

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет

На правах рукописи

Кошлякова Наталия Николаевна

**Кристаллохимия и особенности минералогии
эксталяционных арсенатов и ванадатов**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата геолого-минералогических наук

Москва
2019

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии
геологического факультета Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова

Научные
руководители:

Доктор геолого-минералогических наук
Зубкова Наталья Витальевна

Член-корреспондент РАН, доктор геолого-
минералогических наук, профессор
Пеков Игорь Викторович

Официальные
оппоненты:

Профессор РАН, доктор геолого-
минералогических наук
Бычков Андрей Юрьевич, МГУ имени М.В.
Ломоносова, кафедра геохимии, профессор

Доктор геолого-минералогических наук
Сийдра Олег Иоханнесович, Санкт-
Петербургский государственный университет,
Институт наук о Земле, профессор

Кандидат геолого-минералогических наук
Карпенко Владимир Юрьевич,
Минералогический музей имени
А.Е. Ферсмана РАН, заместитель директора

Защита состоится 26 апреля 2019 года в 14:30 на заседании
диссертационного совета МГУ.04.02 по адресу 119991, Российская
Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, Геологический
факультет, аудитория 415, электронная почта msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела
диссертаций Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В.
Ломоносова и на сайте <https://istina.msu.ru/dissertations/162147014/>

Автореферат разослан 25 марта 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Белоконева Е.Л.

Актуальность темы исследования

Поствулканическая фумарольная формация необычна по своей минералогии за счет уникального для геологических объектов сочетания высоких температур, достигающих 1000°C, атмосферного давления и газового транспорта большинства химических компонентов. Из почти 400 минералов, известных в фумарольных отложениях, около 250 были впервые описаны именно здесь, и большая часть из них является эндемиками данной формации, что особенно подчеркивает ее минералогическую уникальность. Необычные условия образования сильно влияют и на кристаллохимические особенности минералов: здесь много представителей своеобразных структурных типов, встречаются весьма необычные схемы изоморфизма, а для минералов, известных и в других геологических обстановках, регистрируются нетипичные для них элементы-примеси.

Фумарольная арсенатная и ванадатная минерализация охарактеризована слабо, а между тем минералы этих классов, как показывают работы последнего десятилетия, в данной формации отличаются широким видовым и структурным разнообразием, и многие из них весьма необычны. Их исследование может ощутимо расширить представления о геохимии мышьяка и ванадия, кристаллохимии и генетических особенностях их кислородных соединений. Это и обуславливает актуальность настоящей работы.

Цели исследования

Цели работы - комплексная минералого-кристаллохимическая характеристика большой группы арсенатов и ванадатов, образующихся в природных и родственных им техногенных эксгальационных системах, установление характера и пределов катионного и анионного изоморфизма в них.

Конкретные задачи исследования

1. Минералогическая характеристика представительной коллекции, состоящей из более чем 300 образцов эксгальационных арсенатов, ванадатов и ассоциирующих с ними оксосолей и оксидов.

2. Получение детальных данных по химическому составу (видообразующие и существенные примесные компоненты) и кристаллическим структурам эксгальационных арсенатов и ванадатов, главным образом представителей групп аллюодита, граната, апатита, тилазита, вагнерита и нового ряда удинаята,

выявление особенностей изоморфных замещений и катионного упорядочения.

3. Определение закономерностей изменения видового и химического состава арсенатов и ванадатов с изменением температуры путем исследования парагенезисов и эволюционных рядов минералов (на примере фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка).

4. Характеристика новых минеральных видов и ранее неизвестных или слабоизученных разновидностей минералов, относящихся к классам арсенатов и ванадатов.

Фактический материал и методы исследований, личный вклад автора

Автором с разной степенью детальности исследовано более 300 образцов арсенатов и ванадатов, главным образом из активных фумарол Арсенатной и Ядовитой на вершине Второго конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения, а также из Южного палеофумарольного поля горы 1004 (вулкан Толбачик, Камчатка). Также изучался материал из палеофумарол хребта Томас Рэйндж (Юта, США) и из техногенных эксталяционных образований, связанных с металлургическими шлаками Лавриона (Греция). Часть образцов собрана автором в ходе полевых работ на вулкане Толбачик летом 2017 года, большая же часть материала предоставлена И.В. Пековым.

Первичная обработка материала включала минералогическое описание и отбор монофракций для дальнейших исследований. Изучение образцов методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа выполнено автором в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронных микроскопах Jeol JSM-6480LV и Superprobe JXA-8230, оснащенных волновыми и энергодисперсионными детекторами. Всего получено более 2000 количественных анализов и 1500 РЭМ-фотографий. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов выполнялось автором на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ на дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором и в Институте минералогии и кристаллографии Университета Вены на дифрактометрах Bruker Каппа X8 APEX и APEX II с CCD-детекторами. Для расшифровки и уточнения

кристаллических структур использовался программный комплекс SHELX (Sheldrick, 2008).

Научная новизна

1. Впервые систематически изучена арсенатная минерализация эксгальационного происхождения, формирующаяся в отложениях вулканических фумарол окислительного типа при температурах выше 400–500 °С.

2. Впервые показано, как влияет температура на видовой и химический состав эксгальационных арсенатных и ванадатов: установлено, что с ростом температуры арсенаты и оксоарсенаты меди сменяются разнообразными арсенатами, содержащими максимально широкий набор видообразующих катионов (Mg , Cu^{2+} , Zn , Fe^{3+} , Al , Ti^{4+} , K , Na , Ca), а затем арсенатами Na , Ca и Mg , фторарсенатами, в т.ч. с существенными примесями P и V , фосфатами и ванадатами этих элементов.

3. При участии автора в фумаролах вулкана Толбачик открыты и детально изучены 9 новых минералов – 7 арсенатов и 2 ванадата:

- 6 из 17 известных на сегодня арсенатов группы аллюодита: цинкобрадачекит $\text{NaCu}_2\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)_3$, бадаловит $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$, кальцийохиллерит $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, магнезиохатертит $(\text{Na,Ca})_2\text{Ca}(\text{Mg,Fe}^{3+})_2(\text{AsO}_4)_3$, параберцелиит $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$ и хреновит $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_3$;

- плинусит $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ – ванадатный аналог фторapatита и свабита;

- удинаит $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ и арсенудинаит $\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$ – представители структурного типа TAPP.

4. Для арсенатов группы аллюодита получен большой объем новых кристаллохимических данных, в т.ч. решены 8 кристаллических структур минералов с разными составами. Впервые показано что:

- в фумарольных эксгальациях арсенаты группы аллюодита формируют сложную систему многокомпонентных твердых растворов, причем максимумы распространенности приходятся на те химические разновидности минералов, у которых суммарные содержания крупных катионов (Na , Ca и примесный K , в атомах на формулу) близки к целым числам 1, 2 или 3;

- состав фумарольных арсенатов группы аллюодита зависит от температуры образования, и с ее ростом они сменяются в следующем порядке [минералы с видообразующим катионом Cu^{2+}] $\rightarrow$ [минералы, содержащие видообразующие Mg , Fe^{3+} , Ca , но относительно обедненные Cu] $\rightarrow$ [минералы без Cu , с видообразующими Ca и Mg , часто содержащие существенные примеси $^{\text{T}}\text{P}$ и $^{\text{T}}\text{V}^{5+}$];

- детально охарактеризована на материале различных химических разновидностей кристаллохимия йохиллерита – наиболее распространенного эксгальационного арсената группы аллюодита.

5. Для минералов со структурой граната установлен ранее неизвестный как для природных, так и для синтетических соединений протяженный изоморфный ряд берцелиит $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$ – шеферит $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_3$. На примере техногенных эксгальационных ванадатных гранатов впервые установлена и охарактеризована другая изоморфная система: $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_3 - (\text{NaCa}_2)\text{Ni}_2(\text{VO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{VO}_4)_3$.

6. Для кальциевых минералов группы апатита впервые зафиксирован широкий изовалентный изоморфизм в тетраэдрических позициях с вовлечением сразу трех компонентов: $^{\text{T}}\text{As}^{5+} \leftrightarrow ^{\text{T}}\text{P}^{5+} \leftrightarrow ^{\text{T}}\text{V}^{5+}$, и в т.ч. простирающийся в ванадатную часть системы, где открыт новый минерал плинусит.

7. Для арсенатов группы дюрангита $\text{AM}(\text{AsO}_4)\text{X}$ выявлены ранее неизвестные протяженные серии твердых растворов – между дюрангитом $^{\text{A}}\text{Na}^{\text{M}}\text{Al}(\text{AsO}_4)^{\text{X}}\text{F}$ и максвеллитом $\text{NaFe}^{3+}(\text{AsO}_4)\text{F}$ и между максвеллитом и тилазитом $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$. Впервые для этого структурного типа на примере фумарольного тилазита установлено, что изоморфные замещения в тетраэдрических позициях ($^{\text{T}}\text{As}^{5+} \leftrightarrow ^{\text{T}}\text{P}^{5+} \leftrightarrow ^{\text{T}}\text{V}^{5+}$) могут реализоваться в широких пределах, причем при постоянстве состава компонентов, занимающих позиции *A*, *M* и *X*.

8. Охарактеризован ранее неизвестный ванадат $(\text{Ni}, \square)_2(\text{Mg}, \text{Ni})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ni})_4(\text{VO}_4)_6$ со структурой лионсита, обнаруженный в металлургических шлаках плавилена Лавриона.

9. Для представителей структурного типа TAPP установлено существование изоморфного ряда между удинайтом $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ и арсенудинайтом $\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$ с изменением $\text{V}:\text{As}$ -отношения в широких пределах при незначительных колебаниях в составе компонентов, занимающих позиции *Na* и *Mg*.

10. Для минералов надгруппы триплита-триплоидита впервые установлено существование серии твердых растворов между вагнеритом $Mg_2(PO_4)F$ и арсеновагнеритом $Mg_2(AsO_4)F$ при постоянном составе компонентов в позициях Mg и F.

Теоретическая и практическая значимость работы

Выполнена характеристика ранее неизвестных минеральных разновидностей и обнаружены новые минеральные виды, для которых непосредственно автором осуществлено детальное изучение химического состава и решены кристаллические структуры.

Охарактеризованы отложения современных фумарольных систем и выявлены закономерности эволюции минералообразования в них. Получены подробные принципиально новые данные о видовом и внутривидовом (химическом, структурном, морфологическом) разнообразии арсенатов и ванадатов фумарольного генезиса и об эволюции арсенатной и ванадатной минерализации в современных вулканических эксгальциях, что послужит развитию геохимии вулканических процессов и геохимии As, V, P, F, Cu, щелочных и щелочноземельных металлов

Полученные результаты по кристаллохимии арсенатов и ванадатов могут представлять интерес для химических технологий и материаловедения – в части синтеза соединений с полезными свойствами с применением высокотемпературных методов, использующих газовый транспорт вещества.

Защищаемые положения

1. В фумарольных эксгальциях при высоком окислительном потенциале формируется особый химико-генетический тип богатой мышьяковой минерализации. Она представлена только безводородными высокотемпературными ($> 400\text{--}500^\circ\text{C}$) арсенатами, в большинстве своем являющимися эндемиками этой формации. Набор видообразующих катионов в эксгальционных арсенатах и ванадатах: Cu^{2+} , Mg, Al, Fe^{3+} , Ti, Zn, Ca, Na, K. Среди всех геологических формаций, где известны минералы этого химического класса, поствулканическая фумарольная формация характеризуется наибольшим разнообразием и распространением арсенатов с щелочными металлами и оксоарсенатов.

2. Для проявлений эксгальционной арсенатной и ванадатной минерализации характерна температурная зональность,

обусловленная фракционированием компонентов с различной летучестью в вулканических газах. В фумароле Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка), являющейся крупнейшим в мире проявлением эксгалиционной арсенатной и ванадатной минерализации, парагенетические ассоциации с ростом температуры сменяются в следующем порядке: [арсенаты и оксоарсенаты меди] → [разнообразные арсенаты, содержащие видообразующие Mg, Cu²⁺, Zn, Fe³⁺, Al, Ti⁴⁺, K, Na, Ca и часто в качестве дополнительных анионов F⁻, Cl⁻ или O²⁻] → [арсенаты, фторарсенаты и ванадаты Na, Ca и Mg, в которых как существенная примесь может присутствовать P, замещающий As⁵⁺ и V⁵⁺]. Такая зональность четко говорит о том, что в данных условиях летучесть мышьяка существенно выше, чем у фосфора и ванадия.

3. Арсенаты группы аллюодита в фумарольных эксгалициях формируют сложную систему многокомпонентных твердых растворов лишь с одним существенным разрывом. В ней выделяются ряд брадачекит $^{A(2)}Na^{A(1)}Cu[^{M(1)}Cu^{M(2)}Cu_2](^TAsO_4)_3$ – цинкобрадачекит $^{A(2)}Na^{A(1)}Cu[^{M(1)}Cu^{M(2)}Zn_2](^TAsO_4)_3$ и обширное поле, охватывающее остальные восемь известных в данной формации арсенатов этой группы (йохиллерит, никенихит, кальциййохиллерит, бадаловит, магнизохатертит, хатертит, параберцелиит и хреновит), с широкими вариациями состава катионов в позициях *A* и *M*, включая видообразующие Na, Ca, Cu²⁺, Mg, Al и Fe³⁺. Существование разрыва в данной системе объясняется деформацией структуры вследствие ян-теллеровского искажения октаэдра *M*(1)O₆ при заселении катионом Cu²⁺ позиции *M*(1), что приводит к существенному увеличению параметра *c* и угла β моноклинной элементарной ячейки у минералов ряда брадачекита по сравнению с остальными членами группы. Максимумы распространенности приходятся на те химические разновидности арсенатов группы аллюодита, у которых суммарные содержания крупных катионов (Na, Ca и примесный K, в атомах на формулу) близки к целым числам 1, 2 или 3.

4. Особенности катионного и анионного изоморфизма для представителей различных групп (структурных типов) арсенатов и ванадатов в фумарольных системах Толбачика заметно различаются. Для гранатов ряда шеферит (NaCa₂)Mg₂(VO₄)₃ – берцелиит (NaCa₂)Mg₂(AsO₄)₃ и имеющих ту же общую стехиометрию новых минералов – членов ряда удинаит

$\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ – арсенудинаит $\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$ существенно только замещение $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{As}^{5+}$, а для членов ряда вагнерит $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ – арсеновагнерит $\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)\text{F}$ – только $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{As}^{5+}$. Для минералов группы апатита, представленных членами изоморфной системы свабит $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ – плинусит $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ – фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, в широких пределах реализуются лишь замещения $\text{As}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{P}^{5+}$. В отличие от минералов этих четырех структурных типов, для которых в фумарольной формации значим только изоморфизм в тетраэдрически координированных позициях (T^{5+}) при постоянстве состава катионов металлов, арсенаты группы дюрангита с общей формулой $\text{AM}(\text{AsO}_4)\text{X}$ формируют здесь сложную поликомпонентную систему твердых растворов тилазит–дюрангит–максвеллит–арсенатротитанит с сопряженными изо- и гетеровалентными замещениями в позициях А (Ca, Na), М (Mg, Al, Fe^{3+} , Ti) и Х (F, O).

Апробация работы

Достоверность результатов, приведенных в диссертации, основана в первую очередь на согласованности экспериментальных данных, полученных с использованием независимых методов исследования. Открытие 9 новых минералов подтверждено решениями Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации, меморандумы опубликованы. Результаты работы докладывались автором на 11 российских и международных конференциях. Это: XXI Международная конференция студентов и аспирантов и молодых ученых Ломоносов (2014, Москва); XXXI Международная конференция «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма» (2014, Москва); "Онтогения, филогения и система минералогии" (Миасс, 2015); IX международный симпозиум "Mineral Diversity: Research and Preservation" (2017, София, Болгария); VI, VII и VIII Всероссийская школа молодых ученых "Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия" (2015, 2016 и 2017, Черноголовка); VIII Всероссийская молодежная научная конференция "Минералы: строение, свойства, методы исследования" (2016, Екатеринбург); Moscow International School of Earth Sciences - 2016 (2016, Москва); European Geosciences Union General Assembly Conference 2017 (2017, Вена, Австрия); XXXV International Conference "Magmatism of the Earth and Related Strategic Metals Deposits" (2018, Москва);

По теме диссертации опубликовано 5 статей в реферируемых международных журналах и тезисы 15 докладов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из Введения, трех глав и Заключения; она содержит 153 страниц текста, 126 страниц Приложения, 39 рисунков, 45 таблиц и список литературы, включающий 217 наименований. Во Введении дается общая характеристика работы, в Главе 1 – основные сведения о эксгальационной арсенатной и ванадатной минерализации и условиях ее образования по литературным данным, в Главе 2 - характеристика арсенатной и ванадатной эксгальационной минерализации по данным автора, включающим в т.ч. более 2000 электронно-зондовых анализов и результаты расшифровки кристаллических структур 15 образцов. В Главе 3 обобщены данные о химическом составе и изоморфных замещениях в эксгальационных арсенатах и ванадатах и проведен анализ характера и пределов изоморфизма в них. В Обсуждении результатов рассматриваются основные итоги работы, тезисно обобщаемые в разделе Основные результаты и выводы.

Благодарности

Автор приносит благодарность своим научным руководителям Наталье Витальевне Зубковой и Игорю Викторовичу Пекову за постановку задачи, всестороннюю поддержку и помощь при выполнении работы. Автор выражает признательность всем своим соавторам и коллегам, коллективам кафедр кристаллографии, петрологии и минералогии Геологического факультета МГУ и Института минералогии и кристаллографии Университета Вены. Автор весьма благодарна сотрудникам лабораторий, в которых проводились исследования, особенно Василию Олеговичу Япаскурту.

Ряд исследований, результаты которых вошли в диссертацию, выполнен автором при поддержке РФФИ (проект 17-05-00179 "Генетическая кристаллохимия природных кислородных соединений мышьяка") и РНФ (проект 14-17-00048 "Новые формы концентрации химических элементов в молодых близповерхностных минералообразующих системах").

Глава 1. Литературные данные о эксгальационной арсенатной и ванадатной минерализации

Эксгальационная минерализация образуется в условиях выхода на поверхность горячих газов, при атмосферном давлении и температурах до 1000°C, в вулканических фумаролах, а также в схожих условиях в техногенных системах (Вергасова, Филатов, 1993).

Вулканический газ является переносчиком большого количества разнообразных компонентов; так, концентрации K, Na, Fe, Cu, Zn, As, V, Sn в нем составляют, как правило, от 1 ppb до 15 ppm при температурах 600-900°C. Состав фумарольной минерализации значительно варьирует в зависимости от окислительно-восстановительных условий и от состава газа в целом, влияющих на форму переноса металлов и их летучесть. Перенос компонентов с разной летучестью в газовой фазе и градиент температуры, обычно существенный в таких системах, приводят к возникновению химической зональности фумарольных отложений (Меняйлов и др., 1980; Symonds et al., 1987; Symonds, Reed, 1993; Vicandy, Minoru, 1993; Signorelli, 1997; Signorelli et al., 1998; Cheynet et al., 2000; Africano et al., 2002).

Арсенатная и ванадатная минерализации в природе формируется в основном в зоне окисления рудных месторождений при низких температурах. Главным образом здесь формируются водородосодержащие соединения, тогда как все известные фумарольные арсенаты и ванадаты являются безводородными высокотемпературными минералами. Еще недавно было известно всего 15 эксгальационных арсенатов. В небольших количествах в виде микровыделений в палеофумаролах были найдены никенихит $\text{Na}(\square, \text{Cu})(\square, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)_3$ (Auernhammer et al., 1993), дюрангит $\text{NaAl}(\text{AsO}_4)\text{F}$ (Wilson, 1986), ангелеллит $\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$, (Ramdohr et al., 1959). В отложениях активных фумарол Толбачика описаны P-содержащий ламмерит $\text{Cu}_3[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_2$ (Филатов и др., 1984), йохиллерит $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$ (Главатских, Быкова, 1998; Tait, Hawthorne, 2004), никенихит $\text{Na}(\square, \text{Cu})(\square, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)_3$ (Рыбин и др., 2012), аларсит $\text{Al}(\text{AsO}_4)$ (Семенова и др., 1994), копарсит $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As}, \text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$ (Vergasova et al., 1999), урусовит $\text{CuAlO}(\text{AsO}_4)$ (Vergasova et al., 2000), брадачекит $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ (Filatov et al., 2001), филатовит $\text{K}[(\text{Al}, \text{Zn})_2(\text{As}, \text{Si})_2\text{O}_8]$ (Vergasova et al., 2004), ламмерит-β $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Старова и др., 2012), хатертит

$\text{Na}_2(\text{Ca},\text{Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Cu})_2(\text{AsO}_4)_3$ (Krivovichev et al., 2013b), райтит $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ и озераваит $\text{KNa}_2\text{Al}_3(\text{AsO}_4)_4$ (Shablinskii et al., 2018 a,b). Эти данные обобщены в работе (Вергасова, Филатов, 2016).

Эксгальационная ванадиевая минерализация была известна в активных фумаролах вулканов Толбачика, Безымянного (Камчатка) и Изалько (Сальвадор), а также в палеофумаролах района Айфель, Германия. Всего в отложениях фумарол описано 20 из 48 известных в природе безводородных ванадатов, и все они являются эндемиками этой формации. На Изалько открыты стойберит $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, цизит $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, фингерит $\text{Cu}_{11}\text{V}_6\text{O}_{26}$, макбёрнеит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, лионсит $\text{Cu}_{3+x}(\text{Fe}^{3+}_{4-2x}\text{Cu}_{2x})(\text{VO}_4)_6$ с $0 \leq x \leq 1$, блоссит $\text{Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$, говардэвансит $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_6$ (см. обзор: Pekov et al., 2018z), а в Айфеле – гранат шеферит $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_3$ (Krause et al., 1999). Наиболее разнообразная фумарольная ванадатная минерализация обнаружена в активной фумароле Ядовитой на Толбачике, где открыты 10 ванадатов меди: ленинградит $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ (Вергасова и др., 1990), аверьевит $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) (Вергасова и др., 1998), псевдолионсит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Zelenski et al., 2011), староваит $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$ (Pekov et al., 2013a), ярошевскит $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Pekov et al., 2013b), григорьевит $\text{Cu}_3[(\text{V},\text{As})\text{O}_4]_2$ (Pekov et al., 2014), кайнотропит $\text{Cu}_4\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)$ (Pekov et al., 2015), борисенкоит $\text{Cu}_3[(\text{V},\text{As})\text{O}_4]_2$ (Pekov et al., 2016), докучаевит $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ (Siidra et al., 2018a), алеутит $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu},\text{K},\text{Pb},\text{Rb},\text{Cs})\text{Cl}$ (Siidra et al., 2018b). В фумаролах вулкана Безымянного открыты кокшаровит $\text{CaMg}_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_6$ (Pekov et al., 2014) и зиминаит $\text{Fe}^{3+}\text{VO}_4$ (Pekov et al., 2018j).

Глава 2. Характеристика арсенатной и ванадатной эксгальационной минерализации

2.1 Сведения об основных исследованных фумарольных системах

Фумарола Арсенатная была открыта И.В. Пековым с коллегами на Втором шлаковом конусе Большого трещинного Толбачинского извержения. На сегодняшний день это крупнейшее в мире проявление эксгальационной арсенатной минерализации (Pekov et al., 2018), где встречены почти все известные в фумарольной формации арсенаты, чье общее число превышает 50. *Фумарола Ядовитая* относится к тому же фумарольному полю; это второе по

разнообразию проявление арсенатной фумарольной минерализации и первое – ванадатной. *Проявление техногенной эксгальационной минерализации в Лаврионе* представляет собой старый отвал металлургического шлака, где эксгальационная минерализация представлена ванадатами и оксидами ванадия, а также содержащими Na, Ca, Ni, Mg, Fe³⁺ силикатами и фосфатами.

2.2 Арсенаты группы аллюодита в фумарольных эксгальациях представлены 10 минеральными видами (Таблица 1, жирным шрифтом выделены 6 минералов, открытые при участии автора).

Таблица 1. Арсенаты группы аллюодита, встречающиеся в фумарольных эксгальациях				
Na + Ca (+ K) = 1 а.ф.				
	A(2)'	A(1)'	M(1)	M(2)
Никенихит Na(□,Ca)(□,Cu)(Mg,Fe ³⁺) ₃ (AsO ₄) ₃	Na	□	(Mg,Fe)	(Mg,Fe)
Йохиллерит NaCuMg ₃ (AsO ₄) ₃	Na	Cu	Mg	Mg
Брадачекит NaCu ₄ (AsO ₄) ₃	Na	Cu	Cu	Cu
Цинкобрадачекит NaCu(CuZn ₂)(AsO ₄) ₃	Na	Cu	Cu	Zn
Na + Ca (+ K) = 2 а.ф.				
	A(2)'	A(1)	M(1)	M(2)
Бадаловит Na ₂ (Mg ₂ Fe ³⁺)(AsO ₄) ₃	Na	Na	(Mg,Fe)	(Mg,Fe)
Кальцийохиллерит NaCaMg ₃ (AsO ₄) ₃	Na	Ca	Mg	Mg
Na + Ca (+ K) = 3 а.ф.				
	A(2)'	A(1)	M(1)	M(2)
Хатертит Na ₂ Ca(Fe ³⁺ ,Cu) ₂ (AsO ₄) ₃	Na	Na	Ca	Fe
Магнезиохатертит Na ₂ Ca(Mg,Fe ³⁺) ₂ (AsO ₄) ₃	Na	Na	Ca	Mg
Параберцелиит NaCaCaMg ₂ (AsO ₄) ₃	Na	Ca	Ca	Mg
Хреновит NaNaNFe ₂ (AsO ₄) ₃	Na	Na	Na	Fe

По данным более 1000 анализов арсенатов этой группы установлено, что максимумы распространенности приходятся на химические разновидности минералов, у которых суммарные содержания крупных катионов (Na, Ca и примесный K, в атомах на формулу) близки к целым числам 1, 2 или 3 (Рисунок 1). По этому признаку фумарольные арсенаты группы аллюодита были условно разделены на три подгруппы. Вместе они образуют сложную изоморфную систему.

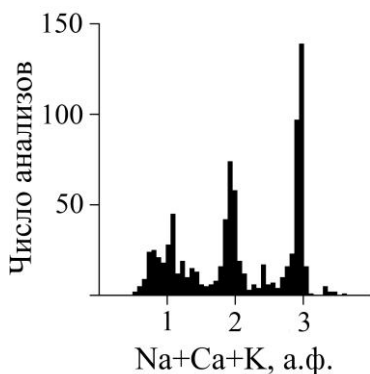


Рисунок 1.
Распространенность
минералов группы аллюодита
с разными количествами
крупных катионов
(Na+Ca+K, а.ф.)

Минералы с одним крупным катионом на формулу образуют систему твердых растворов, в которой выделяются ряд твердых растворов брадачекит $\text{NaCu}[\text{Cu}_3](\text{AsO}_4)_3$ – цинкобрадачекит $\text{NaCu}[\text{CuZn}_2](\text{AsO}_4)_3$ и более сложная система, охватывающая йохиллерит $\text{NaCu}[\text{Mg}_3](\text{AsO}_4)_3$ и никенихит $\text{Na}(\square, \text{Cu})(\square, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AsO}_4)_3$. Между йохиллеритом и брадачекитом наблюдается разрыв (Рисунок 2). Автором исследованы три кристалла йохиллерита разного состава (Таблица 2, Koshlyakova et al., 2018).

В высокомедных разновидностях минерала катионы Cu^{2+} распределены между позициями $M(1)$ и $M(2)$, а соответствующие октаэдры имеют изометричную форму. В цинкобрадачеките (Rekov et al., 2016a) и брадачеките (Кривовичев и др., 2001) октаэдр $M(1)\text{O}_6$ сильно удлиннен, а параметр элементарной ячейки c и угол β увеличены (Рисунок 3).

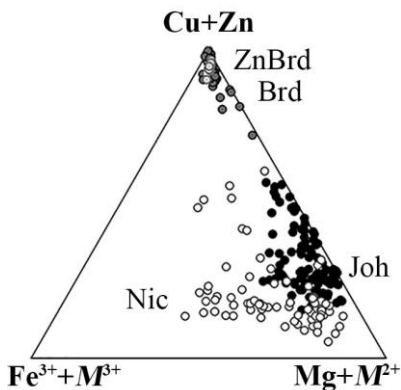


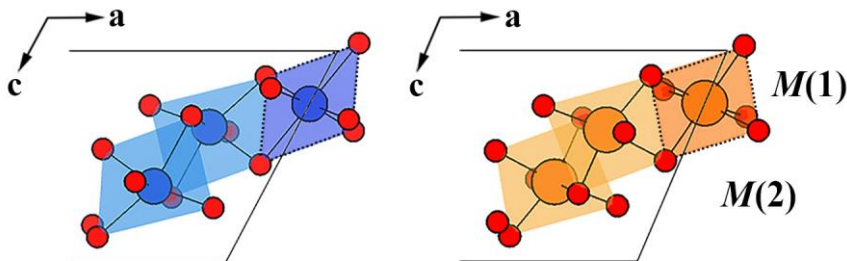
Рисунок 2.

Изоморфная система с разрывом между рядами твердых растворов йохиллерит (Joh) - никенихит (Nic) (черные и белые круги) и цинкобрадачецит (ZnBrd) – брадачецит (Brd) (светло- и темно-серые круги).

Таблица 2. Кристаллографические данные для структурно исследованных образцов йохиллерита разного состава

Обр.	Йохиллерит (1)	Йохиллерит (2)	Йохиллерит (3)
Ф	Na _{0.75}	Na _{0.84}	Na _{0.91} Cu _{0.98}
о	(Cu _{0.85} Na _{0.13})	(Cu _{0.68} Na _{0.33})	(Mg _{0.74} Cu _{0.16}
р	(Mg _{0.91} Fe _{0.09}) Σ 1.00	(Mg _{0.68} Zn _{0.32}) Σ 1.00	Zn _{0.10}) Σ 1.00
м	(Mg _{1.60} Fe _{0.34}	(Mg _{0.90} Cu _{0.62}	(Mg _{1.34} Cu _{0.52}
у	Cu _{0.06}) Σ 2.00	Fe _{0.32} Al _{0.16}) Σ 2.00	Fe _{0.14}) Σ 2.00
л	(AsO ₄) ₃	(AsO ₄) ₃	(AsO ₄) ₃
а			
<i>a</i> , Å	11.8615(4),	11.9073(4),	11.8589(3),
<i>b</i> , Å	12.7511(4),	12.7384(4),	12.7283(3),
<i>c</i> , Å	6.69583(19)	6.7197(2)	6.7702(2)
β , °	113.0253(14)	113.2724(16)	113.6283(16)
<i>V</i> , Å ³	932.04(5)	936.31(5)	936.25(4)
<i>R</i>	0.0286	0.0362	0.0215

Рисунок 3. Цепочка октаэдров $M(1)M(2)_2O_{10}$ в структурах (а) голотипного образца брадачекита с удлинненным октаэдром $M(1)CuO_6$ (по: Кривовичев и др., 2001) и (б) кристалла йохиллерита (2) с правильным октаэдром $M(1)(Mg,Cu)O_6$



Минералы с двумя крупными катионами на формулу – новые минеральные виды бадаловит и кальциййохиллерит (Таблица 3, Rekov et al., 2016b, c) образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов (Рисунок 4).

Таблица 3. Кристаллографические данные для структурно исследованных образцов бадаловита и кальциййохиллерита

Обр.	Бадаловит	Кальциййохиллерит
Ф		$A(2)'(Na_{0.99}K_{0.01})$
о	$A(2)'Na_{0.90}$	$A(1)(Ca_{0.70}Na_{0.25})$
р	$A(1)(Na_{0.85}Ca_{0.15})$	$A(1)'Cu_{0.02}$
м	$M(1)(Mg_{0.90}Ca_{0.10})$	$M(1)(Mg_{0.95}Mn_{0.05})$
у	$M(2)(Mg_{1.05}Fe_{0.95})$	$M(2)(Mg_{1.70}Fe_{0.25})$
л	$T(AsO_4)_3$	$Al_{0.05}$
а		$T(As_{2.85}P_{0.15})O_{12}$
$a, \text{\AA}$	11.9034(3)	11.8405(3)
$b, \text{\AA}$	12.7832(2)	12.7836(2)
$c, \text{\AA}$	6.66340(16)	6.69165(16)
$\beta, ^\circ$	112.523(3)	112.425(3)
$V, \text{\AA}^3$	936.59(4)	936.29(4)
R	0.0249	0.0227

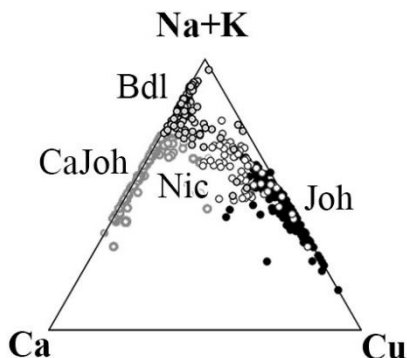


Рисунок 4. Состав компонентов в позициях А минералов изоморфной системы йохиллерит (Joh) - никенихит (Nic) - бадаловит (Bdl) - кальцийохиллерит (CaJoh)

Минералы с тремя крупными катионами на формулу тоже открыты в фумаролах Толбачика, причем три из них – магнезиохатертит, параберцелиит и хреновит – при участии автора (Pekov et al., 2016d; 2018a,b), а хатертит описан ранее (Krivovichev et al., 2013). Эти четыре минерала образуют непрерывную систему твердых растворов (Рисунок 5).

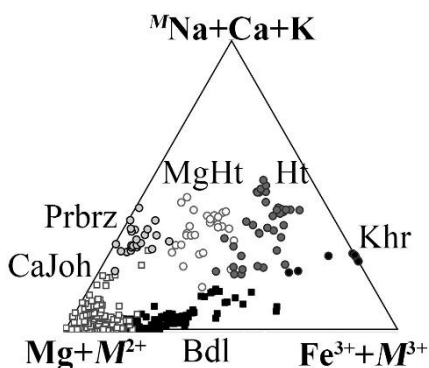


Рисунок 5. Состав компонентов в позициях М минералов изоморфной системы между минералами второй и третьей подгрупп: бадаловит (Bdl) - кальцийохиллерит (CaJoh), параберцелиит (Prbrz) - магнезиохатертит (MgHt) - хатертит (Ht) - хреновит (Khr)

Параберцелиит – диморф граната берцелиита (Таблица 4) – встречается в самой горячей зоне фумаролы Арсенатной, но сильно уступает по распространенности V-содержащему берцелииту и V- и P-содержащему кальцийохиллериту. Вероятно, структура граната

в целом более устойчива, чем аллюодитовая, для арсенатов с формулой $A_3M_2(VO_4)_3$.

Хреновит $Na_2(NaFe^{3+}_2)(AsO_4)_3$ (Таблица 4) – единственный аллюодитоподобный арсенат без видообразующих двухвалентных катионов. Возможно, его структура стабилизируется примесями $^M Mn^{2+}$, $^M Zn$ и $^M Cu$, делающими разницу между средними размерами соседних октаэдров $M(1)$ $[NaO_6]$ и $M(2)$ $[Fe^{3+}O_6]$ менее существенной.

Таблица 4. Кристаллографические данные для структурно исследованных образцов хреновита и параберцелиита

Обр.	Хреновит	Параберцелиит
Ф	$A(1)(Na_{0.91}Mn_{0.09})$	$A(1)(Ca_{0.60}Na_{0.40})\Sigma 1.00$
о	$A(2)'(Na_{0.74}K_{0.07})\Sigma 0.82$	$A(2)'(Na_{0.80}Ca_{0.15})\Sigma 0.95$
р	$M(1)(Na_{0.60}Zn_{0.16}$	$M(1)(Ca_{0.95}Mn_{0.05})\Sigma 1.00$
м	$Cu_{0.14}Mn_{0.10})\Sigma 1.00$	$M(2)(Mg_{1.70}Fe_{0.20}$
у	$M(2)(Fe_{1.67}Cu_{0.19}$	$Mn_{0.10})\Sigma 2.00$
л	$Mn_{0.14})\Sigma 2.00$	$T(As_{2.90}V_{0.10})\Sigma 3.00 O_{12}$
а	$T(AsO_4)_3$	
$a, \text{\AA}$	12.2394(7),	12.3143(7),
$b, \text{\AA}$	12.7967(5)	13.0679(5),
$c, \text{\AA}$	6.6589(4)	6.7717(4)
$\beta, ^\circ$	112.953(7)	113.657(7)
$V, \text{\AA}^3$	960.37(10)	998.14(10)
R	0.0286	0.0344

От верхних к более горячим нижним зонам фумаролы Арсенатной наиболее распространенные минералы группы аллюодита сменяют друг друга в следующем порядке: брадачекит → брадачекит + йохиллерит → йохиллерит + никенихит + бадаловит + кальцийохиллерит → V- и P-содержащий кальцийохиллерит.

2.3 Минералы группы граната

Техногенные ванадаты со структурой граната из Лавриона относятся к тройной системе твердых растворов с конечными членами $(NaCa_2)Mg_2(VO_4)_3$, $(NaCa_2)Ni_2(VO_4)_3$ и $(Na_3)Fe^{3+}_2(VO_4)_3$.

Основные замещения описываются схемой $\text{Na} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ca} + \text{M}^{2+}$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$. Были исследованы структуры двух кристаллов с разным $\text{Mg}:\text{Ni}$ отношением (Рисунок 6, Таблица 5; Koshlyakova et al., 2017).

Минералы группы граната из отложений фумаролы Арсенатной образуют непрерывный ряд твердых растворов между берцелиитом и шеферитом $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3 - (\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_3$, не описанный до этого в литературе. Состав катионов в позициях A и M в гранатах остается достаточно постоянным (Рисунок 6).

Для пяти образцов разного состава определены кристаллические структуры (Таблица 5).

Таблица 5. Кристаллографические данные и заселенности позиций для образцов эксгальционных ванадатов и арсенатов разного состава со структурой граната

	Формула	a (Å)	V (Å ³)	R
Лаврион	$\{\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\}_{\Sigma 3}$ $[\text{Mg}_{1.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}]_{\Sigma 2}$ $(\text{V}_{2.8}\text{P}_{0.2})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$	12.288(3)	1901.09(9)	0.0245
	$\{\text{Ca}_{1.7}\text{Na}_{1.3}\}_{\Sigma 3}$ $[\text{Ni}_{1.0}\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}]_{\Sigma 2}$ $(\text{V}_{2.8}\text{P}_{0.2})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$	12.387(3)	1900.63(4)	0.0237
Арсенатная	$\{\text{Ca}_{2.15}\text{Na}_{0.85}\}_{\Sigma 3}$ $[\text{Mg}_{2.0}]$ $(\text{V}_{1.95}\text{As}_{0.90}\text{Si}_{0.15})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$	12.39737(7)	1905.41(3)	0.0210
	$\{\text{Na}_{1.0}\text{Ca}_{2.0}\}_{\Sigma 3}$ $[\text{Mg}_{2.0}]$ $(\text{As}_{1.90}\text{V}_{0.90}\text{P}_{0.20})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$	12.35366(10)	1885.33(5)	0.0199
	$\{\text{Ca}_{2.05}\text{Na}_{0.95}\}_{\Sigma 3}$ $[\text{Mg}_2]$ $(\text{As}_{2.35}\text{V}_{0.60}\text{P}_{0.05})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$	12.36093(10)	1888.66(5)	0.0266

2.4 Минералы ряда удинаит – арсенудинаит

В наиболее горячей ангидритовой зоне фумаролы Арсенатной нами установлены два новых минерала – удинаит $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ и арсенудинаит $\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$ (Таблица 6, Pekov et al., 2018d, e),

Рисунок 6. Состав компонентов в позициях *M* и *T* у
эксталяционных минералов со структурой граната из фумаролы
Арсенатной и из Лавриона

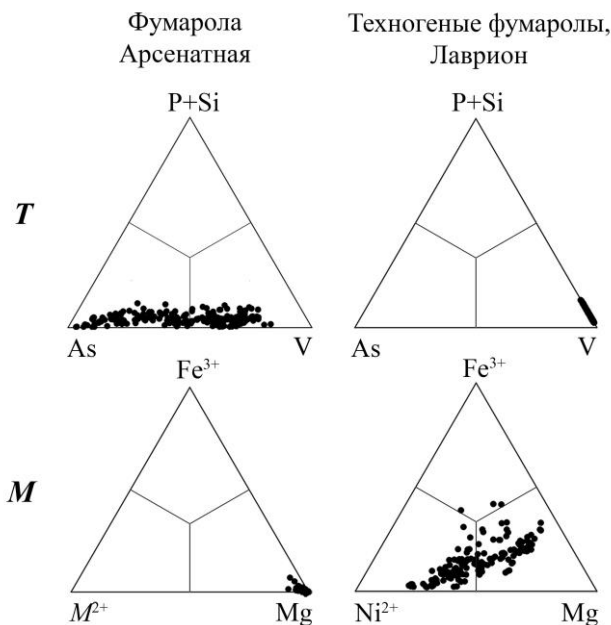


Таблица 6. Кристаллографические данные для
голотипных образцов удинаита и арсенудинаита

	Удинаит	Арсенудинаит
Формула	$A(Na_{0.70}Ca_{0.15}\square_{0.15})$ Mg_4 $T(V_{1.42}As_{1.30}P'_{0.28})O_{12}$	$A(Na_{0.70}Ca_{0.15}\square_{0.15})$ Mg_4 $T(As_{1.64}V_{0.96}P'_{0.40})O_{12}$
Пр.гр.	<i>I</i> -42 <i>d</i> , <i>Z</i> = 4	
<i>a</i> , Å	6.8011 (2)	6.8022 (1)
<i>c</i> , Å	19.1839 (12)	19.1843 (6)
<i>V</i> , Å ³	887.35 (7)	887.66 (4)
<i>R</i>	0.0285	0.0120

которые вместе с джеффбенитом $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (Nestola et al., 2016) являются природными представителями структурного типа TAPP.

Между удинаитом и арсенудинаитом существует непрерывный ряд твердых растворов с главной схемой замещений ${}^T\text{As}^{5+} \leftrightarrow {}^T\text{V}^{5+}$ (Рисунок 8).

2.5 Минералы ряда вагнерит-арсеновагнерит

В отложениях фумаролы Арсенатная минералы надгруппы триплита-триплоидита - недавно открытый арсеновагнерит $\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)\text{F}$ (Pekov et al., 2018f) и вагнерит $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ образуют ряд твердых растворов. Изоморфизм проявлен только в позиции T: ${}^T\text{As}^{5+} \leftrightarrow {}^T\text{P}^{5+}$, а содержание V во всех образцах незначительно (Рисунок 8). Фосфорсодержащие члены ряда встречаются только в наиболее горячей зоне фумаролы, тогда как арсеновагнерит практически без P описан в расположенной выше полиминеральной зоне.

2.6 Минералы группы апатита

В отложениях Южного фумарольного поля горы 1004 открыт новый минерал – ванадиевый аналог фторапатита и свабита плинусит $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ (Таблица 7, Pekov et al., 2018c).

Таблица 7. Кристаллографические данные для голотипного образца плинусита и никельдоминантного аналога лионсита (НДАЛ)

	Плинусит	НДАЛ
Формула	${}^A(\text{Ca}_{4.87}\text{Na}_{0.06}\text{Sr}_{0.03}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 4.98} {}^T(\text{V}_{1.69}\text{As}_{0.66}\text{P}_{0.45}\text{S}_{0.12}\text{Si}_{0.09})_{\Sigma 3.01} \text{O}_{11.97}\text{F}_{1.03}$	${}^{A(1)}(\text{Fe}_{2.48}\text{Ni}_{1.28}\text{Ti}_{0.12}\text{Al}_{0.12})_{\Sigma 4} {}^{A(2)}(\text{Mg}_{1.38}\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.12})_{\Sigma 2} {}^{A(3)}(\text{Ni}_{1.16}\text{Ti}_{0.16}\text{Al}_{0.06}\square_{0.62})_{\Sigma 2} (\text{VO}_4)_6$
Пр.гр., Z	$P6_3/m, 2$	$Pnma, 2$
a, b, c, Å	a = 9.5777 (7) c = 6.9659 (5)	a = 4.9573(3), b = 10.1672(8), c = 17.1605(12)
V, Å ³	553.39 (7)	864.92(11)
R	0.0253	0.0238

Для минералов группы апатита впервые зафиксирован реализующийся в очень широких пределах изовалентный изоморфизм в тетраэдрических позициях с вовлечением сразу трех компонентов: ${}^T\text{As}^{5+} \leftrightarrow {}^T\text{P}^{5+} \leftrightarrow {}^T\text{V}^{5+}$ (Рисунок 8). Катионные позиции *A* при этом заняты преимущественно Са, а позиция дополнительного аниона *X* – практически только F.

2.7 Минералы группы дюрангита

В отложениях палеофумарол Томас Рейндж (Юта, США) минералы группы дюрангита представлены рядом твердых растворов максвеллит $\text{NaFe}^{3+}(\text{AsO}_4)\text{F}$ - дюрангит $\text{NaAl}(\text{AsO}_4)\text{F}$, а в фумароле Арсенатной – рядом тилазит $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ – максвеллит и арсенатротитанитом $\text{NaTi}(\text{AsO}_4)\text{O}$. В тилазите практически без примесей в позициях *A*, *M* и *X*, встречающемся в наиболее горячей ангидритовой зоне Арсенатной, впервые для этого структурного типа выявлены широкие замещения в позиции *T*: $\text{As}^{5+} \leftrightarrow \text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{5+}$ (Рисунок 8).

2.8 Никель-доминантный аналог лионсита

Техногенный никель-доминантный аналог лионсита (НДАЛ) обнаружен в металлургических шлаках в Лаврионе, Греция. Химический состав НДАЛ $(\text{Ni}_{2.94}\text{Fe}^{3+}_{2.48}\text{Mg}_{1.38}\text{Ti}_{0.28}\text{Al}_{0.18}\text{Zn}_{0.12}\square_{0.62})_{\Sigma 8}(\text{VO}_4)_6$, или в упрощенной форме $(\text{Ni},\square)_2(\text{Mg},\text{Ni})_2(\text{Fe}^{3+},\text{Ni})_4(\text{VO}_4)_6$. Нами в его структуре установлено расщепление позиций *A*(3) и *A*(2) и выделены дополнительные позиции *A*(3)' и *A*(2)'. Кристаллографические данные приведены в Таблице 7 (Koshlyakova et al., 2016).

Глава 3. Кристаллохимические черты эксгальационных арсенатов и ванадатов, их типохимизм и структурная избирательность

Арсенаты и ванадаты встречаются в трех различных температурных зонах фумаролы Арсенатная. Эти зоны сверху вниз по разрезу высотой 4 м названы нами полиминеральной, аллюодитовой и ангидритовой. На момент кристаллизации минералов температура в верхних зонах составляла как минимум 550°C, а для нижних предполагается не менее 700°C (Pekov et al., 2018a, b).

Полиминеральная зона расположена ближе всего к поверхности, и в ее верхней части находятся арсенаты и оксоарсенаты, наиболее богатые медью (ламмерит, эриклаксманит, козыревскит, поповит, брадачекит и др.). При увеличении температуры с глубиной в арсенатах уменьшается атомная доля меди и появляются другие видообразующие среднеразмерные катионы, в первую очередь алюминий и магний.

Наибольшее разнообразие минералов приходится на центральную часть полиминеральной зоны, в пределах которой установлен 41 арсенат. В качестве видообразующих катионов в арсенатах здесь могут выступать K, Na, Ca, Al, Cu, Zn, Fe^{3+} , Ti, а дополнительные анионы представлены Cl, F и O (Pekov et al., 2018). Минералы группы аллюодита формируют в этой зоне сложную изоморфную систему с замещениями ${}^M\text{Mg} \leftrightarrow {}^M\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow {}^M\text{Zn} \leftrightarrow {}^{M/A}\text{Cu} \leftrightarrow {}^{M/A}\text{Ca} \leftrightarrow {}^{M/A}\text{Na}$, а минералы группы дюрангита – с замещениями ${}^M\text{Mg} \leftrightarrow {}^M\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow {}^M\text{Al} \leftrightarrow {}^M\text{Ti}$ и ${}^X\text{F} \leftrightarrow {}^X\text{Cl}$. Состав остальных арсенатов варьирует в меньшей степени

Аллюодитовая зона характеризуется меньшим химическим и видовым разнообразием арсенатов - кроме минералов группы аллюодита присутствуют только тилазит и свабит. Видообразующие катионы в арсенатах здесь - только Na, Ca, Mg и Fe^{3+} . Значимые схемы изоморфизма в минералах группы аллюодита из этой зоны: ${}^M\text{Mg} \leftrightarrow {}^M\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow {}^A\text{Ca} \leftrightarrow {}^A\text{Na}$, а для арсенатов группы дюрангита существенна только схема ${}^M\text{Mg} \leftrightarrow {}^M\text{Fe}^{3+}$. В свабите наблюдается изоморфизм в позиции дополнительного аниона ${}^X\text{F} \leftrightarrow {}^X\text{Cl}$.

Ангидритовая зона является наиболее глубокой и самой горячей зоной. Железо здесь перестает фиксироваться в составе арсенатов, и среднеразмерные катионы представлены исключительно Mg, а крупные - Na и Ca. В этой зоне появляются ванадаты и фосфаты, а в арсенаты могут входить значительные примеси V^{5+} и/или P^{5+} .

Характер и пределы изоморфизма в арсенатах переменного состава - членах групп аллюодита и дюрангита – разные в различных температурных зонах. От верхней (полиминеральной) зоны к самой горячей нижней (ангидритовой) наиболее

распространенные минералы группы аллюодита сменяются в такой последовательности:

брадачекит $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ + йохиллерит $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3 \rightarrow$
 никенихит $\text{Na}(\square, \text{Ca})(\square, \text{Cu})(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)_3$ + йохиллерит $\rightarrow$
 кальцийохиллерит $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$ + бадаловит
 $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3 \rightarrow$ кальцийохиллерит (Рисунок 7).

Арсенаты группы дюрангита от верхней зоны к нижней сменяются в следующем порядке: тилазит с примесями Fe^{3+} и Al + дюрангит + арсенатротитанит $\rightarrow$ тилазит с примесью $\text{Fe}^{3+} \rightarrow$ тилазит с примесями V и P (Рисунок 7).

Рисунок 7. Состав компонентов в позициях *M* в минералах переменного состава в разных зонах fumarолы Арсенатной

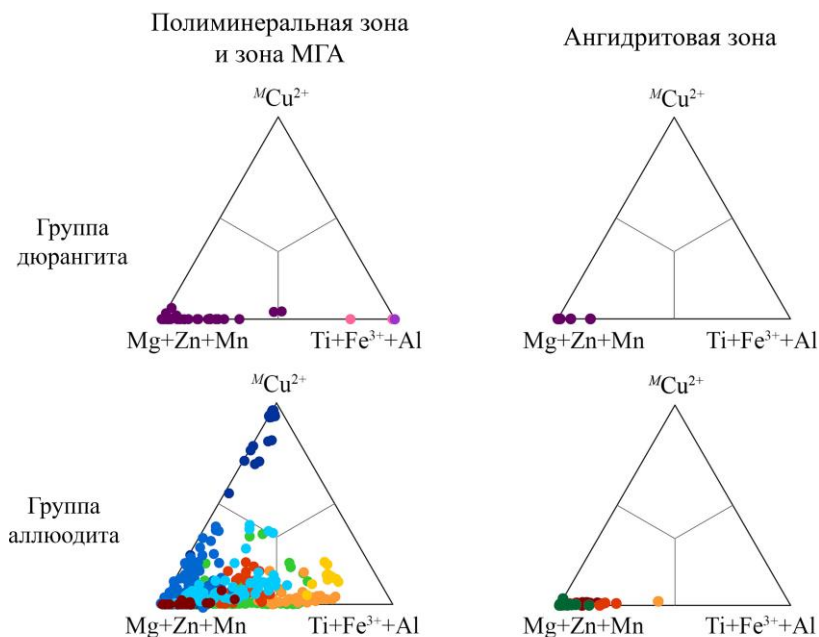
Обозначения для:

минералов группы дюрангита: тилазит - темно-фиолетовый, дюрангит - розовый, арсенатротитанит - светло-фиолетовый;

минералов группы аллюодита: брадачекит - темно-синий, йохиллерит - синий, никенихит - голубой, бадаловит - светло-зеленый,

кальцийохиллерит - темно-зеленый, параберцелиит - коричневый,

магнезиохатертит - красный, хатертит - оранжевый, хреновит - желтый



Кристаллохимическая избирательность наиболее ярко проявляется для компонентов в позициях *T* минералов ангидритовой зоны. Так, для гранатов ряда шеферит–берцелиит и имеющих ту же общую стехиометрию новых минералов – членов ряда удинаит–арсенудинаит существенно только замещение $V^{5+} \leftrightarrow As^{5+}$. Полиморф берцелиита со структурой аллюодита – параберцелиит практически не содержит примеси ванадия, зато V- и P-содержащий кальцийохиллерит широко распространен в той же минеральной ассоциации.

Для членов ряда вагнерит–арсеновагнерит регистрируется только изоморфизм $P^{5+} \leftrightarrow As^{5+}$. Для минералов группы апатитавыявлены замещения $As^{5+} \leftrightarrow V^{5+} \leftrightarrow P^{5+}$, причем каждый из этих элементов может быть видообразующим. Такой же изоморфизм наблюдается в тилазите, однако не в столь широких пределах (Рисунок 8).

Рисунок 8. Соотношения As, P и V в тетраэдрических позициях в арсенатах, ванадатах и фосфатах из эксгалций фумаролы

Арсенатная

Обозначения для минералов группы аллюодита: брадачекит - темно-синий, йохиллерит - синий, никенихит - голубой, бадаловит - светло-зеленый, кальцийохиллерит - темно-зеленый, параберцелиит - коричневый, магнизохатертит - красный, хатертит - оранжевый, хреновит – желтый; минералы группы апатита – голубой;

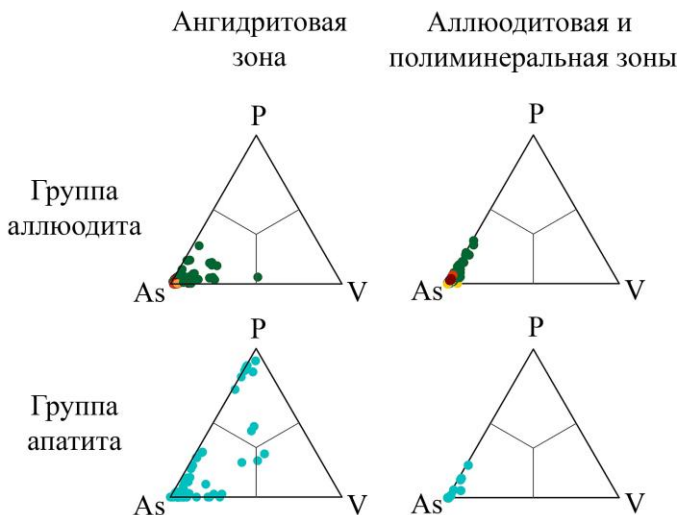
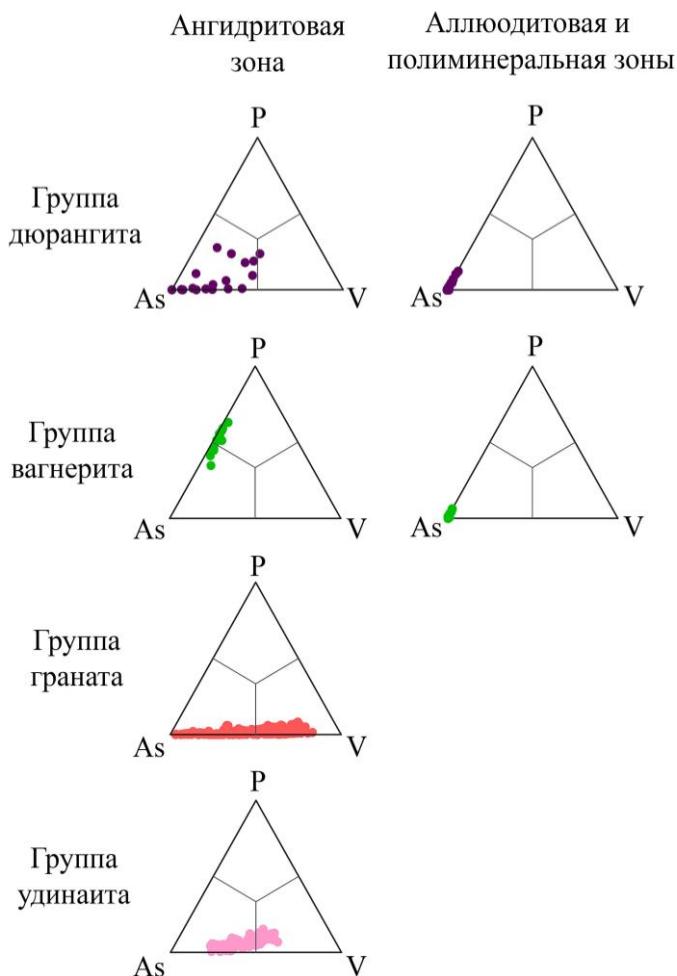


Рисунок 8 (Продолжение). Соотношения As, P и V в тетраэдрических позициях в арсенатах, ванадатах и фосфатах из эксгальций фумаролы Арсенатная

Цвет значков для минералов группы джурангита – фиолетовый, группы вагнерита – зеленый, группы граната – красный, ряда удианита – розовый



Публикации по теме диссертации:

Статьи:

1. Koshlyakova, N.N., Zubkova, N.V., Pekov, I.V., Giester, G., Pushcharovsky, D.Y., Chukanov, N.V., Voudouris, P., Magganas, A., Katerinopoulos, A. (2016) Crystal chemistry of a Ni-Mg-analogue of lyonsite from slags of Lavrion, Greece // N. Jb. Miner. Abh., 193(2) 113-120.

2. Koshlyakova, N.N., Zubkova, N.V., Pekov, I.V., Giester, G., Pushcharovsky, D.Y., Chukanov, N.V., Voudouris, P., Magganas, A., Katerinopoulos, A. (2017) Crystal chemistry of vanadate garnets from old metallurgical slags of Lavrion, Greece // N. Jb. Miner. Abh., 194(1), 19-25.

3. Koshlyakova, N.N., Zubkova, N.V., Pekov, I.V., Giester, G., Sidorov, E.G. (2018) Crystal chemistry of johillerite // Can. Min., 56(2), 189-201.

4. Pekov, I.V., Sandalov, F.D., Koshlyakova, N.N., Vigasina, M.F., Polekhovsky, Y.S., Britvin, S.N., Sidorov, E.G., Turchkova, A.G. (2018) Copper in natural oxide spinels: The new mineral thermaerogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // Minerals, 8(11), 498.

5. 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. Mineral., 30(2), 305-322.

Тезисы докладов:

1. Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскерт В.О., Сидоров Е.Г. (2014) Мышьяксодержащий калиевый полевоый шпат - продукт фумарольных эксталяций и газового метасоматоза на вулкане Толбачик, Камчатка, Россия // XXXI Международная конференция «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма», Москва, 2014, 55-56.

2. Кошлякова Н.Н. (2014) Новые данные о минералах ряда брадачекиит-йохиллерит из фумарольных эксталяций вулкана Толбачик (Камчатка) // Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов", серия Геология, Москва, 2014, 33-35.

3. Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Сидоров Е.Г. (2015) Эволюция мышьяковой минерализации в эксгалициях фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка) // Онтогенез, филогения, система минералогии. Материалы Всероссийской конференции, Миасс, 2015, 120-121.

4. Кошлякова Н.Н., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Гистер Г., Пушаровский Д.Ю., Чуканов Н.В., Вудурис П., Магганас А., Катеринопулос А. (2015) Кристаллохимия техногенного никель-доминантного аналога лионсита из металлургических шлаков Лавриона, Греция // Материалы VI Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», Черноголовка, 2015, 48-50.

5. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Lykova I.S., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Chukanov N.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G. (2015) New data on the mineralogy of post-volcanic fumarolic formation // VIII International symposium "Mineral Diversity: Research and Preservation" Sofia, Bulgaria, 9-12 October 2015, 21.

6. Кошлякова Н.Н., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Гистер Г., Сидоров Е.Г. (2016) Кристаллическая структура Fe^{3+} -содержащего йохиллерита // Материалы VII Всероссийской школы молодых ученых "Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия", Черноголовка, 2016, 25-27.

7. Кошлякова Н.Н., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Гистер Г., Сидоров Е.Г. (2016) Кристаллохимия йохиллерита из фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка, Россия // Материалы VIII Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования", Екатеринбург, 2016, 96-98.

8. Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Pushcharovsky D.Yu, Chukanov N.V., Voudouris P., Magganas A., Katerinopoulos A. (2016) Vanadate garnets from old metallurgical slags of Lavrion, Greece: solid solutions and crystal structure // Moscow International School of Earth Sciences - 2016. Abstracts of International conference, Moscow, 2016, 137-138.

9. Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Белаковский Д.И., Вигасина М.Ф., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г., Пушаровский Д.Ю. (2017) Кристаллохимия кальциййохиллерита // VIII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная

минералогия, петрология и геохимия» Сборник материалов, ИПХФ РАН, Черноголовка, 2017, 51-52

10.Koshlyakova, N.N., Pekov, I.V., Yapaskurt, V.O., Shchipalkina, N.V., Sidorov, E.G. (2017) As-bearing potassium feldspar - a product of fumarole exhalations and gas-rock interactions at the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // EGU General Assembly Conference Abstracts, Vienna, 19, 4053.

11.Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. (2017) Crystal chemistry of badalovite // IX International symposium “Mineral Diversity: Research and Preservation”, Sofia, 2017, 38.

12.Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2017) Chemical features of sodaite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // IX International symposium “Mineral Diversity: Research and Preservation”, Sofia, 2017, 37.

13.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 эксгалиационные 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, 2018, 1, 49.

14.Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. (2018) Crystal chemistry of arsenate and vanadate garnets from fumarole exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Proceedings of XXXV International Conference "Magmatism of the Earth and related strategic metals deposits". Moscow, 2018, 160-162.

15.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) // Proceedings of the XXXV international conference "Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits, Moscow, 2018, 278-281.

Рефераты с краткой характеристикой новых минералов в меморандумах Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации:

1. Pekov, I.V., Lykova, I.S., Koshlyakova, N.N., Belakovskiy, D.I., Vigasina, M.F., Turchkova, A.G., Britvin, S. N., Sidorov, E.G., Scheidl, K.S. (2016a) Zincobradaczekite, IMA 2016-041. CNMNC Newsletter No. 33, October 2016, page 1137; Min. Mag., 80, 1135–1144.

2. Pekov, I.V., Koshlyakova, N.N., Agakhanov, A.A., Zubkova, N.V., Belakovskiy, D.I., Vigasina, M.F., Turchkova, A.G., Sidorov, E.G., Pushcharovsky, D.Y. (2016b) Badalovite, IMA 2016-053. CNMNC Newsletter No. 33, October 2016, page 1140; Min. Mag., 80, 1135–1144.

3. Pekov, I.V., Koshlyakova, N.N., Agakhanov, A.A., Zubkova, N.V., Belakovskiy, D.I., Vigasina, M.F., Turchkova, A.G., Sidorov, E.G., Pushcharovsky, D.Y. (2016c) Calciojohillerite, IMA 2016-068. CNMNC Newsletter No. 34, December 2016, page 1317; Min. Mag., 80, 1315–1321.

4. Pekov, I.V., Lykova, I.S., Koshlyakova, N.N., Belakovskiy, D.I., Vigasina, M.F., Agakhanov, A.A., Britvin, S.N., Turchkova, A.G., Sidorov, E.G., Giester, G. (2016d) Magnesiohatertite, IMA 2016-078. CNMNC Newsletter No. 34, December 2016, page 1319; Min. Mag., 80, 1315–1321.

5. Pekov, I.V., Koshlyakova, N.N., Belakovskiy, D.I., Vigasina, M.F., Zubkova, N.V., Agakhanov, A.A., Britvin, S.N., Sidorov, E.G. and Pushcharovsky, D.Y. (2018a) Khrenovite, IMA 2017-105. CNMNC Newsletter No. 42, April 2018, page 448; Min. Mag., 82, 445–451.

6. Pekov, I.V., Koshlyakova, N.N., Belakovskiy, D.I., Vigasina, M.F., Zubkova, N.V., Agakhanov, A.A., Britvin, S.N., Sidorov, E.G. and Pushcharovsky, D.Y. (2018b) Paraberzeliite, IMA 2018-001. CNMNC Newsletter No 43, June 2018, page 780; Min. Mag., 82, 779–785.

7. Pekov, I.V., Zubkova, N.V., Koshlyakova, N.N., Krz̧ała, A., Belakovskiy, D.I., Galuskin, I.O., Galuskin, E.V., Britvin, S.N., Sidorov, E.G., Vapnik, Y. and Pushcharovsky, D.Y. (2018c) Pliniusite, IMA 2018-031. CNMNC Newsletter No. 44, August 2018, page 1019; Min. Mag., 82, 1015–1021.

8. Pekov, I.V., Zubkova, N.V., Koshlyakova, N.N., Belakovskiy, D.I., Vigasina, M.F., Agakhanov, A.A., Turchkova, A.G., Britvin, S.N.,

Sidorov, E.G. and Pushcharovsky, D.Y. (2018d) Udinaite, IMA 2018-066. CNMNC Newsletter No. 45, October 2018, page 1230; Min. Mag., 82, 1225–1232.

9. Pekov, I.V., Zubkova, N.V., Koshlyakova, N.N., Belakovskiy, D.I., Agakhanov, A.A., Turchkova, A.G., Britvin, S.N., Sidorov, E.G. and Pushcharovsky, D.Y. (2018e) Arsenudinaite, IMA 2018-067. CNMNC Newsletter No. 45, October 2018, page 1231; Min. Mag., 82, 1225–1232.