

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

НОВЫЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА: ИЗОМОРФНЫЙ РЯД БЕРЦЕЛИИТ–ШЕФЕРИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСТАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА

© 2020 г. Н. Н. Кошлякова^{1, *}, д. чл. И. В. Пеков¹, Н. В. Зубкова¹,
А. А. Агаханов², д. чл. А. Г. Турчкова¹, д. чл. П. М. Карташов³,
д. чл. Е. Г. Сидоров⁴, д. чл. Д. Ю. Пушаровский¹

¹Московский государственный университет, Геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр-т, 18-2, Москва, 119071 Россия

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

⁴Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
б-р Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: nkoshlyakova@gmail.com

Поступила в редакцию 02.10.2020 г.

После доработки 11.10.2020 г.

Принята к публикации 11.10.2020 г.

Впервые охарактеризован протяженный изоструктурный твердый раствор (изоморфный ряд) между арсенатом и ванадатом надгруппы граната – берцелиитом $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$ и шеферитом $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_3$. Он установлен на материале из возгонов фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка. Эти минералы образуют здесь агрегаты прозрачных кристаллов (размером до 1 мм) желтого или оранжевого цвета. В ассоциации с ними наблюдаются ангидрит, форстерит, диопсид, андрадит, гаюин, кали-натровые полевые шпаты, гематит, магнезиоферрит, шпинель, барит, афтиталитоподобные сульфаты, минералы ряда повеллит–шеелит, людвигит, кальцийохилерит, параберцелиит, члены твердых растворов рабдоборит-(V)–рабдоборит-(W)–рабдоборит-(Mo), апатит–свабит–плиниусит, тилазит–изокит, уди-наит–арсенудинаит, вагнерит–арсеновагнерит. Они сформировались в окислительных условиях при температурах не ниже 550 °С. Состав тетраэдрически координированных компонентов в изоморфном ряду шеферит–берцелиит в фумароле Арсенатной непрерывно меняется от $(\text{V}_{2.54}\text{As}_{0.48}\text{P}_{0.04}\text{Si}_{0.01})$ до $(\text{As}_{2.77}\text{V}_{0.22}\text{Si}_{0.03}\text{P}_{0.01})$. Подчиненную роль играет гетеровалентная схема изоморфизма ${}^X\text{Ca}^{2+} + {}^Z\text{Si}^{4+} = {}^X\text{Na}^+ + {}^Z{}^{5+}$. Кристаллические структуры изучены для трех образцов (пространственная группа *Ia-3d*) с различным соотношением As : V:

(1) $(\text{Ca}_{2.15}\text{Na}_{0.85})_{\Sigma 3}(\text{Mg}_{2.0})(\text{V}_{1.95}\text{As}_{0.90}\text{Si}_{0.15})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$, $a = 12.39737(7) \text{ \AA}$, $R = 0.0210$;

(2) $(\text{Ca}_{2.00}\text{Na}_{1.00})_{\Sigma 3}(\text{Mg}_{2.0})(\text{As}_{1.90}\text{V}_{0.90}\text{P}_{0.20})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$, $a = 12.35366(10) \text{ \AA}$, $R = 0.0181$;

(3) $(\text{Ca}_{2.05}\text{Na}_{0.95})_{\Sigma 3}(\text{Mg}_{2.0})(\text{As}_{2.35}\text{V}_{0.60}\text{Si}_{0.05})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$, $a = 12.36093(10) \text{ \AA}$, $R = 0.0251$.

Обсуждается диморфизм арсенатов надгруппы граната и группы аллюодита.

Ключевые слова: шеферит, берцелиит, надгруппа граната, группа берцелиита, арсенат, ванадат, твердый раствор со структурой граната, фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка

DOI: 10.31857/S0869605520060040

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой граната широко распространены в природе и весьма многочисленны среди синтетических материалов. Все они характеризуются кубической пространственной группой $Ia-3d$ или же тетрагональной группой $I4_1/acd$. Кристаллическая структура гранатов состоит из изолированных тетраэдров ZO_4 и октаэдров YO_6 , объединенных вершинами в трехмерный гетерополиэдрический каркас с полостями, содержащими катионы X , находящиеся в додекаэдрической координации. Согласно номенклатуре, принятой Международной минералогической ассоциацией, общая формула минералов надгруппы граната записывается как $\{X_3\}[Y_2](Z_3)O_{12}$ (Grew et al., 2013).

Синтезировано большое количество ванадатов со структурой граната. Додекаэдрически координированная позиция X в них может быть заселена Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Y^{3+} , Ln^{3+} , Bi^{3+} , а октаэдрическая позиция Y – Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} ; обзоры по кристаллохимии ванадатных гранатов приведены в работах (Schwarz, Schmidt, 1967; Милль, Роннигер, 1973; Neurgaonkar, Hummel, 1975; Iishi, Ikuta, 2005). Синтетических арсенатных гранатов известно гораздо меньше; додекаэдрическая позиция X в искусственных арсенатах со структурой граната бывает занята Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , а октаэдрическая позиция Y – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} (Schwarz, Schmidt, 1972; d'Yvoire et al., 1986; Khorari et al., 1995, 1997; Kouass et al., 2006; Ouerfelli et al., 2008).

Среди минералов надгруппы граната резко преобладают, как по видовому разнообразию, так и особенно по массе, силикаты ($Z = Si$), представители же остальных химических классов в природе весьма редки – это оксиды ($Z = Al$, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn), гидроксиды (гидрогранаты, в которых на месте тетраэдра ZO_4 находится тетраэдр $\square(OH)_4$ с вакансией в центре), арсенаты ($Z = As^{5+}$) и ванадаты ($Z = V^{5+}$). Отметим, что в геологической литературе термин “гранат” традиционно используется главным образом в применении к силикатам.

Для формирования арсенатов и ванадатов надгруппы граната, как и многих других безводородных оксосолей с As^{5+} и V^{5+} , как правило, необходимо сочетание высокого окислительного потенциала и достаточно высоких температур (Nagashima, Armbruster, 2012). Несмотря на большое разнообразие синтетических соединений, в природе известны только два таких ванадата – шеферит $(Ca_2Na)Mg_2(VO_4)_3$ и паленцонаит $(Ca_2Na)Mn^{2+}_2(VO_4)_3$, и два арсената, представленные их мышьяковыми аналогами – берцелиитом $(Ca_2Na)Mg_2(As^{5+}O_4)_3$ и манганберцелиитом $(Ca_2Na)Mn^{2+}_2(AsO_4)_3$. Эти четыре минерала (все они кубические, $Ia-3d$) составляют сегодня группу берцелиита, рассматриваемую как подразделение надгруппы граната (Grew et al., 2013).

Шеферит известен только в эксгальционных образованиях: в незначительном количестве он встречается в возгонах палеофумарол плейстоценовых вулканов Беллерберг и Никенихер Заттель, Айфель, Германия (Krause et al., 1999; Blass et al., 2009), а его техногенный аналог установлен в металлургических шлаках старых плавилец Лавриона, Греция (Kolitsch et al., 2014; Koshlyakova et al., 2017). Берцелиит, манганберцелиит и паленцонаит описаны в обогащенных мышьяком и/или ванадием метаморфических и метасоматических железо-марганцевых рудах. Берцелиит и встречающийся чаще манганберцелиит являются одними из распространенных минералов в знаменитых скарновых месторождениях рудного района Филипстад в Швеции – Лонгбане, Якобсберге, Нордмарке. Манганберцелиит встречается в метаморфизованных Zn - Mn рудах месторождения Франклин, Нью Джерси, США. Манганберцелиит, в меньшей степени берцелиит и паленцонаит распространены в целом ряде марганцевых место-

рождений и проявлений в Альпах – на территории Италии (Гамбатеца, Валетта, Молиanelло, Кассанья и др.), Швейцарии (Фианель, Фалотта, Парсеттенс и др.) и Австрии (Мислькопф, Вуншпитце и др.) (Majzlan et al., 2014).

Величина параметра элементарной ячейки a , как и размеры и характеристики полиэдров у минералов группы берцелиита, их синтетических и техногенных аналогов меняются даже при существенных вариациях состава достаточно слабо. Так, для манганберцелиита разброс значений параметра a составляет 12.46–12.52 Å, для берцелиита 12.33–12.35 Å, для шеферита 12.39–12.45 Å и для паленцонаита 12.53–12.57 Å (Ito, 1968; Schwarz, Schmidt, 1971; Matsubara, 1975; Neurgaonkar, Hummel, 1975; Hawthorne, 1976; Basso, 1987; Krause et al., 1999; Nakatsuka et al., 2003; Barresi et al., 2005; Iishi, Ikuta, 2006; Piccoli et al., 2007; Nagashima, Ambruster, 2012; Koshlyakova et al., 2017). Тем не менее, несмотря на изоструктурность и близость размеров ячеек, сколь-либо протяженные изоморфные ряды не были известны ни между ванадатными и арсенатными минералами группы берцелиита, ни в системах с их синтетическими аналогами. В литературе есть упоминания об отдельных образцах промежуточного состава для марганцевых членов группы берцелиита: например, вхождение 15–20 мол. % паленцонаитового минала отмечено для манганберцелиита из Якобсберга, Швеция, и Веренче, Италия (Holtstam, 2001; Barresi et al., 2005). Паленцонаит, содержащий 40 мол. % манганберцелиитового минала, описан из месторождения Фианель в Швейцарии (Nagashima, Ambruster, 2012). Минералов с составом, промежуточным между берцелиитом и шеферитом, до наших работ зафиксировано не было, лишь незначительное количество ванадия (0.9 мас. %) отмечено в берцелиите из Монталдо, Италия (Piccoli et al., 2007).

Нами впервые обнаружен протяженный ряд твердых растворов между берцелиитом и шеферитом. Минералы, принадлежащие к этому ряду, найдены в отложениях активной фумаролы Арсенатной, связанной с вулканом Толбачик на Камчатке. Краткие сведения о толбачинских берцелиите и шеферите приводились нами в работах (Koshlyakova et al., 2018; Pekov et al., 2018), настоящая же статья посвящена подробной характеристике этого нового не только для природных, но и для синтетических гранатов изоморфного ряда и описанию кристаллохимических особенностей его членов. Следует отметить, что на территории России минералы группы берцелиита до находок на Толбачике не встречались.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение микроморфологии и взаимоотношений минералов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии, а количественное определение химического состава образцов – методом электронно-зондового микроанализа. Эти работы осуществлены в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронных микроскопах Jeol JSM-6480LV и Superprobe JXA-8230, оснащенных волновыми и энергодисперсионными спектрометрами. Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 10 нА/40 нА, диаметр зонда составлял 2–3 мкм, а время накопления спектра – 100/120 с; использовались следующие стандарты: Na, Al – жадеит, K, P – KTiOPO_4 , Mg, Si – оливин, Ca – CaSiO_3 , Mn – MnTiO_3 , Cu – Cu, Zn – ZnS , Fe, S – FeS_2 , Ti – TiO_2 , V – V, As – GaAs. Эмпирические формулы изученных минералов рассчитаны на 12 атомов O; примесное железо при расчете принято трехвалентным, поскольку условия минералообразования в фумароле Арсенатной резко окислительные, и минералов с Fe^{2+} в ее отложениях не зафиксировано (Pekov et al., 2018).

Рентгеновское исследование монокристаллов выполнено на дифрактометре XcaliburS с CCD-детектором на $\text{MoK}\alpha$ -излучении. Для расшифровки и уточнения кристаллических структур использовался программный комплекс SHELX (Sheldrick, 2008).

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ, МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ РЯДА БЕРЦЕЛИИТ–ШЕФЕРИТ В ФУМАРОЛАХ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

Изученные образцы были отобраны, за исключением одного (см. ниже), из фумаролы Арсенатной, находящейся в привершинной части Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого Трещинного Толбачинского извержения (СП БТТИ) 1975–1976 гг. (Большое..., 1984). Фумарола Арсенатная отличается широчайшим минеральным разнообразием и сложностью химического состава отложений, в которых в том числе установлено 52 арсената и 4 ванадата, видообразующими катионами в которых являются Cu^{2+} , Mg , Al , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zn , Ca , Na , K . Подробное описание фумаролы Арсенатной и ее зональности дано в работах (Pekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020a), а более общий обзор минералогии фумарол Толбачика приведен в статьях (Вергасова, Филатов, 2016; Пеков и др., 2020).

Фумаролы, действующие на конусах БТТИ, в том числе Арсенатная, относятся к окислительному типу. Вулканический газ в них смешан с нагретым атмосферным воздухом (в настоящее время горячий газ фумарол Второго конуса приблизительно на 99% состоит из воздуха: Zelenski et al., 2011). По данным измерений, регулярно выполнявшихся нами в 2012–2018 гг. с помощью хромель-алюмелевой термопары, температура газа в Арсенатной достигает 500 °С (Pekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020a). Возгоны, образующиеся в средних и нижних зонах этой фумаролы, где температура составляет 200–500 °С, представлены безводородными оксоосолями, оксидами и галогенидами, содержащими большинство элементов переменной валентности в высших степенях окисления.

Фумарола Арсенатная представляет собой систему полостей между блоками базальтового шлака, в разной степени измененного вулканическим газом. Стенки полостей и трещин здесь, как и поры в самом базальте, инкрустированы эксгаляционными минералами, и местами очень богато. Сильный температурный градиент и связанные с ним изменения состава газа отражаются на минеральном составе эксгаляций, существенно меняющемся в вертикальном разрезе фумаролы.

Берцелиит и шеферит найдены только на наиболее глубоких и, соответственно, самых горячих горизонтах фумаролы Арсенатной, находящихся на глубине 3–4 м от поверхности. В некоторых участках этой достаточно протяженной (более 5 м) зоны они являются одними из главных фаз толстых (мощностью до 10 см) сублиматных корок и основными концентраторами V и As . Здесь же сосредоточены и все остальные известные в этой фумароле минералы, обогащенные ванадием. Температура образования минеральной ассоциации по нашим оценкам составляет 550–700 °С (Shchipalkina et al., 2020a,b).

Минералы ряда берцелиит-шеферит образуют прозрачные кристаллы со стеклян-ным блеском. Окрашены они чаще всего в желтый и оранжевый цвета разных оттенков, причем с ростом величины отношения $\text{V} : \text{As}$ в целом возрастают интенсивность окраски и доля красного компонента, при этом низкованадиевые образцы берцелиита часто имеют очень бледный желтоватый цвет или почти бесцветны, тогда как наиболее богатый V шеферит – густо-оранжевый, до яркого оранжево- или кирпично-красного. На изображениях в отраженных электронах видно, что кристаллы берцелиита и шеферита часто обладают ростовой осцилляционной или пятнистой зональностью.

Нередко кристаллы этих минералов хорошо огранены, а их размеры обычно не превышают 0.1 мм, а в редких случаях достигают 1 мм. Главная габитусная форма – тетрагон-триоктаэдр {211}, иногда присутствуют грани ромбододекаэдра {110}, более редко – грани тетрагексаэдра {210} и куба {100} (рис. 1, а и б). Кристаллы бывают совершенными, симметрично развитыми, но чаще наблюдаются искаженные индивиды вытянутые и/или уплощенные в произвольных направлениях; обычны скелетные кристаллы, реберные

или гранные, иногда со сложноскульптурированной поверхностью, что отражает нестационарные условия кристаллизации в фумарольной системе. Иногда кристаллы описываемых минералов образуют компактные или ажурные сростки до 0.5 см в поперечнике, но наиболее распространенная форма их выделения – корки толщиной около 0.1 мм, в некоторых случаях сплошные, но обычно прерывистые. Берцелиит и шеферит в них тесно сростаются с ангидритом и практически всегда обрастают его (рис. 1, *в* и *з*). Площадь таких корок может достигать сотен квадратных сантиметров. Интересны нередко встречающиеся здесь желтые или оранжевые “гранатовые почки” – сферические обособления диаметром до 3 см, отдельные или собранные в гроздья. С поверхности они выглядят как массивные сферолиты, образованные членами ряда берцелиит–шеферит, но на самом деле эти минералы формируют только тонкую (обычно не толще 0.5 мм) кристаллическую корочку на их поверхности и в небольшом количестве присутствуют в их внутренних частях, тогда как основной объем “почек” сложен кавернозным агрегатом ангидрита (рис. 1, *д* и *е*).

Берцелиит и шеферит ассоциируют с другими высокотемпературными минералами, распространенными в глубоких зонах фумаролы Арсенатной (Pekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020a). Силикаты в этой ассоциации представлены форстеритом, диопсидом, андрадитом, гаюином и кали-натровыми полевыми шпатами, оксиды – гематитом, магнезиоферритом и шпинелью. Из сульфатов в ассоциации с шеферитом и берцелиитом существенно преобладает ангидрит, кроме него присутствуют барит и члены группы афтиталита. Бораты представлены минералами группы рабдоборита, имеющими общую формулу $Mg_{12}M_{1/5}^{6+}O_6[(BO_3)_{6-x}(PO_4)_xF_{2-x}]$, где $M = V^{5+}$, Mo^{6+} , W^{6+} , а $x < 1$ (Pekov et al., 2020), и людвигитом. Также вместе с берцелиитом и шеферитом встречаются минералы ряда повеллит–шеелит.

Все арсенаты, фосфаты и ванадаты в этой ассоциации образуют протяженные твердые растворы с замещениями в тетраэдрических позициях: $TAs^{5+} \leftrightarrow TV^{5+} \leftrightarrow TP^{5+}$. Эти твердые растворы представлены минералами надгруппы апатита [фтороапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, свабит $Ca_5(AsO_4)_3F$ и плинусит $Ca_5(VO_4)_3F$], группы тилазита [тилазит $CaMg(AsO_4)F$ и изокит $CaMg(AsO_4)F$], группы аллюодита [кальцийохиллерит $NaCaMg_3(AsO_4)_3$ и параберцелиит $NaCa_2Mg_2(AsO_4)_3$], рядов удиंनाит $NaMg_4(VO_4)_3$ – арсенудинаит $NaMg_4(AsO_4)_3$ и вагнерит $Mg_2(PO_4)F$ – арсеновагнерит $Mg_2(AsO_4)F$. Стоит отметить, что в тесной ассоциации с берцелиитом находятся арсенаты с низкими содержаниями ванадия и, как правило, фосфора, тогда как шеферит в основном ассоциирует с обогащенными ванадием и фосфором разновидностями этих минералов, а также с фосфатами и ванадатами.

Шеферит без примеси мышьяка установлен в другом проявлении на Толбачике – в одной из фумарол на Первом шлаковом конусе СП БТТИ, примыкающем с юга ко Второму конусу. Этот минерал нарастает здесь на базальтовый шлак в виде отдельных красно-коричневых тетрагонтриоктаэдрических кристаллов, обычно искаженных, достигающих размера 0.2 мм.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Кристаллохимические формулы минералов ряда берцелиит–шеферит рассчитаны на 12 атомов на формулу (ниже – а.ф.) кислорода; крупные катионы Na и Ca отнесены к додекаэдрической позиции X, среднеразмерные Mg, Al, Mn, Fe, Cu и Zn – к октаэдрической Y, а высоковалентные As, V, P и Si – к тетраэдрической позиции Z. Полученные для X-, Y- и Z-компонентов суммы хорошо соответствуют гранатовой стехиометрии.

Химический состав членов ряда берцелиит–шеферит из фумаролы Арсенатной (22 представительных анализа) приведен в табл. 1. Изученные минералы принадлежат к непрерывному твердому раствору, в котором единственной существенно варьирующей

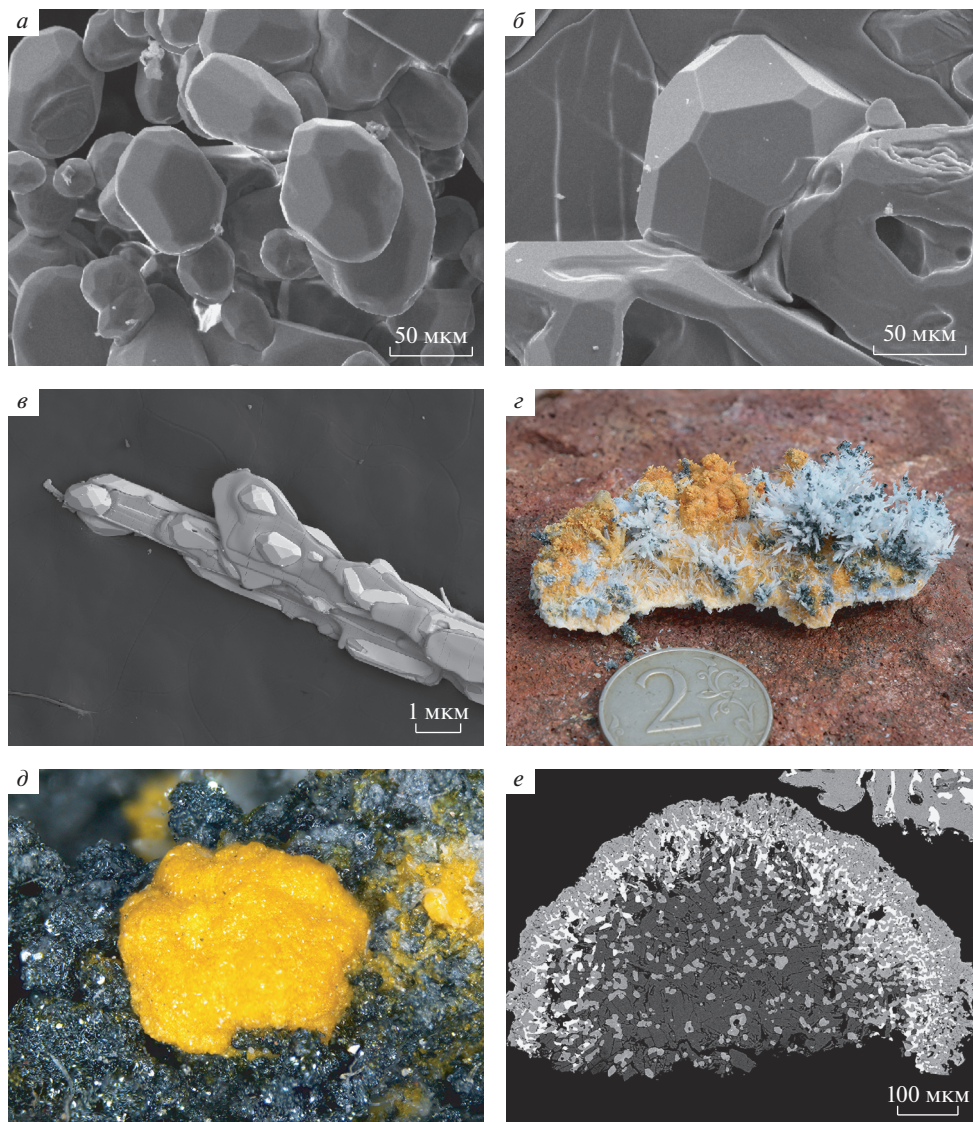


Рис. 1. Морфология агрегатов и отдельных кристаллов минералов ряда берцелиит–шеферит из возгонов фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка. *a, б* – хорошо ограненные кристаллы берцелиита; *в* – хорошо ограненные кристаллы ванадийсодержащего берцелиита, нарастающие на ангидрит (изображения во вторичных электронах); *г* – оранжевые ажурные корки минералов ряда берцелиит–шеферит, нарастающие на белую корку ангидрита и черные кристаллы гематита, с бесцветным игольчатым свабитом (фото Д.А. Варламова); *д* – ярко-желтая “гранатовая почка” диаметром 2 мм на корке черных кристаллов гематита; *е* – срез “гранатовой почки”: светло-серая внешняя зона – шеферит, белая фаза – барит, темно-серая – ангидрит, изображение в отраженных электронах.

Fig. 1. Aggregates of berzeliite–schäferite series garnets from exhalations of the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka. *a, b* – berzeliite; *c* – vanadium-bearing berzeliite overgrowing anhydrite (secondary electrons image); *d* – orange openwork crusts of minerals of the berzeliite–schäferite series overgrowing crust of white anhydrite and black hematite crystals with transparent acicular crystals of svabite (photo by D.A. Varlamov); *e* – 2 mm bright yellow “garnet kidney” on crust of black hematite crystal crust; *f* – section of the “garnet kidney”: light gray outer zone – schäferite, white phase – baryte, dark gray phase – anhydrite, backscattered electrons image.

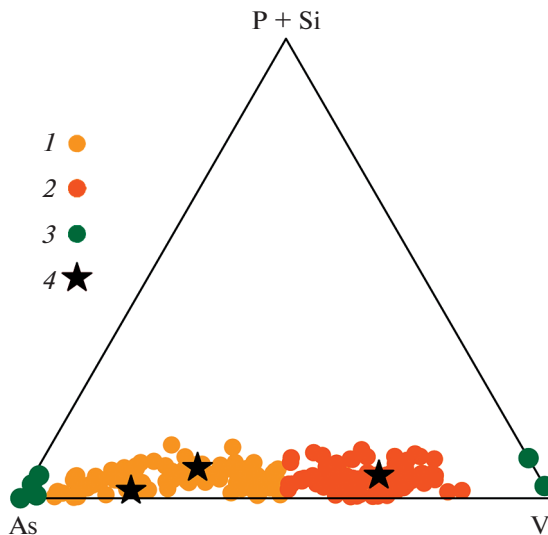


Рис. 2. Соотношения главных тетраэдрически координированных компонентов (Z) в минералах ряда берцелиит–шеферит: 1 – берцелиит и 2 – шеферит из фумаролы Арсенатной, Толбачик (наши данные), 3 – берцелиит и шеферит из других объектов (см. табл. 2), 4 – структурно изученные монокристаллы (наши данные, см. табл. 3).

Fig. 2. Ratios of main tetrahedrally coordinated components in members of the berzeliite–schäferite solid-solution series: 1 – berzeliite and 2 – schäferite from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik (this study), 3 – berzeliite and schäferite from other localities (see Table 2), 4 – structurally studied single crystals (this study, see Table 3).

щей величиной оказалось V : As -отношение. Оно изменяется в пределах от $Z(V_{2.5}As_{0.5})$ до $Z(As_{2.8}V_{0.2})$ (табл. 1, № 1 и № 22). Кроме ванадия и мышьяка эти минералы иногда содержат здесь до 0.2 а.ф. P и до 0.35 а.ф. Si , концентрации которых не коррелируют с величиной As : V -отношения.

Соотношения компонентов, занимающих тетраэдрическую позицию Z , показаны на рис. 2. Данная диаграмма, для построения которой использованы 230 анализов образцов из фумаролы Арсенатной, четко демонстрирует, что ряд берцелиит–шеферит в природе является непрерывным.

Среди среднеразмерных катионов в составе шеферита и берцелиита резко преобладает Mg , в качестве незначительных примесей наблюдаются Al , Mn , Fe , Cu и Zn ; их содержания всегда меньше 0.1 а.ф., а суммарная концентрация не превышает 0.2 а.ф.

Крупные катионы X представлены в наших образцах только Na и Ca . Соотношение Na : Ca , которое в идеальной формуле равно 1:2, несколько колеблется и закономерно меняется в сторону роста содержания кальция при частичном замещении кремнием пентавалентных ванадия и мышьяка. Состав крупных катионов изменяется от $X\{Na_{1.0}Ca_{2.0}\}$ у практически бескремнистых разновидностей до $X\{Na_{0.7}Ca_{2.3}\}$ у образца с максимальным содержанием Si – 0.35 а.ф. (табл. 1, № 17).

Шеферит с Первого конуса СП БТТИ (табл. 2, № 8) не содержит мышьяка и заметно обогащен железом и натрием. Его эмпирическая формула:

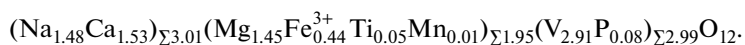


Таблица 1. Представительные химические анализы минералов серии шеферит–берцелиит из fumaroles Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка (мас. %)**Table 1.** Representative chemical analyses of minerals belonging to the schäferite–berzeliite solid-solution series from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka (wt %)

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Шеферит								
Na ₂ O	6.13	5.36	5.12	5.88	5.51	5.73	5.73	5.35	5.08
MgO	16.20	14.67	14.20	15.41	16.07	15.30	15.41	15.68	14.84
CaO	21.67	22.63	23.02	21.03	22.50	22.00	21.95	22.04	22.37
MnO	0.13	0.79	1.47	0.15	0.33	0.23	0.16		0.34
CuO		0.33	0.73			0.06	0.03		0.12
ZnO		0.01				0.01	0.01		0.01
Fe ₂ O ₃		0.25	0.47			0.09	0.06		0.15
SiO ₂	0.11	0.69	1.30	0.09	0.71	0.47	0.38	0.95	1.52
TiO ₂		0.04	0.15						
P ₂ O ₅	0.55	0.85	0.55	0.69	1.22	1.52	1.55	2.02	0.19
V ₂ O ₅	<i>43.93</i>	40.12	38.58	35.83	34.65	33.45	31.62	29.44	27.46
As ₂ O ₅	<i>10.83</i>	13.33	14.23	19.25	18.81	21.24	24.50	24.53	28.08
SO ₃	0.06	0.08	0.04	0.08	0.04	0.07	0.19		0.03
Сумма	99.61	99.15	99.86	98.41	99.84	100.17	101.59	100.01	100.19
Коэффициенты в формулах (O=12)									
Na	1.01	0.89	0.86	1.00	0.92	0.95	0.95	0.89	0.86
Mg	2.04	1.88	1.82	2.00	2.06	1.96	1.95	2.02	1.94
Ca	1.97	2.08	2.12	1.97	2.07	2.03	2.00	2.04	2.10
Mn	0.01	0.06	0.11	0.01	0.02	0.02	0.01		0.03
Cu		0.02	0.05			–	–		0.01
Fe		0.02	0.03			0.01	–		0.01
Si	0.01	0.06	0.11	0.01	0.06	0.04	0.03	0.08	0.13
Ti		–	0.01						
P	0.04	0.06	0.04	0.05	0.09	0.11	0.11	0.15	0.01
V	<i>2.46</i>	2.28	2.19	2.06	1.97	1.90	1.78	1.68	1.59
As	<i>0.48</i>	0.60	0.64	0.88	0.85	0.95	1.09	1.11	1.28
S	–	–	–	0.01	–	–	0.01		–
ΣX	2.98	2.97	2.98	2.97	2.97	2.98	2.95	2.93	2.96
ΣY	2.05	1.98	2.02	2.01	2.07	1.99	1.96	2.02	1.99
ΣZ	2.99	3.00	2.98	3.02	2.97	3.00	3.02	3.02	3.01

Table 1. (Contd.)

Ком- понент	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Берцелиит													
Na ₂ O	5.70	4.86	5.49	5.47	5.45	5.48	4.82	3.94	5.41	5.21	5.18	5.31	5.45
MgO	14.44	15.21	14.81	15.07	14.75	15.12	14.97	14.36	14.44	14.58	14.23	14.15	14.20
CaO	20.82	22.71	20.77	21.40	21.05	20.80	21.63	23.11	20.50	21.02	20.63	20.36	19.80
MnO	0.09	0.22	0.23	0.21	0.29	0.22	0.15	0.26	0.42	0.29	0.44	0.43	0.39
CuO	0.07	0.08	0.34	0.11	0.03					0.01	0.05	0.02	0.01
ZnO		0.01					0.02			0.02			0.01
Fe ₂ O ₃	0.03	0.24	0.08	0.06	0.12		0.18	0.44		0.24	0.16	0.17	0.20
SiO ₂	0.07	1.97	0.38	0.77	0.75	0.52	1.74	3.79	0.58	1.17	0.85	0.68	0.29
TiO ₂		0.02	0.01	0.04			0.10	0.18		0.03		0.05	
P ₂ O ₅	0.23	0.23	0.25	0.10	0.93	1.93	0.25	0.02	0.02	0.32	0.10	0.12	0.10
V ₂ O ₅	24.79	23.41	21.19	20.03	15.89	15.05	12.76	11.29	9.22	9.18	6.00	5.34	3.64
As ₂ O ₅	32.71	31.57	34.51	36.33	40.81	38.91	43.28	41.35	48.26	48.08	53.20	53.58	57.32
SO ₃	0.10	0.03	0.35	0.04	0.04	0.02	0.10		0.01	0.13		0.02	0.02
Сумма	99.05	100.56	98.41	99.63	100.11	98.05	100.00	98.74	98.86	100.28	100.84	100.23	101.43
Коэффициенты в формулах (O=12)													
Na	0.99	0.83	0.96	0.95	0.95	0.97	0.85	0.70	0.98	0.92	0.93	0.96	0.98
Mg	1.92	1.99	2.00	2.02	1.98	2.06	2.02	1.97	2.01	1.99	1.95	1.96	1.95
Ca	1.99	2.14	2.02	2.06	2.03	2.04	2.10	2.28	2.05	2.06	2.04	2.03	1.96
Mn	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
Cu	—	0.01	0.02	0.01	—								
Fe	—	0.02	0.01	—	0.01		0.01	0.03		0.02	0.01	0.01	0.01
Si	0.01	0.17	0.03	0.07	0.07	0.05	0.16	0.35	0.05	0.11	0.08	0.06	0.03
Ti		—	—	—			0.01	0.01		—		—	
P	0.02	0.02	0.02	0.01	0.07	0.15	0.02		—	0.03	0.01	0.01	0.01
V	1.47	1.36	1.27	1.19	0.94	0.91	0.76	0.68	0.57	0.55	0.37	0.33	0.22
As	1.53	1.45	1.64	1.71	1.92	1.86	2.05	1.98	2.35	2.30	2.56	2.60	2.77
S	0.01	—	0.02	—	—	—	0.01		—	0.01		—	—
ΣX	2.99	2.97	2.98	3.01	2.98	3.01	2.95	2.93	3.03	2.98	2.97	2.99	2.94
ΣY	1.94	2.04	2.05	2.05	2.01	2.08	2.05	2.09	2.04	2.03	1.99	2.00	1.99
ΣZ	3.04	3.00	2.98	2.98	3.00	2.97	3.00	2.99	2.98	3.00	3.02	3.00	3.03

Примечание. Анализы расположены по увеличению содержания As⁵⁺; жирным шрифтом выделены составы структурно изученных кристаллов: № 5 – кристалл (1), № 15 – кристалл (2), № 18 – кристалл (3); жирным курсивом отмечены минимальные и максимальные зафиксированные содержания компонентов; пустые ячейки соответствуют концентрациям ниже предела обнаружения, прочерком обозначены содержания <0.01 а.ф. ΣX = Na + Ca; ΣY = Mg + Mn + Cu + Zn + Fe³⁺ + Ti; ΣZ = As + V + P + Si + S.

Таблица 2. Химический состав берцелиита и шеферита из других объектов (мас. %)
Table 2. Chemical composition of berzeliite and schäferite from other localities (wt %)

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8
	Берцелиит					Шеферит		
Na ₂ O	4.82	5.50	4.56	4.70	5.23	4.52	9.16	9.08
K ₂ O	0.01	0.01	0.08					
MgO	11.69	12.26	13.60	9.30	11.90	16.46	8.54	11.60
MnO	3.51	1.24	2.83	9.59	3.80	0.37	0.14	0.18
CaO	20.63	19.43	19.27	18.76	19.45	23.44	16.28	16.97
FeO	0.06	1.52		0.03		0.08		
NiO	0.03	0.03					5.28	
ZnO							0.56	
PbO	0.05	0.02	0.35	0.19				
Al ₂ O ₃							0.08	0.13
Fe ₂ O ₃							6.94	6.89
SiO ₂	0.73	0.17	0.66	0.57		0.12	0.15	
TiO ₂	0.03	0.10					0.25	0.87
P ₂ O ₅	0.25	0.05	1.23	1.48		0.23	3.47	1.11
V ₂ O ₅	0.33	1.32	0.23	0.09		53.95	48.79	52.48
As ₂ O ₅	57.40	57.73	56.72	54.92	59.62	0.10		
H ₂ O ⁺			0.37	0.24				
H ₂ O ⁻			0.34	0.12				
Total	99.54	99.38	100.24	100.01	100.00	99.27	99.74*	99.31
Коэффициенты в формулах (мас. %)								
Na	0.90	1.02	0.84	0.89	1.00	0.73	1.52	1.48
K	—	—	0.01					
Mg	1.68	1.75	1.94	1.35	1.70	2.04	1.09	1.45
Mn	0.29	0.10	0.23	0.79	0.30	0.03	0.01	0.01
Ca	2.13	2.00	1.97	1.96	2.00	2.09	1.49	1.53
Fe ²⁺	—	0.12	—	—		0.01		
Ni	—	—					0.36	
Zn							0.04	
Pb	—	—	0.01	—				
Al							0.01	0.01
Fe ³⁺							0.45	0.44
Si	0.07	0.02	0.06	0.06		0.01	0.01	
Ti	—	0.01					0.02	0.05
P	0.02	—	0.09	0.12		0.02	0.25	0.08
V	0.02	0.08	0.03	—		2.96	2.75	2.91
As	2.89	2.89	2.82	2.79	3.00	—		

Примечание. 1 – Лонгбан, Швеция (Nagashima, Ambruster, 2012); 2 – Монгалдо, Италия (Nagashima, Ambruster, 2012); 3 и 4 – Лонгбан (Handbook..., 1990); 5 – Лонгбан (Hawthorne, 1976); 6 – Айфель, Германия (Krause et al., 1999); 7 – Лаврион, Греция (Koshlyakova et al., 2017); 8 – Первый конус СП БТТИ, вулкан Толбачик, Камчатка (наши данные). *В сумму анализа входят также (мас. %) 0.06 CuO и 0.04 SO₃.

ДАННЫЕ МОНОКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ
И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

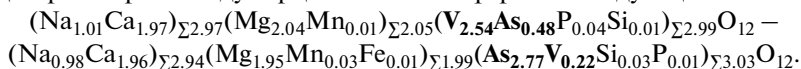
Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) изучены три кристалла представителей ряда берцелиит–шеферит с различным отношением As : V из фумаролы Арсенатной.

Во всех случаях подтверждены структура типа граната и пространственная группа *Ia*–*3d*. Формулы, выведенные для этих кристаллов по совокупности электронно-зондовых данных и результатов РСА, остальные кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 3, координаты атомов и данные по локальному балансу валентных усилий даны в табл. 4, а некоторые межатомные расстояния – в табл. 5.

Для шеферита с Первого конуса СП БТТИ на монокристалле определены размеры кубической элементарной ячейки: $a = 12.413(6) \text{ \AA}$, $V = 1913(2) \text{ \AA}^3$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В эксгалациях фумаролы Арсенатной наблюдается непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов между берцелиитом и шеферитом следующих составов:



Главная варьирующая величина в этом ряду – As : V-отношение, главная схема замещений – $Z\text{As}^{5+} \leftrightarrow Z'\text{V}^{5+}$. Подчиненную, но все же значимую роль играет гетеровалентная схема изоморфизма ${}^X\text{Ca}^{2+} + {}^Z\text{Si}^{4+} = {}^X\text{Na}^{+} + {}^Z\text{Fe}^{3+}$; максимальное содержание кремния и, соответственно, избыточного по сравнению с идеальной формулой кальция составляет 0.3 а.ф. Октаэдрическая позиция *Y* всегда практически полностью заселена Mg (табл. 1).

До наших работ об изоморфизме в природном берцелиите и шеферите было известно следующее: в позиции *Y* в берцелиите может в существенных количествах находиться Mn^{2+} и, вероятно, этот минерал образует непрерывную серию изоструктурных твердых растворов с манганберцелиитом. Среди небольшого количества опубликованных в литературе химических анализов берцелиита, приведенных в табл. 2, максимальное содержание марганца составляет 0.8 а.ф. (табл. 2, № 4) (Handbook..., 1990). У шеферита существенные замещения в позиции *Y* были описаны для образцов из старых металлургических шлаков Лавриона (Греция). Там техногенный аналог шеферита участвует в образовании непрерывной системы твердых растворов с изоморфизмом ${}^Y\text{Mg} \leftrightarrow {}^Y\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow {}^Y\text{Ni}$, причем в том числе были найдены Ni- и Fe-доминантные представители этой системы. Соотношение Na и Ca, занимающих в этих ванадатах одну и ту же позицию *X*, определяется только требованиями электронейтральности формулы и, соответственно, меняется при гетеровалентном изоморфизме. Среди шеферитоподобных ванадатов из Лавриона известны и образцы с ${}^X\text{Na}$, преобладающим над ${}^X\text{Ca}$, так как вхождение трехвалентного железа происходит в них согласно схеме ${}^X\text{Ca}^{2+} + {}^Y\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow {}^X\text{Na}^{+} + {}^Y\text{Fe}^{3+}$ (табл. 2, № 7; Koshlyakova et al., 2017). Это же замещение проявлено в шеферите из эксгалаций Первого конуса БТТИ, имеющего формулу $(\text{Na}_{1.48}\text{Ca}_{1.53})_{\Sigma 3.01}(\text{Mg}_{1.45}\text{Fe}^{3+}_{0.44}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 1.95}(\text{V}_{2.91}\text{P}_{0.08})_{\Sigma 2.99}\text{O}_{12}$ (табл. 2, № 8).

В эксгалациях фумаролы Арсенатной существенный изоморфизм в тетраэдрических позициях характерен для всех арсенатов, фосфатов и ванадатов, находящихся в высокотемпературной (550–700 °С) ассоциации вместе с берцелиитом и шеферитом: все они (минералы надгруппы апатита, групп тилазита, аллюодита и рабдоборита, рядов удианита и вагнерита) образуют твердые растворы с широкими изоморфными замещениями ${}^T\text{As}^{5+} \leftrightarrow {}^T\text{V}^{5+} \leftrightarrow {}^T\text{P}^{5+}$. Интересно, что из крупных и среднеразмерных ви-

Таблица 3. Химический состав, основные кристаллографические данные и параметры рентгенодифракционных экспериментов для шеферита (1) и берцелиита (2) и (3) из fumarole Арсенатной, Толбачик

Table 3. Chemical composition, crystal data, data collection information and structure refinement details for schäferite (1) and berzeliite (2) and (3) from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka.

Образец	1	2	3
Формула	$\{Ca_{2.15}Na_{0.85}\}_{\Sigma 3}$ [Mg _{2.00}] (V _{1.95} As _{0.90} Si _{0.15}) _{Σ3} O ₁₂	$\{Ca_{2.0}Na_{1.0}\}_{\Sigma 3}$ [Mg _{2.00}] (As _{1.90} V _{0.90} P _{0.20}) _{Σ3} O ₁₂	$\{Ca_{2.05}Na_{0.95}\}_{\Sigma 3}$ [Mg _{2.00}] (As _{2.35} V _{0.60} Si _{0.05}) _{Σ3} O ₁₂
Формульная масса	517.31	538.16	552.65
Сингония, пр. группа, Z		Кубическая, Ia-3d, 8	
a, Å	12.39737(7)	12.35366(10)	12.36093(10)
V, Å ³	1905.41(3)	1885.33(5)	1888.66(5)
F(000)	1992	2059	2108
μ, мм ⁻¹	6.435	8.952	10.220
Дифрактометр		Xcalibur S CCD	
Температура, К		293(2)	
Излучение		MoKα, λ = 0.71073 Å	
θ (°)	4.026–34.880	4.041–34.819	4.038–34.796
h, k, l		-19 ↔ 19, -19 ↔ 19, -19 ↔ 19	
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [I > 2σ(I)] отражений	21955, 352, 337	21328, 346, 334	22201, 348, 336
R _{int}	0.0392	0.0387	0.0466
Решение структуры		Прямые методы	
Уточнение по		F ²	
Коэффициент экстинкции	0.00100(13)	0.00062(9)	0.00054(7)
R1 и wR2 для I > 2σ(I)	0.0210, 0.0543	0.0181, 0.0466	0.0251, 0.0489
R1 и wR2 для всего объема данных	0.0242, 0.0554	0.0199, 0.0470	0.0266, 0.0492
Количество уточненных параметров	20	18	18
Δρ _{max} , Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.319, -0.483	0.343, -0.253	0.373, -0.351
GoF	1.380	1.425	1.485
Весовая схема	$(1): w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0177P)^2 + 3.5452P],$ $(2): w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0143P)^2 + 3.0993P],$ $(3): w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0099P)^2 + 7.4010P],$ где $P = ([\max \text{ of } (0 \text{ or } F_0^2)] + 2F_c^2)/3$		

дообразующих катионов фиксируются только Mg, Na и/или Ca, и изоморфизм в других позициях, кроме тетраэдрических, практически не проявлен.

Кристаллические структуры трех изученных членов изоморфного ряда шеферит–берцелиит одинаковы. В ряду кристаллов с заселенностью тетраэдрической позиции (1) $Z(V_{1.95}As_{0.90}Si_{0.15})_{\Sigma 3}$, (2) $Z(As_{1.90}V_{0.90}P_{0.20})_{\Sigma 3}$ и (3) $Z(As_{2.35}V_{0.60}Si_{0.05})_{\Sigma 3}$ параметр *a* изменяется от 12.35 до 12.40 Å, расстояния Z–O от 1.696 до 1.709 Å, а расстояния X–O и Y–O остаются практически постоянными (табл. 5). Малые вариации этих характеристик можно объяснить близостью радиусов пентавалентных ванадия и мышьяка (0.355 и 0.335 Å соответственно: Shannon, 1976) и отсутствием существенных замещений, в которые были бы вовлечены разноразмерные катионы. Параметр кубической ячейки и

Таблица 4. Координаты и эквивалентные параметры смещений (U_{eq} , Å²) атомов, а также суммы валентных усилий (BVS) в структурах шеферита (1) и берцелиита (2) и (3) из фумаролы Арсенатной, Толбачик

Table 4. Coordinates and equivalent displacement parameters (U_{eq} , in Å²) of atoms and bond-valence sums (BVS) for schäferite (1) and berzeliite (2) and (3) from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	BVS
(1)	<i>X</i>	0.125	0	0.25	0.01173(16)	1.76
	<i>Y</i>	0	0	0	0.0086(2)	2.04
	<i>Z</i>	0.375	0	0.25	0.00626(13)	4.85
	<i>O</i>	0.03863(8)	0.05112(8)	0.65555(8)	0.0107(2)	1.99
(2)	<i>X</i>	0.125	0	0.25	0.01155(15)	1.76
	<i>Y</i>	0	0	0	0.0103(2)	2.05
	<i>Z</i>	0.375	0	0.25	0.00708(12)	4.87
	<i>O</i>	0.03880(8)	0.05092(8)	0.65605(8)	0.0110(2)	1.94
(3)	<i>X</i>	0.125	0	0.25	0.01111(18)	1.78
	<i>Y</i>	0	0	0	0.0084(3)	2.04
	<i>Z</i>	0.375	0	0.25	0.00613(13)	4.88
	<i>O</i>	0.03861(11)	0.05092(11)	0.65612(11)	0.0091(3)	2.01

Таблица 5. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структурах шеферита (1) и берцелиита (2) и (3) из фумаролы Арсенатной, Толбачик

Table 5. Selected interatomic distances (Å) in the crystal structures of schäferite (1) and berzeliite (2) and (3) from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka

	<i>X–O</i>	$\langle X–O \rangle$	<i>Y–O</i>	<i>Z–O</i>
1	2.4265(10) × 6 2.5400(10) × 6	2.483	2.0856(10) × 6	1.7086(10) × 4
2	2.4160(10) × 6 2.5349(10) × 6	2.476	2.0837(10) × 6	1.6961(10) × 4
3	2.4152(14) × 6 2.5359(14) × 6	2.476	2.0852(13) × 6	1.6980(14) × 4

размеры кислородных полиэдров у изученных кристаллов близки к аналогичным характеристикам берцелиита и шеферита, приведенным в литературе. При этом размеры ячейки ожидаемо превышают значения, характерные для большинства силикатных гранатов ($a = 11.5–12.5$ Å: Hawthorne, 1976; Krause et al., 1999; Nagashima, Armbruster, 2012; Novak, Gibbs, 1971 и др.), в первую очередь за счет замены Si⁴⁺ на несколько более крупные As⁵⁺ или V⁵⁺.

Кроме берцелиита в эксгалациях фумаролы Арсенатной присутствует его диморф со структурой аллюодита – параберцелиит. Арсенаты структурного типа аллюодита являются наиболее распространенными минералами мышьяка в эксгалациях этой фумаролы, где они представлены десятью минеральными видами. Моноклинная структура типа аллюодита характеризуется пространственной группой $C2/c$, общая формула минералов этой группы записывается как $A(1)A(2)M(1)M(2)_2(TO_4)_3$, где $A = Na, K, Ca, Mn, Cu^{2+}, OH^-, H_2O$ и вакансия, $M = Li, Na, Ca, Mg, Mn, Cu^{2+}, Zn, Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}$, $T = As^{5+}, P^{5+}$ (Hatert, 2019). Диморфизм “гранат – представитель структурного типа аллюодита” для соединений с формулой $NaCa_2M_2^{2+}(AsO_4)_3$ не только отмечен в природе (Ercit, 1993; Rekov et al., 2018), но и изучался экспериментально (Khorari et al., 1995, 1997). Согласно экспериментальным данным, примеси разноразмерных катионов оказывают существенное влияние на предпочтительную кристаллизацию в одина-

ковых условиях одного или другого структурного типов. Замещение Na и Ca сильно отличающимися от них по размеру катионами или же вакансиями приводит к стабилизации аллюодитовой структуры относительно гранатовой (Khorari et al., 1995, 1997). Авторы цитированных работ объясняют это тем, что в структуре типа аллюодита соответствующие примеси могут распределиться между тремя разными по размерам и координации позициями $A(2)$, $A(1)$ и $M(1)$, тогда как в арсенатах со структурой граната они совместно занимают единую додекаэдрическую позицию X . Похожие закономерности отмечаются и для природных образцов, например, аллюодитоподобный минерал кариинит $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)_3$, часто ассоциирующий со своим полиморфом манганберцелиитом в метаморфизованных марганцевых рудах, отличается от него содержанием существенной примеси свинца (Ercit, 1993). В эксгалициях фумаролы Арсенатной параберцелиит ассоциирует с берцелиитом, но распространен существенно меньше и в кристаллохимическом аспекте отличается от берцелиита присутствием вакансий и примесью К (до 0.25 и 0.1 а.ф. соответственно), замещением кальция магнием (до 0.4 а.ф.), а также наличием ошутимых примесей Mn, Fe^{3+} и Cu (до 0.5, 0.5 и 0.1 а.ф.) и отсутствием V^{5+} .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны В.О. Япаскурту за помощь в изучении минералов методом сканирующей электронной микроскопии. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-77-00063. Исследование образца шеферита с Первого конуса СП БТТИ осуществлено в рамках темы № 0136-2019-0010 “Исследования состава и структуры минерального вещества высоколокальными методами”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 (ред. С.А. Федотов). М.: Наука, 1984. 637 с.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгалиционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.

Миль Б.В., Роннигер Г. Ванадаты со структурой граната // Физика и химия ферритов. М.: МГУ, 1973. С. 98–115.

Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт 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.

A New Solid Solution with the Garnet Structure: the Berzeliite–Schäferite Isomorphous Series from Fumarole Exhalations of the Tolbachik Volcano, Kamchatka

N. N. Koshlyakova^{a, *}, I. V. Pekov^a, N. V. Zubkova^a, A. A. Agakhanov^b, A. G. Turchkova^a, P. M. Kartashov^c, E. G. Sidorov^d, and D. Yu. Pushcharovsky^a

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

^bFersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

^cInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

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

*e-mail: nkoshlyakova@gmail.com

An extended solid solution (isomorphous series) between arsenate and vanadate minerals of the garnet supergroup is first described. It is the berzeliite (NaCa_2) $\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$ –schäferite (NaCa_2) $\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_3$ series found in exhalations of the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. These minerals occur here as aggregates of transparent yellow or orange crystals up to 1 mm and are associated with anhydrite, forsterite, diopside, andradite, hainyite, K-Na feldspars, hematite, magnesioferrite, spinel, baryte, apthitalite-like sulfates,

minerals of the powellite-scheelite series, ludwigite, calciojohillerite, paraberzeliite, members of rhabdobarite-(V)—rhabdobarite-(W)—rhabdobarite-(Mo), apatite—svabite—pliniusite, tilasite—iskite, udinaite—arsenudinaite, and wagnerite—arsenowagnerite solid-solution systems. These minerals were formed at temperatures not lower than 550 °C under high oxygen fugacity. The tetrahedral site composition in the schäferite—berzeliite series from the Arsenatnaya fumarole ranges continuously from $(V_{2.54}As_{0.48}P_{0.04}Si_{0.01})$ to $(As_{2.77}V_{0.22}Si_{0.03}P_{0.01})$. Crystal structures were studied for three samples (space group *Ia-3d*) with different As : V ratios:

(1) $(Ca_{2.15}Na_{0.85})_{\Sigma 3}(Mg_{2.0})(V_{1.95}As_{0.90}Si_{0.15})_{\Sigma 3}O_{12}$, $a = 12.39737(7) \text{ \AA}$, $R = 0.0210$;

(2) $(Ca_{2.00}Na_{1.00})_{\Sigma 3}(Mg_{2.0})(As_{1.90}V_{0.90}P_{0.20})_{\Sigma 3}O_{12}$, $a = 12.35366(10) \text{ \AA}$, $R = 0.0181$;

(3) $(Ca_{2.05}Na_{0.95})_{\Sigma 3}(Mg_{2.0})(As_{2.35}V_{0.60}Si_{0.05})_{\Sigma 3}O_{12}$, $a = 12.36093(10) \text{ \AA}$, $R = 0.0251$.

The dimorphism between arsenates belonging to the garnet and alluaudite structure types is discussed.

Keywords: schäferite, berzeliite, garnet supergroup, berzeliite group, arsenate, vanadate, solid-solution in garnet, Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka

REFERENCES

- Barresi A.A., Kolitsch U., Ciriotti M.E., Ambrino P., Bracco R., Bonacina E. La miniera di manganese di Varenche (Aosta, Italia nord-occidentale): ardeninite, arsenioleite, manganberzeliite, pirofanite, sarkinite, thortveitite, nuovo As-Sc-analogo della metavariscite e altre specie. *Micro*. **2005**. Vol. 2. N 2005. P. 81–122.
- Basso R. The crystal structure of palenzonaite, a new vanadate garnet from Val Graveglia (Northern Apennines, Italy). *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. **1987**. N 3. P. 136–144.
- Blass G., Graf H.W., Kolitsch U., Sebold D. Die Neufunde aus der Vulkaneifel (II). *Mineralien-Welt*. **2009**. Vol. 2. P. 45.
- d'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Brety E. Polymorphism and cation transport properties in arsenates $Na_3M_2(AsO_4)_3$ ($M = Al, Cr, Fe, Ga$). *Solid State Ionics*. **1986**. Vol. 18–19. N 1. P. 502–506.
- Ercit T.S. Caryinite revisited. *Miner. Mag.* **1993**. Vol. 57. N 389. P. 721–727.
- Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Hälenius U. Nomenclature of the garnet supergroup. *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. N 4. P. 785–811.
- Hatert F. A new nomenclature scheme for the alluaudite supergroup. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 807–822.
- Hawthorne F.C. Refinement of the crystal structure of berzeliite. *Acta Cryst. Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. **1976**. Vol. 32. N 5. P. 1581–1583.
- Holstam D. W and V mineralization in Långban-type Fe-Mn deposits: Epigenetic or syngenetic? *J. Geol. Soc. Sweden*. **2001**. Vol. 123. N 1. P. 29–33.
- Iishi K., Ikuta Y. Isomorphous substitutions in vanadate garnets. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*. **2006**. Vol. 182. N 2. P. 157–163.
- Ito J. Synthesis of the berzeliite $(Ca_2NaMg_2As_3O_{12})$ – manganese berzeliite $(Ca_2NaMn_2As_3O_{12})$ series (arsenate garnet). *Amer. Miner.* **1968**. Vol. 53. N 1–2. P. 316–319.
- Khorari S., Rulmont A., Cahay R., Tarte P. Structure of the complex arsenates $NaCa_2M_2^{2+}(AsO_4)_3$ ($M^{2+} = Mg, Ni, Co$): First experimental evidence of a garnet–alluaudite reversible polymorphism. *J. Solid State Chem.* **1995**. Vol. 118. N 2. P. 267–273.
- Khorari S., Rulmont A., Tarte P. The arsenates $NaCa_2M_2^{2+}(AsO_4)_3$ ($M^{2+} = Mg, Ni, Co$): influence of cationic substitutions on the garnet–alluaudite polymorphism. *J. Solid State Chem.* **1997**. Vol. 131. N 2. P. 290–297.
- Kolitsch U., Rieck B., Brandstätter F., Schreiber F., Fabritz K.H., Blass G., Gröbner J. Neufunde aus dem alten Bergbau und den Schlacken von Lavrion (II). *Mineralien-Welt*. **2014**. Vol. 2. P. 82–95.
- Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Crystal chemistry of arsenate and vanadate garnets from fumarole exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits*. **2018**. N 1. P. 160–162.
- Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Pushcharovsky D.Yu., Chukanov N.V., Voudouris P., Magganis A., Katerinopoulos A. Crystal chemistry of vanadate garnets from old metallurgical slags of Lavrion, Greece. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*. **2017**. Vol. 194. N 1. P. 19–25.
- Kouass S., Bouzemi B., Boughzala H. Garnet-type $Li_{2.44}Cr_2(AsO_4)_3$. *Acta Cryst. Section E: Structure Reports Online*. **2006**. Vol. 62. N 3. P. 50–51.
- Krause W., Blass G., Effenberger H. Schäferite, a new vanadium garnet from the Bellberg volcano, Eifel, Germany. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. **1999**. N 3. P. 123–134.

- Majzlan J., Drahotka P., Filippi M. Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. *Rev. Miner. Geochem.* **2014**. Vol. 79. N 1. P. 17–184.
- Matsubara S. Manganberzerite from the Gozaisho mine, Fukushima Prefecture, Japan. *J. Miner. Soc. Japan.* **1975**. Vol. 12. P. 238–252.
- Mill B., Ronniger G. Vanadates with garnet structure. In: *Physics and Chemistry of Ferrites*. Moscow: Moscow University Press, **1973**. P. 98–115 (in Russian).
- Nagashima M., Armbruster T. Palenzonaite, berzeliite, and manganberzeliite: $(As^{5+}, V^{5+}, Si^{4+})O_4$ tetrahedra in garnet structures. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. N 5. P. 1081–1097.
- Nakatsuka A., Ikuta Y., Yoshiasa A., Iishi K. Vanadate garnet, $Ca_2NaMg_2V_3O_{12}$. *Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Communications.* **2003**. Vol. 59. N 12. P. i133–i135.
- Neurgaonkar R.R., Hummel F.A. Substitutions in vanadate garnets. *Mater. Res. Bull.* **1975**. Vol. 10. N 1. P. 51–55.
- Novak G.A., Gibbs G.V. The crystal chemistry of the silicate garnets. *Amer. Miner.* **1971**. Vol. 56. N 5–6. P. 791–825.
- Ouerfelli N., Guesmi A., Mazza D., Zid M.F., Driss A. Larséniate $Na_3Fe_2(AsO_4)_3$: Étude structurale de la forme basse température et simulation des propriétés de conduction des cations alcalins. *Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Communications.* **2008**. Vol. 64. N 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. 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 mineralogical and geochemical unique. *Russ. Geol. Geophysics.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Rhabdoporite-(V), rhabdoporite-(Mo) and rhabdoporite-(W): a new group of borate minerals with the general formula $Mg_{12}M^{6+}_{1-x}O_6[(BO_3)_6 - x(PO_4)_x F_{2-x}]$ ($M = V^{5+}, Mo^{6+}$ or W^{6+} and $x < 1$). *Phys. Chem. Miner.* **2020**. Vol. 47. N 10. Paper 44.
- Piccoli G.C., Kolitsch U., Blaß G., Ciriotti M.E. Berzeliite di Montaldo di Mondovì, Cuneo: prima segnalazione italiana. *Micro.* **2007**. P. 49–54.
- Schwarz H., Schmidt L. New compounds with garnet structures. I. Arsenates and vanadates. *Inorg. Nuclear Chem. Lett.* **1967**. Vol. 3. P. 199–203.
- Schwarz H., Schmidt L. Neue Verbindungen mit Granatstruktur. III. Arsenate des Typs $\{NaCa_2\}[M](As_3O)_{12}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* **1971**. V. 382. N 3. P. 257–269.
- Schwarz H., Schmidt L. Neue Verbindungen mit Granatstruktur. IV. Arsenate des Typs $\{Na_3\}[M_2^{III}](As_3O)_{12}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* **1972**. Vol. 387. N 1. P. 31–42.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. Section A.* **1976**. Vol. 32. N 5. P. 751–767.
- 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.* **2020a**. Vol. 32. N 1. P. 101–119.
- 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 2: Tectosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020b**. Vol. 32. N 1. P. 121–136.
- Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Cryst. Section A.* **2008**. Vol. 64. N 1. P. 112–122.
- The Great Tolbachik Fissure Eruption (Eds. S.A. Fedotov and 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.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovsky D.Y., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, $Cu_3(VO_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2011**. Vol. 23. N 3. P. 475–481.