

## ЭВОЛЮЦИЯ МЫШЬЯКОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ЭКСГАЛЯЦИЯХ ФУМАРОЛЫ АРСЕНАТНОЙ (ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА)

*Н.Н. Кошлякова<sup>1</sup>, И.В. Пеков<sup>1</sup>, Е.Г. Сидоров<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Геологический факультет МГУ, Москва, Россия; [nkoshlyakova@gmail.com](mailto:nkoshlyakova@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

## EVOLUTION OF THE ARSENIC MINERALIZATION IN EXHALATIONS OF THE ARSENATNAYA FUMAROLE (TOLBACHIK VOLCANO, KAMCHATKA)

*N.N. Koshlyakova<sup>1</sup>, I.V. Pekov<sup>1</sup>, E.G. Sidorov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky*

Одним из самых известных и мощных вулканических извержений, произошедших относительно недавно, является Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ), начавшееся на вулкане Толбачик (Камчатка) в 1975–76 годах. В результате существенно эксплозивного извержения северной группы кратеров БТТИ образовалась цепь новых базальтовых шлаковых конусов, на которых в постэруптивный период развивается эксгаляционная минерализация, уникальная по масштабам для вулканов Камчатки и Курильских островов (Большое..., 1984).

Арсенаты, образующиеся в возгонах фумарол Толбачика, относятся к относительно небольшой группе безводных природных арсенатов, для образования которых типичными являются сильноокислительные условия и высокие температуры. В возгонах окислительных высокотемпературных фумарол описано более трети известных среди минералов безводных арсенатов, в основном эндемиков этой формации (Pekov et al., 2014).

С эксгаляциями фумаролы Арсенатной связано наиболее крупное и отличающееся наибольшим разнообразием скопление мышьяковых минералов на Толбачике, в честь которого и была названа фумарола (Pekov et al., 2014). Наиболее распространёнными мышьяковыми минералами здесь являются ламмерит  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ , эриклаксманит  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ , урусовит  $\text{CuAlO}(\text{AsO}_4)$ , минералы ряда брадачекит-йохиллерит  $\text{NaCuCu}_3(\text{AsO}_4)_3$ - $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$  и As-содержащий калиевый полевой шпат  $\text{KAl}(\text{Si}, \text{As}^{5+}, \text{Al})_3\text{O}_8$ .

Температура фумарольных камер, откуда извлечены образцы с арсенатами, сегодня составляет 350–450 °С (по данным наших измерений с помощью хромель-алюмелевой термопары), т.е. эти минералы откладывались при температурах не ниже 450 °С.

Для эксгаляционных корок фумаролы Арсенатной нами предпринята попытка определения последовательности минералообразования в ассоциациях с мышьяксодержащими минералами с помощью оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Это первый опыт систематических онтогенических и филогенических исследований фумарольных арсенатов.

Изученные образцы представляют собой в разной степени изменённый базальтовый шлак, покрытый эксгаляционными корками. Минералы здесь образуются путём непосредственного осаждения из вулканического газа в свободном пространстве полостей или же при взаимодействии газа с ранее отложенными минералами возгонов или базальтовых шлаков (газовый метасоматоз). Таким образом, для них характерны явления как последовательного нарастания, так и замещения. На рисунке приведены типичные примеры эксгаляционных корок.

Единой строгой последовательности кристаллизации минералов в арсенатных ассоциациях выделить не удаётся. Вместе с тем, со временем в смене минерального состава здесь прослеживаются определённые закономерности. Наиболее распространённой для мышьяксодержащих минералов является такая последовательность: от ранних к поздним минералам увеличиваются содержания меди и мышьяка и уменьшается содержание алюминия.

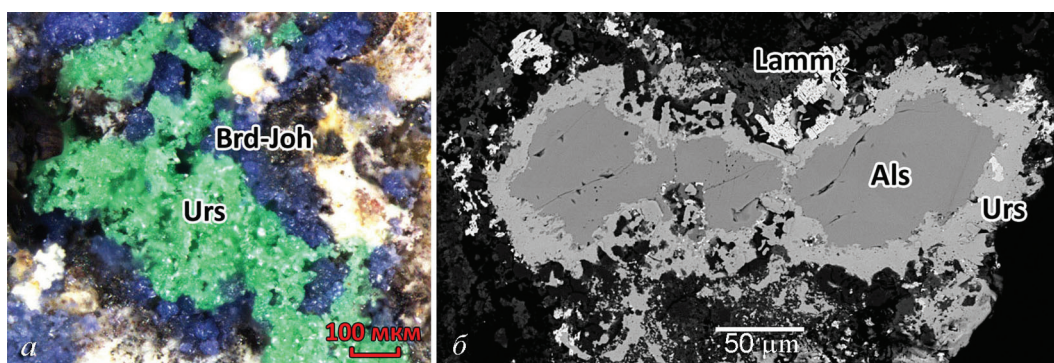


Рис. Нарастание скелетных кристаллов урусовита (Urs) на минералы ряда брадачекит-йохиллерит (Brd-Joh) (а) и концентрически-зональные эксгалиционные образования арсенатов в поре шлака (б): ранний аларсит (Als) по краям замещён урусовитом (Urs), который начал замещаться ламмеритом (Lamm).

Для наиболее распространённых As-содержащих минералов в общем случае эволюционный ряд выглядит так:

- 1) калиевый полевой шпат  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (с содержанием As обычно менее 0.5 мас. %);
- 2) мышьяксодержащий калиевый полевой шпат  $\text{K}[\text{Al}(\text{Si}, \text{Al}, \text{As})_3\text{O}_8]$  (до 25 мас. % As);
- 3) аларсит  $\text{AlAsO}_4$ ;
- 4) минералы ряда брадачекит-йохиллерит  $\text{NaCu}_4[\text{AsO}_4]_3 - \text{NaCuMg}_3[\text{AsO}_4]_3$ ;
- 5) урусовит  $\text{CuAl}[\text{AsO}_4]\text{O}$ ;
- 6) ламмерит  $\text{Cu}_3[\text{AsO}_4]_2$ ;
- 7) эриклакманит  $\text{Cu}_4[\text{AsO}_4]_2\text{O}$ ;

Полностью такой ряд не был встречен в каком-либо одном образце; он реконструирован по фрагментам. Чаще всего смена минералов в корках соответствует какой-либо части этого ряда, а отдельные минералы могут быть пропущены. Нередко такой порядок кристаллизации нарушается, и в отдельных случаях даже наблюдается обратная последовательность фаз или же отсутствие чёткой закономерности. Отдельно можно отметить, что во всех случаях эксгалиционный калиевый полевой шпат кристаллизуется в непосредственной близости от поверхности изменённого базальта. По-видимому, из-за низкой подвижности в газовой фазе Al и Si образование калиевого полевого шпата возможно только вблизи источника этих компонентов и, вероятнее всего, происходит в наиболее высокотемпературные периоды деятельности фумаролы. Безмышьяковые минералы (тенорит, ганит, гематит, фторфлогопит, сульфаты) не занимают определённого места в этом эволюционном ряду. Они имеют по несколько генераций и кристаллизуются как до основного периода образования мышьяковых минералов, так и на всём его протяжении, а также после арсенатов.

Вероятнее всего, тенденция к увеличению содержаний меди и мышьяка в минералах со временем связана с постепенным остыванием шлакового конуса и снижением реакционной способности газов: они уже не в такой значительной степени извлекают из базальта Al, Si, Mg, а лишь откладывают переносимые ими «рудные» компоненты. Отклонения от основной последовательности могут быть обусловлены изменениями в интенсивности поступления газа, его составе или температуре, связанными с локальными причинами.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 14-05-00276-а, 15-05-02051-а.*

## Литература

- Большое трещинное Толбачинское извержение (ред. С.А. Федотов). М.: Наука, 1984. 636 с.  
 Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt, V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Pushcharovsky D.Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite,  $\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$  // Min. Magaz. 2014. V. 78. № 4. P. 905–917.

**КУСПИДИН ТЫРНЫАУЗА: ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ,  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

**Д.А. Ксенофонов<sup>1</sup>, Н.Н. Кошлякова<sup>1</sup>, Ю.К. Кабалов<sup>1</sup>, О.В. Кононов<sup>1</sup>, В.А. Рассулов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Геологический факультет МГУ, Москва; ksen53@gmail.com*

<sup>2</sup> *ВИМС, Москва*

**CUSPIDINE FROM TYRNYAUZ: CHEMICAL COMPOSITION,  
CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES**

**D.A. Ksenofontov<sup>1</sup>, N.N. Koshlyakova<sup>1</sup>, Yu.K. Kabalov<sup>1</sup>, O.V. Kononov<sup>1</sup>, V.A. Rassulov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Moscow State University, Moscow; ksen53@gmail.com*

<sup>2</sup> *All-russian scientific-research institute of mineral resources, Moscow*

Куспидин  $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F},\text{OH})_2$  впервые был найден в 1876 г. на Везувии (Италия). Позднее под названием кюстерит был описан минерал со структурой куспидина, предположительно содержащий воду в молекулярной форме:  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . Расшифровка структуры куспидина (Смирнова и др., 1955; Saburi et al., 1977) показала невозможность вхождения молекулярной воды в структуру, и сейчас термин кюстерит рассматривается как синоним куспидина. Тем не менее, в кюстерите из W-Мо месторождения Тырнауза (Кабардино-Балкария, Россия) химическим анализом было определено 2.8 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  (Скрипченко, 1960). Нами предпринята попытка уточнения пределов содержания OH-групп в куспидине Тырнауза. Химический состав изучен электронно-зондовым методом для образцов куспидина со всех горизонтов месторождения. Средний состав минерала постоянен (мас. %): Ca 43.04; Mn 0.15; Fe 0.06; Si 15.23; O 30.21; F 10.42; сумма 99.11, – что соответствует формуле с предельно высоким содержанием фтора при  $(\text{Ca}+\text{Mn}+\text{Fe}) = 4$  к.ф.:  $(\text{Ca}_{3.99}\text{Mn}_{0.01})\text{S}_{2.01}\text{O}_{7.03}\text{F}_{2.04}$ . Для образцов с верхних горизонтов месторождения, для которых ожидалось максимальное количество OH-групп, проведён термический анализ (нагрев до 1000 °C). Потеря массы < 1.1 мас. %, вероятно, связана с потерей адсорбированной воды и частично OH, что согласуется с электронно-зондовыми данными, показавшими минимальное содержание OH-групп. В спектре фотолюминесценции обнаружены две полосы: малоинтенсивная с максимумом на 400 нм, вероятно, связанная с кислородными центрами, и высокоинтенсивная с максимумом около 570 нм, связанная с центрами  $\text{Mn}^{2+}$  в позиции Ca. При возбуждении излучением лазера на молекулярном азоте в ряде образцов обнаружено расщепление полосы люминесценции, обусловленное наложением спектров двух структурно-неэквивалентных центров: вероятно, примесного  $\text{Mn}^{2+}$  в кислородном и фтор-кислородном окружениях. Структура куспидина уточнена по порошковым данным до  $R_{wp} = 5.44\%$ ,  $R_B = 1.99\%$ ,  $R_F = 2.45\%$ . Параметры моноклинной ячейки (пр.гр.  $P2_1/c$ ):  $a$  7.5348(1),  $b$  10.5360(1),  $c$  10.9035(1) Å,  $\beta$  70.438(1)° – близки к ранее опубликованным. Уточнение в целом подтвердило структурную модель, предложенную ранее. В структуре выделяются диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , связанные между собой Ca-центрированными шести-, семи- и восьмивершинниками; атомы Ca занимают четыре неэквивалентных позиции.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1130.2014.5.*

### Литература

- Скрипченко Н.С. Кюстерит в скарнах Тырнаузского месторождения // Зап. ВМО. 1960. Т. 89. № 3. С. 346–347.
- Смирнова Р.Ф., Руманова И.М., Белов Н.В. Кристаллическая структура куспидина // Зап. ВМО. 1955. Т. 84. № 2. С. 159–169.
- Saburi S., Kawahara A., Henmi C., Kusachi I., Kihara K. The refinement of the crystal structure of cuspidine // Mineral. J. 1977. V. 8. № 5. P. 286–298.