

УДК 548.3,549.02

## НАХОДКА МИНЕРАЛА КНАСИБФИТА $K_3Na_4(SiF_6)_3(BF_4)$ НА ВУЛКАНЕ ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА) И УТОЧНЕНИЕ ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

© 2020 г. А. П. Шаблинский<sup>a, c, \*</sup>, Л. П. Вергасова<sup>b</sup>, С. К. Филатов<sup>c</sup>, С. В. Москалёва<sup>b</sup>, М. А. Назарова<sup>b</sup>, Р. С. Бубнова<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>Институт химии силикатов РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

<sup>c</sup>Кафедра кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Поступила в редакцию 23.01.2019 г.

После доработки 29.04.2019 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Представлены результаты минералого-кристаллохимических исследований первой российской находки минерала класса фторидов – кнасибфита из отложений фумарол Большого трещинного Толбачинского извержения. Уточнение кристаллической структуры подтвердило, что кнасибфит ромбический, пр. гр. *Imm2*;  $a = 17.181$  (2),  $b = 5.537$  (4),  $c = 9.205$  (7) Å,  $V = 875$  (1) Å<sup>3</sup>. Структурные особенности, проявившиеся в данном минерале, позволяют отнести его к особой группе соединений, унаследовавшей свои структурные особенности от высокотемпературной модификации или от среды кристаллизации.

**Ключевые слова:** кнасибфит, фторосиликат, кристаллическая структура, вулкан Толбачик.

**DOI:** 10.31857/S0203030620030062

### ВВЕДЕНИЕ

Кнасибфит  $K_3Na_4(SiF_6)_3(BF_4)$  установлен на Втором конусе, одном из Новых Толбачинских вулканов, возникших в ходе Северного прорыва (СП) Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) [Большое ..., 1984], происшедшего в 1975–1976 гг. в южной зоне шлаковых конусов вулкана Плоский Толбачик. Это вторая находка данного минерала и первая его находка в России. Впервые минерал кнасибфит класса фторидов был обнаружен в фумаролах кратера Ла Фосса, Липарские острова, Италия [Demartin et al., 2008] в виде бесцветных прозрачных кристаллов с максимальным размером 0.1 мм.

Толбачинское извержение 1975–1976 гг. на Камчатке уникально по возможности непосредственного полного изучения процессов постэруптивного метасоматоза и рудообразования, в том числе, в связи с базальтовым магматизмом и с эксталяционно-вулканогенным существенно медным рудопроявлением [Набоко, Главатских, 1983]. Минералы класса фторидов слагают здесь околорудные образования и, безусловно, интересны сами по себе, как редкие минералы [Набоко, Главатских, 1992; Серафимова, 1996]. В настоящее

время на БТТИ обнаружено 29 минералов класса фторидов (табл. 1).

### *Место отбора и морфология отложений с кнасибфитом*

Проба с кнасибфитом (Тол-34/77) была отобрана летом 1977 г. с поверхности глыбовой мелкопористой лавы, слагающей кровлю устьевой части фумаролы “Ядовитая” (рис. 1) в пределах основного фумарольного поля Второго конуса СП БТТИ [Вергасова, Филатов, 2016].

Температура поверхности отбора соответствовала 100–200°C. В работе [Меняйлов и др., 1980] приводится температура и состав газов фумаролы “Ядовитая” на 1976 г. (табл. 2).

На месте отбора отложения с кнасибфитом образовывали отслаивающиеся корочки мощностью 1–2 см грязного розовато-белого цвета. Между глыбовой лавой и отложениями просматривалось незначительное воздушное пространство, обусловленное давлением выделяющихся газов (чуть выше атмосферного [Меняйлов и др., 1980]). Корочки, представленные, в основном, скрытокристаллической фазой (ральстонитом), с

**Таблица 1.** Минералы класса фторидов, обнаруженные на БТТИ

№	фториды
1	Кароббиит KF
2	Флюорит $CaF_2$
3	Ратовкит $CaF_2$
4	Селлаит $MgF_2$
5	Малладрит $Na_2SiF_6$
6	Гиератит $K_2SiF_6$
7	Геклаит $NaKSiF_6$
8	Якобссонит $CaAlF_5$
9	Криолит $Na_3AlF_6$
10	Веберит $Na_2MgAlF_7$
11	Эльпасолит $K_2NaAlF_6$
12	<b>Арсеновагнерит</b> $Mg_2(AsO_4)F$ <sup>1)</sup>
13	<b>Плиниусит</b> $Ca_5(VO_4)_3F$ <sup>1)</sup>
4	Тилазит $CaMg(AsO_4)F$
15	<b>Кононовит</b> $NaMg(SO_4)F$ <sup>1)</sup>
16	Кнасибфит $K_3Na_4(SiF_6)_3(BF_4)$
17	<b>Шуваловит</b> $K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$ <sup>1)</sup>
18	<b>Крашенинниковит</b> $KNa_2CaMg(SO_4)_3F$ <sup>1)</sup>
19	<b>Акселит</b> $Na_{14}Cu_7(AsO_4)_8F_2Cl_2$ <sup>1)</sup>
20	<b>Леманнит</b> $Na_{18}Cu_{12}TiO_8(AsO_4)_8FCl_5$ <sup>1)</sup>
21	<b>Рабдоборит(V)</b> $Mg_{12}(V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+})_{1.5}O_6$ {[BO <sub>3</sub> ] <sub>6-x</sub> [(P, As)O <sub>4</sub> ] <sub>x</sub> F <sub>2-x</sub> } (x < 1) <sup>1)</sup>
22	<b>Рабдоборит(W)</b> $Mg_{12}(W^{6+}, V^{5+})_{1.5}O_6$ {[BO <sub>3</sub> ] <sub>6-x</sub> [(P, As)O <sub>4</sub> ] <sub>x</sub> F <sub>2-x</sub> } (x < 1) <sup>1)</sup>
23	Прозопит $CaAl_2(F, OH)_8$
24	$\alpha$ -ральстонит $Na_x(Mg_xAl_{2-x})(F, OH)_6 \cdot yH_2O$
25	Леонардсенит $MgAlF_5 \cdot 2H_2O$ <sup>2)</sup>
26	<b>Влодавцит</b> $AlCa_2(SO_4)_2F_2Cl \cdot 4H_2O$ <sup>3)</sup>
27	Кридит $Ca_3Al_2(SO_4)(F, OH)_{10} \cdot 2H_2O$
28	Флюеллит $Al_2(F, OH)_3(PO_4) \cdot 7H_2O$
29	<b>Меняйловит</b> $Ca_4AlSi(SO_4)F_{13} \cdot 12H_2O$ <sup>4)</sup>

Примечание. Жирным шрифтом выделены новые минералы: <sup>1)</sup> – [Pekov et al., 2012, 2015, 2016, 2017a, 2017b, 2018a, 2018b, 2018в, 2018г]; <sup>2)</sup> – [Mitolo et al., 2013]; <sup>3)</sup> – [Starova et al., 1995]; <sup>4)</sup> – [Вергасова и др., 2004].

нижней стороны обрастали хорошо образованными микрокристаллами. Формированию кристаллических агрегатов способствовали, видимо, благоприятные термодинамические условия природной камеры-ловушки в пределах воздушного пространства между отложениями и поверхно-

стью глыбовой лавы. Корочки легко поддавались разрушению пальцами.

*Методы исследования*

Минерал кнасибфит установлен на базе комплексного минералого-кристаллохимического изучения пробы Тол-34/77, в том числе полной расщипровки кристаллической структуры на монокристалле. При этом были использованы результаты микроскопического изучения пробы, химического анализа, рентгенографии моно- и поликристаллов.

Проба Тол-34/77 предварительно просматривалась под бинокулярным микроскопом. Химические исследования пробы проводились традиционными методами мокрой химии, в том числе, полного силикатного анализа и анализа водных вытяжек. Химический состав отдельных минералов изучен с использованием рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega3, оснащенный энергодисперсионным детектором X-MAX-80 mm<sup>2</sup>. Исследование выполнено при следующем режиме:  $U = 20$  кВ,  $I = 0.730$  нА, диаметр пучка 0.22 н. м. (аналитик С.В. Москалёва, ИВиС ДВО РАН). Обработка полученных данных осуществлялась с использованием программного пакета AZtec. Также на базе сканирующей электронной микроскопии были получены изображения минералов класса фторидов из фумарол БТТИ.

Результаты рентгенофазового анализа получены при проведении съемки на дифрактометре XRD-7000 Maxima Shimadzu –  $CuK\alpha$ -излучение,  $U = 30$  кВ,  $I = 30$  мА, сцинтилляционный детектор NaI (аналитик М.А. Назарова, ИВиС ДВО РАН).

Рентгеноструктурный анализ монокристалла кнасибфита выполнен на дифрактометре Bruker Карра APEXD UO, оснащенный CCD детектором с использованием монохроматического  $MoK\alpha$ -излучения; шаг по  $\omega$  составлял 0.5, экспозиция 50 с. Обработка данных выполнена с использованием программных комплексов APEX и SADABS [Bruker, 2003] и включала поправки на фактор Лоренца, поляризацию, поглощение и фоновое излучение.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ**

По данным микроскопии проба Тол-34/77, как было сказано выше, состояла из скрытокристаллической и кристаллической фаз, разделение которых не представлялось возможным из-за микроскопичности выделений и тесного их прораствания. Скрытокристаллическая фаза была непрозрачной кремовато-белого цвета на свежем сколе. Кристаллическая фаза состояла из про-



Рис. 1. Фумарола “Ядовитая”. Стрелкой показано место отбора пробы Тол-34/77.

зрачных бесцветных индивидов с сильным стекляннм блеском. Большинство кристаллов имело изометричный облик. Электронно-микроскопическое изображение кристалла кнасибфита и сопутствующих ему минералов меняйловита  $\text{Ca}_4\text{AlSi}(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , гиератита  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и, предположительно, геклаита  $\text{KNaSiF}_6$  представлены на рис. 2 и 3. По данным микроскопических исследований в ассоциации были также обнаружены гипс, тонкодисперсный гематит, который окрашивал корочку в бледный грязно-розовый цвет, и единичные кристаллы черного цвета шпинелидов, являющиеся реликтами рудной фазы исходных изверженных пород (магнезиальные базальты умеренной щелочности [Большое ..., 1984]).

Количественный химический анализ корочек (Тол-34/77, мас. %):  $\text{SiO}_2$  9.07,  $\text{TiO}_2$  0.40,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

14.33,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.37,  $\text{FeO}$  0.40,  $\text{MnO}$  0.02,  $\text{MgO}$  6.43,  $\text{CaO}$  6.41,  $\text{Na}_2\text{O}$  6.30,  $\text{K}_2\text{O}$  9.82,  $\text{H}_2\text{O}^-$  3.62,  $\text{H}_2\text{O}^+$  16.23,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.02,  $\text{SO}_3$  3.53,  $\text{Cl}$  0.35,  $\text{F}$  39.65,  $\text{O}=\text{F}_2(-16.69)$ ,  $\text{O}=\text{Cl}_2(-0.07)$ , сумма – 100.19. Методом водной вытяжки определено содержание В, которое составило 0.69% (аналитики Г.Ф. Князева и В.В. Дунин-Барковская, ИВиС ДВО РАН).

При использовании рентгеноспектрального анализа изучался аншлиф, приготовленный из частиц, обогащенных кристаллической фазой. Напыление углеродное. Эмпирическая формула кнасибфита  $(\text{Na}_{3.88}\text{Mg}_{0.01}\text{K}_{0.11})_{\Sigma 4}\text{K}_{3.06}\text{Si}_{2.98}\text{Al}_{0.1}\text{BF}_{22}$  рассчитана по 6 анализам по зарядам (на 22 отрицательных заряда) (табл. 3).

Рентгенофазовый анализ был также проведен с использованием части пробы, обогащенной

Таблица 2. Состав газов фумаролы “Ядовитая” (моль. %, 450°C [Меняйлов и др., 1980])

Номер пробы	Вулканические газы без учета $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ и $\text{N}_2$						Сумма вулканических газов ( $\Sigma$ в.г.), $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ и $\text{N}_2$			
	HF	HCl	$\text{SO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$ + т.у.	$\text{H}_2$	$\Sigma$ в.г.	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$
54-102	0.52	35.57	3.49	53.36	<0.001	7.06	1.51	2.96	16.53	79.00
54-103	0.39	26.79	2.63	63.42	1.95	4.82	2.00	2.96	15.73	79.31

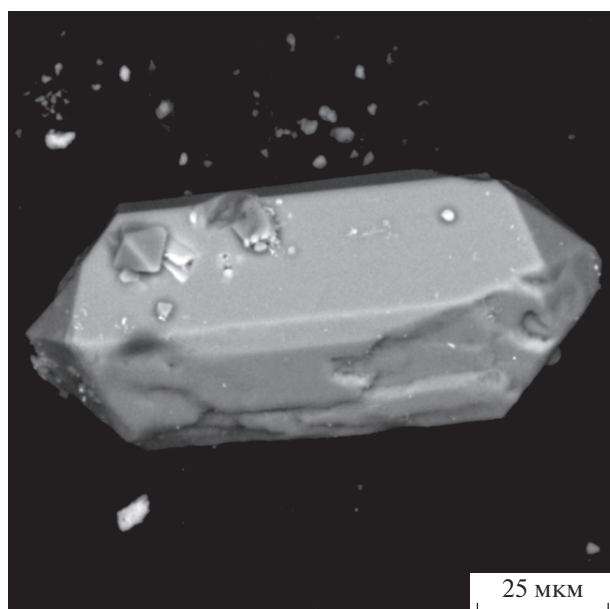


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение кнасибфита БТГИ (фото С.В. Москалёвой).

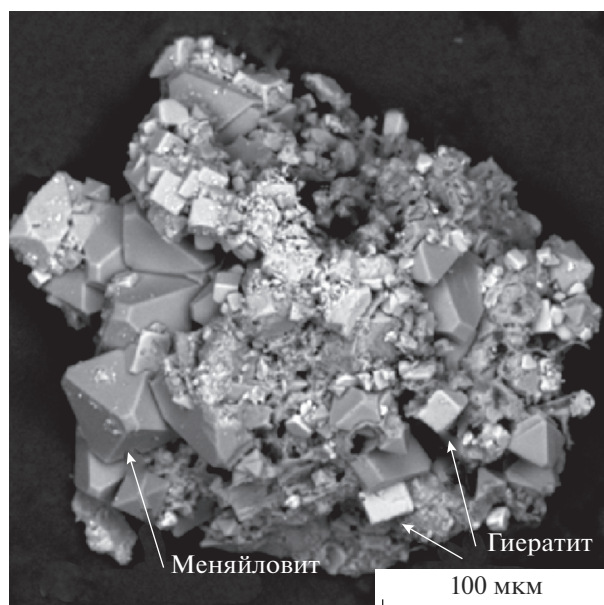


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение кристаллической фазы образца Тол-34/77 (фото С.В. Москалёвой).

кристаллической фазой, в которой по данным химических исследований был установлен минерал кнасибфит. Тесное срастание кнасибфита с сопутствующими минералами ральстонитом, гиратитом, меняйловитом, геклаитом (см. рис. 3), а также малые размеры кристаллов не позволили осуществить отбор мономинеральных фаз. На дифрактограмме (табл. 4) присутствуют пики всех минеральных фаз, находящихся в ассоциации с кнасибфитом. Параметры элементарной ячейки кнасибфита по порошковым данным были рассчитаны в ромбической сингонии, пространственной группе  $Imm2$ ;  $a = 17.14 (1)$ ,  $b = 5.530 (4)$ ,  $c = 9.185 (9) \text{ \AA}$ ,  $V = 870.3 (8) \text{ \AA}^3$ .

Кристаллическая структура была решена методом изменения знака заряда, а затем уточнена в программе Jana 2006 [Petricek et al., 2006] до фак-

тора сходимости ( $R$ -фактора) 1.8% на основе 943 независимых рефлексов. Параметры элементарной ячейки и структурные данные приведены в табл. 5, координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений – в табл. 6, анизотропные параметры атомных смещений – в табл. 7, значения длин связей – в табл. 8. Визуализация кристаллической структуры выполнена в программе VESTA [Momma, Izumi, 2011].

*Описание кристаллической структуры кнасибфита*

Кнасибфит БТГИ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группе  $Imm2$ . Анионная составляющая структуры представлена

Таблица 3. Химический состав кнасибфита БТГИ

Элемент	Среднее значение	Диапазон	Стандартное отклонение	Стандарт
Na	12.25	11.86–12.47	0.21	Санидин
K	17.04	16.00–17.89	0.68	Санидин
Mg	0.05	0.34	*	MgO (синт.)
Cu	0.14	0.83	*	Cu (синт.)
Si	11.51	10.89–11.7	0.22	Санидин
Al	0.38	0.16–0.66	0.21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (синт.)
F	57.87	56.64–58.53	0.71	CaF <sub>2</sub>

Примечание. \* – встречается только в одном анализе.

**Таблица 4.** Данные рентгенофазового анализа образца Тол-34/77, содержащего кнасибфит

$d(I/I_0)$ Тол-34/77	Ральстонит [PDF, 18-1085]	Меняйловит [Вергасова и др., 2004]	Гиератит [PDF, 07-0217]	Кнасибфит [Demartin et al., 2008]
9.67(66)		9.63(100)		8.558(50)
—				8.107(25)
8.11(3)				
7.59(12)*				
5.88(60)		5.91(73)		
5.67(17)	5.74(36)			
5.31(4)				
5.03(40)	4.98(6)	5.042(45)		
4.84(14)				4.854(20)
4.70(70)			4.699(71)	
4.31(18)*				
4.17(45)		4.173(35)		
4.05(41)*				
3.82(18)		3.837(17)		
3.63(4)				
3.46(34)*				
3.40(28)		3.413(12)		
3.34(23)*				
3.20(86)		3.219(71)		3.175(30)
3.07(14)				3.015(15)
3.00(72)	3.01(38)	2.959(13)		3.004(25)
2.87(74)	2.88(54)		2.877(76)	
2.82(42)		2.826(36)		
2.76(16)*				
2.64(34)		2.643(33)		
2.54(69)		2.551(70)		
2.45(4)	2.49(12)		2.453(8)	
—				2.366(15)
2.34(88)		2.340(20)	2.349(100)	2.361(20)
2.28(51)	2.29(27)			2.280(50)
2.23(67)		2.235(46)		
2.17(100)		2.178(80)		
2.09(49)				2.094(25)
2.02(80)	2.04(25)	2.031(1)	2.034(82)	
1.963(17)		1.970(13)		
1.918(42)	1.923(25)	1.938(17)		
1.865(7)		1.919(15)		
1.821(74)		1.824(47)	1.819(7)	
1.796(31)		1.782(5)		1.795(25)
1.752(41)	1.765(100)	1.753(10)		
1.702(12)				
1.677(27)	1.689(12)	1.679(15)		
1.660(16)			1.661(24)	
1.637(13)		1.640(9)		
1.611(16)		1.614(11)		
1.563(18)	1.581(21)	1.556(7)	1.565(30)	
1.531(5)	1.525(22)			
1.505(18)	1.508(55)			
1.474(14)		1.4779(4)		
1.456(13)		1.4600(8)		
1.437(19)	1.443(9)			

**Таблица 4.** Окончание

$d(I/I_0)$ Гол-34/77	Ральстонит [PDF, 18-1085]	Меняйловит [Вергасова и др., 2004]	Гиератит [PDF, 07-0217]	Кнасибфит [Demartin et al., 2008]
1.428(5)				
1.412(15)				
1.393(9)	1.400(37)			
1.381(10)				
1.372(6)			1.375(15)	
1.354(12)		1.3562(4)	1.356(10)	
1.307(3)	1.302(22)			
1.297(18)				
1.286(14)			1.286(26)	
1.278(21)		1.2789(10)		
1.246(9)	1.250(33)			
1.224(8)			1.2262(11)	
1.173(10)	1.179(28)		1.1741(6)	
1.138(12)			1.1390(12)	
1.090(5)			1.0869(19)	

Примечание. Звездочками отмечено: 7.59(12) – линия гипса; 4.05(41) – линия опала; 4.31(18), 3.34(23), 2.76(16) – линии геклаита [Garavelli et al., 2010].

**Таблица 5.** Параметры уточнения кристаллической структуры кнасибфита БТГИ

Химическая формула	$K_3Na_4Si_3BF_{22}$
Сингония, пространственная группа	Ромбическая, <i>Imm</i> 2
Температура (К)	293
Параметры элементарной ячейки: $a, b, c$ (Å)	17.181(2), 5.537(4), 9.205(7)
Объем элементарной ячейки, $V$ (Å <sup>3</sup> )	875.7(10)
Число формульных единиц, $Z$	2
Излучение	MoK $\alpha$
Коэффициент поглощения, $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.30
Размер кристалла (mm)	0.1 × 0.05 × 0.05
Дифрактометр	Bruker Каппа APEXDUO
Измеренные, независимые, наблюдаемые [ $I > 3\sigma(I)$ ] рефлексy	3755, 943, 892
$R_{int}$	0.021
Область съемки $(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.617
Фактор сходимости, $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ ,	0.018
Весовой фактор сходимости, $wR(F^2)$	0.022
Показатель добротности, $S$	1.31
Уточняемые параметры	96

двумя независимыми изолированными октаэдрами SiF<sub>6</sub> и одним изолированным тетраэдром BF<sub>4</sub> (рис. 4). Оба октаэдра искажены, причем октаэдр Si(2)F<sub>6</sub> с длинами связей 1.635–1.691 Å искажен гораздо сильнее; индекс искажения по [Baur,

1974] составляет 0.009. Октаэдр Si(1)F<sub>6</sub> с длинами связей 1.662–1.678 Å имеет индекс искажения 0.003. Тетраэдр BF<sub>4</sub> образует фактически правильную координацию с длинами связей 1.386–1.393 Å. Катионная часть состоит из двух неэкви-

**Таблица 6.** Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений в кнасибфите БТТИ

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
K1	0	0	0.33338 (9)	0.0226 (3)
K2	0.12610 (4)	0.5	-0.00440 (8)	0.0309 (2)
Na1	0.35846 (7)	0.5	0.17486 (13)	0.0193 (3)
Na2	0.17161 (8)	0.5	0.42773 (16)	0.0296 (4)
Si1	0.21414 (5)	0	0.25917 (9)	0.0154 (2)
Si2	0.5	0	0.07528 (12)	0.0152 (3)
B1	0.5	0.5	0.4645 (5)	0.0201 (14)
F1	0.28227 (8)	0.2147 (3)	0.27854 (17)	0.0403 (5)
F2	0.43324 (11)	0.5	0.3800 (2)	0.0386 (7)
F3	0.14560 (8)	0.2148 (2)	0.24660 (16)	0.0342 (5)
F4	0.5	0	0.2530 (3)	0.0397 (10)
F5	0.22530 (13)	0	0.0798 (2)	0.0448 (7)
F6	0.43019 (7)	0.2142 (2)	0.06906 (17)	0.0350 (4)
F7	0	0.2044 (3)	0.0526 (2)	0.0293 (6)
F8	0.20358 (11)	0	0.44221 (19)	0.0324 (7)
F9	0.5	0	-0.1085 (3)	0.0299 (9)

**Таблица 7.** Анизотропные параметры атомных смещений атомов в кристаллической структуре кнасибфита БТТИ

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1	0.0246 (5)	0.0213 (5)	0.0219 (5)	0	0	0
K2	0.0275 (4)	0.0327 (4)	0.0326 (4)	0	0.0080 (3)	0
Na1	0.0202 (6)	0.0174 (5)	0.0202 (6)	0	0.0023 (5)	0
Na2	0.0322 (8)	0.0288 (6)	0.0276 (6)	0	-0.0007 (6)	0
Si1	0.0163 (4)	0.0135 (4)	0.0166 (4)	0	0.0024 (3)	0
Si2	0.0142 (5)	0.0125 (5)	0.0191 (6)	0	0	0
B1	0.016 (2)	0.024 (2)	0.020 (3)	0	0	0
F1	0.0352 (8)	0.0371 (8)	0.0486 (10)	-0.0212 (7)	-0.0060 (7)	0.0109 (7)
F2	0.0317 (11)	0.0492 (13)	0.0349 (12)	0	-0.0155 (9)	0
F3	0.0327 (8)	0.0263 (7)	0.0436 (9)	0.0136 (6)	-0.0080 (7)	-0.0006 (6)
F4	0.067 (2)	0.0304 (15)	0.0217 (14)	0	0	0
F5	0.0465 (13)	0.0717 (15)	0.0161 (10)	0	0.0075 (9)	0
F6	0.0307 (7)	0.0270 (7)	0.0471 (9)	0.0154 (6)	0.0039 (7)	-0.0020 (7)
F7	0.0347 (10)	0.0244 (10)	0.0288 (10)	0	0	-0.0040 (8)
F8	0.0334 (12)	0.0460 (12)	0.0179 (10)	0	0.0052 (8)	0
F9	0.0471 (17)	0.0233 (15)	0.0194 (14)	0	0	0

валентных двенадцативершинников  $KF_{12}$  и двух полиэдров натрия: искаженного октаэдра  $NaF_6$  и десятивершинника  $NaF_{10}$ . Длины связей для полиэдров калия  $K(1)F_{12}$  и  $K(2)F_{12}$  составляют 2.82–2.94 и 2.77–3.34 Å соответственно, а для полиэдров натрия  $NaF_6$  и  $NaF_{10}$  – 2.230–2.392 и 2.258–2.967 Å.

В кристаллической структуре кнасибфита БТТИ проявилась интересная особенность. Длины связей для полиэдра  $Na(2)F_{10}$  (среднее значения 2.62 Å) превышают стандартное значение для связи Na–F, которое составляет 2.308 Å [International ..., 2006] (см. табл. 8). Следует отметить, что завышенные длины связей для данного полиэдра были отме-

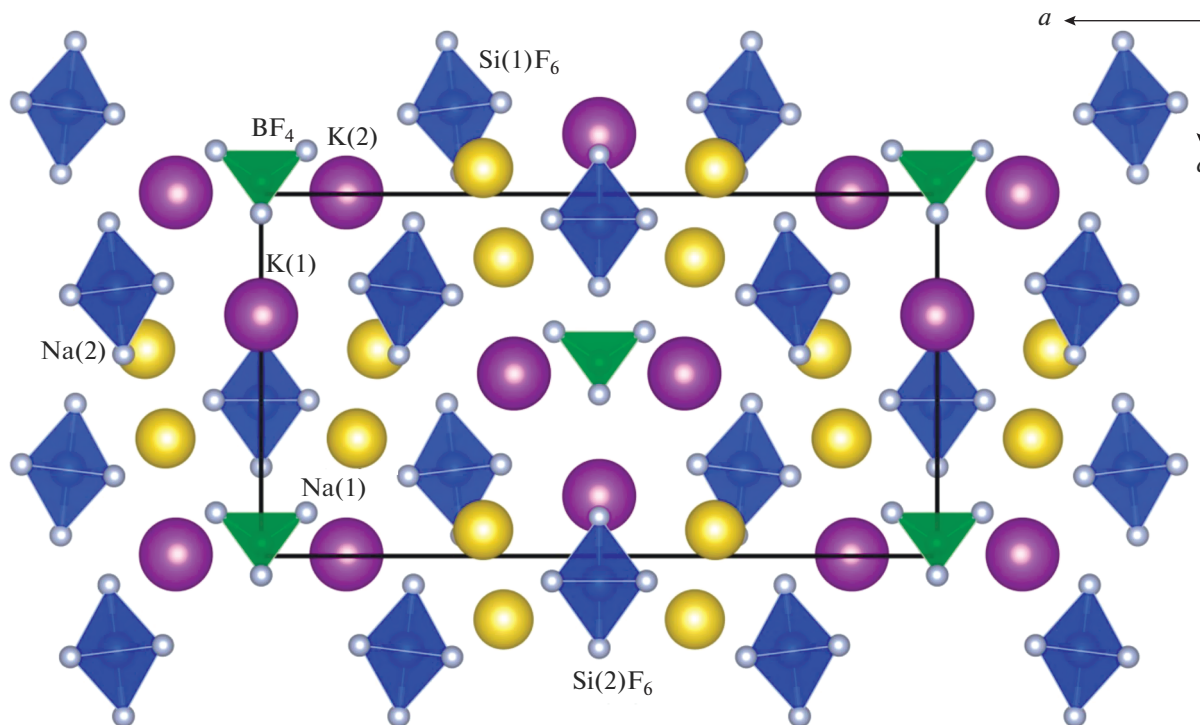


Рис. 4. Кристаллическая структура кнасибфита  $K_3Na_4(SiF_6)_3(BF_4)$ .

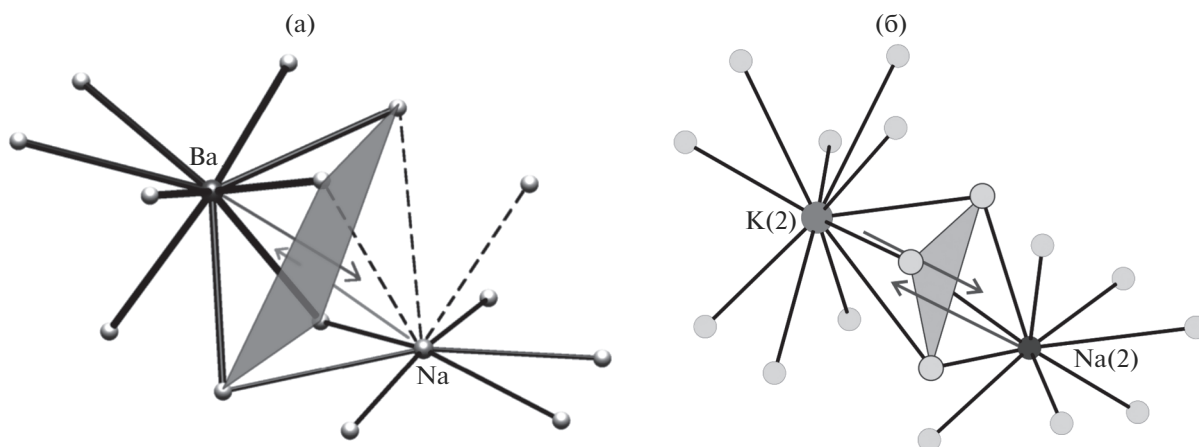


Рис. 5. Сопоставление сочленения полиэдров, наследованных от высоких температур. а – полиэдры  $BaO_9$  и  $NaO_9$  в кристаллической структуре соединения  $BaNaMe(BO_3)_2$  [Волков и др., 2012], б – полиэдры  $KF_{12}$  и  $NaF_{10}$  в кристаллической структуре кнасибфита.

чены и при его первой находке [Demartin et al., 2008]. Этот полиэдр связан по грани с полиэдром  $K(1)F_{12}$  и по ребрам с полиэдрами  $K(2)F_{12}$  и  $Na(1)F_6$ . Сочленение полиэдров крупных катионов с низким зарядом по граням может являться признаком того, что при высоких температурах между полиэдрами  $Na(2)F_{10}$  и  $K(1)F_{12}$  происходит перераспределение  $Na-K$  (рис. 5). Размер такой грани составляет  $3.2 \times 3.2 \times 2.3 \text{ \AA}$ . В соответствии

с концепцией развиваемой С.К. Филатовым и его группой, минералы, обладающие такими полиэдрами с завышенными длинами связей, соединенными с другими катионными полиэдрами по граням, можно отнести к особой группе соединений, унаследовавшей свои структурные особенности от высокотемпературной модификации или от среды кристаллизации [Волков и др., 2012]. Такие наблюдения согласуются с правилом Оствальда, согласно которому первой кристаллизуется фаза,



**Таблица 8.** Длины связей в кристаллической структуре кнасибфита БТТИ

Связь	Значение, Å	Связь	Значение, Å
Si2—F4	1.635 (4)	Na1—F1	2.263 (2)
Si2—F6	1.6878 (17)	Na1—F1 <sup>vii</sup>	2.263 (2)
Si2—F6 <sup>i</sup>	1.6878 (17)	Na1—F2	2.284 (3)
Si2—F6 <sup>ii</sup>	1.6878 (17)	Na1—F6	2.230 (2)
Si2—F6 <sup>iii</sup>	1.6878 (17)	Na1—F6 <sup>vii</sup>	2.230 (2)
Si2—F9	1.691 (4)	Na1—F8 <sup>iv</sup>	2.392 (4)
⟨Si2—F⟩ <sub>6</sub>	1.68	⟨Na1—F⟩ <sub>6</sub>	2.28
K2—F1 <sup>iv</sup>	2.808 (3)	Na2—F1	2.828 (3)
K2—F1 <sup>v</sup>	2.808 (3)	Na2—F1 <sup>vii</sup>	2.828 (3)
K2—F2 <sup>iv</sup>	3.136 (4)	Na2—F3	2.339 (3)
K2—F2 <sup>vi</sup>	3.136 (4)	Na2—F3 <sup>vii</sup>	2.339 (3)
K2—F3	2.818 (4)	Na2—F5 <sup>x</sup>	2.258 (3)
K2—F3 <sup>vii</sup>	2.818 (4)	Na2—F6 <sup>x</sup>	2.481 (2)
K2—F4 <sup>viii</sup>	3.112 (3)	Na2—F6 <sup>xi</sup>	2.481 (2)
K2—F7	2.7656 (19)	Na2—F8	2.826 (4)
K2—F7 <sup>ix</sup>	2.7656 (19)	Na2—F8 <sup>xii</sup>	2.826 (4)
K2—F8 <sup>iv</sup>	2.967 (2)	Na2—F9 <sup>xiii</sup>	2.9672 (16)
K2—F5	3.342 (3)	⟨Na2—F⟩ <sub>10</sub>	2.62
K2—F5	3.342 (3)	B1—F2	1.386 (3)
⟨K2—F⟩ <sub>12</sub>	2.99	B1—F2 <sup>xiv</sup>	1.386 (3)
K1—F3	2.8829 (17)	B1—F7 <sup>xv</sup>	1.393 (3)
K1—F3 <sup>i</sup>	2.8829 (17)	B1—F7 <sup>x</sup>	1.393 (3)
K1—F3 <sup>ii</sup>	2.8829 (17)	⟨B1—F⟩ <sub>4</sub>	1.39
K1—F3 <sup>iii</sup>	2.8829 (17)	Si1—F1	1.678 (2)
K1—F6 <sup>iv</sup>	2.941 (3)	Si1—F1 <sup>ii</sup>	1.678 (2)
K1—F6 <sup>v</sup>	2.941 (3)	Si1—F3	1.6776 (19)
K1—F6 <sup>vi</sup>	2.941 (3)	Si1—F3 <sup>ii</sup>	1.6776 (19)
K1—F6 <sup>vii</sup>	2.941 (3)	Si1—F5	1.662 (3)
K1—F7	2.821 (4)	Si1—F8	1.695 (3)
K1—F7 <sup>i</sup>	2.821 (4)	⟨Si1—F⟩ <sub>6</sub>	1.68
K1—F9 <sup>iv</sup>	2.820 (4)		
K1—F9 <sup>viii</sup>	2.820 (4)		
⟨K1—F⟩ <sub>12</sub>	2.88		

Коды симметрии: (i)  $-x + 1, -y, z$ ; (ii)  $x, -y, z$ ; (iii)  $-x + 1, y, z$ ; (iv)  $-x + 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$ ; (v)  $-x + 1/2, y + 1/2, z - 1/2$ ; (vi)  $-x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$ ; (vii)  $x, -y + 1, z$ ; (viii)  $x - 1/2, y + 1/2, z - 1/2$ ; (ix)  $-x, -y + 1, z$ ; (x)  $-x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$ ; (xi)  $-x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2$ ; (xii)  $x, y + 1, z$ ; (xiii)  $x - 1/2, y + 1/2, z + 1/2$ ; (xiv)  $-x + 1, -y + 1, z$ ; (xv)  $x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2$ .

наиболее близкая к исходной среде кристаллизации. Таким образом, при высоких температурах между полиэдрами Na(2)F<sub>10</sub> и K(1)F<sub>12</sub> могли происходить процессы порядок—беспорядок, приводившие к изменению длин связей, а завышенные длины связей полиэдра Na(2)F<sub>10</sub> были унаследованы им от высокотемпературной модификации при охлаждении.

Интересно также то, что по нашим данным температура образования кнасибфита БТТИ составляет 100–200°C, первооткрыватели кнасибфита [Demartin et al., 2008] также указывают, что температура образования минерала была невысокой. Таким образом, возможное перераспределение K и Na по двум позициям могло происходить в довольно узком интервале невысоких температур. Известно, что при нагревании смеси галита и сильвина [Филатов, 1990; Филатов, Вергасова, 2002] перераспределение катионов K и Na по позициям начинает происходить при температуре 150°C и завершается при 450°C. Учитывая то, что среднее валентное усилие для связи Na—Cl и K—Cl в галите и сильвине составляет 0.166 и 0.185 валентных единиц (в. е.) соответственно, а для связей Na<sub>2</sub>F<sub>10</sub> и K<sub>2</sub>F<sub>12</sub> 0.098 и 0.091 в. е., то возможное протекание процессов порядок—беспорядок в кнасибфите при более низких температурах выглядит вполне логично. Расчет валентных усилий выполнен с использованием эмпирических параметров, по [Brown, Altermatt, 1985].

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят с. н. с. В.М. Чубарова (ИВиС ДВО РАН) за ценные комментарии к электронно-микроскопическим исследованиям.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12106. Монокристалльные рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”, рентгенофазовый и химический анализы проведены в аналитическом центре ИВиС ДВО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Большое трещинное Толбачинское извержение / Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 638 с.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксплазивной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.
- Вергасова Л.П., Семёнова Т.Ф., Епифанова В.Б. и др. Меняйловит Ca<sub>4</sub>AlSi(SO<sub>4</sub>)F<sub>13</sub> · 12H<sub>2</sub>O — новый минерал вулканических эксплазиваций // Вулканология и сейсмология. 2004. № 2. С. 3–8.
- Волков С.Н., Филатов С.К., Бубнова Р.С. и др. Термическое расширение и полиморфные превращения “по-

рядок–беспорядок” в семействе боратов  $BaNaMe(BO_3)_2$ ,  $Me = Sc, Y$  // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 1. С. 164–174.

Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 235 с.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 164 с.

Набоко С. И., Главатских С. Ф. Реликты постэруптивной активности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка // Вулканология и сейсмология. 1992. № 5. С. 66–86.

Серафимова Е.К. Фториды в постэруптивном процессе на вулканах Камчатки // Вулканология и сейсмология. 1996. № 5. С. 63–98.

Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.

Филатов С.К., Вергасова Л.П. Процессы распада и гомогенизации двойных солей  $NaCl \cdot KCl$  из инкрустаций фумарол по данным терморентгенографии // Вулканология и сейсмология. 2002. № 5. С. 25–31.

Baur W.H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group // Acta Crystallographica. 1974. B30. P. 1195–1215.

Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal structure Database // Acta Crystallographica. 1985. B41. P. 244–247.

Bruker. APEXII and SADABS. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA. 2003.

Demartin F., Gramaccioli C.M., Camprostrini I. Knasibfite,  $K_3Na_4[SiF_6][BF_4]$ , a new hexafluorosilicate-tetrafluoroborate from La Fossa crater, volcano, Aeolian islands, Italy // Canadian Mineralogist. 2008. V. 46. P. 447–453.

International Tables for Crystallography. 2006. V. C. Chapter 9.4. P. 778.

Garavelli A., Balić-Žunić T., Mitolo D. et al. Hehlaite,  $KNaSiF_6$ , a new fumarolic mineral from Hekla volcano Iceland // Mineralogical Magazine. 2010. V. 74. P. 147–157.

Mitolo D., Garavelli A., Balić-Žunić T. et al. Leonarsenite,  $MgAlF_5(H_2O)_2$ , a new mineral species from Eldfell Volcano, Heimaey Island, Iceland // Canadian Mineralogist. 2013. V. 51. № 3. P. 377–386.

Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Applied Crystallography. 2011. V. 44. P. 1272–1276.

Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N. et al. Lehmannite, IMA 2017-057a. CNMNC Newsletter № 46, December 2018, page 1374 // Mineralogical Magazine. 2018a. V. 82. P. 1369–1379.

Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Yapaskurt et al. Kononovite,  $NaMg(SO_4)F$ , a new mineral from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European J. Mineralogy. 2015. V. 27. P. 575–580.

Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V. et al. Krasheninikovite,  $KNa_2CaMg(SO_4)_3F$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // American Mineralogist. 2012. V. 97. P. 1788–1795.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. VIII. Arsenowagnerite,  $Mg_2(AsO_4)F$  // Mineralogical Magazine. 2017a. V. 82. P. 877–888.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A. et al. Axelite, IMA 2017-015a. CNMNC Newsletter № 38, August 2017, page 1038 // Mineralogical Magazine. 2017b. V. 81. P. 1033–1038.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N. et al. Shuvalovite,  $K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2016. V. 28(1). P. 53–62.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N. et al. Rhabdorbite-(W), IMA 2017-109. CNMNC Newsletter № 42, April 2018, page 449 // Mineralogical Magazine. 2018b. V. 82. P. 445–451.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N. et al. Pliniusite, IMA 2018-031. CNMNC Newsletter № 44, August 2018, page 1019 // Mineralogical Magazine. 2018b. V. 82. P. 1015–1021.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N. et al. Rhabdorbite-(V), IMA 2017-108. CNMNC Newsletter № 42, April 2018, page 448 // Mineralogical Magazine. 2018r. V. 82. P. 445–451.

Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Jana 2006. The Crystallographic Computing System. Prague: Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, 2006.

Starova G.L., Filatov S.K., Matushevich G.L., Fundamensky V.S. The crystal structure of vlodavetsite,  $AlCa_2(SO_4)_2F_2Cl \cdot 4H_2O$  // Mineralogical Magazine. 1995. V. 59. P. 159–162.

## Discovery of Mineral Knasibfite $K_3Na_4(SiF_6)_3(BF_4)$ on the Tolbachik Volcano (Kamchatka) and Refinement of Crystal Structure

A. P. Shablinskii<sup>1, 3, \*</sup>, L. P. Vergasova<sup>2</sup>, S. K. Filatov<sup>3</sup>, S. V. Moskaleva<sup>2</sup>,  
M. A. Nazarova<sup>2</sup>, and R. S. Bubnova<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Silicate Chemistry RAS, Makarova emb., 2, Saint-Petersburg, 199034 Russia

<sup>2</sup>Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, bul'var Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia

<sup>3</sup>Department of Crystallography, Saint-Petersburg State University, University emb., 7/9, Saint-Petersburg, 199034 Russia

\*e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

The results of the mineralogical and crystal chemical studies of the first discovery in Kamchatka of the mineral knasibfite from the fumarole deposits of the Great Fissure Tolbachik eruption are presented. Refinement of the crystal structure confirmed that knasibfite crystallize in orthorhombic crystal system, sp. gr. *Imm2*;  $a = 17.181(2)$ ,  $b = 5.537(4)$ ,  $c = 9.205(7)$  Å,  $V = 875(1)$  Å<sup>3</sup>. The mineral was first found in the crater of the La Fossa volcano, Lipari Islands, Italy.

**Keywords:** knasibfite, fluorosilicate, crystal structure, Tolbachik volcano.