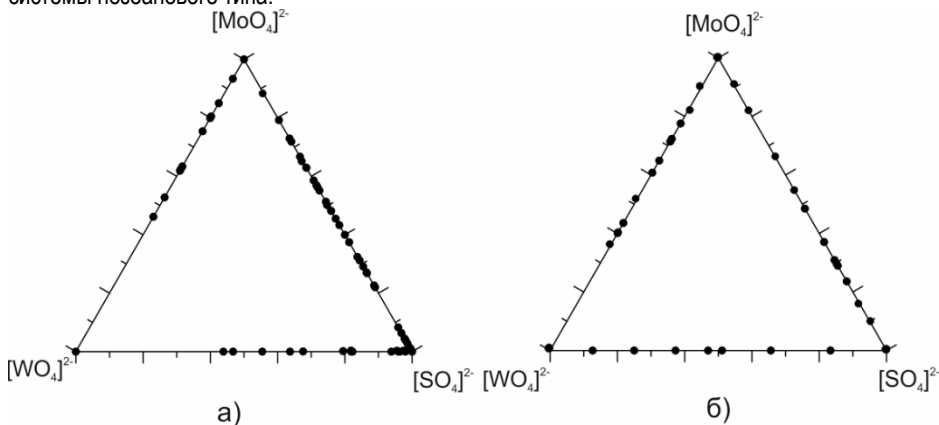


Рисунок 9. Соотношения внекаркасных анионных группировок в синтезированных содалитоподобных алюмосиликатах систем $\text{Na}_8[(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4)_2$ (б)

Все полученные нами фазы системы $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (система нозеанового типа) являются водосодержащими. Как показали термические исследования, содержание воды в них составляет $\sim 2\text{H}_2\text{O}$ на формулу. Данные порошковой рентгенографии подтвердили, что эти соединения обладают кубической сингонией, пр. гр. $P-43m$.

Впервые расшифрована ($R_1 = 2.98\%$) кристаллическая структура нозеаноподобного алюмосиликата, содержащего группировки $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и $[\text{WO}_4]^{2-}$. Параметры его кубической элементарной ячейки: $a = 9.12780(10) \text{ \AA}$ и $V = 760.498(14) \text{ \AA}^3$. В этой структуре четыре А-позиции частично заселены Na (Рисунок 10). Координационные полиэдры вокруг Na в трёх позициях $A(1)$, $A(1)'$, $A(2)$ представляют собой девятивершинники со средними расстояниями $A - \text{O} = 2.46\text{--}2.61 \text{ \AA}$. Уточнение заселённости всех катионных позиций показало, что позиция $A(2)'$ в меньшей степени заселена атомами натрия по сравнению с тремя другими (Рисунок 10). Подобное расщепление внекаркасных катионных позиций в целом весьма характерно для нозеана, а также для гаюина (Shulz, Saalfeld, 1965; Hassan, Grundy, 1989; Евсюнин и др., 1996).

Расшифровка структуры нашего нозеаноподобного соединения полностью подтвердила предположение об упорядоченном заселении полостей в Al,Si-каркасе "тяжёлыми" анионными группировками MoO₄ / WO₄ и молекулами воды, сделанное на основе анализа порошкограмм. Позиция с координатами (0;0;0) заселяется атомами Mo и W. Эта позиция окружена двенадцатью атомами кислорода на расстоянии 1.77(1) Å, статистически заселяющими позицию O(1) (Рисунок 10). Подобное окружение указывает на вращение тетраэдрической группировки. Таким образом, возможны три разных положения X⁶⁺O₄-тетраэдра, где X = Mo, W. С учётом общего баланса зарядов формула аниона следующая [(Mo_{0.51}W_{0.27}Vac_{0.22})O_{3.12}], где vac – вакансии. Позиция с координатами (0.5;0.5;0.5) занята атомом кислорода, входящим в состав молекулы воды.

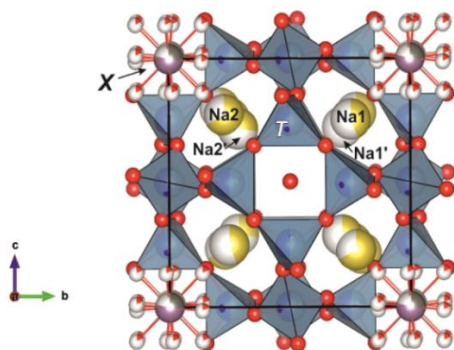
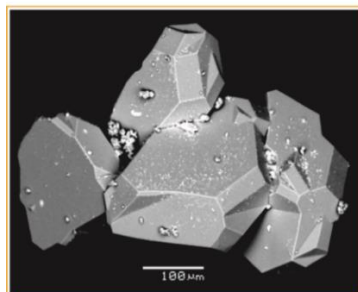


Рисунок 10. Сrostок сдвойникованных кристаллов синтетического нозеаноподобного алюмосиликата, содержащего внекаркасные анионы [MoO₄]²⁻ и [SO₄]²⁻ (левый рисунок), и его кристаллическая структура (проекция вдоль оси *a*, для позиций атомов кислорода и позиции *A* отражена заселённость) (правый рисунок).

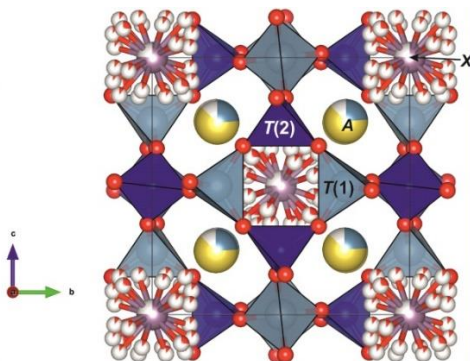
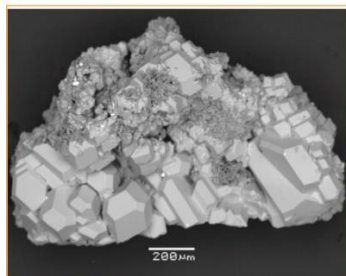


Рисунок 11. Сrostок кристаллов синтетического ганиноподобного алюмосиликата, содержащего внекаркасный анион [MoO₄]²⁻ (левый рисунок), и его кристаллическая структура (проекция вдоль оси *a*, для позиций атомов кислорода и позиций *A* и *X* отражена заселённость) (правый рисунок).

В отличие от системы нозеанового типа, синтезированные нами члены системы гаюинового типа $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4)_2$ являются безводными, что подтверждено методами ИК- и КР-спектроскопии. Фазы этой системы также обладают кубической сингонией, но кристаллизуются в просторанственной группе $P-43n$.

Впервые расшифрована ($R_1 = 2.05\%$) кристаллическая структура гаюиноподобного алюмосиликата с группировкой $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Параметры его кубической элементарной ячейки: $a = 9.1526(4) \text{ \AA}$ и $V = 766.71(6) \text{ \AA}^3$. Кальций и натрий статистически заселяют внекаркасную катионную позицию А (Рисунок 11). Результаты уточнения заселённости этой позиции показали, что она также содержит вакансии, что согласуется с данными химического состава изученного кристалла. В его структуре тетраэдрические позиции в каркасе упорядоченно заселены атомами Si и Al. Расстояния Si – O и Al – O составляют 1.60 и 1.72 \AA соответственно. Уточнение заселённости позиции X показало, что она является в существенной мере вакансионной: $[\text{Mo}_{1.52(1)}\text{VAc}_{0.48}]$. Атом молибдена в позиции X координирован четырьмя атомами кислорода, частично заселяющими позицию O(1). Этот координационный полиэдр представляет собой правильный тетраэдр с расстояниями $T - O = 1.78 \text{ \AA}$, что близко к идеальному в тетраэдре, центрируемом Mo^{6+} . К другому координационному окружению молибдена в позиции X относятся 24 атома кислорода, не полностью заселяющие позиции O(2) и O(3). Появление подобного координационного окружения с двенадцатью удлинёнными расстояниями X - O, равными 1.81 \AA , и двенадцатью укороченными - 1.70 \AA - указывает на деформацию и вращение тетраэдрической группировки MoO_4 . Стоит отметить, что высокое значение эквивалентной тепловой поправки для атома молибдена (0.041 \AA^2) может указывать на его смещение относительно основной позиции с координатами (0;0;0). Таким образом, в структуре этого гаюиноподобного соединения возможно несколько близких положений тетраэдрической группировки MoO_4 , которая может иметь форму правильного или искажённого тетраэдра.

Глава 6. О мышьяке в силикатах

Значительный изоморфизм между Si и пятивалентными As, P или V в природных силикатах встречается редко. Из распространённых минералов он реализуется только в группе бритолита – согласно схеме $\text{Si}^{4+} + \text{REE}^{3+} \rightarrow \text{P}^{5+} + \text{Ca}^{2+}$ (Pasero et al., 2010). Остальные известные на данный момент минералы с частичным замещением Si на As или V относятся к гидроксилсодержащим арсенато-/ванадатосиликатам – это арденнит [арденнит-(As)] $\text{Mn}^{2+}_4\text{MgAl}_5[\text{Si}_5(\text{As}^{5+}, \text{V}^{5+})\text{O}_{22}](\text{OH})_6$ (Nagashima and Armbruster, 2010a), дискенит $\text{CuMn}^{2+}_{14}\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)_2(\text{As}^{5+}\text{O}_4)(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_5(\text{OH})_6$ (Araki and Moore, 1981), тирагаллоит $\text{Mn}^{2+}_4[\text{Si}_3\text{As}^{5+}\text{O}_{12}(\text{OH})]$, медаит $\text{Mn}^{2+}_6[\text{Si}_5(\text{V}^{5+}, \text{As}^{5+})\text{O}_{18}(\text{OH})]$, (Nagashima and Armbruster, 2010a), санероит $\text{NaMn}^{2+}_5[\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})](\text{VO}_3)(\text{OH})$ (Basso and Della Giusta, 1980; Nagashima and Armbruster, 2010b), крайслит $\text{Zn}_3(\text{Mn}, \text{Mg})_{25}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_2[(\text{Si}, \text{As}^{5+})\text{O}_4]_{10}(\text{OH})_{16}$ (Cooper and Hawthorne, 2012), карлфранцисит $\text{Mn}^{2+}_3(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4[\text{As}^{3+}\text{O}_3]_2[\text{As}^{5+}\text{O}_4]_4[(\text{Si}, \text{As}^{5+})\text{O}_4]_6[(\text{As}^{5+}, \text{Si})\text{O}_4]_2(\text{OH})_{42}$ (Hawthorne et al., 2013), виклундит $\text{Pb}_2(\text{Mn}^{2+}, \text{Zn})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_{19}(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_2[(\text{Si}, \text{As}^{5+})\text{O}_4]_6(\text{OH})_{18}\text{Cl}_6$ (Cooper et al., 2017), бергслегит $[\text{CaBe}(\text{As}^{5+}, \text{Si})\text{O}_4(\text{OH})]$ (Raede et al., 2006), туртманнит $(\text{Mn}, \text{Mg})_{22.5}\text{Mg}_{3-x}(\text{V}^{5+}, \text{As}^{5+})\text{O}_4(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_x(\text{SiO}_4)_3\text{O}_{5-5x}(\text{OH})_{20+x}$ (Brugger et al., 2001), макговернит (Hawthorne, 2018). Единственное исключение – это филатовит, который встречен только в фумаролах Второго конуса СП БТТИ (Vergasova et al., 2004; Filatov et al., 2004; Shchpalkina et al., 2020c). В фумарольных (Толбачик) и шлакообразующих (Лаврион) системах As, P и V входят, замещая Si, в кристаллические структуры представителей практически всех главных подклассов

природных силикатов – островных, цепочечных, ленточных, слоистых и каркасных. Особенно интересно, что As-содержащие разновидности здесь наблюдаются у распространённых, породообразующих минералов. Это нехарактерно для данных минералов из других геологических обстановок.

Результаты синтеза показывают, что в общем случае "сухие" системы более благоприятны для вхождения мышьяка в полевой шпат, по сравнению с системами, где высока активность воды (водяного пара): в них образуются фельдшпатоиды, бедные As, в парагенезисе с *водными* арсенатами. Примечательно, что фумарольные газы Второго конуса СП БТТИ содержат относительно мало водяного пара (Меняйлов и др., 1980; Zelenski et al., 2014). Кроме того, при низком давлении и высокой температуре в открытой системе водородсодержащие группы не входят в состав твердых фаз, образующихся в результате газотранспортных реакций. Вероятно, эта особенность фумарольных систем влияет на фазообразование аналогично отсутствию воды в закрытой системе – такой, где удалось синтезировать аналог филатовита. Это может объяснить появление целого ряда As-содержащих силикатов в фумарольных отложениях и, наоборот, отсутствие примесного мышьяка в породообразующих силикатах, находящихся в парагенезисах с арсенатами в глубинных образованиях окислительного типа, где водная фаза растворяет и переносит компоненты, а в минералы входят ОН-группы и/или молекулы H₂O даже при относительно высоких температурах, сопоставимых с температурами фумарольного процесса (примеры: Лонгбан в Швеции, Нежилово в Северной Македонии, Каджлидонгари в Индии и другие эндогенные проявления арсенатной минерализации).

Глава 7. Особенности образования силикатов при газовом транспорте вещества в природных и техногенных системах

Высокие температуры (не ниже 500°C), атмосферное или близкое к нему давление и газовый транспорт значительной части вещества – эти условия объединяют обстановки минералообразования, рассмотренные в данной работе. Минеральный состав изученных объектов обуславливается в первую очередь химическим составом газа и вмещающих фумаролы или "псевдофумаролы" горных пород вкупе с температурным фактором и, конечно, тем, что основным механизмом не только тепло-, но и массопереноса является газовый транспорт.

Фумарольные системы Толбачика, и в первую очередь главный, опорный объект настоящей работы – фумарола Арсенатная, сопоставимы по видовому разнообразию силикатов с высокотемпературными ассоциациями горелых пород терриконов Челябинского угольного бассейна (Чесноков, Щербакова, 1991; Чесноков, 2001) и ненамного уступают в этом отношении горелым породам знаменитого комплекса Хатрурим, развитым в Израиле и Иордании (Gross, 1977; Сокол и др., 2005; Galuskin et al., 2016; Kahlenberg et al., 2019; Sokol et al., 2019).

Основными видообразующими металлами в силикатах из исследованных в настоящей работе объектов являются Ca, Na, K, Mg, Al и Fe, а главными силикатами – представители четырёх групп минералов – оливины (форстерит на Толбачике, члены ряда форстерит-фаялит в Айфеле и в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна, а в шлаках Лавриона – члены ряда форстерит-либенбергит), клинопироксены (промежуточные члены рядов диопсид-геденбергит или диопсид-эссенеит, эгирин, клиноэнстатит), слюды

(фторфлогопит) и полевые шпаты (плаггиоклазы всего ряда, анортоклаз и санидин) (Сокол и др., 2005; Schüller, 2013; Blass, Kruijen, 2014; Kolitsch, 2014; Shchipalkina et al., 2020b,c).

Необычный изоморфизм в минералах, формирующихся в наших объектах, обусловлен высокими температурами образования в сочетании с высоким температурным градиентом и резко окислительными условиями при кристаллизации минералов, а также с низким давлением и газовым транспортом вещества. Это ярко проявилось на примере силикатов из фумаролы Арсенатной, которые содержат значительные количества «рудных» компонентов: Cu, Zn, Sn, Mo, W, а в качестве главной, типоморфной примеси – As^{5+} , замещающий Si. Здесь реализуются протяженная серия твёрдых растворов санидин-филатовит, система диопсид-эгирин-эссенеит с широкими вариациями состава, ряд гаюин-содалит с наименьшим известным в природе разрывом, присутствуют и иные очень необычные по химическому составу минералы – уникально богатая As и P разновидность форстерита, феррисанидин, «Cu,Mg-пироксен», Mo- и W-содержащий гаюин и другие. "Рудными" компонентами – Ni и V – обогащены силикаты из шлаков Либенбергитового отвала в Лаврионе.

Величина фугитивности кислорода в газах оказывает существенное влияние на состав силикатной минерализации в изученных объектах. Так, в горелых терриконах шахт Челябинского угольного бассейна и в малоглубинных ксенолитах в лавах Айфеля распространены пироксеноиды группы рёнита и пироксены с Fe^{3+} , а в более глубоких ксенолитах в Айфеле встречаются пироксеноиды групп пироксмангита и бустамита с Mn^{2+} и Fe^{2+} и пироксены с Fe^{2+} (Чесноков, 2001; Чуканов и др., 2015, Щипалкина и др., 2016; Shchipalkina et al., 2019a). В исследованных нами фумаролах Толбачика минералы с Fe^{2+} не встречены. Очевидно, что окислительный потенциал в наших объектах создается за счет проникновения в высокотемпературную минералообразующую систему атмосферного кислорода.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- 1) Щипалкина Н.В., Аксёнов С.М., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К., Шефер К., Тернес Б., Шюллер В. (2016) Пироксеноиды ряда пироксмангит-пироксферроит из ксенолитов палеовулкана Беллерберг (Айфель, Германия): вариации химического состава и особенности распределения катионов. *Кристаллография*. **61(6)**. С. 896-904.
- 2) Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N. (2016) Dorrite from Kopeisk, South Urals, Russia: crystal structure and cation ordering. *N. Jb. Miner. Abh.* **193(3)**. P. 275-282.
- 3) Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. (2018) Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **30**. P. 305-322.
- 4) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Koshlyakova N.N., Temes B., Schueller W. (2019a) Crystal chemistry of dorrite from the Eifel volcanic region, Germany, and chemical variations in the khesinite-dorrite-rhonite-kuratite solid-solution system. *Mineral. Petrol.* **113(2)**. P. 249-259.
- 5) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2019b) Natural forsterite

strongly enriched by arsenic and phosphorus: chemistry, crystal structure, crystal morphology and zonation. *Phys. Chem. Miner.* **46(9)**. P. 889-898.

6) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F. Sidorov E.G. (2019c) A new mineral ferrisanidine, $K[Fe^{3+}Si_3O_8]$, the first natural feldspar with species-defining iron. *Minerals*. **9**. Paper 770.

7) Kotelnikov A.R., Shchipalkina N.V., Suk N.I. (2019) Synthesis of As-containing feldspars and feldspathoids. *Exp. GeoSci.* **25(1)**. P. 99-102.

8) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2020a) Arsenic and phosphorus in feldspar framework: sanidine–filatovite solid-solution series from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Phys. Chem. Miner.* **47(1)**. Paper 1. 1-15.

9) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. (2020b) Unusual silicate mineralization from fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Part I. Ino-, cyclo-, neso-, phyllosilicates. *Eur. J. Miner.* **32**. P. 101-119.

10) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov, D.A., Sidorov, E.G. (2020c) Unusual silicate mineralization from fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Part II. Tectosilicates. *Eur. J. Miner.* **32**. P. 121-136.

Тезисы докладов:

1) Koshlyakova N., Pekov I., Yapaskurt V., Shchipalkina N., Sidorov E. (2017) As-bearing potassium feldspar – a product of fumarole exhalations and gas-rock interactions at the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Geophysical Research Abstracts. EGU General Assembly*. Vienna. P. 19.

2) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2017) Chemical features of sodalite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *IX International symposium "Mineral Diversity: Research and Preservation"*. Sofia. P. 37.

3) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2018) Feldspars and feldspathoids from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *XXXV International Conference on Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits*. Moscow. P. 278-281.

4) Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскерт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. (2018) Вулканические эксгаляционные системы окислительного типа – минералогический и геохимический уникум. «Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов (Тезисы докладов Международной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика В.С. Соболева)». Новосибирск. С. 49.

5) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2019) Silicate mineralization from sublimates of the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia). *XXXVI International Conference on Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits*, St. Petersburg. P. 281-284.

6) Shchipalkina N.V., Kotelnikov A.R., Britvin S.N., Mel'chakova L.V., Koshlyakova N.N., Pekov I.V. (2019) Sodalite-type compounds $Na_3[(Al,Si)_{12}O_{24}]X \cdot nH_2O$ ($X = SO_4, MoO_4, WO_4$): synthesis, X-ray diffraction and thermal studies. *XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray diffraction and Spectroscopy of Minerals*. Apatity. P. 70.

7) Щипалкина Н.В., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. (2019) Необычная высокомышьяковая и высокофосфорная разновидность форстерита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик

(Камчатка). «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра». СПб., СПбГУ. С. 192-194.

8) Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Щипалкина Н.В., Кошлякова Н.Н., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. (2019) Фумарольные поля вулкана Толбачик на Камчатке – минералогический объект мирового значения. «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра». СПб., СПбГУ. С. 145-146.

9) Kotelnikov A.R., Shchipalkina N.V., Suk N.I., Ananiev V.V. (2019) Synthesis of As-bearing feldspar. *X International Symposium «Mineral diversity: research and preservation»*, Sofia. P. 10.

10) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N. Voudouris P., Katerinopoulos A., Magganas A. (2019) Vanadium-bearing albite-like phase from Lavrion slags: the sign of reaction between alumina-silica refractories and alkali-vanadium oxide slags? *X International Symposium «Mineral diversity: research and preservation»*, Sofia. P. 45.

11) Щипалкина Н.В., Котельников А.Р., Бритвин С.Н., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В. (2019) Синтез и сравнительная кристаллохимическая характеристика содалитоподобных алюмосиликатов систем $\text{Na}_8[(\text{Al}, \text{Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4)_2$. *Материалы Всероссийской школы молодых учёных «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»*. Черноголовка. С. 143-144.

12) Котельников А.Р., Щипалкина Н.В., Сук Н.И. (2019) Синтез As-содержащих полевых шпатов и фельдшпатоидов. *Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2019)*. Москва. С. 90.