

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ

МАКСИМАЛЬНО ФТОРИСТЫЙ ФЛЮОБОРИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ
ЭКСГАЛЦИЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА)

© 2021 г. М. О. Булах¹, *, д. чл. И. В. Пеков¹, д. чл. Н. В. Чуканов², В. О. Япаскурт¹,
Н. Н. Кошлякова¹, С. Н. Бритвин³, д. чл. Е. Г. Сидоров⁴

¹Московский государственный университет, геологический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем химической физики РАН,
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 20.01.2021 г.

Принята к публикации 11.02.2021 г.

В возгонах активной фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) установлен флюоборит, максимально близкий к конечному фтористому члену ряда флюоборит–гидроксилборит: доля минала $Mg_3[VO_3](OH)_3$ в нем не превышает 1 мол. %. Этот борат встречается в ассоциации с галитом, сильвином, сульфатами групп лангбейнита и афгиталита, ангидритом, крашенинниковитом, санидином, фторфлогопитом, гематитом, теноритом, чубаровитом, арсенатами группы аллюодита, ламмеритом, урусовитом. Он наблюдается в виде тонкоигловчатых или волосовидных кристаллов длиной до 5 мм, собранных в радиальные, субпараллельные или хаотические ажурные агрегаты до 10 см. Химический состав минерала, определенный электронно-зондовым методом, таков: Mg 38.71, V 5.90, O 25.52, F 30.83, сумма 100.96 мас. %; эмпирическая формула: $Mg_{2.97}V_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}$. Рассчитанные по порошковой рентгенограмме параметры элементарной ячейки: $a = 8.808(4)$, $c = 3.098(2)$ Å, $V = 208.1(3)$ Å³. Приведены и обсуждаются ИК- и КР-спектры боратов ряда флюоборит–гидроксилборит. Кристаллизация флюоборита в фумароле Арсенатной происходила при температуре не ниже 450 °С. Фумарольный генетический тип минерализации является для этого бората новым.

Ключевые слова: флюоборит, гидроксилборит, природный фторборат, ИК-спектр, КР-спектр, фумарола, вулкан Толбачик, Камчатка

DOI: 10.31857/S0869605521020040

ВВЕДЕНИЕ

Члены ряда флюоборит $Mg_3[VO_3]F_3$ – гидроксилборит $Mg_3[VO_3](OH)_3$ относятся к гексагональным моноборатам с треугольными VO_3 -группами. В основе структуры этих минералов лежат вытянутые вдоль оси c колонки из центрированных катионами Mg^{2+} октаэдров, соединенных попарно общими ребрами. Колонки образуют трехмерный каркас с двумя типами сквозных каналов. В каналах первого типа, имеющих шестиугольное сечение, размещаются анионы F^- и OH^- , а в каналах второго типа – с

треугольным сечением – анионные группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ (Takeuchi, 1950; Бровкин и др., 1967; Dal Negro, Tadini, 1974; Moore, Araki, 1976; Руднев и др., 2007).

Флюоборитом изначально был назван фторгидроксилборат магния с содержанием минала $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$ около 30 мол. %, описанный на скарновом железорудном месторождении Норберг (Швеция) в 1926 г. (Geijer, 1926). Его более фтористый аналог был обнаружен в кальцит-франклинит-виллемитовых рудах месторождения Стерлинг Хилл в Нью-Джерси (США) и охарактеризован тремя годами позже под тем же названием (Bauer, Verman, 1929). Многочисленные находки последующих лет показали, что величина F : OH-отношения в ряду $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$ – $\text{Mg}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_3$ достаточно широко варьирует (подробнее об этом см. ниже), однако фтор- и гидроксил-доминантные члены этого ряда объединялись под названием *флюоборит* в течение почти восьмидесяти лет. Лишь в 2005 г. В.В. Рудневым и его коллегами было предложено, в соответствии с общими правилами минералогической номенклатуры, выделить представителей этого ряда с $\text{OH} > \text{F}$ в отдельный минеральный вид – гидроксилборит, оставив название флюоборит за фтор-доминантными членами; это предложение было принято Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (Руднев и др., 2007).

Стоит отметить, что сама история исследования минералов этого ряда почти на полвека продолжительнее, чем история названия “флюоборит”. Весьма высокофтористый образец был описан как *ноцерит* в карбонатных ксенолитах среди вулканических туфов местности Ноцера (Кампанья, Италия) еще в 1881 г. Из-за тесного срастания с флюоритом и трудностей в определении содержания бора ноцерит долгое время рассматривался как минерал состава $\text{Mg}_3\text{Ca}_3\text{O}_2\text{F}_6$ (Scacchi, 1881; Zambonini, 1919). Позднее усилиями Ч. Бризи и В. Эйтеля было установлено, что это минеральная смесь на основе флюоборита (Brisi, Eitel, 1957), однако название ноцерит (ноцерит) до сих пор иногда употребляется в литературе для обозначения высокофтористой разновидности флюоборита.

Члены ряда флюоборит–гидроксилборит не относятся к редким минералам. Они распространены на многих борных, железорудных, оловянных и полиметаллических месторождениях и рудопроявлениях магнезиально–скарновой формации, расположенных в экзоконтактах бороносных гранитных интрузивов. Эти бораты известны в скарновых объектах Якутии, Забайкалья, Чукотки, Карелии, в Казахстане, США (месторождения на Аляске, в Нью-Джерси и Калифорнии), Китае (Александров, 1990), Швеции (Geijer, 1926), Испании (Cámara, Ottolini, 2000), Румынии (Marinsea, 2000), Австралии (Kwak, Nicholson, 1988) и ряде других регионов. В данной формации они возникают в конце ранней щелочной стадии минералообразования и на этапе грейзенизации в начале кислотной стадии (Граменицкий, 1966; Бровкин и др., 1967; Перцев, 1971; Александров, 1990). Вероятно, в близких условиях образовался флюоборит в антигортитизированных гипербазитах Новоакхемского массива в Туве (Ойдуп, Кудрявцева, 1999).

Проявления флюоборита, связанные с вулканами, известны в Италии. Они приурочены к измененным кальцит-доломитовым ксенолитам, заключенным среди пирокластических пород. Метасоматиты, образующиеся при взаимодействии магнезиальных карбонатных пород с горячими лавой или пирокластическим материалом, некоторыми исследователями рассматриваются как своеобразные скарны или скарноиды (Александров, 1990). Их главные минералы представлены диопсидом, членами группы гумита, фторфлогопитом, фтористыми амфиболами, гранатами андрадит-гроссулярового ряда, кальцитом, флюоритом, шпинелью, оксидами железа. Флюоборит наблюдается в минерализованных пустотках в виде агрегатов тонкоиглольчатых кристаллов в тесной ассоциации с флюоритом, селлаитом и кальцитом (Zambonini, 1919; Brisi, Eitel, 1957; Александров, 1974; Caponera et al., 2003; Lacalamita et al., 2017).

Флюоборитовая минерализация такого типа впервые была обнаружена в туфовых породах местности Ноцера к югу от Везувия еще в XIX веке, о чем упоминалось выше. Позднее на юге Кампании, а также в провинции Лацио близ Рима было выявлено еще несколько подобных проявлений флюоборита (Caponera et al., 2003; Lacalamita et al., 2017).

Изредка флюоборит встречается в осадочных толщах. В частности, в Непском месторождении калийных солей (Иркутская область) он описан в виде сферолитов и войлокоподобных агрегатов в галит-кальцитовых и галит-ангидритовых породах (Аполлонов и др., 1988).

Катионный изоморфизм в боратах флюоборитовой серии проявлен весьма слабо – магний резко преобладает в катионной части во всех изученных образцах этих минералов, тогда как между F и OH предполагается полный изоморфизм. Гидроксилборит с содержанием минала $Mg_3[BO_3]F_3$ менее 25 мол. % пока не обнаружен (Александров, 2007), образцы же минералов, техногенных и синтетических соединений, соответствующие остальной области этой серии твердых растворов, хорошо известны. Так, флюоборит из эвапоритов Непского месторождения содержит 50–60 мол. % фтористого минала (Аполлонов и др., 1988). В образцах из объектов магнезиально-скарновой формации, по данным С.М. Александрова (1990), отношение F : OH возрастает с увеличением фтористости минералообразующих флюидов от щелочной стадии к кислотной. В конце стадии формирования собственно скарновой боратной (обычно суанитокотоитовой) минерализации на щелочной подстадии образуется преимущественно гидроксилборит с 25–50 мол. % $Mg_3[BO_3]F_3$. Он развивается в кальцифирах и околоскарновых мраморах непосредственно за счет доломита, будучи в парагенезисе с мало-железистым людвигитом и клиногумитом. В начале грейзенного этапа появляется флюоборит с содержанием 50–75 мол. % $Mg_3[BO_3]F_3$, замещающий ранние магнезиально-железистые бораты и котоит. Высокофтористые (75–95 мол. % $Mg_3[BO_3]F_3$) разновидности флюоборита встречаются в аподоломитовых грейзенах в ассоциации с флюоритом и селлаитом, реже – с хризобериллом, касситеритом, турмалином, (фтор)флюопитом и циннвальдитом (Гуляев, 1971; Александров, 1990, Александров, 2007).

Флюоборит из туфов Ноцеры Ч. Бризи и В. Эйтель определили как чисто фтористую разновидность (Brisi, Eitel, 1957), однако позднее А. Фламини оценил содержание в нем минала $Mg_3[BO_3]F_3$ в 91 мол. % (Flamini, 1966), а С.М. Александров (1990) – в 96 мол. %. По данным, приведенным в работе (Lacalamita et al., 2017), содержание фтора в образцах флюоборита из измененных ксенолитов в вулканитах Кампании составило 24.3 мас. %, что соответствует 82 мол. % $Mg_3[BO_3]F_3$.

Не содержащий гидроксильных групп флюоборит описан в горелых породах Челябинского угольного бассейна на Южном Урале. Он был встречен на горящем террико-не шахты № 45 в Копейске, в т.н. “черном блоке”, где находился на поверхности обожженного обломка окаменелого дерева в виде игольчатых кристаллов совместно с хондродитом, флюоритом и селлаитом. Надо отметить, что химический состав этого техногенного флюоборита не определялся, и спектроскопического изучения не проводилось, а вывод о том, что он представлен конечным фтористым членом ряда, базируется на результатах рентгенографического и оптического исследований (Чесноков, Бушмакин, 1995).

В ряде работ (Brisi, Eitel, 1957; Бровкин и др., 1967; Flamini et al., 1979) сообщается о получении безгидроксильного синтетического аналога флюоборита путем нагревания до 750–1050 °C сухой смеси MgO , B_2O_3 и MgF_2 , взятых в соотношении 3 : 1 : 3.

Таким образом, в природных объектах до сих пор были достоверно установлены (т.е. подтверждены прямыми аналитическими определениями химического состава) представители ряда флюоборит–гидроксилборит с содержанием флюоборитового минала $Mg_3[BO_3]F_3$, варьирующим от ~25 до 95 мол. %, а среди техногенных (горелые

породы отвалов угледобывающих предприятий) и синтетических боратов известен и чисто фтористый конечный член ряда.

Настоящая статья посвящена максимально фтористому, почти безгидроксильному природному флюобориту, который представляет также и новый для боратов этого ряда генетический тип – фумарольный. Изученный минерал происходит из эксгаляций активной фумаролы Арсенатной, порожденной вулканом Толбачик на Камчатке.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ ФУМАРОЛЬНОГО ФЛЮОБОРИТА И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Фумарола Арсенатная находится в привершинной части Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (СП БТТИ), расположенного в 18 км к югу от действующего вулкана Плоский Толбачик. Этот шлаковый конус, имеющий объем около 0.1 км^3 и высоту 300 м, представляет собой моногенный вулкан, возникший в 1975 г. (Большое..., 1984). Он до сих пор проявляет значительную фумарольную активность: на поверхности здесь наблюдаются многочисленные выходы газов с температурой, по данным наших измерений 2012–2018 гг., до $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Фумаролы Второго конуса СП БТТИ относятся к окислительному типу благодаря смешению вулканического газа с атмосферным воздухом. Здесь находится несколько богато минерализованных активных фумарол, в том числе мировые уникалы, характеризующиеся выдающимся разнообразием эксгаляционных минералов, главным образом относящихся к химическим классам кислородных солей и оксидов. Самые яркие минералогические объекты здесь – это фумаролы Ядовитая (Вергасова, Филатов, 2016) и Арсенатная, причем последняя является в отношении разнообразия и своеобразия минералов абсолютным мировым рекордсменом: в ней на площади всего лишь в 15×4 м сегодня достоверно установлено почти двести (!) минеральных видов (не считая недоизученных фаз), полсотни из которых здесь впервые открыты (Pekov et al., 2018; Пеков и др., 2020). Общие сведения о фумароле Арсенатной как о минералогическом объекте, в т.ч. характеристика зональности в распределении разных типов минерализации, даны в работах (Pekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020). Флюоборит приурочен к т.н. полиминеральной зоне, расположенной в средней части вертикального разреза фумаролы Арсенатной. В основном его скопления найдены на глубине от 0.8 до 2 м от дневной поверхности, в открытых полостях и трещинах, температура в которых, измерявшаяся нами с помощью хромель-алюмелевой термопары, в момент вскрытия варьировала от 300 до $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Ранее в этой же зоне был обнаружен другой галогеноборат – чубаровит $\text{KZn}_2[\text{BO}_3]\text{Cl}_2$ (Pekov et al., 2015), в целом же она характеризуется максимальным в пределах фумаролы Арсенатной разнообразием высокотемпературных минералов, возникших путем десублимации – прямого осаждения из горячего газа, или же при участии газового метасоматоза (Набоко, Главатских, 1983). Последний процесс, в частности, приводит здесь к интенсивному замещению базальта (базальтового шлака), которым сложены стенки фумарольных камер, агрегатами санидина, в т.ч. As-содержащего, и/или фторфлогопита (Shchipalkina et al., 2020). Наиболее богатая минерализация формируется в открытом пространстве. В больших количествах образуются гематит и тенорит, а из других минералов класса оксидов установлены псевдобрукит, рутил, касситерит, шпинелиды (ганит, купрошпинель, термаэрогенит) и корунд. Из хлоридов обычны сильвин и галит, а фторидов практически нет, за исключением очень редкого селлаита. Весьма обильны сульфаты, представленные в основном членами групп афтиталита (метатенардит, беломаринаит, афтиталит) и лангбейнита (лангбейнит, кальциолангбейнит); нередко встречаются также ангидрит, крашенинниковит, эвхлорин, вульфит, арканит. Особое разнообразие демонстрируют арсенаты, которые находятся в данной зоне в большом количестве, нередко выступая главными компонентами эксгаляционных корок. Это члены

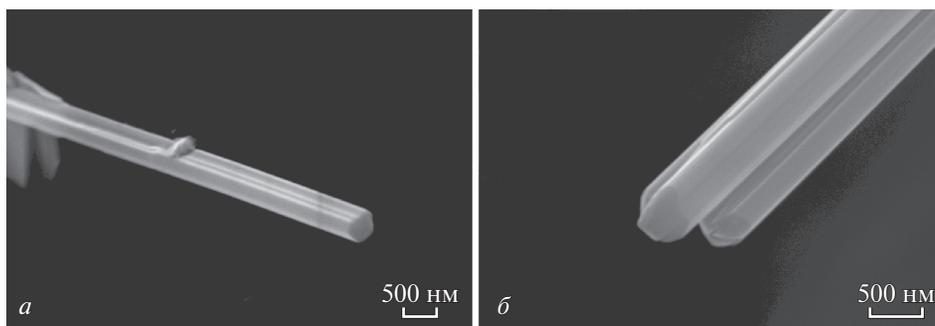


Рис. 1. Игольчатые кристаллы флюоборита из fumarола Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка: *a* – одиночный кристалл с плоской (пинакоидальной) головкой; *b* – параллельный сросток с плохо оформленными пирамидальными головками. РЭМ-фотографии, изображение во вторичных электронах.

Fig. 1. Acicular fluoborite crystals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka: *a* – crystal with a pinacoidal termination; *b* – parallel intergrowth with poorly formed pyramidal terminations. SEM (SE) images.

группы аллюодита (йохиллерит, никенихит, брадачекит, кальцийохиллерит, бадаловит, хатертит, магнизохатертит), ламмерит, ламмерит-β, эриклаксманит, козыревскит, поповит, урусовит, тилазит, свабит, юрмаринит, щуровскиит, дмисоколовит, арсмирандит, леманнит, арсенатротитанит и ряд других, более редких минералов.

Флюоборит достаточно распространен в этой зоне fumarола Арсенатной. В разных камерах он находится в различных минеральных ассоциациях; наблюдалось его тесное соседство с большинством минералов, перечисленных выше, в т.ч. с чубаровитом.

Толбачинский флюоборит образует весьма тонкие (толщиной редко более 1 мкм), но иногда достаточно длинные (до 0.5 см) волосовидные или игольчатые кристаллы гексагонального либо полигонального сечения с плохо оформленными плоскими или пирамидальными головками (рис. 1). Как правило, они собраны в радиальные (звездчатые, сноповидные, кустистые) (рис. 2, 3), субпараллельные (щеточки) или хаотические ажурные агрегаты. Наиболее типичны мягкие, “пушистые” радиально-волоконистые обособления диаметром до 1 см, иногда образующие в полостях гроздьевидные скопления до 10 см в поперечнике. Отдельные индивиды минерала бесцветные, а в агрегатах он белый, с шелковистым блеском.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав толбачинского флюоборита, как и его микроморфология (рис. 1 и 3), изучен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480LV и волнового спектрометра INCA-Wave 500. Анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА; зонд расфокусирован до площадки 5×5 мкм. Эталоны: диопсид (Mg), BN (B), SrSO_4 (O), MgF_2 (F). Содержания прочих элементов с атомными номерами >5 оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Подготовка образцов для электронно-зондового анализа представляла собой достаточно непростую задачу, поскольку толбачинский флюоборит в основном образует мягкие и рыхлые, плохо полирующиеся агрегаты, сложенные волосовидными индивидами, между которыми, кроме того, часто наблюдаются вроски других минералов.

Химический состав флюоборита из fumarола Арсенатной, определенный на относительно плотном агрегате тонковолокнистого строения, таков: Mg 38.71, B 5.90,



Рис. 2. Скопление звездчатых агрегатов флюоборита на базальтовом шлаке, измененном фумарольными газами. Фумарола Арсенатная, Толбачик.

Fig. 2. Cluster of stellate fluoborite aggregates on basalt scoria altered by fumarole gas. Arsenatnaya fumarole, Tolbachik.

O 25.52, F 30.83, сумма 100.96 мас. %. Эмпирическая формула, рассчитанная на сумму всех атомов, равную 10, такая: $Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}$. Как можно видеть, она очень близка к идеализированной формуле конечного члена флюоборита $Mg_3BO_3F_3$.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Монокристалльное рентгеновское исследование толбачинского флюоборита выполнить не было возможности из-за тонкости его волосовидных индивидов. Порошковые рентгенограммы получены для нескольких образцов на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монохроматизированное $CoK\alpha$ -излучение; геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127.4$ мм, экспозиция – 10 мин). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).

Порошкограммы однозначно свидетельствуют о принадлежности нашего минерала к структурному типу флюоборита. Рассчитанные из порошковых данных параметры гексагональной элементарной ячейки таковы: $a = 8.808(4)$, $c = 3.098(2)$ Å, $V = 208.1(3)$ Å³.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Съемка спектров комбинационного рассеяния света (рамановских спектров) осуществлялась на спектрометре EnSpectr R532 (Россия) при длине волны лазерного излучения 532 нм и мощности луча на выходе 12 мВт. Спектры получены на неориентированных (порошковых) образцах в диапазоне $200\text{--}4000$ см⁻¹ в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 50–70 экспозициям. Диаметр фокального пучка составлял 5–10 мкм.

Поскольку в литературных источниках не удалось обнаружить данных по КР-спектроскопии боратов ряда флюоборит–гидроксилборит, а приведенный в электронной базе данных RRUFF (RRUFF project. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; <https://rruff.info/fluoborite/>) спектр флюоборита из Онтарио

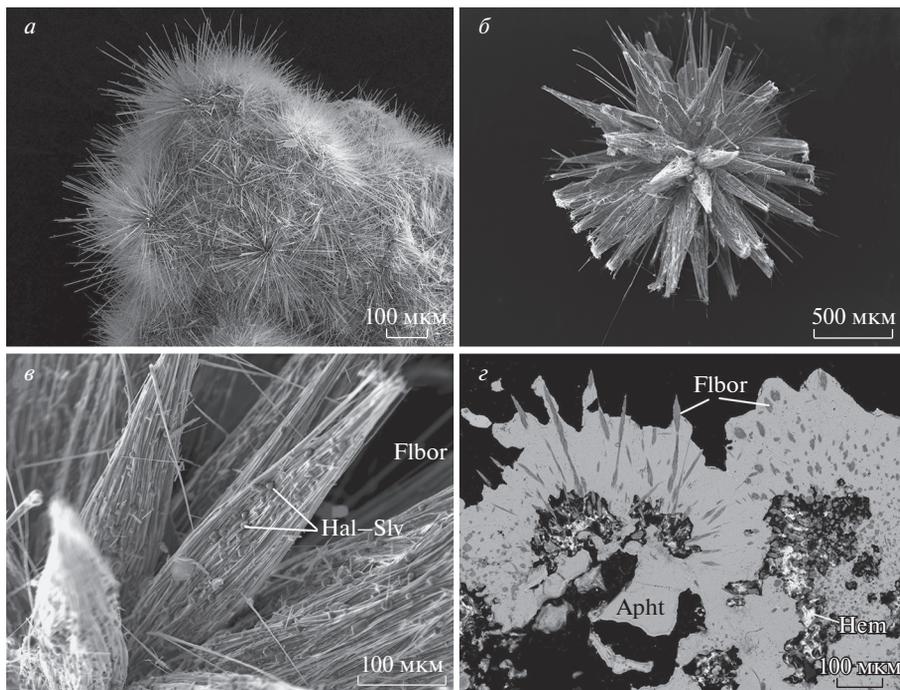


Рис. 3. Агрегаты флюоборита из fumarола Арсенатной, Толбачик: *a* – скопление радиально-лучистых агрегатов тонкоигольчатых кристаллов; *b* – звездчатый агрегат с “лучиками” из пучков волосовидных кристаллов; *c* – увеличенный фрагмент этого звездчатого агрегата с галит-сильвиновой (Hal-Slv) присыпкой на флюоборите (Flbor); *d* – обрастание гематит-флюоборитового агрегата коркой афтиталита (Apht), Hem – гематит (полированный срез). РЭМ-фотографии, изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Fluorite aggregates from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik: *a* – radial aggregates of thin acicular crystals; *b* – stellate aggregate with “rays” consisting of bundles of hair-like crystals; *c* – enlarged fragment of the stellate aggregate with halite-sylvine (Hal-Slv) sprinkling on the “rays” of fluorite (Flbor); *d* – hematite-fluorite aggregate overgrown by aphtitalite (Apht) crust, Hem – hematite (polished section). SEM (BSE) images.

(Канада) ограничен диапазоном $165\text{--}1315\text{ см}^{-1}$, для сравнения также были сняты спектры образцов OH-содержащего флюоборита (~ 65 мол. % $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$) из кальцифера цинкового месторождения Франклин (Нью-Джерси, США) и гидроксилборита (~ 42 мол. % $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$) из магнезиального скарна борного проявления Кэбиринья в долине одноименного ручья – притока р. Догдо (хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия).

По общему облику полученные спектры (рис. 4) близки между собой и со спектром из базы RRUFF (Fluorite R061042). Согласно (Nakamoto, 2009), интенсивная полоса близ 950 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям (ν_1) связей В–О в треугольных боратных группах, а слабая при 1350 см^{-1} – их асимметричным валентным колебаниям (ν_3). Деформационным симметричным (внеплоскостным, ν_2) и асимметричным (вырожденным внутривплоскостным, ν_4) колебаниям В–О отвечают полосы в районе 860 и 640 см^{-1} соответственно. Как можно заметить, указанные полосы закономерно смещаются в область более высоких частот с увеличением содержания минала $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$. В диапазоне $340\text{--}550\text{ см}^{-1}$ лежат малоинтенсивные полосы

валентных колебаний связей Mg–O и Mg–F. Ниже 300 см^{-1} проявлены решеточные акустические моды.

В КР-спектре толбачинского флюоборита фиксируются полосы со следующими положениями максимумов (см^{-1}): 1350, 958(и), 860, 643, 506, 356, 262, 237(и) (и – интенсивная полоса). Главное его отличие от двух других приведенных на рис. 4 спектров – отсутствие полос в области $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, отвечающей колебаниям гидроксильных групп. В КР-спектре образца из Франклина, как и в его ИК-спектре (см. ниже), полоса O–H-валентных колебаний расщеплена, а аналогичная полоса у гидроксилборита имеет высокочастотное плечо, что указывает на локальную разнотипность OH-групп в этих образцах.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектры образцов минералов ряда флюоборит–гидроксилборит (рис. 5), запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел $360\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ при разрешающей способности 4 см^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка, изготовленная из чистого KBr.

Для съемки ИК-спектров флюоборита использовались те же образцы с Толбачика и из Франклина, что и для съемки КР-спектров (рис. 4, а, б), а ИК-спектр гидроксилборита получен на наилучшем образце изученном голотипном материале из Титовского борного месторождения в хребте Тас-Хаяхта в Полярной Якутии (Руднев и др., 2007) (содержание минала $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$ в нем составляет около 33 мол. %).

Во всех трех ИК-спектрах наблюдаются полосы в диапазонах (см^{-1}) $3630\text{--}3670$ (O–H-валентные колебания), $1230\text{--}1280$ (асимметричная валентная мода группы BO_3^{3-}), $820\text{--}860$ (предположительно, смешанная мода с участием деформационных колебаний $\text{Mg}\cdots\text{O}\text{--}\text{H}$ и внеплоскостных деформационных колебаний группы BO_3^{3-}), $730\text{--}750$ (внеплоскостные деформационные колебания группы BO_3^{3-} , возможно участвующие в резонансе Ферми с обертоном Mg–O-валентных колебаний и/или либрационных колебаний OH-групп), $630\text{--}680$ (внутриплоскостные деформационные колебания группы BO_3^{3-}), $380\text{--}560$ (валентные колебания каркаса из Mg-центрированных октаэдров и либрационные колебания OH-групп). Слабые полосы при $2160\text{--}2167$ и 822 (в образце с Толбачика) относятся к комбинационным модам.

Интегральные интенсивности полос валентных и деформационных колебаний, относящиеся к OH-группам, в спектре толбачинского образца приблизительно в $40\text{--}50$ раз ниже, чем интегральные интенсивности аналогичных полос в спектре гидроксилборита из Полярной Якутии, из чего можно сделать вывод о том, что в минерале из фумаролы Арсенатной содержание гидроксилборитового минала не превышает 1%, т.е. он является почти предельным по фтористости флюоборитом. Это согласуется с данными КР-спектра (рис. 4, а), в котором полосы O–H-валентных колебаний вовсе не проявились по причине более низкой чувствительности метода.

Примесные OH-группы в образце из фумаролы Арсенатной образуют водородные связи единственного типа, о чем свидетельствует синглет при 3662 см^{-1} . Вероятно, это связи $\text{OH}\cdots\text{F}$ или $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{BO}_3}$. Во флюоборите из Франклина гидроксильные группы локально разнотипные и проявляются в ИК-спектре в виде полос с максимумами при 3634 и 3643 см^{-1} , а также слабовыраженного плеча при 3665 см^{-1} . Можно предположить, что эта разнотипность связана с образованием водородных связей $\text{OH}\cdots\text{F}$, $\text{OH}\cdots\text{OH}$ и $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{BO}_3}$ (в крайне низкогидроксильном толбачинском флюоборите вероятность реализации связей $\text{OH}\cdots\text{OH}$ близка к нулю). Широкие полосы при 824 и

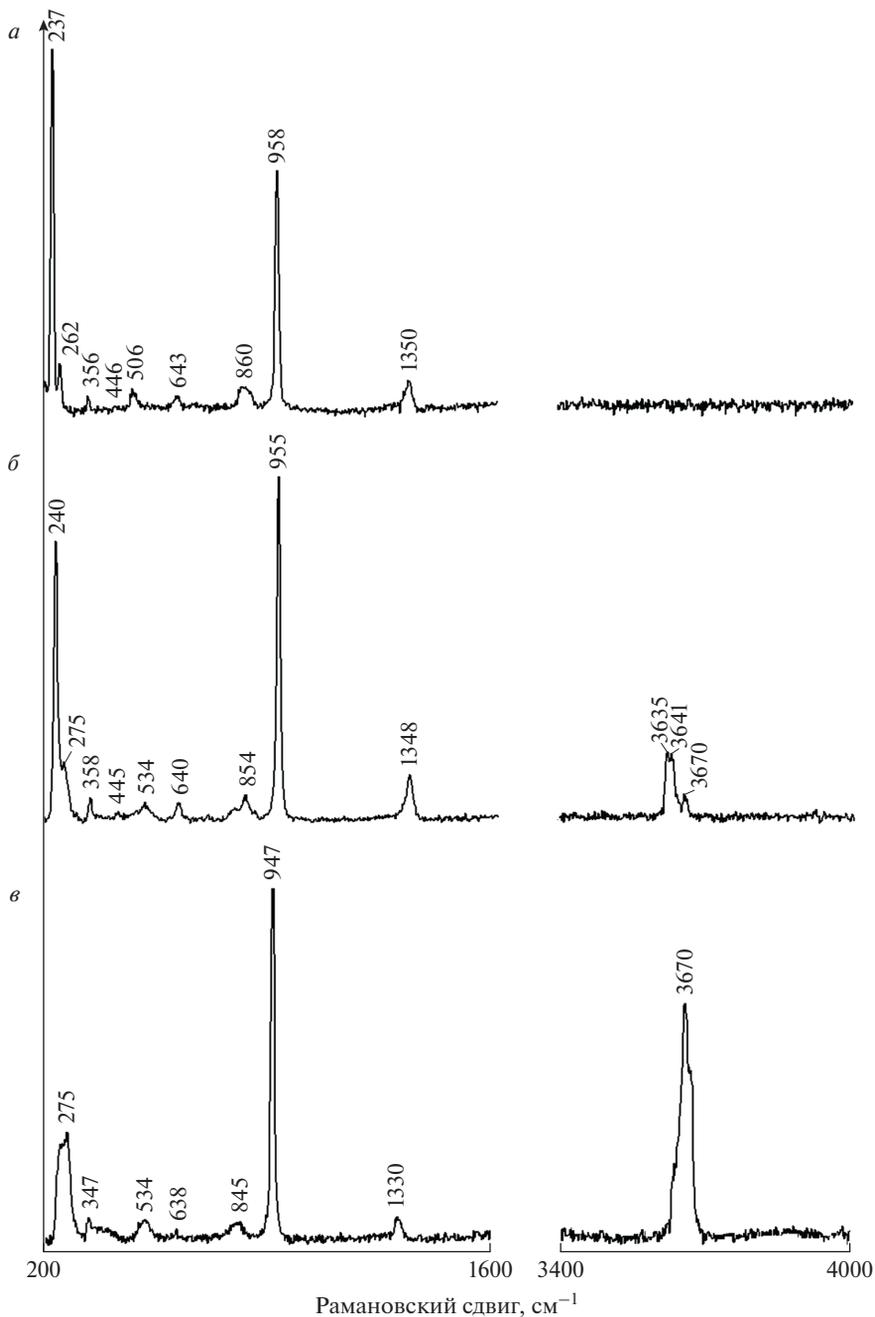


Рис. 4. КР-спектры: *a* – флюоборита из fumarолы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка), *б* – OH-содержащего флюоборита из Франклина (Нью-Джерси, США) и *в* – гидроксилборита из проявления Кэбиринья (хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия).

Fig. 4. The Raman spectra of: *a* – fluoborite from the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka), *b* – OH-bearing fluoborite from Franklin (New Jersey, USA), and *v* – hydroxylborite from Kebirin'ya (Tas-Khayaktakh Range, Polar Yakutia, Russia).

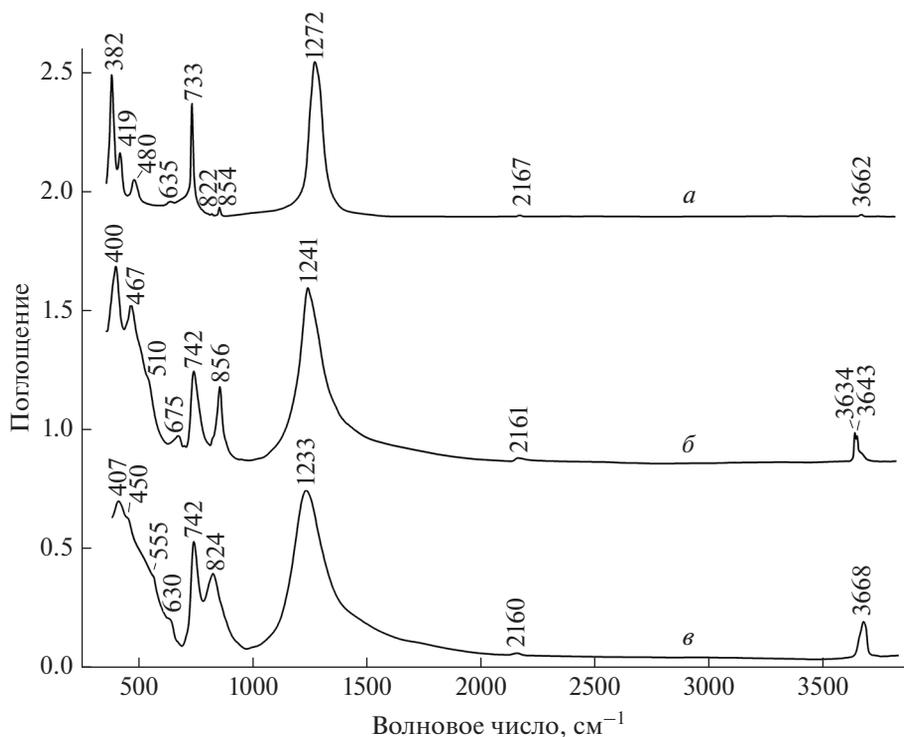


Рис. 5. ИК-спектры: *a* – флюоборита из фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка), *б* – OH-содержащего флюоборита из Франклина (Нью-Джерси, США) и *в* – голотипного гидроксилборита из Титовского месторождения (хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия).

Fig. 5. IR spectra of: *a* – fluoborite from the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka), *б* – OH-bearing fluoborite from Franklin (New Jersey, USA), and *в* – the holotype hydroxylborite from the Titovskoe deposit (Tas-Khayakhtakh Range, Polar Yakutia, Russia).

3648 см^{-1} в ИК-спектре гидроксилборита, вероятно, представляют собой неразрешенные дублеты или мультиплеты. В целом, увеличение содержания OH-групп сопровождается уширением всех полос в ИК-спектрах минералов ряда флюоборит–гидроксилборит, что может быть связано с возмущающим влиянием водородных связей на колебания каркаса и ортоборатных групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Литературные данные (Бровкин и др., 1967; Dal Negro, Tadini, 1974; Cámara, Ottoloni, 2000; Руднев и др., 2007) свидетельствуют о том, что, в связи с разницей в ионных радиусах F^- и OH^- , в боратах ряда флюоборит–гидроксилборит параметр элементарной ячейки *a* имеет минимальное значение у чисто фтористого представителя и линейно возрастает с увеличением содержания минала $\text{Mg}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_3$. Параметр *c* не показывает линейной зависимости от величины отношения $\text{F} : \text{OH}$ и в целом меняется в этом ряду в значительно меньшей степени. Полученные для толбачинского флюоборита параметры элементарной ячейки ($a = 8.808$, $c = 3.098 \text{ \AA}$, $V = 208.1 \text{ \AA}^3$) очень близки к тем, что приведены для синтетического $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$ со структурой флюобо-

рита в работах (Бровкин и др., 1967) ($a = 8.805$, $c = 3.097 \text{ \AA}$, $V = 208.08 \text{ \AA}^3$) и (Okazaki et al., 1965) ($a = 8.805$, $c = 3.100 \text{ \AA}$, $V = 208.14 \text{ \AA}^3$), а также для техногенного флюоборита из горелых пород Челябинского угольного бассейна ($a = 8.802$, $c = 3.097 \text{ \AA}$: Чесноков, Бушмакин, 1995). Незначительное увеличение параметра a по сравнению с чистым $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$ указывает на возможное присутствие в толбачинском минерале гидроксилборитового компонента, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. Согласно предложенной в работе (Бровкин и др., 1967) формуле $a = 8.806 + 0.0024h$, где $h = \frac{\text{ОН}}{\text{ОН} + \text{F}} \times 100\%$, содержание минала $\text{Mg}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_3$ в толбачинском флюоборите составляет около 0.8 мол. %. Таким образом, рентгенографические данные подтверждают принадлежность минерала из фумаролы Арсенатной к практически конечному фтористому члену ряда.

Поскольку флюоборит с близкой к 100% фтористостью в природе ранее не был достоверно известен, заслуживают внимания условия его образования.

По физико-химическим параметрам высокотемпературные фумаролы существенно отличаются от других природных минералообразующих систем. Специфика эксгальационного минералогенеза определяется такими факторами, как широкий температурный диапазон (вплоть до 1000 °С) при низком (атмосферном) давлении, газовый транспорт большинства химических элементов и своеобразная геохимическая обстановка. Для фумарол Толбачика, кроме того, характерны высокоокислительные условия, обусловленные смещением вулканического газа с атмосферным воздухом (Пеков и др., 2020). Как результат, формирующиеся здесь минеральные ассоциации, включая и те, где встречен флюоборит, совершенно нетипичны для других формаций. В магнезиальных скарнах (в т.ч. грейзенизированных) и кальцифирах флюоборит образуется в парагенезисе с фторидами, оксидами, боратами и фтористыми силикатами/алюмосиликатами, преимущественно с Ca, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, K в качестве видообразующих катионов; халькофильные элементы (Cu, Zn, Pb) входят преимущественно в сульфиды и подобные им соединения. В фумароле окислительного типа флюобориту сопутствуют хлориды, оксиды, сульфаты, арсенаты, силикаты, бораты с широким спектром и комбинациями катионов, включая халькофильные, при практически полном отсутствии фторидов. Фтор здесь входит в состав сложных солей – фторсиликатов, фторсульфатов, фторарсенатов и других, среди которых присутствуют и фторбораты, чьим представителем и выступает флюоборит. Как было показано ранее (Пеков и др., 2020), смена парагенезисов, содержащих эти минералы, на более низкотемпературные парагенезисы с фторидами происходит при 300–350 °С.

Важно отметить, что сочетание высокой температуры с низким давлением в окислительной обстановке препятствует фиксации водорода в кристаллических фазах, в связи с чем в минералах из фумарольных зон с температурой $>200 \text{ °C}$ водородсодержащие группы, по сути, отсутствуют. Это касается даже слюд и амфиболов – они представлены фтористыми минеральными видами (Пеков и др., 2020; Shchipalkina et al., 2020). Таким образом, практически полное отсутствие гидроксильных групп в высокотемпературном эксгальационном флюоборите вполне ожидаемо.

Хотя температура внутри флюоборитоносных полостей фумаролы Арсенатной при вскрытии составляла 300–400 °С, данные геотермометрии свидетельствуют о том, что формирование минеральных ассоциаций в них происходило при более высоких температурах (Pekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020). Поскольку агрегаты флюоборита нередко обрастаются галит-сильвиновыми корочками со структурой распада твердого раствора (K,Na)Cl, который может существовать лишь при температурах $\geq 450 \text{ °C}$ (Филатов, Вергасова, 2002), температурный диапазон образования эксгальационного флюоборита, по-видимому, лежит выше этого значения. В магнезиально-скарновой формации (в том числе в ксенолитах среди вулканических пород) высокофтористый флюоборит образуется путем взаимодействия насыщенных бором и фтором водных

флюидов с магнезиальными карбонатными породами при температурах около 380–450 °С и различных значениях литостатического давления (Tell, 1972; Lacalamita et al., 2017). Известно, что чисто фтористый аналог флюоборита в водной среде был синтезирован А. Фламини при 250 атм и 400 °С. Однако в условиях атмосферного давления его удавалось получить только в “сухой” системе Mg–B–O–F при температуре выше 750 °С (Flamini et al., 1979). Отметим, что первая стадия дегидроксилирования – удаления OH-групп из OH-содержащего флюоборита – протекает при температуре около 780 °С (Кондратьева, 1969), из чего можно заключить, что выше этой температуры OH-содержащий флюоборит при атмосферном давлении нестабилен. В отличие от него, безгидроксильный флюоборит может образовываться более в широком температурном диапазоне. Таким образом, точное определение температурного интервала формирования флюоборитовой минерализации в такой сложной природной системе, как фумарольная, представляется затруднительным.

Морфология агрегатов и характер их нарастания на другие эксгальационные минералы свидетельствуют о кристаллизации толбачинского флюоборита непосредственно из газовой фазы. Бор и фтор при этом определенно привносятся вулканическим газом, а источником магния скорее всего служит базальт. На последнее указывает тот факт, что во флюоборитоносной зоне фумаролы Арсенатной главные Mg-содержащие минералы базальта – пироксен (диопсид-авгит) и оливин – оказываются неустойчивыми и легко замещаются кристобалитом. Вынесенный из породы магний обладает низкой летучестью в вулканическом газе (Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2014); как следствие, в эксгальационных корках формируется богатая и разнообразная магнезиальная минерализация.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Высокотемпературная фумарола окислительного типа Арсенатная на вулкане Толбачик (Камчатка) – первый (и пока единственный) природный объект, где достоверно установлен флюоборит, максимально близкий к конечному фтористому члену ряда флюоборит $Mg_3[BO_3]F_3$ – гидроксилборит $Mg_3[BO_3](OH)_3$. Эмпирическая формула толбачинского минерала, согласно электронно-зондовым данным, такова: $Mg_{2.97}V_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}$. Параметры гексагональной элементарной ячейки [$a = 8.808(4)$, $c = 3.098(2)$ Å, $V = 208.1(3)$ Å³], данные ИК- и КР-спектроскопии однозначно свидетельствуют о том, что содержание минерала $Mg_3[BO_3](OH)_3$ в нем незначительно – не более 1 мол. %.

Впервые выполнены систематическое КР-спектроскопическое исследование минералов ряда флюоборит–гидроксилборит и сравнительная характеристика КР- и ИК-спектров этих боратов. Показано, что наиболее сложной структурой спектральных полос в области O–H-валентных колебаний (3630–3680 см⁻¹) обладают промежуточные члены ряда, что связано с разнотипностью у них водородных связей.

В эксгальационной поствулканической системе Толбачика установлен новый – фумарольный – генетический тип флюоборитовой минерализации. В фумароле Арсенатной флюобориту сопутствуют разнообразные кислородные соединения – сульфаты, арсенаты, силикаты, оксиды с обширным набором видообразующих катионов, включающим халькофильные элементы. Другие известные сегодня проявления этого бората, приуроченные к активным и потухшим вулканам, формировались в связи с метасоматическими процессами на контакте карбонатных ксенолитов с эффузивными породами, а не в результате собственно фумарольной деятельности. Их парагенетические ассоциации, содержащие флюоборит, по химическому составу минералов и набору минеральных видов значительно отличаются от тех, что наблюдаются в фумароле Арсенатной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050. Рентгеновское изучение порошка минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М.* Геохимические особенности проявления боратной минерализации в Италии // *Геохимия*. **1974**. № 10. С. 1440–1450.
- Александров С.М.* Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, **1990**. 344 с.
- Александров С.М.* Эндогенные изменения котоита в кальцифирах магнезиально-скарновых месторождений бора // *Геохимия*. **2007**. № 7. С. 733–752.
- Аполлонов В.Н., Галкин Г.А., Кошуг Д.Г., Кровопалов О.А., Садовый В.Ф.* О борной минерализации в калиеносной пачке Непского месторождения // *Геология и геофизика*. **1988**. № 3. С. 24–30.
- Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 / Ред. С.А. Федотов. М.: Наука, **1984**. 637 с.
- Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г.* Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // *ЗРМО*. **2017**. Ч. 146. Вып. 3. С. 104–107.
- Бровкин А.А., Лазебник Ю.Д., Лебедева Л.И.* Некоторые результаты изучения флюоборитов северо-востока СССР / Рентгенография минерального сырья. М.: Недра. **1967**. Вып. 6. С. 77–86.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К.* Опыт изучения вулканогенно-эксталяционной минерализации // *Вулканология и сейсмология*. **2016**. № 2. С. 3–17.
- Граменицкий Е.Н.* Анализ парагенезисов флюоборита // *Геология рудн. месторождений*. **1966**. № 1. С. 16–32.
- Гуляев А.П.* Флюоборит из аподоломитовых грейзенов (Казахстан) // *ЗВМО*. **1971**. Вып. 5. С. 637–640.
- Кондратьева В.В.* Рентгенометрический определитель боратов. Л.: Недра, **1969**. 248 с.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование: (Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1975 гг. на Камчатке). М.: Наука, **1983**. 166 с.
- Ойдуп Ч.К., Кудрявцева А.И.* О находке флюоборита в ультрабазитах Новоакхемского массива (Западная Тува) // *Вопросы петрологии, минералогии, геохимии и геологии офиолитов*. Новосибирск: Институт геологии СО РАН, **1999**. С. 146–149.
- 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.* Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) – минералогический и геохимический уникум // *Геология и геофизика*. **2020**. Т. 61. № 5–6. С. 826–843.
- Перцев Н.Н.* Парагенезисы борных минералов магнезиальных скарнов. М.: Наука. **1971**. 193 с.
- Руднев В.В., Чуканов Н.В., Нечелюстов Г.Н., Ямнова Н.А.* Гидроксилборит, $Mg_3[BO_3](OH)_3$ – новый минерал и изоморфный ряд флюоборит–гидроксилборит // *ЗРМО*. **2007**. № 1. С. 69–82.
- Филатов С.К., Вергасова Л.П.* Процессы распада и гомогенизации двойных солей NaCl–KCl из инкрустаций фумарол по данным терморентгенографии // *Вулканология и сейсмология*. **2002**. Т. 5. С. 25–31.
- Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф.* Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // *Уральский минералогический сборник*. Миасс, **1995**. № 5. С. 3–22.

**Extremely Fluorine-rich Fluoborite from Fumarolic Exhalations
of the Tolbachik Volcano (Kamchatka)**

**M. O. Bulakh^a, I. V. Pekov^a, N. V. Chukanov^b, V. O. Yapaskurt^a, N. N. Koshlyakova^a,
S. N. Britvin^c, and E. G. Sidorov^d**

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

^cDepartment of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^dInstitute of Volcanology and Seismology, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

*e-mail: aregon27@mail.ru

Fluoborite extremely close to the fluorine end-member of the fluoborite $Mg_3[BO_3]F_3$ –hydroxylborite $Mg_3[BO_3](OH)_3$ series, was found in exhalations of the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia). The amount of the $Mg_3[BO_3](OH)_3$ component in it does not exceed 1 mol %. This borate is associated with halite, sylvite, langbeinite-group and apthitalite-group sulfates, anhydrite, krashennikovite, sanidine, fluorophlogopite, hematite, tenorite, chubarovite, alluaudite-group arsenates, lammerite and urusovite. Fluoborite forms here fine acicular or hair-like crystals up to 5 mm long assembled in radial, near-parallel or chaotic open-work aggregates up to 10 cm across. Its chemical composition determined by the electron microprobe is: Mg 38.71, B 5.90, O 25.52, F 30.83, total 100.96 wt %; the empirical formula is: $Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}$. The unit-cell parameters calculated from the powder X-ray diffraction pattern are: $a = 8.808(4)$, $c = 3.098(2)$ Å, $V = 208.1(3)$ Å³. The IR and Raman spectra of borates of the fluoborite–hydroxylborite series are given and discussed. Fluoborite in the Arsenatnaya fumarole crystallized at a temperature not lower than 450 °C. The fumarolic genetic type is novel for this borate.

Keywords: fluoborite, hydroxylborite, natural fluoroborate, IR spectrum, Raman spectrum, fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka

REFERENCES

- Aleksandrov S.M. Geochemical peculiarities of the occurrences of endogenic borate mineralisation in Italy. *Geokhimiya*. **1974**. Vol. 10. P. 1440–1449 (in Russian).
- Aleksandrov S.M. Geochemistry of skarn and ore formation in dolomites. Utrecht, Tokyo: VSP, **1998**. 300 p.
- Aleksandrov S.M. Endogenous transformations of kotoite in calciphyres at magnesian-skarn deposits of boron. *Geochem. Int.* **2007**. Vol. 5. N 7. P. 666–684.
- Apollonov V.N., Galkin G.A., Koshchug D.G., Krovopalov O.A. Sadovyi V.F. On boron mineralization in the potassium-bearing member of the Nepskoe Deposit. *Russian Geol. Geophys.* **1988**. N 3. P. 24–30 (in Russian).
- Bauer L.H., Berman H. Mooreite, a new mineral, and fluoborite from Sterling Hill, N.J. *Amer. Miner.* **1929**. Vol. 14. N 5. P. 165–172.
- Brisi C., Eitel W. Identity of nocerite and fluoborite. *Amer. Miner.* **1957**. Vol. 42. N 3/4. P. 288–293.
- Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. N 3. P. 104–107 (in Russian).
- Brovkin A.A., Lazebnik Yu.D., Lebedeva L.I. Some results of studying fluoborites of the North-East of the USSR. In: *Radiography of mineral raw materials*. Moscow: Nedra, **1967**. N 6. P. 77–86 (in Russian).
- Cámara F., Ottolini L. New data on the crystal-chemistry of fluoborite, by means of SREF, SIMS and EMP analysis. *Amer. Miner.* **2000**. Vol. 85. N 1. P. 103–107.
- Caponera I., Fiori S., Pucci R. Fluoborite, piombo nativo, richterite ed altri interessanti ritrovamenti nei Colli Albani. *Gruppo Mineralogico Romano*. **2003**. Vol. 1–2. P. 3–13.
- Chesnokov B.V., Bushmakina A.F. New minerals from the burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin (message eight). *Ural Miner. Miscellany*. Miass, **1995**. N 5. P. 3–22 (in Russian).
- Dal Negro A., Tadini C. Refinement of the crystal structure of fluoborite, $Mg_3[BO_3]F_3$. *Tschermaks Miner. Petrograph. Mitt.* **1974**. Vol. 21. P. 94–100.
- Filatov S.K., Vergasova L.P. Dissociation and homogenization of double salines NaCl–KCl from fumarole deposits based on high-temperature X-ray diffraction data. *J. Volcanol. Seismol.* **2002**. Vol. 5. P. 25–31 (in Russian).
- Flamini A. Sulla composizione chimica della nocerite. *Periodica di Mineralogia*. **1966**. Vol. 35. N 1. P. 205–222.
- Flamini A., Graziani G., Pagliuca G. Synthesis of the fluorine end member of the fluoborite series. *Amer. Miner.* **1979**. Vol. 64. N 2. P. 229–231.
- Geijer P. Norbergite and fluoborite, two new minerals from the Norberg mining district. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. **1926**. Vol. 48. P. 84–85.
- Gramenitskii E.N. The analysis of the fluoborite's paragenesis. *Geol. Ore Deposits*. **1966**. N 1. P. 16–32 (in Russian).
- Gulyaev A.P. Fluoborite from apodolomitic greisens (Kazakhstan). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1971**. N 5. P. 637–640 (in Russian).
- Kondrat'eva V.V. A Guide to X-ray diffraction determining borates. Leningrad: Nedra, **1969**. 248 p. (in Russian).

Kwak T.A.P., Nicholson M. Szaibelyite and fluoborite from the St. Dizier Sn-borate skarn deposit, NW Tasmania, Australia. *Miner. Mag.* **1988**. Vol. 52. P. 713–716.

Lacalamita M., Balassone G., Schingaro E., Mesto E., Mormone A., Piochi M., Ventruti G., Joachimski M. Fluorophlogopite-bearing and carbonate metamorphosed xenoliths from the Campanian Ignimbrite (Fiano, southern Italy): crystal chemical, geochemical and volcanological insights. *Miner. Mag.* **2017**. Vol. 81. N 5. P. 1165–1189.

Marincea St. Fluoborite in magnesian skarns from Baita Bihor (Bihor Massif, Apuseni Mountains, Romania). *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte.* **2000**. Vol. 8. P. 357–371.

Moore P.B., Araki T. Painite, $\text{CaZrB}[\text{Al}_9\text{O}_{18}]$: Its crystal structure and relation to jeremejevite, $\text{B}_5[\square_3\text{Al}_6(\text{OH})_3\text{O}_{15}]$, and fluoborite, $\text{B}_3[\text{Mg}_9(\text{F},\text{OH})_9\text{O}_9]$. *Amer. Miner.* **1976**. Vol. 61. P. 88–94.

Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Post-Eruptive Metasomatism and Ore Genesis: the Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975–76 at Kamchatka. Moscow: Nauka, **1983**. 165 p. (in Russian).

Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, 6th edition. New Jersey: Wiley & Sons, **2009**. 419 p.

Oidup Ch.K., Kudryavtseva A.I. On the finding of fluoborite in ultrabasites of the Novoakhem massif (Western Tuva). In: *Questions of Petrology, Mineralogy, Geochemistry and Geology of ophiolites*. Novosibirsk: Institute of Geology SB RAS, **1999**. P. 146–149 (in Russian).

Okazaki H., Nakazima S., Mizuno H. The crystal structure and the character of fluorescence in fluorescent $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-MgF}_2$. *Nippon Kagaku Kaishi (The Chemical Society of Japan)*. **1965**. Vol. 86. P. 1015–1018.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pautov L.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Chubarovite, $\text{KZn}_2(\text{BO}_3)\text{Cl}_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.* **2015**. Vol. 53. N. 2. P. 273–284.

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. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. N 2. P. 305–322.

Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.V., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mine-ralogical and geochemical unique. *Russian Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.

Pertsev N.N. Boron mineral assemblages in magnesian skarns. Moscow: Nauka, **1971**. 193 p. (in Russian).

Rudnev V.V., Chukanov N.V., Nechelyustov G.N., Yamnova N.A. Hydroxylborite, $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_3$, a new mineral species and isomorphous series fluoborite–hydroxylborite. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2007**. N 1. P. 69–82 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2007**. Vol. 49. P. 710–719).

Scacchi A. Notizie preliminari intorno ai proietti vulcanici di Nocera e Sarno. In: *Atti della Reale Accademia dei Lincei*. **1881**. Serie 3, Transunti. Vol. 5. P. 270–273.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 1: Neso-, cyclo-, ino- And phyllosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020**. Vol. 32. N 1. P. 101–119.

Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *Amer. J. Sci.* **1993**. Vol. 293. P. 758–864.

Takeuchi Y. The structure of fluoborite. *Acta Cryst.* **1950**. Vol. 3. P. 208–209.

Tell I. Hydrothermal studies of fluorine and boron metamorphic reactions in dolomite. In: *Publications from the Institutes of Mineralogy, Paleontology and Quaternary Geology, University of Lund, Sweden*. **1972**. Vol. 176. P. 1–63.

The Great Tolbachik Fissure Eruption / Eds. S.A. Fedotov, Y.K. Markhinin. New York: Cambridge University Press, **1983**. 341 pp.

Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcanol. Seismol.* **2016**. Vol. 10. N 2. P. 71–85.

Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution. *J. Volcanol. Geothermal Res.* **2014**. Vol. 285. P. 136–149.

Zambonini F. Il tufo pipernoide della Campania e i suoi minerali. In: *Memorie per servire alla Descrizione della Carta Geologica d'Italia*. **1919**. Vol. 7(II). 130 p.