

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ЛЮДВИГИТ И ЮАНЬФУЛИИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЙ
ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА)© 2021 г. М. О. Булах¹, *, д. чл. И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹, д. чл. Е. Г. Сидоров²¹Московский государственный университет, Геологический факультет,
Москва, Ленинские горы, 119991 Россия²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский, б-р Пийна, 9, 683006 Россия

*e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 28.08.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Статья посвящена людвигиту и юаньфулииту нового для этих минералов генетического типа – фумарольного. Оба этих железно-магнезиальных бората (оксобората) обнаружены в эксгальационных отложениях активной фумаролы Арсенатной на вулкане Толбачик (Камчатка) в составе минеральных ассоциаций, сформировавшихся при температурах выше 550 °С. Людвигит в основном ассоциирует с ангидритом, диопсидом, минералами ряда берцелиит–шеферит надгруппы граната, тилазитом, свабитом, кальцийохиллеритом, гематитом и минералами группы рабдоборита, а юаньфулиит – с гематитом, форстеритом, энстатитом, диопсидом, фторфлогопитом, магнезиоферритом, шпинелью. Наблюдалось замещение людвигита юаньфулиитом. Оба минерала представлены ранее неизвестными химическими разновидностями, практически без примесей Fe²⁺, Al и Ti. Людвигит обогащен Mn³⁺, вплоть до состава (Mg_{2.05}Cu_{0.01})_{2.06}(Fe_{0.71}³⁺Mn_{0.29}³⁺Cr_{0.01})_{1.01}[B_{0.96}O₃]O₂. Юаньфулиит по составу очень близок к конечному железному члену ряда варвикит–юаньфулиит и лишь в незначительном количестве содержит примесь Sn; его типичный состав: Mg_{1.10}Fe_{0.91}³⁺Sn_{0.03}[B_{0.98}O₃]O. Параметры их ромбических элементарных ячеек: $a = 9.297(6)$, $b = 12.349(7)$, $c = 3.021(2)$ Å, $V = 346.5(4)$ Å³ для людвигита; $a = 9.30(4)$, $b = 9.43(3)$, $c = 3.051(13)$ Å, $V = 268(2)$ Å³ для юаньфулиита. Приведены и обсуждаются КР-спектры людвигита с различным содержанием примесей, а также юаньфулиита и варвикита.

Ключевые слова: людвигит, юаньфулиит, железно-магнезиальный оксоборат, КР-спектр, фумарола, вулкан Толбачик, Камчатка

DOI: 10.31857/S0869605521060022

ВВЕДЕНИЕ

Людвигит – ромбический борат (оксоборат) с идеализированной формулой Mg₂Fe³⁺[BO₃]O₂, впервые описанный в XIX веке в образцах из железорудного месторождения Окна-де-Фер на территории Румынии (Tschermak, 1874), – и его железистый аналог вонсенит с формулой конечного члена Fe₂²⁺Fe³⁺[BO₃]O₂ являются наибо-

лее широко распространенными в природе ромбическими представителями обширной надгруппы людвигита. Людвигит встречается намного чаще, чем вонсенит.

Эти минералы изоструктурны и образуют между собой непрерывный изоморфный ряд. В основе их структуры лежат цепочки из октаэдров четырех типов (*M1*, *M2*, *M3*, *M4*), соединенных общими ребрами. Цепочки, в свою очередь, связаны в гофрированные квазислои, между которыми наблюдаются каналы, где находятся треугольные анионные группы $[\text{BO}_3]$ (Hawthorne et al., 1996). Октаэдры *M1*, *M2* и *M3* заселены преимущественно катионами Mg и Fe^{2+} , а октаэдры *M4* – Fe^{3+} (Norrestam et al., 1989; Bonazzi, Menchetti, 1989; Irwin, Peterson, 1999). В позиции двухвалентных катионов могут входить Mn^{2+} и Ni^{2+} , а Fe^{3+} нередко в значительной мере замещается Al, Cr^{3+} или Mn^{3+} . Особенно характерны изоморфные замещения для высокомагнезиального людвигита с содержанием вонсенитового минала до 25 мол. %. По гетеровалентным схемам изоморфизма в людвигит входят высоковалентные катионы Ti^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} – с соответствующим увеличением количества двухвалентных катионов (Александров, 1976; Norrestam et al., 1989; Александров, Тронева, 2008).

Бораты ряда людвигит–вонсенит – типичные, нередко образующие скопления промышленного масштаба минералы магнезиально–скарновых месторождений, связанных с гранитными интрузивами. Появление людвигит–вонсенитовой минерализации в скарнах и связанных с ними кальцифирах относят к раннему щелочному этапу скарнообразования (Александров, 1990). Людвигит с содержанием минала $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ менее 25 мол. % развивается преимущественно в окооскарновых кальцифирах и мраморах, где находится в ассоциации с кальцитом, форстеритом, минералами группы гумита, гидроксилборитом, шпинелидами. В форстеритовых и пироксеновых зонах скарнов количество вонсенитового минала в боратах людвигит–вонсенитовой серии варьирует от ~25 до 75 мол. %, в целом увеличиваясь по направлению к контакту с магматическими породами. Вонсенит с содержанием >75 мол. % $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ характерен для апомагнезиальных известковых скарнов, где ассоциирует с железистым диопсидом (салитом), везувианом, гранатами ряда андрадит–гроссуляр (Перцев, 1971; Александров, 1990).

Нередко людвигитовая минерализация отмечается и в метасоматитах, связанных с интрузивами среднего и основного состава. Например, в Николае–Максимилиановской копи на Южном Урале людвигит развит в клиногумитовых кальцифирах близ контакта габбро и доломитов (Александров, Тронева, 2008). Проявления этого бората в хромитовых рудах Татишевского, Уфалейского (Южный Урал) и Войкаро–Сыншинского (Полярный Урал) массивов генетически связаны с дайками габбро. В этих объектах людвигит, находящийся в ассоциации с хлоритом и хромшпинелидами, содержит 10–15 мол. % вонсенитового минала и нередко обогащен хромом (Толканов и др., 2000; наши данные). Высокожелезистый людвигит (~47 мол. % $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$) описан в виде включений в форстерите из аподунитовых гидротермалитов месторождения ювелирного хризолита Сапат в Пакистане (Jan, Khan, 1996). Известны находки людвигита в зонах перекристаллизации габбро–долеритов интрузии Норильск-1 на северо-западе Сибирской платформы (Шевко и др., 2019).

Связанные с вулканами проявления людвигита и вонсенита описаны в Италии. Так, людвигит в ассоциации с магнезиоферритом, кальцитом и флюоритом наблюдается в полостях скарнированных доломитовых ксенолитов среди пирокластических пород в Корколле (вулкан Колли Альбани) на окраине Рима (Vachechi et al., 1966). Вонсенитовая минерализация отмечена в пустотах трахитовых пород целого ряда итальянских вулканов – это Везувий, Флегрейские поля, Вулькано, Чимино, Оза. Вонсенит здесь находится в ассоциации с санидином, апатитом, кристобалитом, более поздними цеолитами и тридимитом (Burrigato, 1963; Federico, 1969; Александров,

1974; Russo, Punzo, 2004; Russo, 2008). По мнению С.М. Александра (1974), образование вонсенита в данном случае происходило в процессе остывания трахитов, а источником бора служили сами эффузивные породы. Стоит отметить, что вонсенитовая минерализация подобного рода известна и на техногенном объекте – в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна на Урале, где этот борат совместно с флюоритом, фторapatитом и магнетитом наблюдался на стенках полостей в переплавленной базальтоподобной породе (паралаве), состоящей из пироксена, куспидина и анортита (Чесноков и др., 1988).

Юаньфулиит $MgFe^{3+}[BO_3]O$ встречается в природе значительно реже, чем людвигит и вонсенит. Он является Fe^{3+} -доминантным структурным аналогом другого редкого бората – варвикита $Mg(Mg_{0.5}Ti_{0.5}^{4+})[BO_3]O$ (Huang, Wang, 1994; Appel et al., 1999) – и образует с ним изоморфный ряд (Руднев и др., 2000). Основу структуры этих минералов составляют связанные в ленты колонки октаэдрических полиэдров. Две центральные колонки в составе ленты состоят из $M1$ -октаэдров, заселенных в юаньфулиите преимущественно трехвалентными катионами (Fe^{3+} , Al), а в варвиките – в основном Ti и Mg. Две внешние колонки ленты сложены октаэдрами $M2$, в которых находятся в основном катионы Mg. Каждая из лент повернута относительно соседней на 60° , а в расположенных между ними пустотах размещаются треугольные $[BO_3]$ -группы (Ямнова и др., 1988; Hawthorne et al., 1996).

Искусственный аналог юаньфулиита впервые получен более семидесяти лет назад при попытке синтезировать людвигит расплавным методом; этому борату было дано название “людвигит II” (Bertaut et al., 1950), под которым он в дальнейшем и фигурировал в литературе. Позднее такое соединение фиксировалось как один из продуктов опытов по кристаллизации магниезально-железистых боратов из раствора борной кислоты (Кравчук и др., 1966; Некрасов и др., 1970). В природе фаза с идеализированной формулой $MgFe^{3+}[BO_3]O$ была обнаружена в 1980-х гг. в кальцифирах и скарнах борно-железородного месторождения Таежное в Южной Якутии (Малинко и др., 1986), а затем в лампроитовых породах и карбонатитоподобных жилах района Хумилья (Мурсия, Испания) (Vigi et al., 1991); в обеих процитированных публикациях она рассматривалась как железная разновидность варвикита. В качестве нового минерала под названием *юаньфулиит* этот борат был описан в магниезальных мраморах борного месторождения Чжуаньяма (Ляонин, Китай) (Huang, Wang, 1994). Помимо указанных объектов находки юаньфулиита известны в лампроитах местечка Альхорра (Мурсия, Испания) (Rebollar, 2012) и в докембрийских метаморфизованных ультрамафитах в районе Инглфилд-Лэнд на северо-западе Гренландии (Appel, 1997; Appel et al., 1999). Еще одно проявление юаньфулиита приурочено к измененным бенморейтовым лавам Монте-Кальварио в пределах вулканического комплекса Этна (Сицилия, Италия), где этот борат находится в ассоциации с санидином, гематитом, фторфлогопитом и фтористыми амфиболами (Ciriotti et al., 2016).

Варвикит распространен в природе сравнительно шире, но сведений о его возможных находках в связи с активными или потухшими вулканами найти в литературе не удалось. Однако, как и вонсенит, он обнаружен в пустотах базальтоподобных пород в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна (Чесноков и др., 1988).

Настоящая статья посвящена людвигиту и юаньфулииту нового генетического типа – из высокотемпературных фумарольных эксгаляций, где они отличаются специфическими особенностями химического состава. Боратная минерализация этого генетического типа выявлена в вулканическом массиве Толбачик на Камчатке.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МОРФОЛОГИЯ ФУМАРОЛЬНЫХ ЛЮДВИГИТА И ЮАНЬФУЛИИТА

Толбачик относится к Ключевской группе вулканов, расположенной в северной части Восточного вулканического пояса Камчатки, и представляет собой вулканический массив, в который входят потухший андезитовый вулкан Острый Толбачик, действующий базальтовый вулкан Плоский Толбачик и Толбачинская региональная зона шлаковых конусов площадью 875 км², известная также как Толбачинский дол. За последние сто лет здесь произошло три извержения, наиболее крупным из которых было Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1976 гг. (далее – БТТИ). Эруптивные центры БТТИ сосредоточены в осевой части Толбачинской региональной зоны вдоль двух прорывов – Северного и Южного, возникших соответственно в 18 и 28 км к юго-западу от кальдеры Плоского Толбачика (Большое..., 1984). Интенсивная фумарольная деятельность, давшая богатую и разнообразную эксгаляционную минерализацию, проявилась главным образом на конусах Северного прорыва (Вергасова, Филатов, 2016).

Фумарольные системы Толбачика относятся к окислительному типу. Благодаря высокой проницаемости шлаковых построек вулканический газ в них еще до начала эксгаляционного минералообразования смешивается с кислородом воздуха, поэтому формирующаяся в фумаролах минерализация представлена разнообразными кислородными соединениями и в меньшей степени – фторидами и хлоридами. К настоящему времени в фумаролах Толбачика достоверно установлено около трех с половиной сотен минеральных видов. Свыше трети из них – новые и в большинстве своем неизвестные в других геологических формациях минералы. Представители более распространенных минеральных видов, встречающихся и в иных обстановках, характеризуются необычными наборами примесей со своеобразными схемами изоморфных замещений. Основным геохимическим фактором, определившим минеральное разнообразие и минералогическую уникальность фумарольных систем Толбачика, стало обогащение эксгаляций халькофильными элементами – Cu, Zn, Pb, As, Se, Tl, Cd и др., что позволило сформироваться рудной минерализации, нетипичной для фумарол подавляющего большинства других вулканов (Пеков и др., 2020).

Фумарола Арсенатная, в которой обнаружены людовигит и юаньфулиит, расположена в привершинной части Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ. Подробные сведения об этом объекте, в т.ч. характеристика зонального распределения минерализации в вертикальном разрезе, приведены в работах (Pekov et al., 2018; Shchiralkina et al., 2020a).

Людовигит и юаньфулиит встречаются только в нижних, наиболее высокотемпературных, частях фумаролы, расположенных на глубине 3–4 м от дневной поверхности. Согласно результатам измерений, проводившихся нами в 2015–2018 гг., температура газов в нижних горизонтах в указанные годы не превышала 500 °С, однако данные геотермометрии свидетельствуют о том, что формирование эксгаляционной минерализации здесь происходило при температурах не ниже 550 °С (Pekov et al., 2018; Shchiralkina et al., 2020a, b). По объему в фумарольных инкрустациях данной зоны, как правило, преобладают ангидрит, диопсид и/или гематит. Распространены здесь арсенаты, ванадаты и, в меньшей степени, фосфаты Ca, Mg и Na, в т.ч. образующие между собой серии твердых растворов с широко проявленными изоморфными замещениями в тетраэдрических позициях. Это минералы надгруппы апатита (свабит, фторапатит, плинтусит), групп аллюодита (кальцийохиллерит, параберцелиит), вагнерита (богатый As вагнерит, арсеновагнерит), берцелиита (берцелиит, шеферит) и тилазита (тилазит, As-содержащий изокит), серии удинаита (удинаит, арсенудинаит) (Pekov et al., 2018, Кошлякова и др., 2020). Силикаты представлены, кроме диопсида, энстатитом, форстеритом, гаюином, кали-натровыми полевыми шпатами, фторфлогопитом (Shchi-

palkina et al., 2020a, b). Из боратов, помимо людвигита и юаньфулиита, в этой зоне встречаются минералы группы рабдоборита с общей формулой $Mg_{12}M_{1\frac{1}{2}}^{6+}O_6[(BO_3)_{6-x}(PO_4)_xF_{2-x}]$, где $M = V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}$, а $x < 1$ (Pekov et al., 2020). Галогенобораты чубаровит $KZn_2(BO_3)Cl_2$ и флюоборит $Mg_3[BO_3]F_3$, известные к настоящему времени в возгонах фумаролы Арсенатной и описанные в наших работах ранее (Pekov et al., 2015; Булах и др., 2021), развиты в средних, сравнительно более низкотемпературных зонах фумаролы и совместно с Fe–Mg оксоборатами не отмечались.

Людвигит в наибольшем количестве обнаружен в участках, где главным минералом инкрустаций выступает ангидрит, местами ведущая роль принадлежит диопсиду, а второстепенными компонентами являются гематит и минералы ряда берцелиит–шеферит, относящиеся к надгруппе граната. Людвигит наблюдается в виде длиннопризматических или, чаще, игольчатых кристаллов ромбовидного сечения с пинакоидальными или плохо образованными скошенными головками (рис. 1, рис 2, а, б). Толщина индивидов варьирует от нескольких микрон до 0.03 мм, а в длину они иногда достигают 8 мм. Цвет минерала коричневый, в зависимости от толщины кристалла меняется от желто-коричневого или светло-каштанового до темно-коричневого, почти черного. Светлые разновидности прозрачны. Одиночные кристаллы и их веерообразные сростки наблюдаются на поверхности ангидритовых корок и иногда образуют обильные скопления. Как правило, людвигит находится в сростании с тилазитом, берцелиитом или шеферитом (рис. 2, б). Типична для людвигита и тесная ассоциация с представителями группы рабдоборита, свабитом, кальцийохиллеритом, параберцелиитом и членами ряда удинаит–арсенудинаит.

Юаньфулиит встречен в других участках этой зоны, в целом несколько выше по разрезу. Он находится в существенно иной минеральной ассоциации. Ангидрита и диопсида здесь мало, а главным компонентом эксгальационных инкрустаций выступает гематит. Типичны для этой ассоциации магнезиоферрит, шпинель, форстерит (в т.ч. As- и/или P-содержащий), энстатит, фторфлогопит, кальцийохиллерит, арсенудинаит. Юаньфулиит обнаружен лишь в нескольких штуфах. Он образует ажурные друзовые агрегаты до 5 мм в поперечнике, нарастающие на щетки гематита и красного форстерита. Эти агрегаты состоят из субпараллельно или хаотически ориентированных грубообразованных, часто скелетных, футляровидных длиннопризматических или игольчатых кристаллов (рис. 2, в). Они обычно не превышают в длину 1 мм, но встречаются и индивиды длиной до 2.5 мм при толщине до 0.2 мм. Иногда наблюдаются крестообразные, в т.ч. решетчатые сростки, в которых кристаллы юаньфулиита прорастают друг друга под углом, близким к 90°; скорее всего это двойники, простые и полисинтетические, для этого бората ранее не отмечавшиеся. Цвет тонких игл коричневато-золотистый, а наиболее крупные кристаллы красно-коричневые. Минерал полупрозрачен и имеет сильный стеклянный блеск. Визуально агрегаты толбачинского юаньфулиита очень напоминают распространенные в полостях высокощелочных пегматитов щеточки кристаллов астрофиллита или лампрофиллита. В одной из полостей наблюдалось замещение юаньфулиита коричневым магнезиоферритом с образованием частичных, а иногда полных псевдоморфоз. На них нарастает магнезиоферрит близкого к стехиометричному $MgFe_2^{3+}O_4$ состава и необычного для этого шпинелида облика – в виде полупрозрачных светло-коричневых пластинчатых двойников по {111} (рис. 2, г).

В этой же ассоциации в незначительном количестве встречен и людвигит. Его мелкие длиннопризматические кристаллы здесь обрастаются и с поверхности частично замещаются юаньфулиитом (рис. 3).

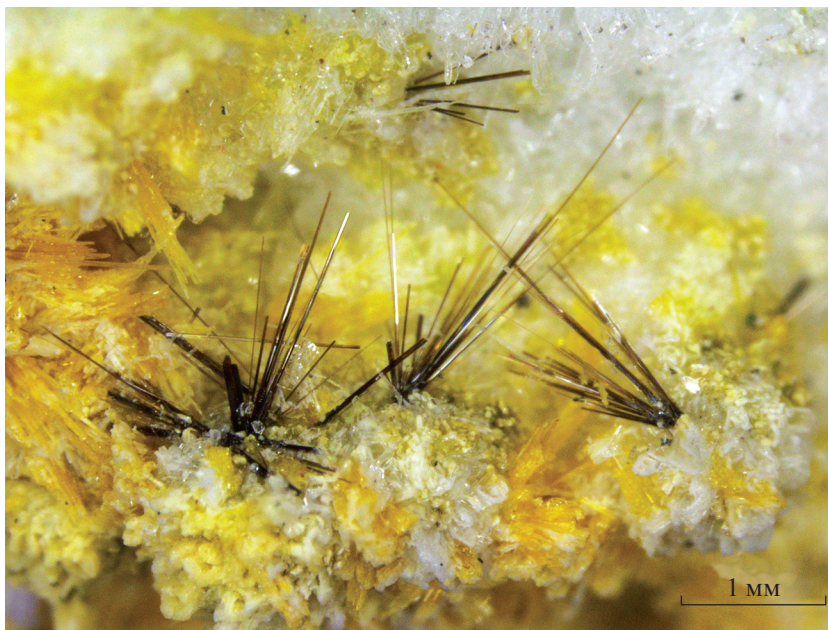


Рис. 1. Темно-коричневые игольчатые кристаллы людвигита, нарастающие на агрегат белого пластинчатого ангидрита с мелкими “почками” лимонно-желтого берцелиита и золотисто-желтыми игольчатыми кристаллами минерала группы рабдобрита. Фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик.

Fig. 1. Dark-brown acicular ludwigite crystals on aggregate of white lamellar anhydrite with small “buds” of lemon-yellow berzeliite and golden-yellow needle-shaped crystals of a rhabdobarite-group mineral. Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Данные по химическому составу обоих боратов получены в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6480LV и Superprobe JXA-8230, оснащенных волновыми и энергодисперсионными спектрометрами. Анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА. Время накопления спектра составляло 200 с; диаметр зонда – 3–5 мкм. Использовались следующие стандарты: В – BN, Mg – оливин, Fe – FeS₂, Mn – MnTiO₃, Al – жадеит, Cr – Cr₂O₃, Cu – Cu, Ti – TiO₂, Sn – SnO₂, V – V, As – GaAs, Sb – Sb₂S₃. Содержания прочих элементов с атомными номерами >5 оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Представительные анализы людвигита и юаньфулиита из фумаролы Арсенатной приведены в табл. 1. Эмпирические формулы людвигита рассчитаны на 5 атомов O, юаньфулиита – на 4 атома O. Все железо принято трехвалентным на том основании, что условия минералообразования в фумароле Арсенатной резко окислительные, и минералы с Fe²⁺ в ее эксгаляциях не встречаются (Пеков и др., 2020). Стехиометричность рассчитанных формул (табл. 1) подтверждает, что двухвалентное железо в сколь-нибудь значимых количествах в структуру обоих изученных боратов не входит.

В людвигите из фумаролы Арсенатной в качестве главного примесного катиона зафиксирован марганец в количестве 0.07–0.29 атомов на формулу (далее – а. ф.). В минералах из отложений толбачинских фумарол окислительного типа этот элемент, в от-

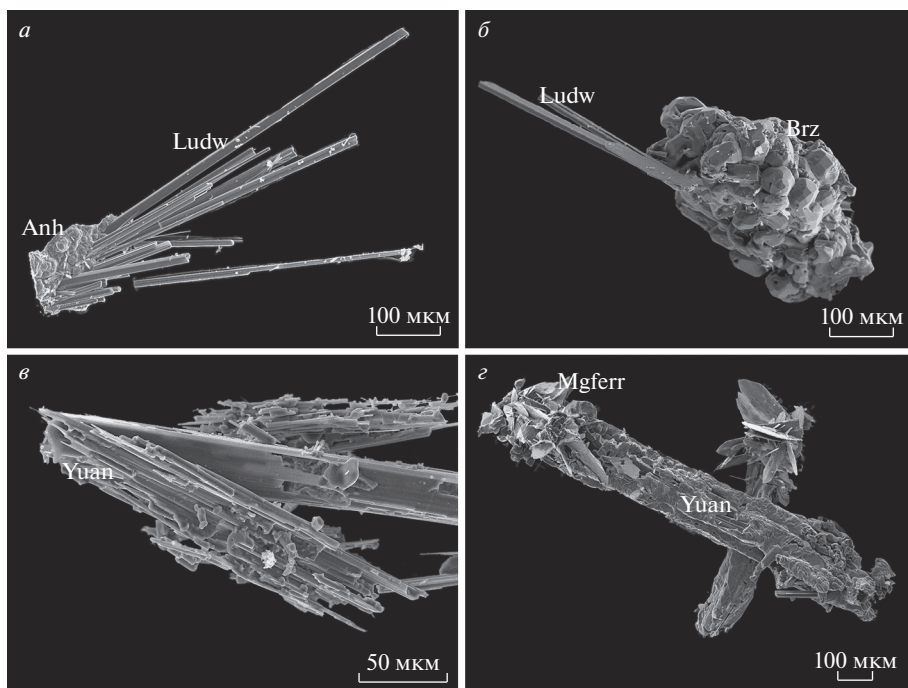


Рис. 2. (а) Пучок игольчатых кристаллов людвигита (Ludw) на корочке ангидрита (Anh); (б) сросток кристаллов людвигита, частично обросший коркой кристаллов берцелиита (Brz); (в) сросток скелетных футляровидных кристаллов юаньфулиита (Yuan); (г) длиннопризматические кристаллы юаньфулиита, частично замещенные магниоферритом (Mgferr), на которые нарастают пластинчатые двойники магниоферрита. Фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик. РЭМ-фотографии, изображения во вторичных электронах.

Fig. 2. (a) Spray of acicular ludwigite (Ludw) crystals on anhydrite (Anh) crust; (b) ludwigite crystal cluster partially overgrown by berzeliite (Brz) crystal crust; (c) skeletal, case-like crystals of yuanfuliite (Yuan); (d) yuanfuliite crystals partially replaced by magnesioferrite (Mgferr) with overgrowing lamellar twins of magnesioferrite. Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano. SEM (SE) images.

личие от железа, проявляет разную валентность (Turchkova et al., 2017), тем не менее, мы предполагаем, что в эксгальационный людвигит он входит в трехвалентной форме, поскольку при расчете формульных коэффициентов по катионному методу баланс зарядов достигается только в случае, если весь марганец принять как Mn^{3+} . Кроме того, допущение, что марганец в составе людвигита двухвалентен, при расчете по кислородному методу привело бы к искажению стехиометрии – существенному превышению суммы двухвалентных катионов над значением 2.0 а. ф. В толбачинском юаньфулиите количество Mn незначительно (не более 0.15 мас. %, что менее 0.01 а. ф.), и по аналогии с людвигитом он также принят трехвалентным.

Из прочих элементов-примесей в количествах до 0.03 а. ф. в фумарольном людвигите зафиксированы Sn и Sb. Содержания Cu, Al, V, Cr не поднимаются выше 0.01 а. ф. Наиболее характерны эти примеси для образцов с умеренным содержанием марганца (до 0.14 а. ф.). В нескольких анализах людвигита отмечен As (до 1.4 мас. % в пересчете на As_2O_5), однако механизм его вхождения в структуру этого бората неясен, и вполне вероятно, что присутствие As обусловлено захватом его из вострков арсенатов при анали-

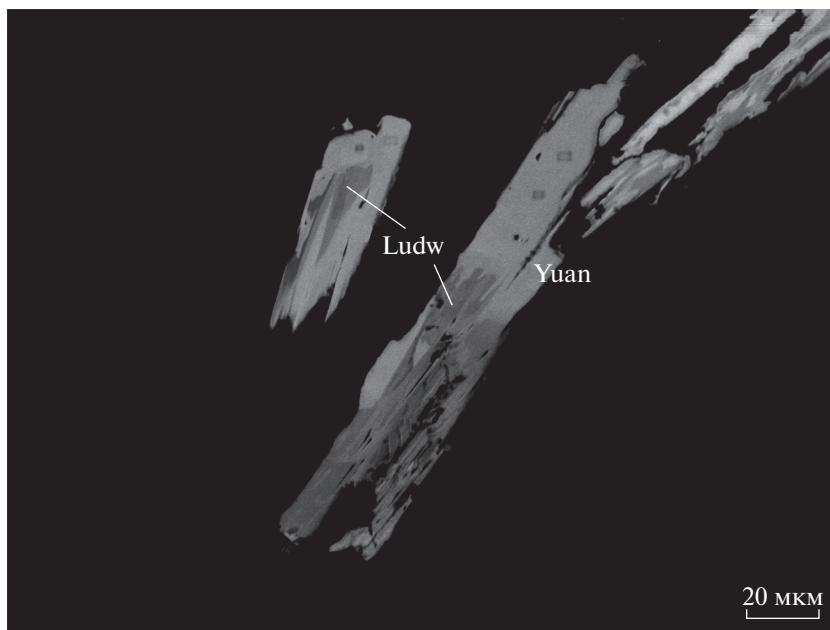


Рис. 3. Кристаллы людовигита (Ludw), частично замещенные юаньфулиитом (Yuan). Полированный срез; РЭМ-фотография, изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Ludwigite (Ludw) crystals partially replaced by yuanfuleite (Yuan). Polished section, SEM (BSE) image.

зе. Однако примесный мышьяк ранее фиксировался в юаньфулиите (Ciriotti et al., 2016; см. ниже).

Юаньфулиит из fumaroly Арсенатной характеризуется отсутствием варвикитового компонента — содержание Ti в нем ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом. Четырехвалентные катионы здесь представлены Sn в количестве до 0.05 а. ф. Содержание прочих примесей — Al и Mn — тоже весьма мало: в сумме оно составляет <0.01 а. ф.

Таким образом, fumarольный людовигит представлен в части двухвалентных катионов практически чисто магниальной разновидностью, но иногда содержит до почти 30 мол. % минала фредрикссонита $Mg_2Mn^{3+}[VO_3]O_2$, а юаньфулиит весьма близок по составу к конечному железному члену ряда варвикит—юаньфулиит.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Рентгенографическое исследование монокристаллов обоих боратов из fumaroly Арсенатной выполнено с использованием дифрактометра Xcalibur S CCD на MoK α -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Оба минерала ромбические, параметры элементарной ячейки людовигита (точный химический состав образца не определялся) таковы: $a = 9.297 (6)$, $b = 12.349 (7)$, $c = 3.021 (2) \text{ \AA}$, $V = 346.5 (4) \text{ \AA}^3$; параметры элементарной ячейки юаньфулиита: $a = 9.30 (4)$, $b = 9.43 (3)$, $c = 3.051 (13) \text{ \AA}$, $V = 268 (2) \text{ \AA}^3$. Эти значения вполне типичны для обоих минералов (Norrestam et al., 1989; Appel et al., 1999).

Таблица 1. Представительные химические анализы людовигита и юаньфулиита из фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка (мас. %)**Table 1.** Representative chemical analyses of ludwigite and yuanfuliite from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka (wt %)

	Людовигит			Юаньфулиит		
	1	3	3	4	5	6
MgO	41.01	42.30	41.60	27.47	28.48	28.44
CuO	0.57	0.32	0.29	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	0.16	0.10	0.14	0.08	0.08
V ₂ O ₃	—	0.15	0.14	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0.35	0.14	0.18	—	—	—
Mn ₂ O ₃	11.25	2.98	4.85	0.06	0.13	0.05
Fe ₂ O ₃	28.02	30.92	31.31	50.77	46.77	45.51
SnO ₂	—	2.23	0.77	0.23	2.72	5.22
As ₂ O ₅	—	0.70	0.85	—	—	—
Sb ₂ O ₅	—	1.81	0.82	—	—	—
B ₂ O ₃	16.58	17.05	17.30	20.27	21.78	19.63
Сумма	97.78	98.76	98.21	98.94	99.96	98.93

Формульные коэффициенты в расчете на

	5 атомов O			4 атома O		
Mg	2.05	2.09	2.05	1.08	1.10	1.14
Cu	0.01	0.01	0.01			
Al		0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
V		0.00	0.00			
Cr	0.01	0.00	0.01			
Mn	0.29	0.07	0.12	0.00	0.00	0.00
Fe	0.71	0.77	0.78	1.01	0.91	0.92
Sn		0.03	0.01	0.00	0.03	0.05
As		0.01	0.01			
Sb		0.02	0.01			
B	0.96	0.98	0.99	0.93	0.98	0.91
ΣM	3.07	3.01	3.00	2.09	2.04	2.11

Примечание. Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения. $\Sigma M = \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Cu} + \text{Al} + \text{V} + \text{Cr} + \text{Mn} + \text{Sn} + \text{Sb} + \text{As}$.

СПЕКТРОСКОПИЯ КРС

Спектры комбинационного рассеяния света (рамановские) людовигита и юаньфулиита из фумаролы Арсенатной получены на произвольно ориентированных кристаллах и неориентированных (порошковых) образцах с помощью спектрометра EnSpectr R532 (Россия) с зеленым лазером (длина волны 532 нм) в диапазоне 200–4000 см⁻¹ (на рисунках 4 и 5 приводится часть этого диапазона от 200 до 1500 см⁻¹) со спектральным разрешением 6 см⁻¹. Мощность луча на выходе составляла 7 мВт; диаметр фокального пятна — около 10 мкм. Съемка осуществлялась в режиме накопления сигнала в течение 3 с при усреднении по 100–150 экспозициям.

Для сравнения при тех же условиях были сняты КР-спектры обогащенного Al выскомагнезиального людвигита состава $(\text{Mg}_{1.86}\text{Fe}_{0.15}^{2+})_{2.01}(\text{Fe}_{0.71}^{3+}\text{Al}_{0.25})_{0.96}[\text{B}_{1.03}\text{O}_3]\text{O}_2$ из месторождения Гавасай (Кураминский хребет, Узбекистан) (табл. 2, анализ 1), умеренно-железистого людвигита состава $(\text{Mg}_{1.57}\text{Fe}_{0.44}^{2+})_{2.01}(\text{Fe}_{1.01}^{3+}\text{Al}_{0.01})_{1.02}[\text{B}_{0.98}\text{O}_3]\text{O}_2$ из Ахматовской копи (Ю. Урал) (табл. 2, анализ 2) и промежуточного между людвигитом и вонсенитом представителя этого ряда с составом $(\text{Mg}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}^{2+}\text{Mn}_{0.01}^{2+})_{2.01}(\text{Fe}_{0.84}^{3+}\text{Al}_{0.12}\text{Sn}_{0.01})_{0.97}[\text{B}_{1.02}\text{O}_3]\text{O}_2$ из месторождения Наледное (хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия) (табл. 2, анализ 3), а также варвикита состава $\text{Mg}_{1.00}(\text{Ti}_{0.33}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}_{0.19}^{3+}\text{Al}_{0.12}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{Cr}_{0.01})_{1.98}[\text{B}_{1.02}\text{O}_3]\text{O}$ из месторождения Таежное (Алдан, Южная Якутия).

В КР-спектрах боратов групп людвигита и варвикита (рис. 4, 5) полосы в диапазоне $550\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным и деформационным колебаниям связей В–О в изолированных треугольных боратных группах (Nakamoto, 2009). Понижение симметрии $[\text{BO}_3]$ -группы в структуре минералов по сравнению с D_{3h} для изолированного радикала приводит к тому, что в КР-спектре становятся активны все колебания связей В–О – $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$. Полосы с частотами $300\text{--}550\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей $\text{Me}\text{--}\text{O}$ (Me – все катионы металлов в октаэдрических позициях). В низкочастотном диапазоне ($200\text{--}300\text{ см}^{-1}$) проявлены решеточные акустические моды.

Полученные нами КР-спектры различных химических разновидностей людвигита (рис. 4) по общему облику близки между собой, а также к спектрам, приведенным в литературе (Leite et al., 2002; Enholm, 2016; Bilohušćin et al., 2017) и в электронной базе данных RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; <https://rruff.info/>), однако у образцов с различными содержаниями Fe^{2+} и прочих элементов-примесей спектры имеют индивидуальные черты. Для всех образцов характерна широкая полоса в диапазоне $1100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, соответствующая вырожденным асимметричным валентным колебаниям (ν_3) связей В–О в $[\text{BO}_3]$ -группах. Полоса в районе $930\text{--}960\text{ см}^{-1}$ относится к невырожденным симметричным валентным колебаниям (ν_1). Она отчетливо проявлена только у образцов с Толбачика и из месторождения Гавасай, в спектрах же людвигита из Ахматовской копи и из месторождения Наледное полоса ν_1 имеет очень низкую интенсивность, лишь незначительно превышающую уровень фона. При этом она одинаково слабо выражена как в спектрах ориентированных агрегатов, так и в спектрах порошковых проб.

Из ранее опубликованных данных известно, что в спектрах минералов ряда людвигит–вонсенит полоса ν_1 действительно наблюдается далеко не всегда, однако корреляция ее интенсивности с катионными замещениями в той или иной позиции не совсем ясна. Так, эта полоса отчетливо выражена в КР-спектрах как людвигита с эмпирической формулой $(\text{Mg}_{1.93}\text{Fe}_{0.07}^{2+})_{2.00}(\text{Fe}_{0.56}^{3+}\text{Al}_{0.42}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.01})_{1.00}[\text{BO}_3]\text{O}_2$, т.е. содержащего всего лишь 3.5 мол. % минала $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ (Bilohušćin et al., 2017), так и более железистой разновидности $(\text{Mg}_{1.68}\text{Fe}_{0.32}^{2+})_{2.00}(\text{Fe}_{0.74}^{3+}\text{Al}_{0.23}\text{Cr}_{0.03})_{1.00}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ с 16 мол. % минала вонсенита (RRUFF Database, R060010); отметим, что оба этих образца содержат значительное количество Al. В спектрах же людвигита с 11–12 мол. % вонсенитового минала, но без существенных замещений в позиции трехвалентного железа, эта полоса не зафиксирована (Enholm, 2016; Bilohušćin et al., 2017). Известно, что и у синтетического вонсенита полоса симметричных валентных колебаний не наблюдается (Leite et al., 2002). В спектрах природного вонсенита (как обогащенного Mg, так и почти чистого: база данных RRUFF, спектры R050221, R050477) она едва заметна.

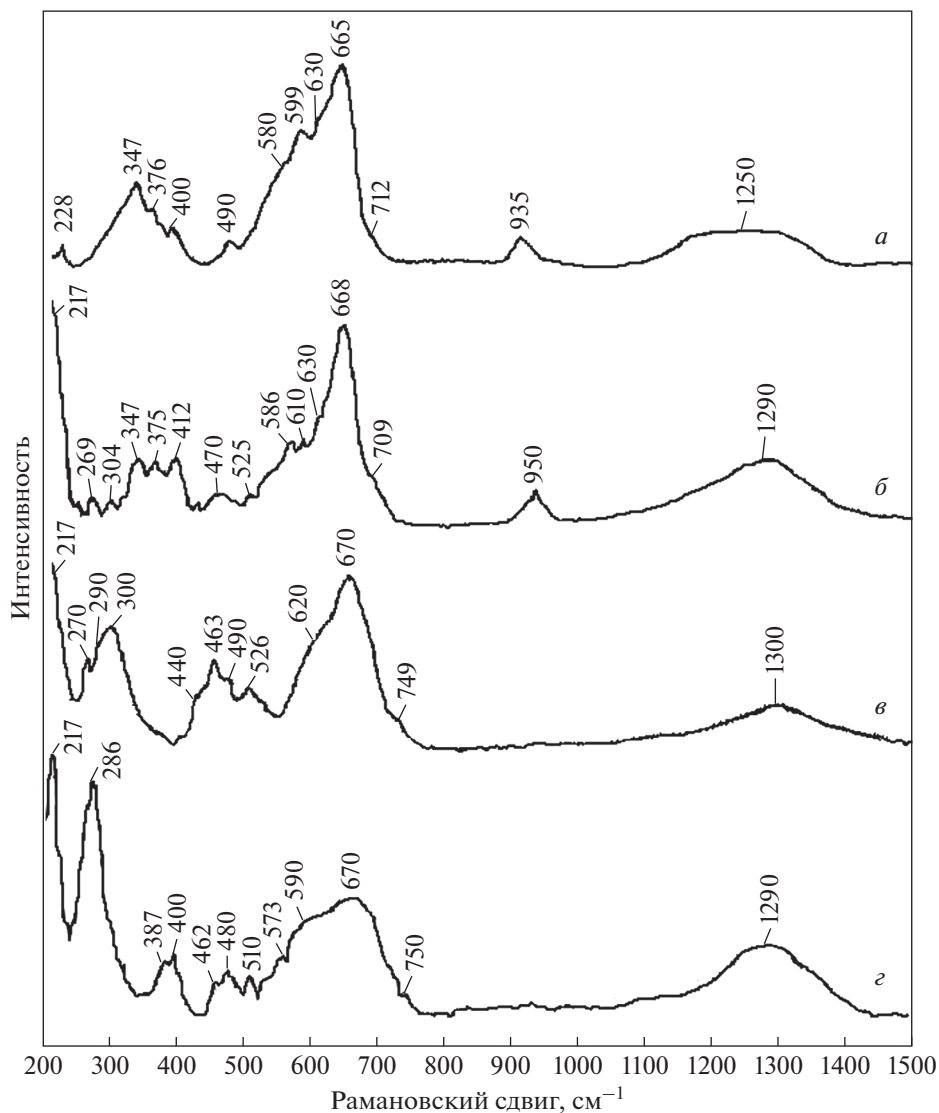


Рис. 4. КР-спектры людовигита: (а) безжелезистого Mn^{3+} -содержащего с составом $(Mg_{2.05}Cu_{0.01})_{2.06}(Fe_{0.71}Mn^{3+}Sr_{0.29})_{1.01}[B_{0.96}O_3]O_2$ из фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка); (б) маложелезистого обогащенного Al с составом $(Mg_{1.86}Fe_{0.15})_{2.01}(Fe_{0.71}Al_{0.25})_{0.96}[B_{1.03}O_3]O_2$ из месторождения Гавасай (Кураминский хребет, Узбекистан), (в) умеренно-железистого с составом $(Mg_{1.57}Fe_{0.44})_{2.01}(Fe_{1.01}Al_{0.01})_{1.02}[B_{0.98}O_3]O_2$ из Ахматовской копи (Ю. Урал, Россия); (z) высокожелезистого с составом $(Mg_{1.03}Fe_{0.97}Mn^{2+})_{2.01}(Fe_{0.84}Al_{0.12}Sn_{0.01})_{0.97}[B_{1.02}O_3]O_2$ из месторождения Наледное (хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия).

Fig. 4. Raman spectra of ludwigite: (a) Fe^{2+} -free and Mn^{3+} -rich sample from the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia); (б) Fe^{2+} -depleted and Al-bearing sample from Gavasai (Kuraminskiy Range, Uzbekistan); (в) Fe^{2+} -enriched sample from Akhmatovskaya Pit (South Urals, Russia); (z) Fe^{2+} -rich from the Nalednoye deposit (Tas-Khayakhtakh Range, Polar Yakutia, Russia).

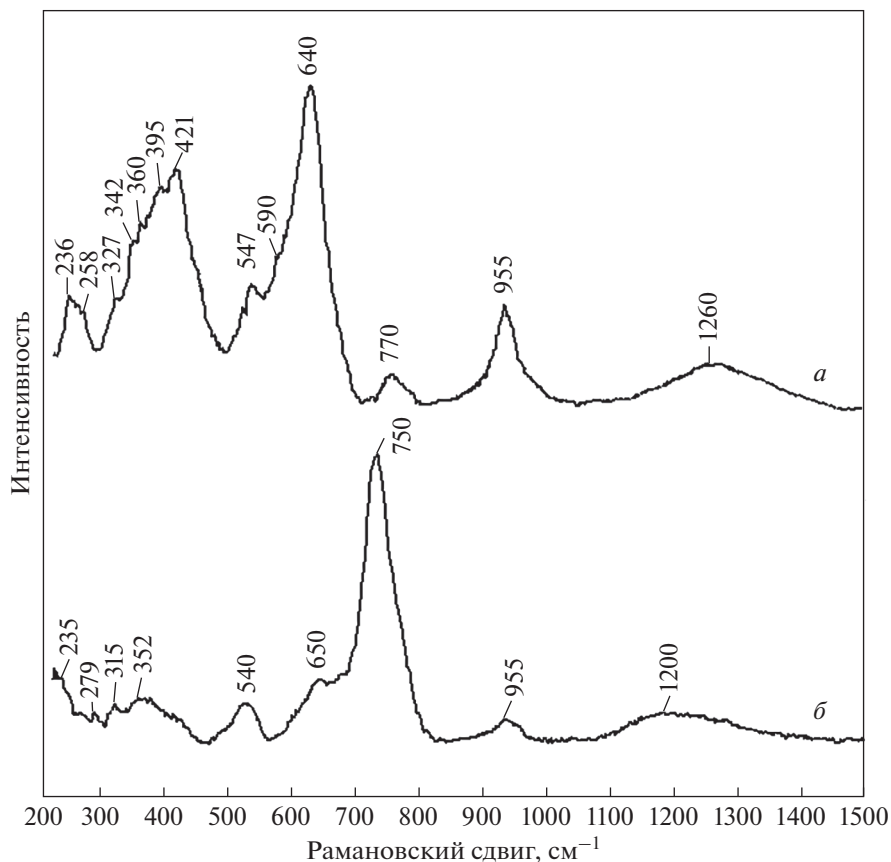


Рис. 5. КР-спектры (а) юаньфулиита состава $\text{Mg}_{1.08}\text{Fe}_{1.01}^{3+}[\text{B}_{0.93}\text{O}_3]\text{O}$ из fumarолы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка) и (б) варвикита состава $\text{Mg}_{1.00}(\text{Ti}_{0.33}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}_{0.19}^{3+}\text{Al}_{0.12}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{Cr}_{0.01})_{1.98}[\text{B}_{1.02}\text{O}_3]\text{O}$ из месторождения Таежное (Алдан, Ю. Якутия).

Fig. 5. Raman spectra of (a) yuanfuliite with composition $\text{Mg}_{1.08}\text{Fe}_{1.01}^{3+}[\text{B}_{0.93}\text{O}_3]\text{O}$ from the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia) and (b) warwickite with composition $\text{Mg}_{1.00}(\text{Ti}_{0.33}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}_{0.19}^{3+}\text{Al}_{0.12}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{Cr}_{0.01})_{1.98}[\text{B}_{1.02}\text{O}_3]\text{O}$ from the Tayozhnoye deposit (Aldan shield, South Yakutia, Russia).

Широкая интенсивная полоса в диапазоне $550\text{--}700\text{ см}^{-1}$ соответствуют вырожденным асимметричным деформационным внутриспоскостным (ν_4) колебаниям; плечо при ней в районе $700\text{--}760\text{ см}^{-1}$ относится, вероятно, к симметричным деформационным внеплоскостным колебаниям (ν_2). В спектрах образцов с Толбачика и из месторождения Гавасай полоса колебаний ν_4 расщеплена. Расщепление в данном случае связывают с понижением симметрии части треугольных боратных групп в результате замещения Fe^{3+} ионами другого сорта (Ehnlm, 2016). Для образца с Толбачика это определено Mn^{3+} , а из месторождения Гавасай – Al. Значения наблюдаемых частот для компонент расщепленной полосы в полученных спектрах очень близки к тем, что

Таблица 2. Химический состав людвигита из некоторых других объектов (мас. %)
Table 2. Chemical composition of ludwigite from some other localities (wt %)

	1**	2**	3**	4	5	6	7**	8**	9	10***
MgO	39.39	29.73	18.16	39.12	40.26	41.44	41.09	40.53	40.98	41.73
MnO	—	—	0.35	0.33	0.06	0.25	0.11	—	—	3.74
FeO	5.67	14.71	33.98	3.17	1.00	0.13	2.54	2.27	—	—
Al ₂ O ₃	6.68	0.18	2.69	0.62	2.10	2.95	3.51	5.08	2.76	2.88
Mn ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	11.05	7.84
Fe ₂ O ₃	29.79	38.00	29.26	39.00	38.49	36.50	35.82	30.00	24.55	20.59
TiO ₂	0.17	0.05	—	0.05	0.10	0.47	0.04	1.49	1.12	0.92
SnO ₂	0.15	—	0.85	—	—	—	0.05	0.14	—	—
As ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.04
Sb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	0.31	0.37
B ₂ O ₃	18.90	16.05	15.44	17.43	17.89	18.05	18.66	17.64	17.80	20.59
SiO ₂ *	—	—	—	—	0.10	0.19	0.12	—	—	—
Сумма	100.79	100.38	100.73	99.72	100.00	99.98	101.94	97.40	98.57	99.03
Формульные коэффициенты в расчете на 5 атомов O										
Mg	1.86	1.57	1.03	1.91	1.94	1.98	1.94	1.98	1.99	1.96
Mn ²⁺			0.01	0.01	0.00	0.01	0.00			0.10
Fe ²⁺	0.15	0.44	0.97	0.09	0.03	0.00	0.06	0.06		
Al	0.25	0.01	0.12	0.02	0.08	0.11	0.13	0.20	0.11	0.11
Mn ³⁺									0.27	0.21
Fe ³⁺	0.71	1.01	0.84	0.97	0.94	0.88	0.85	0.72	0.60	0.50
Ti	0.00	0.00		0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.03	0.02
Sn	0.00		0.01				0.00	0.00		
As										0.02
Sb									0.00	0.00
B	1.03	0.98	1.02	0.99	1.00	1.00	1.02	1.00	1.00	1.09
ΣM	2.97	3.03	2.98	3.00	2.99	2.99	2.98	3.00	3.00	2.92

Примечания. 1 – Гавасай, Кураминский хребет, Узбекистан (наши данные); 2 – Ахматовская копь, Южный Урал (наши данные); 3 – Наледное, хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия (наши данные); 4 – Окна-де-Фер, Румыния (Anthony et al., 2003); 5–6 – Бергслаген, Швеция (Appel, Brigatti, 1999); 7 – Солт-Лейк, шт. Юта, США (Woodford et al., 2001); 8 – Корколле, Тиволи, Италия (Александров, Тронева, 2008); 9 – Якобсберг, Бергслаген, Швеция (Holstam, 2001), 10 – Якобсберг (Enholm, 2016). ΣM = Mg + Fe²⁺ + Mn²⁺ + Al + Mn³⁺ + Fe³⁺ + Ti + V + Cr + Sn + Sb. *SiO₂ при расчете формул не учитывался. **Соотношение между FeO и Fe₂O₃ рассчитано по балансу зарядов. ***Все железо принято трехвалентным, количество MnO и Mn₂O₃ рассчитано по балансу зарядов. В остальных случаях валентное состояние Fe указано на основании данных мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В анализах 5, 6, 8 и 9 содержание бора рассчитано по стехиометрии. Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения для наших анализов и отсутствие данных – для литературных.

приведены в литературе для глиноземистого (Bilohušćin et al., 2017) и обогащенного Mn³⁺ (Enholm, 2016) людвигита.

В зависимости от состава меняется положение полос в диапазонах колебаний связей Me–O и решеточных мод. С увеличением содержания Fe²⁺ отчетливо проявляются полосы в диапазонах 460–525, 270–300 и 215–220 см⁻¹.

КР-спектры юаньфулиита и варвикита (рис. 5) во многом близки к спектрам бора-тора ряда людвигит–вонсенит. Широкая полоса в диапазоне 1100–1350 см⁻¹ относится

к асимметричным валентным колебаниям (ν_3), а при 955 см^{-1} – к симметричным валентным колебаниям (ν_1). В диапазонах $700\text{--}800$ и $600\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы деформационных симметричных (ν_2) и асимметричных колебаний (ν_4) соответственно. В спектре варвикита наибольшую интенсивность по отношению к другим компонентам спектра имеет полоса при 750 см^{-1} (ν_4). У юаньфулиита она проявлена слабее и смещена в сторону более высоких частот, а самой интенсивной становится полоса 640 см^{-1} (ν_2).

КР-спектры варвикита, весьма близкие к спектру, полученному нами, приведены в базе данных RRUFF (R050674, R120161). Там же представлен спектр юаньфулиита (R100067), однако он имеет очень высокий уровень фона, который позволяет только приблизительно определить положение наиболее интенсивных полос. В литературных источниках данных по КР-спектроскопии боратов ряда варвикит–юаньфулиит найти не удалось. Относимый к юаньфулииту спектр, опубликованный в работе (Ciriotti et al., 2016), существенно отличается от спектров магнезиально-железистых оксоборатов в целом, и большая часть полос в нем явно относится к другим фазам, вероятно, механическим примесям.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важной особенностью химического состава людвигита из fumarола Арсенатной является отсутствие двухвалентного железа. Как отмечалось выше, маложелезистый людвигит в целом типичен для мраморов и кальцифиров магнезиально-скарновой формации. При метасоматическом процессе он возникает главным образом как продукт реакции между котоитом $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]_2$ (либо суанитом $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) и оксидами ряда магнетит–магнезиоферрит, иногда при участии шпинели (Перцев, 1971; Александров, 1990), и почти всегда содержит некоторое количество Fe^{2+} .

Высокомагнезиальный людвигит с содержанием не более 5 мол. % минала $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ в природе тоже известен. Первая находка такой разновидности была сделана еще более века назад в местечке Маунтин Лейк в штате Юта (США); состав этого бората соответствовал эмпирической формуле $\text{Mg}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$, т.е. количество вонсенитового минала в нем составляло 2 мол. % (Schaller, Butler, 1917; Александров, 1976). Образцы людвигита, близкие по составу к $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$, описаны также в кальцифирах месторождения Окна-де-Фер в Румынии (Anthony et al., 2003), рудного района Бергслаген в Швеции (Appel, Brigatti, 1999) и округа Солт-Лейк в Юте, США (Woodford et al., 2001) (табл. 2, анализы 4–7). Практически безжелезистый людвигит известен и в скарнах Якутии, Чукотки, Прибайкалья (Россия), Аляски и Калифорнии (США), таков он и в измененных ксенолитах среди вулканитов в Корколле (Италия) (табл. 2, анализ 8). Однако химические анализы высокомагнезиального людвигита из этих объектов, приведенные в литературе (Александров, 2007; Александров, Тронева, 2008), соответствуют разновидностям со значительными (в сумме более 20 мол. %) долями миналов т.н. “алюмолюдвигита” $\text{Mg}_2\text{Al}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ и/или азопроита $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})[\text{BO}_3]\text{O}_2$, что существенно отличает их от толбачинского людвигита, в котором количество Al не превышает 0.01 а. ф., а содержание Ti и вовсе ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

Вторая черта людвигита из fumarола Арсенатной – присутствие фредрикссонитового минала $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ в количестве до 29 мол. %. Людвигит с содержанием Mn^{3+} до 0.27 а. ф. ранее был описан лишь в кальцифирах железо-марганцевого месторождения Якобсберг (Швеция) (табл. 2, анализы 9–10), где он встречается в ассоциации с кальцитом, хондродитом, шпинелью и бруситом. Обогащенный Mn людвигит

из этого объекта отличается от толбачинского присутствием Ti, а также заметно большей концентрацией Al – около 0.11 а. ф. (Holstam, 2001; Enholm, 2016).

Примесь Sn типична для людвигита из ряда скарновых месторождений, к которым относятся, например, гора Брукс (Аляска, США) (Александров, 2007), Питкьярантское рудное поле (Северное Приладожье, Карелия) (Александров, Тронева, 2009), Златно (Словакия) (Bilohušćin et al., 2017). Примесь Sb^{5+} в людвигите более редка и отмечена в количестве <0.01 а. ф. в образцах из рудника Поттер Лейк (Калифорния, США) (Александров, Тронева, 2008) и из рудного района Бергслаген (Швеция) (Holstam, 2001; Enholm, 2016). Отметим, что богатые сурьмой оксобораты честерманит $Mg_2(Fe^{3+}, Mn^{3+}, Al, Sb^{3+})(BO_3)_2O_2$ и фолвикит $Sb^{5+}Mn^{3+}(Mg, Mn^{2+})_{10}(BO_3)_4O_8$ относятся не к группе людвигита, а к группам соответственно ортопинакиолита и пинакиолита, члены которых родственны, но не изоструктурны людвигиту (Cooper et al., 2018).

Замещение части (иногда значительной) Fe^{3+} на Cr^{3+} в людвигите известно для ряда проявлений, связанных с ультраосновными и основными породами, особенно с хромититами (Александров, Тронева, 2008; Толканов и др., 2000; наши данные).

Весьма необычным является вхождение в состав людвигита Cu. В литературе не удалось найти анализов людвигита, в которых был бы зафиксирован этот элемент. Тем не менее, аналог людвигита с Cu^{2+} вместо Mg в природе существует, и впервые обнаружен он был именно на вулкане Толбачик: это моноклинный член группы людвигита маринаит с идеализированной формулой $Cu_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$, открытый в эксгалляциях одной из фумарол, порожденных извержением 2012–2013 гг. (Chaplygin et al., 2016). В нижней зоне фумаролы Арсенатной, где развита людвигитовая минерализация, Cu концентрируется в минералах весьма слабо и не образует собственных фаз (Pekov et al., 2018); поэтому ее содержание в людвигите в данном случае мало – не выше 0.6 мас. % CuO (0.01 а. ф. Cu).

Юаньфулиит в природе, как показывает анализ литературных данных, почти всегда содержит то или иное количество миналов $Mg(Mg_{0.5}Ti_{0.5})[BO_3]O$ (варвикитовый компонент), $MgAl[BO_3]O$ и/или $MgCr^{3+}[BO_3]O$ (рис. 6), тогда как эмпирическая формула минерала из фумаролы Арсенатной весьма близка к идеальной – $MgFe^{3+}[BO_3]O$. Такое же незначительное количество примесей отмечено только в юаньфулиите из карбонатитоподобных жил района Хумилья (Испания) (его эмпирическая формула $Mg_{1.00}(Fe^{3+}_{0.95}Mg_{0.02}Mn_{0.01}Cr_{0.01}Ti_{0.01})_{1.00}[BO_3]O$) (Bigi et al., 1991) и из вулканогенных пневматолитовых образований Монте-Кальварио (Италия) ($Mg_{1.00}(Fe^{3+}_{0.76}Mg_{0.19}Mn_{0.02}Sn_{0.01}As_{0.01})_{0.99}[B_{1.06}O_3]O$) (Ciriotti et al., 2016). Последний объект – единственный, помимо Толбачика, где в юаньфулиите зафиксирована примесь Sn.

В фумароле Арсенатной людвигит и юаньфулиит кристаллизовались при взаимодействии горячего вулканического газа с базальтом в резко окислительных условиях, что во многом определило своеобразие их состава. Источником бора и примесных халькофильных элементов, а также, видимо, отчасти железа и марганца явился вулканический газ; магний же, как элемент с очень низкой летучестью, в данных условиях (Symonds, Reed, 1993) был, вероятно, мобилизован из базальта. Хром, зафиксированный в фумарольном людвигите в качестве примеси, скорее всего, имеет своим источником хромшпинелиды, которые встречаются во вмещающих базальтах в виде включений в зернах оливина и в данной зоне фумаролы под действием газов замещаются, как показывают наши данные, гематитом.

Как отмечено выше, людвигит и юаньфулиит найдены в наиболее горячих, нижних горизонтах фумаролы Арсенатной, в ассоциациях с минералами, кристаллизовавшимися определенно при температурах не ниже 550 °С.

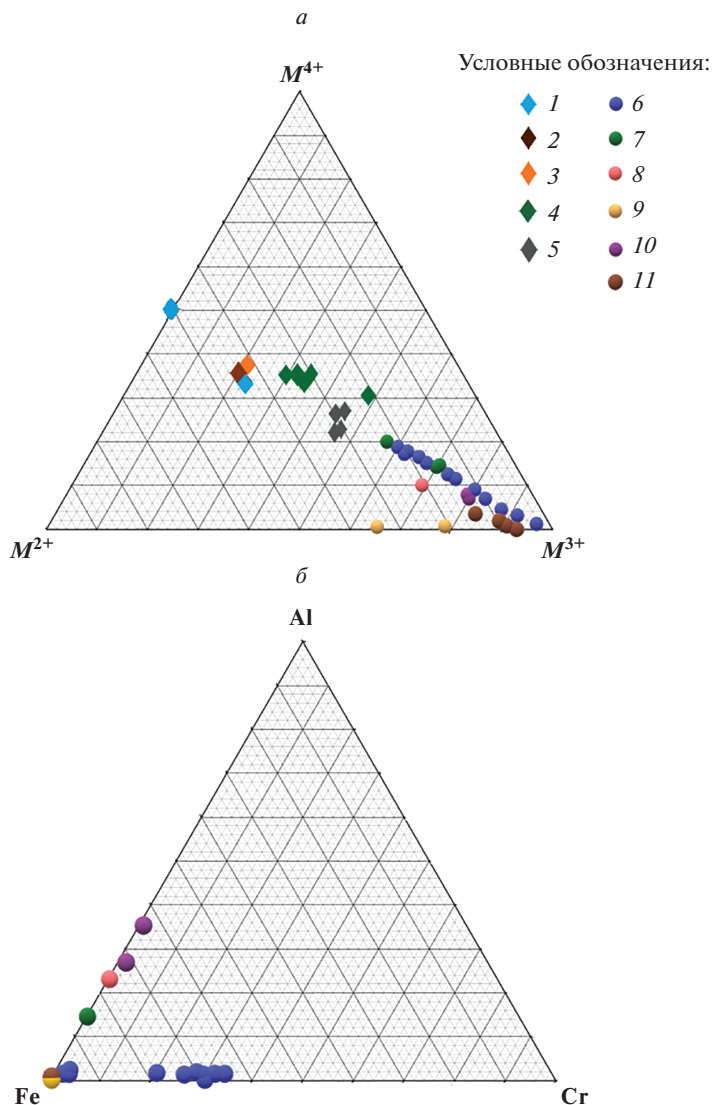


Рис. 6. (а) Соотношения главных двух-, трех- и четырехвалентных катионов в минералах ряда варвикит–юаньфулиит из разных объектов (по литературным и нашим данным). $M^{2+} = (\text{Mg} - 1) + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$; $M^{3+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Cr}$; $M^{4+} = \text{Ti} + \text{Zr} + \text{Sn}$; (б) соотношения главных трехвалентных катионов в юаньфулиите из разных объектов. Условные обозначения: 1–5 – варвикит: 1 – Варвик, шт. Нью-Йорк, США (Takeuchi et al., 1950; Moore, Araki, 1974); 2 – Сент-Лоуренс, шт. Нью-Йорк, США (Lupulescu et al., 2020); 3 – Холгол, КНДР (Watanabe, 1954); 4 – Таежное, Ю. Якутия (Малинко и др., 1986; наши данные); 5 – Норильск (Шевко и др., 2019); 6–11 – юаньфулиит: 6 – Хумила, Испания (Bigi et al., 1991); 7 – Таежное (Руднев и др., 2000); 8 – Чжуаньямяо, Китай (Huang et al., 1996); 9 – Монте-Кальварио, Сицилия, Италия (Ciriotti et al., 2016); 10 – Инглфилд Лэнд, Гренландия (Appel, 1997); 11 – фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка (наши данные).

Fig. 6. (a) Ratios of major be-, tri- and tetravalent cations in minerals of the warwickite-yuanfuliite series from different localities (according to the literature data and this study); (б) ratios of major trivalent cations in yuanfuliite from different localities.

Синтез боратов серии людвигит–вонсенит в водных системах осуществлен в температурном диапазоне 200–700 °С (Кравчук и др., 1966; Некрасов и др., 1970; Bloise, Vargese, 2009). Как показывают экспериментальные данные, высокомагнезиальный людвигит является самой высокотемпературной фазой в этом ряду. Конечный член ряда с составом $Mg_2Fe^{3+}[VO_3]O_2$ был получен только при 700 °С из смеси буры с пастой из $Mg(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$, взятых в соотношении 2 : 1. Сведений о его успешном синтезе в резко окислительных условиях при меньшей температуре найти не удалось, однако известно, что нижняя температурная граница образования искусственного аналога людвигита с содержанием 25 мол. % $Fe_2Fe^{3+}[VO_3]O_2$ составляет 500 °С (Кравчук и др., 1966).

Для нашей фумарольной системы дать корректную оценку температуры кристаллизации людвигита пока не представляется возможным, однако приведенные в литературе для соответствующих искусственных систем данные согласуются с ранее сделанными оценками (Shchipalkina et al., 2020a, b) температур формирования минеральной ассоциации, в которой наблюдается этот борат в фумароле Арсенатной: 550–700 °С.

Аналог юаньфулиита удавалось получить при 750 °С из гидроксидов Mg и Fe^{3+} в смеси с борной кислотой (Кравчук и др., 1966; Некрасов и др., 1970). Образуется он также при прокаливании при температурах выше 800 °С людвигита (Кононова и др., 1987) или его моноклинного диморфа гулсита (Руднев, 1996). Из этих данных следует, что юаньфулиит в целом является более высокотемпературной фазой по сравнению с людвигитом. В фумароле Арсенатной юаньфулиит не только кристаллизовался самостоятельно, но и замещал людвигит (рис. 3). Возможно, в нестационарных условиях фумарольной системы происходили колебания температуры, и в периоды, когда она возрастала, людвигит мог становиться неустойчивым и замещаться более высокотемпературным оксоборатом Mg и Fe^{3+} – юаньфулиитом. Интересно, что такие же возрастные соотношения между этими боратами описаны и в кальцифирах Таежного месторождения на Алдане: там юаньфулиит наблюдался в виде кайм вокруг кристаллов людвигита (Руднев и др., 2000). Не исключено, что смена во времени людвигита юаньфулиитом могла быть вызвана и изменением соотношения между Mg и Fe^{3+} в минералообразующей среде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны В.О. Япаскурту за помощь в получении РЭМ-фотографий, а также М.Ф. Вигасиной за обсуждение спектров КРС. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М.* Геохимические особенности проявления боратной минерализации в Италии // *Геохимия*. **1974**. № 10. С. 1440–1450.
- Александров С.М.* Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги / Новые данные о минералах. Труды Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. **1976**. Вып. 25. С. 3–26.
- 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.
- Александров С.М., Тронева М.А.* Гетеровалентный изоморфизм в магнезиально-железистых боратах // *Геохимия*. **2008**. № 8. С. 862–876.
- Александров С.М., Тронева М.А.* Состав и генезис эндогенных боратов Питкярантского рудного поля, Карелия // *Геохимия*. **2009**. № 9. С. 972–987.
- Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 (ред. *С.А. Федотов*). М., Наука, **1984**. 637 с.
- Булах М.О., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г.* Максимально фтористый флюоборит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик // *Записки РМО*. **2021**. Т. 50. № 2. С. 42–56.

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

Кононова Г.Н., Гончар С.В., Дара О.М., Колотыркин П.Я. Фазовые превращения железо-магниевого бората при термической обработке // Журнал неорганической химии. **1987**. Т. 32. Вып. 8. С. 1986–1990.

Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Зубкова Н.В., Агаханов А.А., Турчкова А.Г., Карташов П.М., Сидоров Е.Г., Пуцаровский Д.Ю. Новый твердый раствор со структурой граната: изоморфный ряд берцелиит-шеферит из фумарольных экссалиций вулкана Толбачик, Камчатка // Записки РМО. **2020**. Т. 49. № 6. С. 69–84.

Кравчук Т.А., Некрасов И.Я., Григорьев А.П. Условия образования минералов людовигит-вонсенитового ряда по экспериментальным данным // Записки ВМО. **1966**. Т. 95. Вып. 3. С. 272–286.

Малинко С.В., Ямнова Н.А., Пуцаровский Д.Ю., Лисицын А.Е., Руднев В.В., Юркина К.В. Железистый варвикит из месторождения Таежное (Южная Якутия) // Записки ВМО. **1986**. Т. 115. Вып. 6. С. 717–723.

Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А., Бровкин А.А., Диман Е.Н., Новгородов П.Г., Сукнев В.С., Никишова Л.В. Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука, **1970**. 288 с.

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.

Перцев Н.Н. Парагенезисы борных минералов магниезильных скарнов. М.: Наука, **1971**. 193 с.

Руднев В.В. Моноклинные железо-магниевого оксидбораты гулситовой изоморфной серии // Записки ВМО. **1996**. Т. 125. Вып. 1. С. 89–109.

Руднев В.В., Кривоконова Г.К., Малинко С.В., Лисицын А.Е. Новые данные об юаньфулиите из Южной Якутии и изоморфизм в ортоборатах ряда варвикит-юаньфулиит // Записки ВМО. **2000**. Т. 129. Вып. 3. С. 86–98.

Толканов О.А., Чернобровин В.П., Муфтахов В.А., Хворов П.В., Речкалова А.В. Хромсодержащий людовигит хромовых руд Волчьегогорского месторождения – первая находка в России // Уральский геологический журн. **2000**. № 4(16). С. 155–161.

Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Щербакова Е.П., Михаль Т.А., Дерябина Т.Н. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна / Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала. Свердловск, **1988**. С. 5–31.

Шевко А.А., Калугин В.М., Гора М.П., Карманов Н.С. Первая находка оксидборатов в породах интрузии Норильск-1 (Северо-запад Сибирской платформы) // Докл. РАН. Науки о Земле. **2019**. Т. 488. № 2. С. 189–192.

Ямнова Н.А., Пуцаровский Д.Ю., Малинко С.В. Об особенностях катионного распределения в кристаллической структуре железистого варвикита // Кристаллография. **1988**. Т. 3. № 2. С. 349–352.

Ludwigite and Yuanfuliite from Fumarolic Exhalations of the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia)

M. O. Bulakh^{a, *}, I. V. Pekov^a, N. N. Koshlyakova^a, and E. G. Sidorov^b

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

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

*e-mail: aregon27@mail.ru

The paper displays data on ludwigite and yuanfuliite of new fumarolic genetic type. Both these ferric-magnesian borates (oxoborates) have been found in exhalations of the Arsenatnaya fumarole at Tolbachik volcano, Kamchatka. They occur in mineral assemblages formed at temperatures above 550°C. Ludwigite is mainly associated with anhydrite, diopside, minerals of the berzeliite–schäferite series (garnet supergroup), tilasite, svabite, calciojohillerite, hematite and rhabdobarite-group minerals, whereas yuanfuliite occurs with hematite, forsterite, enstatite, diopside, fluorophlogopite, magnesioferrite and spinel. The replacement of ludwigite by yuanfuliite was observed. Both oxoborates are represented by previously unknown chemical varieties, almost free from Fe²⁺, Al and Ti admixtures. Ludwigite is enriched in Mn³⁺, up to the composition (Mg_{2.05}Cu_{0.01})_{2.06}(Fe_{0.71}Mn_{0.29}Cr_{0.01})_{1.01}[B_{0.96}O₃]O₂. Yuanfuliite is chemically very close to the ferric end-member of the warwickite–yuanfuliite series and contains only a

small amount of Sn admixture; its typical composition is $\text{Mg}_{1.10}\text{Fe}_{0.91}^{3+}\text{Sn}_{0.03}[\text{B}_{0.98}\text{O}_3]\text{O}$. Their orthorhombic unit-cell parameters are as following: $a = 9.297(6)$, $b = 12.349(7)$, $c = 3.021(2)$ Å, $V = 346.5(4)$ Å³ for ludwigite; $a = 9.30(4)$, $b = 9.43(3)$, $c = 3.051(13)$ Å, $V = 268(2)$ Å³ for yuanduliite. Raman spectra of ludwigite with different contents of admixtures, of yuanduliite and warwickite, are given and discussed.

Keywords: ludwigite, yuanduliite, ferric-magnesian oxoborate, Raman spectrum, fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka

REFERENCES

- Aleksandrov S.M.* Geochemical peculiarities of the occurrences of endogenic borate mineralisation in Italy. *Geochem.* **1974**. Vol. 10. P. 1440–1449 (in Russian).
- Alexandrov S.M.* Magnesian-iron borates, their natural modifications and analogues. *Proc. Fersman Miner. Museum.* **1976**. N 25. P. 3–26 (in Russian).
- Aleksandrov S.M.* Geochemistry of skarn and ore formation in dolomites. Utrecht, Tokyo: VSP, **1998**. 300 p.
- Aleksandrov S.M.* Endogenous transformation of kotoite in calcifires of magnesian-skarn deposits of boron. *Geochem. Int.* **2007**. N 7. P. 666–685.
- Aleksandrov S.M., Troneva M.A.* Heterovalent isomorphism in the magnesium-iron borates. *Geochem. Int.* **2008**. N 8. P. 800–813.
- Aleksandrov S.M., Troneva M.A.* Composition and genesis of endogenous borates of Pitkyaranta ore field, Karelia. *Geochem. Int.* **2009**. N 9. P. 914–929.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C.* Handbook of Mineralogy. Borates, Carbonates, Sulfates. Volume 5. Tucson, Arizona, USA: Mineral Data Publishing, **2003**. 813 p.
- Appel P.W.U.* Al-rich warwickite from Inglefield Land, North-West Greenland. *Miner. Mag.* **1997**. Vol. 61. P. 693–698.
- Appel P.W.U., Bigi S., Brigatti M.F.* Crystal structure and chemistry of yuanduliite and its relationships with warwickite. *Eur. J. Miner.* **1999**. Vol. 11. P. 483–491.
- Appel P.W.U., Brigatti M.F.* Ludwigite from Central Sweden: New data and crystal structure. *Miner. Mag.* **1999**. Vol. 63. P. 511–518.
- Bacchetti F., Federici M., Fornaseri M.* La ludwigite e i minerali che l'accompagnano nelle geodi delle "pozzolane nere" di Corcolle (Tivoli, Colli Albani). *Periodico di Mineralogia.* **1966**. Vol. 35 (3). P. 975–1006.
- Bertaut E.F., Bochirol L., Blum P.* Synthèse et groupes d'espace des boroferrites. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.* **1950**. Vol. 230 (8). P. 764–765.
- Bigi S., Brigatti M.F., Capedri S.* Crystal chemistry of Fe- and Cr-rich warwickite. *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 1380–1388.
- Bilohuščin V., Uher P., Koděra P., Miloská S., Mikuš T., Bačík P.* Evolution of borate minerals from contact metamorphic to hydrothermal stages: Ludwigite-group minerals and szaibélyite from Vysoká – Zlatno skarn, Slovakia. *Miner. Petrol.* **2017**. Vol. 111. P. 643–658.
- Bloise A., Barrese E.* Synthesis of isomorphous vonsenite-ludwigite series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie.* **2009**. Vol. 186(3). P. 345–350.
- Bonazzi P., Menchetti S.* Contribution to the crystal chemistry of the minerals of the ludwigite-vonsenite series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte.* **1989**. N 2. P. 69–83.
- Bulakh M.O., Pekov I.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G.* Extremely fluorine-rich fluoroborate from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. Vol. 50 (2). P. 42–56 (in Russian).
- Burrigato F.* Ritrovamento di breislakite in bombe vulcaniche da una cava di pozzolana near del Volcano Laziale. Brevi notizie di mineralogia Italiana. *Periodico di Mineralogia.* **1963**. Vol. 32. P. 625–632.
- Chaplygin I.V., Yudovskaya M.A., Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Vigasina M.F., Puscharovskiy D.Yu., Belakovskiy D.I., Griboedova I.G., Kononkova N.N., Rassulov V.A.* Marinaite, IMA 2016-021. CNMNC Newsletter No 32. *Miner. Mag.* **2016**. Vol. 80. P. 917.
- Chesnokov B.V., Bazhenova L.F., Shcherbakova E.P., Mikhail T.A., Deryabina T.N.* New minerals from the burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin. In: *Mineralogy of technogenesis and mineral resource complexes of the Urals. Sverdlovsk*, **1988**. P. 5–31 (in Russian).
- Ciriotti M.E., Cámara F., Grew E., Sicurella G., Cadoni M., Bittarello E.* Primo ritrovamento di boroferrite italiana: yuanduliite di Biancavilla. *Micro.* **2016**. Vol. 14(2). P. 85–96.
- Cooper M.A., Raade G., Ball N.A., Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Rowe R.* Folvikite, $\text{Sb}^{5+}\text{Mn}^{3+}(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+})_{10}\text{O}_8(\text{BO}_3)_4$, a new oxyborate mineral from the Kitteln mine, Nordmark ore district, Värmland, Sweden: description and crystal structure. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82. P. 821–836.

Federico M. Vonsenite nell'Piperno di Pianura (Campi Flegrei, Napoli). *Periodico di Mineralogica*. **1969**. Vol. 38(1). P. 81–85.

Enholm Z. Mineral chemistry and paragenesis of oxyborates in metamorphosed Fe-Mn oxide deposits. Sweden: Uppsala University, **2016**. 98 p.

Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. The crystal chemistry of boron. In: *Boron: mineralogy, petrology and geochemistry, Reviews in Mineralogy. Mineral Society of America*. **1996**. Vol. 33. P. 41–115.

Holstam D. Crystal chemistry of a manganian ludwigite. *Neus Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. **2001**. N 11. P. 520–528.

Huang Z., Wang P. Yuanfuliite – a new borate mineral. *Acta Petrol. Miner.* **1994**. Vol.13 (4). P. 328–334.

Huang Z., Wang P., Ma Z. Mineralogical new materials and crystal structure of yuanfuliite. *J. Changchun Univ. Earth Sci.* **1996**. Vol. 26. N 1. P. 17–23.

Irwin M.B., Peterson R.C. The crystal structure of ludwigite. *Canad. Miner.* **1999**. Vol. 37. P. 939–943.

Jan M.Q., Khan M.A. Petrology of gem peridot from Sapat mafic-ultramafic complex, Kohistan, NW Himalaya. *Geol. Bull. Univ. Peshawar*. **1996**. Vol. 29. P. 17–26.

Kononova G.N., Gonchar S.V., Dara O.M., Kolotyркиn P.Ya. Phase transformations of iron-magnesium borates during heat treatment. *Russian J. Inorg. Chem.* **1987**. Vol. 32. N 8. P. 1986–1990 (in Russian).

Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Kartashov P.M., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. A new solid solution with the garnet structure: the berzeliite-shäferite isomorphous series from exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 49(6). P. 69–84 (in Russian).

Kravchuk T.A., Nekrasov I.Ya., Grigoriev A.P. Conditions for the formation of minerals of the ludwigite-vonsenite series according to experimental data. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1966**. Vol. 95(3). P. 272–286 (in Russian).

Leite C.A.F., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Continentino M.A., Paschoal C.W.A., Ayala A.P., Guedes I. Temperature-dependent Raman scattering study of Fe₃O₂BO₃ ludwigite. *J. Raman Spectr.* **2002**. Vol. 33. P. 1–5.

Lupulescu M.V., Ehlers A.M., Hughes J.M., Bailey D.G. Warwickite from St. Lawrence County, New York: mineral association, chemical composition, cation ordering, and splitting of the warwickite M1 site. *Canad. Miner.* **2020**. Vol. 58. P. 183–190.

Malinko S.V., Yamnova N.A., Pushcharovsky D.Yu., Lisitsyn A.E., Rudnev V.V., Yurkina K.V. Ferruginous warwickite from the Tazhnov deposit (Southern Yakutia). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1986**. Vol. 115(6). P. 717–723 (in Russian).

Moore P.B., Araki T. Pinakiolite, Mg₂Mn³⁺O₂[BO₃]; warwickite, Mg(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O[BO₃]; wightmanite, Mg₅O(OH)₅[BO₃]·nH₂O: crystal chemistry of complex 3 Å wallpaper structures. *Amer. Miner.* **1974**. Vol. 59. N 9–10. P. 985–1004.

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

Nekrasov I.Ya., Grigoriev A.P., Grigorieva T.A., Brovkin A.A., Diman E.N., Novgorodov P.G., Suknev V.S., Nikishova L.V. Study of high-temperature borates. Moscow, Nauka, **1970**. 288 p. (in Russian).

Norrestam R., Dahl S., Bovin J.-O. The crystal structure of magnesium-aluminium ludwigite Mg_{2.11}Al_{0.31}Fe_{0.53}Ti_{0.05}Sb_{0.01}BO₅, a combined single crystal X-ray and HREM study. *Z. Krist.* **1989**. Vol. 187. P. 201–211.

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, KZn₂(BO₃)Cl₂, 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 mineralogical and geochemical unique. *Russian Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.

Pekov I.V., Zubkova N.N., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Viganina M.F., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Rhabdobarite-(V), rhabdobarite-(Mo) and rhabdobarite-(W): a new group of borate minerals with the general formula Mg₂M_{1/2}⁶⁺O₆[(BO₃)_{6-x}(PO₄)_xF_{2-x}] (M = V⁵⁺, Mo⁶⁺ or W⁶⁺ and x < 1). *Eur. J. Mineralogy*. **2020**. Vol. 32. P. 101–119.

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

Rebollar C.M. Minerales y Minas de España. Carbonatos y Nitratos. Boratos (Vol. 5). Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Fundación Gómez Pardo, **2012**. 711 p.

Rudnev V.V. Monoclinic iron-magnesium oxyborates of the hulsite isomorphous series. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. Vol. 125 (1). P. 89–109 (in Russian).

Rudnev V.V., Krivokoneva G.K., Malinko S.V., Lisitsyn A.E. New data on yanfuliite from South Yakutia and isomorphism in orthoborates of the warwickite–yuanfuliite group. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2000**. Vol. 129 (3). P. 86–98 (in Russian).

Russo M., Punzo I. I minerali del Somma-Vesuvio. AMI, Cremona, Italy, **2004**. 320 p.

Russo M. Zeolites from Campi Flegrei / Bollettino AIZ Series, Report. **2008**. Vol. 31. P. 13–23.

Shaller W.T., Butler B.S. Magnesioludwigite, a new mineral. *J. Washington Acad. Science*. **1917**. Vol. 7. P. 29–31.

Shevko A.Ya., Kalugin V.M., Gora M.P., Karmanov N.S. The first discovery of oxyborates in the rocks of the Norilsk-1 intrusion (Northwest of the Siberian platform). *Rep. Russian Acad. Sci. Earth Sciences*. **2019**. Vol. 488. N 2. P. 189–192 (in Russian).

Shchepalkina 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.

Shchepalkina 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.

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., Watanabe T., Ito T. The crystal structure of warwickite, ludwigite and pinakolite. *Acta Crystal.* **1950**. Vol. 3. P. 98–107.

The Great Tolbachik Fissure Eruption (eds. S.A. Fedotov and Y.K. Markhinin). New York: Cambridge University Press, **1983**. 341 p.

Tolkanov O.A., Chernobrovin V.P., Muftalov V.A., Khvorov P.V., Rechkalova A.V. Chrome containing ludwigite in the chrome ore of Volchyegorskoe deposit (South Urals). *Uralian Geol. J.* **2000**. N 4(16). P. 155–161 (in Russian).

Tschermak G. Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate. *Mineralogische und Petrographische Mittheilungen*. Vienna, **1874**. P. 59–66.

Turchkova A.G., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G., Britvin S.N. Manganese mineralization in fumarole deposits at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). In: *IX International symposium "Mineral Diversity: Research and Preservation"*. Sofia, **2017**. P. 9.

Yamnova N.A., Pushcharovsky D.Yu., Malinko S.V. On the peculiarities of the cation distribution in the crystal structure of ferruginous warwickite. *Crystallography*. **1988**. Vol. 3. N 2. P. 349–352 (in Russian).

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

Watanabe T. On occurrence of warwickite at Hol Kol; a study of boron metasomatism. *J. Faculty of Science, University of Tokio*. **1954**. Vol. 9. P. 11–17.

Woodford D.T., Sisson V.B., Leeman W.P. Boron metasomatism of the Alta stock contact aureole, Utah: evidence from borates, mineral chemistry and geochemistry. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. P. 513–533.